

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Science et de la Technologie
Département : Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présentée par

ATSAMENIA Boutheyne

Intitulé :

Etude de l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des dépôts de Nickel en utilisant la méthode des plans d'expériences

Sous la Direction de : Prof. MOUMENI Hayet
Prof. NEMAMCHA Abderrafik
Mme KIRATI Ouarda

Soutenue le : 09/07/2019

DEDICACES

Louange à Dieu le Miséricordieux qui m'a éclairé la voix de la science et de la connaissance et par sa grâce j'ai réussi à achever ce travail.

Je dédie ce travail, fruit de recherche et d'étude:

A celle qui a veillé à mon chevet et à mon bien être et m'a entouré de tout son amour et son affection, l'être le plus cher au monde et à mon cœur ma mère "Fatiha".

A mon père "Mostapha", que Dieu le protège et le garde pour m'avoir orienté et appris à être une femme respectable et responsable.

A mes grands parents paternels "Ali" et "Drahem", qui ont été toujours présents dans ma vie par leurs vœux qu'ils n'ont cessé de formuler dans ses prières, que Dieu les préserve santé et longue vie.

A mes frères "Adel", "Faouzi", et "Faycel" pour leurs soutient moral, leurs affection et leurs encouragement.

A ma soeur "Nada", qui été toujours à ma part en tant que soeur et amie, ainsi mon beaux frère Fahim, et ma belle soeur Hanen.

A mes neveux et nièces "Sara", "Adem", "Amina", " Sirine", "Abd Elmoumen et " Loudjaine", aux sourire des anges qui me rappelle que la vie est pleine d'espoir.

Pour finir, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, en particulier les enseignants et les étudiants du département de sciences techniques.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon encadreur Professeur Moumeni Hayet, d'avoir accepté de diriger ce travail. Pour son soutien et la confiance qu'elle m'a témoignée, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce document n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie vivement M^{me} Kirati Ouarda, Doctorante, qui m'a formé et accompagné tout au long de la réalisation de ce travail avec beaucoup de patience et de pédagogie.

Mes vifs remerciements vont également au Professeur Nemamcha Abdelrrafik, Chef d'équipe de recherche, qui m'a beaucoup soutenu, conseillé et orienté au cours de la préparation de ce projet.

Très nombreux les gens qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail. Tout en m'excusant auprès d'eux de ne pas les citer, je leur exprime ma vive reconnaissance.

RESUME

Dans ce travail, des couches minces de nickel ont été obtenues par électrodéposition à partir d'un bain de sulfate sur un substrat en cuivre. L'influence des paramètres expérimentaux (pH, T, P et t) sur les propriétés caractéristiques des dépôts (Epaisseur de la couche et la vitesse de déposition) a été étudiée par la méthode des plans d'expériences sur une matrice L8 (Taguchi). L'analyse statistique des effets principaux de S/N pour l'épaisseur et la vitesse et l'analyse de la variance ANOVA ont montré que le potentiel de déposition (P) est le paramètre le plus important qui influence l'épaisseur du dépôt avec un taux de contribution de 68.14% et une valeur de probabilité (valeur-P) inférieure à 0.05.

ABSTRACT

In this work, nickel thin films were electrodeposited from a sulfate bath on a copper substrate. The influence of the experimental parameters (pH, T, P and t) on the deposits properties (coatings thickness, deposition rate) was investigated by the experimental designs method on an L8 matrix (Taguchi). Statistical analysis of the main effects of S / N for thickness and deposition rate and ANOVA analysis showed that the deposition potential (P) is the most important parameter that affects the thickness of the deposit with a contribution of 68.14% and a probability value (P-value) less than 0.05.

SOMMAIRE

Résumé	i
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les couches minces	2
I.1. Couches minces	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche	3
I.1.3. Choix du procédé de dépôt des couches minces	4
I.1.4. Méthodes d'élaboration des couches minces	5
I.1.5. Principales applications des couches minces	8
I.2. Généralités sur le Nickel	9
I.2.1. Définition	9
I.2.2. Domaines d'utilisation	9
I.2.3. Propriétés du nickel	9
I.2.3.1. Propriétés physiques, chimiques et électrochimiques	9
I.2.4. Toxicité du nickel	11
I.3. Propriétés du cuivre	11
I.3.1. Propriétés électrochimiques	11
Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes d'optimisation	12
II.1. Electrodeposition	13
II.1.1. Avantages de l'électrodeposition	14
II.1.2. Problèmes rencontrés durant l'électrodeposition	14
II.2. Réactions électrochimiques	14
II.3. Paramètres influençant le processus d'électrodeposition	14
II.4. Méthodes d'études	16
II.4.1. Voltampérométrie cyclique	16
II.4.2. Chronoampérométrie	17
II.4.3. Spectrophotométrie UV-visible	18
II.5. Méthode des plans d'expériences	19

II.5.1. Notion d'espace expérimental.....	20
II.5.2. Notions de surface de réponse.....	21
II.5.3. Modèle mathématique d'un plan.....	21
II.5.4. Estimation des effets.....	22
II.5.5. Plans factoriels complets a deux niveaux.....	23
II.5.6. Construction de la matrice d'expériences.....	23
II.6. Plans d'expériences par la méthode de Taguchi.....	23
II.6.1. Introduction.....	23
II.6.2. Le principe.....	23
II.6.3. Choisir la table.....	23
II.6.4. Optimisation par la méthode de taguchi.....	24
II.6.5. Démarche Taguchi.....	25
Chapitre III: Résultats et discussions	26
III.1. Mode opératoire	27
III.1.1. Montage.....	27
III.1.2. Cellule électrochimique.....	28
III.1.3. Electrode auxiliaire.....	28
III.1.4. Electrode de référence.....	29
III.1.5. Electrode de travail.....	29
III.2. Conditions opératoires.....	30
III.3. Voltampérométrie cyclique	30
III.4. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....	31
III.4.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	31
III.4.2. Préparation des solutions.....	32
III.4.3. Calcul de la teneur en nickel.....	32
III.5. Calcul des caractéristiques du métal déposé.....	33
III.5.1. Masse du métal déposé.....	33
III.5.2. Epaisseur des couches déposées.....	34
III.3.3. Calcul de la vitesse de déposition.....	34
III.6. Optimisation des résultats par la méthode de Taguchi.....	35
III.6.1. Matrice d'expérience L8.....	35
III.6.2. Analyse des effets principaux de S/N pour l'épaisseur et la vitesse ..	36

III.6.3. Représentation graphique des effets principaux de S/N pour l'épaisseur et la vitesse.....	36
III.6.4. Analyse de la variance (ANOVA) des résultats.....	38
Conclusion générale	40
Références bibliographiques	41

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.3 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure II.1 : Voltampérogramme cyclique d'un couple redox... ..</i>	<i>17</i>
<i>Figure II.2: Principe de la chronoampérométrie.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure II.3 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption du visible.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure II.4 : Domaine de variation du facteur.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure II.5. Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure II.6: Niveaux des facteurs définissant des points expérimentaux dans l'espace</i>	<i>21</i>
<i>Figure II.7 : Représentation de la surface de réponse.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure II.8: Graphe triangulaire.....</i>	<i>25</i>
<i>FigureII.9: Graphe linéaire.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure III.1: Photographie du Voltalab (PGP 201).....</i>	<i>27</i>
<i>Figure III.2: Photographie du montage utilisé pour l'électrodéposition du nickel.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure III.3: Cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches de Ni.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure III.4: Electrode de référence Ag/AgCl.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure III.5: Photographie de deux substrats avant et après le dépôt de la couche de Ni</i>	<i>30</i>
<i>Figure III.6: La Voltampérométrie cyclique du Nickel.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure III.7: Le spectrophotométrie UV-Visible.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure III.8: Solutions des échantillons dans l'acide nitrique.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure III.9: Schéma représentant le spectre du nickel</i>	<i>33</i>
<i>Figure III.10: Graphique des effets principaux sur l'épaisseur.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.11: Graphique des effets principaux sur la vitesse.....</i>	<i>38</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.1: Propriétés physiques du nickel</i>	<i>10</i>
<i>Tableau II.1. Matrice d'expérience L8 (7 facteurs à 2 niveaux).....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau III.1:Composition du bain et Conditions d'élaboration des couches.....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau III.2 : Valeurs de la concentration du Ni pour les différents dépôts.....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau III.3: Valeurs de la masse de Ni déposée pour différentes conditions d'élaboration</i>	<i>.33</i>
<i>Tableau III.4 : Epaisseur des différentes couches obtenues.....</i>	<i>34</i>
<i>Tableau III.5: Vitesse de déposition des différentes couches obtenues.....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau III.6: Matrice d'expérience L8 avec les résultats expérimentaux.....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau III.7 : Table de réponse pour les rapports S/N de l'épaisseur.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau III.8 : Table de réponse pour les rapports S/N de la vitesse.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau III.9 : Résultats de l'analyse de la variance pour l'épaisseur.</i>	<i>39</i>
<i>Tableau III.10: Résultats de l'analyse de la variance pour la vitesse de dépôt.....</i>	<i>39</i>

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux métalliques, fabriqués à base du nickel sous forme d'alliage avec d'autres matériaux ou sous forme de revêtement sur différents supports métalliques, possèdent des propriétés très intéressantes ce qui leur confère un domaine d'utilisation très large : la galvanisation, les revêtements métalliques, reproduction des objets d'art, l'embellissement et la finition d'objets et de produits divers.

Le procédé de revêtement électrolytique est la méthode la plus répandue tant par les quantités utilisées que par le grand nombre d'applications liées à sa facilité d'obtention d'un dépôt sous forme de couches minces avec des épaisseurs très variables selon les paramètres de l'électrodéposition et la nature du substrat utilisé. Par conséquent, le revêtement de nickel par électrodéposition est particulièrement intéressant en particulier dans l'industrie chimique et l'industrie électronique en raison des propriétés spécifiques comme l'uniformité de la surface de dépôt, la conductivité électrique et thermique.

Les propriétés des dépôts obtenus par le procédé de nickelage électrolytique dépendent essentiellement des conditions opératoires et de la composition du bain électrolytique.

Donc la formulation des bains de nickelage constitue un intérêt important. La technique des plans d'expériences, basée sur la méthode de Taguchi et l'ANOVA, est une stratégie permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais. Dans ce contexte s'insère l'objet de notre travail, il consiste à élaborer des couches minces de nickel sur du cuivre en utilisant la méthode des plans d'expériences.

Le manuscrit présenté est structuré comme suit :

- Résumé, sommaire, liste des figures, liste des tableaux,
- Chapitre 1 : Recherche bibliographique sur les couches minces (composition, techniques d'obtention, applications)
- Chapitre 2 : Rappel théorique sur les techniques expérimentales utilisées dans cette étude et les méthodes d'optimisation intégrées dans la méthode des plans d'expériences.
- Chapitre 3 : Regroupe l'ensemble des résultats et leurs discussions en fonction des différents paramètres expérimentaux
- Conclusion générale : Résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées
- Références bibliographiques.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES

Ce chapitre est consacré à des généralités sur les couches minces, les mécanismes de leur formation, les procédés de leur élaboration ainsi que leurs propriétés. Enfin, nous rappellerons les principales caractéristiques physico chimiques du nickel et du cuivre.

I.1. Couches minces

I.1.1. Définition

Une couche mince peut être définie comme une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat. L'une des dimensions appelée épaisseur est fortement réduite de telle sorte que la distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche mince son caractère quasi bidimensionnel. Cette faible valeur de l'épaisseur des couches minces engendre un changement de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui sous forme de couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [1].

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrit comme suit [2] :

- ❖ Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée.
- ❖ Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.
- ❖ Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- ❖ Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, a diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

❖ L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

❖ Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

I.1.3. Le choix du procédé de dépôt des couches minces :

Le choix d'une technique de dépôt des couches minces dépend de plusieurs facteurs [3, 4] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt désirée.
- Les contraintes imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- Le dépôt sur des substrats de forme complexe ou non.
- La pureté du matériau envisagé.
- Les considérations écologiques.
- La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.
- La reproductibilité et le coût de la réalisation.
- Accord de maille entre film et substrat
- Qualité du substrat.
- Composition chimique

Quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants [5] :

- Les réactifs utilisés (nature, concentration,...).
- Le milieu environnant (gaz, liquide,...).
- Le substrat (nature, température,...).

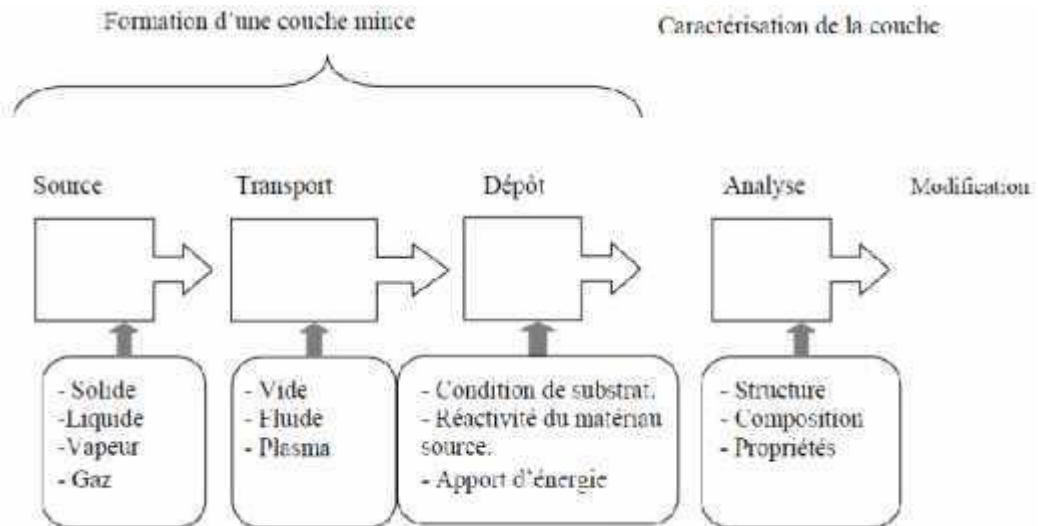


Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [6]

I.1.4. Méthodes d'élaboration des couches minces

Le développement des procédés de dépôt des couches minces est un challenge continu. Actuellement, l'élaboration de ces films est maîtrisée par plusieurs techniques [7]. Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt [8]. Parmi ces méthodes on citera:

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) « Chemical Vapor Deposition »

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) « Physical Vapor Deposition ».

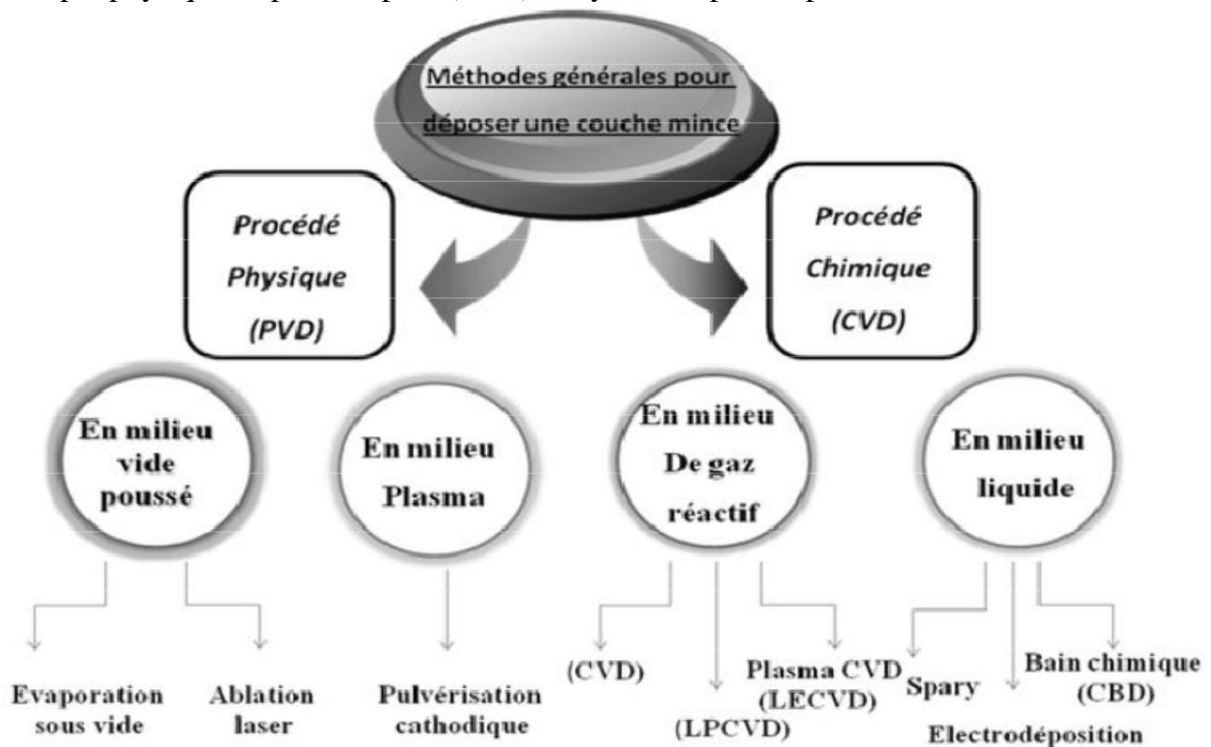
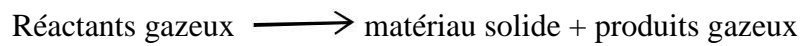


Figure I.2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [9].

I.1.4.1. Dépôt chimique en phase vapeur

La technique de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode largement utilisée pour l'élaboration des couches minces. Le procédé consiste à faire réagir à pression atmosphérique des réactifs gazeux (les précurseurs) transportés en phase vapeur sur ou au voisinage d'un substrat activée énergétiquement suivant la réaction chimique suivante [10] :



Ce processus peut être pratiquement décomposé en cinq étapes [10] (Figure I.3) :

- Transport des réactifs vers la zone réactionnelle.
- Réactions en phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces réactives
- Transport des espèces réactives vers la surface en croissance
- Réactions de surfaces (adsorption, diffusion en surface vers les sites de croissance, incorporation des constituants dans le film en croissance, désorption des produits résiduels de réactions de surface).
- Transport des produits résiduels vers la sortie du réacteur.

C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction et la favorisation de l'adhérence de la couche avec le substrat ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température peut être obtenue par plusieurs façons [11] :

- Chauffage direct par un courant électrique à travers le substrat.
- Chauffage par induction magnétique à haute fréquence (HF).
- Chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats présentant une conductivité électrique faible.

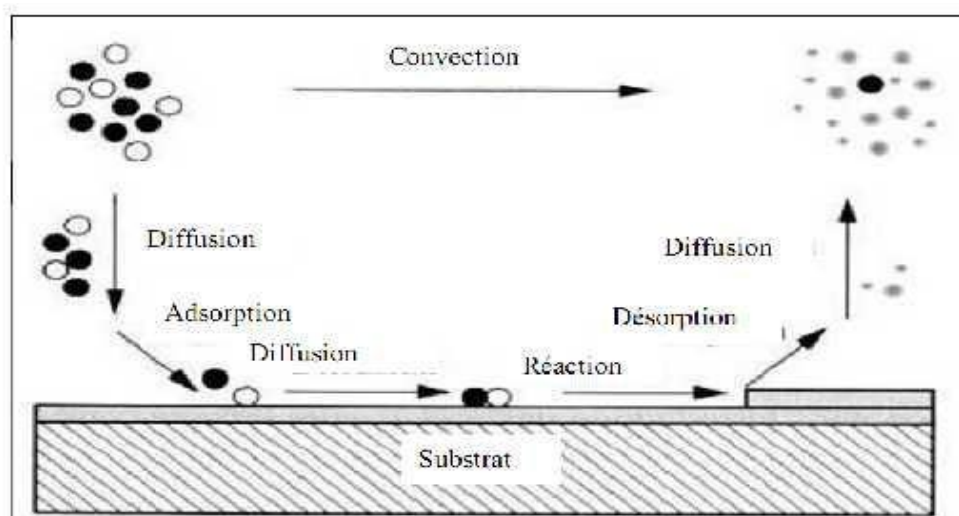


Figure I.3 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD.

I.1.4.1.1 Les techniques CVD dérivées

La CVD thermique classique a donné naissance à un grand nombre de techniques dérivées qui permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine $1000\text{ °C} \pm 300\text{ °C}$) [11], de modifier la vitesse de croissance ou encore de remédier à la faible volatilité d'un précurseur. Ces variantes sont désignées par des acronymes, tels que :

- **Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)**

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » est une technique de dépôt par voie sèche, c'est-à-dire à partir d'une phase gazeuse. Elle utilise des gaz précurseurs qui sont injectés dans une enceinte, le dépôt résulte de la décomposition de ces gaz par une réaction chimique. Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ à haute fréquence (microonde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, des ions et des radicaux libres. Ces espèces sont produites soit au cœur de la phase gazeuse, soit à la surface du substrat.

- **Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)**

Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression [10]. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 °C à 600 °C . On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôt, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépend la morphologie de la couche mince qui conditionne aussi les propriétés électriques et optiques.

- **Dépôt Chimique d'Organométallique en Phase Vapeur (MOCVD)**

Les précurseurs utilisés dans cette technique sont des composés organométalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. Les molécules organométalliques se caractérisent par la présence d'un atome métallique avec des groupements organiques. L'introduction de composés organométalliques a permis d'améliorer le procédé CVD. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température. L'autre grand intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs et leur disponibilité [11].

- **La technique CVD laser (LCVD)**

Cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation

thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses. Dans le premier cas, l'élévation de température est très localisée, on considère que l'on a affaire à un procédé basse température [11].

I.1.4.2. Dépôt physique en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [12].

- La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters.
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.1.4.2. 1. Ablation laser

Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer, en rotation. Lorsque la puissance du faisceau laser est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, pour former un nuage de matière (panache plasma) qui va se déposer sur le substrat chauffé placé en vis-à-vis. La longueur d'onde du faisceau laser utilisé est dictée par les caractéristiques d'absorption du matériau à déposer.

I.1.4.2.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes d'une cible par bombardement avec des ions énergétiques sous pression réduite. Les atomes ainsi arrachés sont déposés sur le substrat placé en face de la cible[12].

I.1.4.2.3. Évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. L'évaporation se fait sous vide (vide secondaire), c'est-à-dire dans un environnement, contenant extrêmement peu de particules. Dans ces conditions, les particules évaporées peuvent atteindre le substrat pratiquement sans collisions avec d'autres particules [11].

I.1.5.Principales applications des couches minces

Les couches minces se retrouvent dans des domaines très variés tels que l'électronique ou encore l'optique. Leurs applications sont nombreuses, par exemple, nous pouvons citer [14] :

- L'interconnexion dans les dispositifs électroniques.

- La réalisation de composants électroniques passifs ou actifs.
- La réalisation de revêtements en optique.
- La réalisation de capteurs.
- La protection de certaines surfaces.
- La décoration d'objet

I.2. Généralités sur le Nickel

I.2.1. Définition

Le Nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. A l'état naturel il se trouve selon deux formes, sulfurés (65% de la production du Nickel) et oxydé (35% de la production du Nickel) [15].

I.2.2. Domaines d'utilisation

Le Nickel est utilisé comme revêtement protecteur et ornemental pour les autres métaux, absorbe 17 fois son volume d'hydrogène est utilisé comme catalyseur dans de nombreux procédés, comme l'hydrogénation des huiles. On l'utilise aussi principalement sous forme d'alliages de grande résistance à la corrosion. Le Nickel est également utilisé dans les nouvelles technologies notamment avec le développement des voitures électriques qui se rechargent au moyen de batteries Nickel-cadmium. Il est utilisé dans les pièces de monnaie et sert à renforcer leurs caractéristiques de sécurité. On emploie également le Nickel dans les pièces de machine dans les plaques de blindage. Parmi les alliages au Nickel les plus importants, on cite l'invar, le monel, le nichrome et le permalloy. Les pièces de monnaie en Nickel sont constituées d'un alliage contenant 25% de Nickel et 75% de cuivre ; le Nickel est également un constituant primordial des accumulations Nickel – cadmium [16].

Le Nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques.

En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de Nickel mais à celle des aciers), les alliages de Nickel peuvent être classés en trois catégories [17] :

Les alliages Fer-Nickel, Les alliages Cuivre-Nickel , Les superalliages.

I.2.3. Propriétés du Nickel

I.2.3.1. Propriétés physiques, chimiques et électrochimiques

Le Nickel est un métal blanc argenté à cassure fibreuse. Il est malléable, ductile et plus dur de tous les métaux usuels, il est soluble dans l'acide nitrique dilués, passif dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases [18]. Il absorbe facilement l'hydrogène qui le rend fragile, son affinité pour l'oxygène n'est pas très grande, en revanche il fixe plus énergiquement le soufre que le fer et le cobalt, donnant un eutectique fusible, qui provoque la fissuration du métal à la chaleur. Le Nickel, après s'être recouvert d'une couche de

passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer.

Le Nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation (+2). Il peut se présenter au degré (+3) et très exceptionnellement au degré (+4). Au degré d'oxydation (+2), le Nickel donne de manière générale des composés verts de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Le potentiel standard du couple Ni/Ni⁺⁺ (-0,25 V/ENH) le rend plus noble que le fer (-0,44 V/ENH), mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$ et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le Nickel ($\approx 1\text{v}$), le Nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexant. Le Nickel peut former de nombreux complexes, par ordre de stabilité croissante: chlorés, aminés, oxaliques, thiocyanurés, pyrophosphoriques, cyanurés [19]. Le Nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C et à l'ammoniaque jusqu'à 400°C. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du Nickel en raison de son pouvoir dépassant.

L'hydroxyde de Nickel Ni(OH) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10^{-16} , il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe Ni(NH₃)₆(OH)₂. [20].

Tableau I.1: Propriétés physiques du Nickel [21]

Point de fusion	1455 °C
Point d'ébullition	2913°C
Volume molaire	$6,59 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Conductivité électrique	$14,3 \times 10^6 \text{ S}^* \text{ m}^{-1}$
Electronégativité (Pauling)	1,91
Masse atomique	$58,6934 \pm 0,0002 \text{ u}$
Rayon atomique (calc)	135 pm (149 pm)
Etat(s) d'oxydation	2 ou 3
Oxyde	faiblement basique
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

I.2.4. Toxicité du Nickel

En petites quantités, le Nickel est essentiel, mais un surdosage provoqué par la consommation alimentaire due à la contamination des sols peut présenter un risque pour la santé [22] :

- Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate,
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz,
- Embolies pulmonaires,
- Echec de naissance,
- Asthme et bronchite chronique.

I.3. Propriétés du cuivre

Le cuivre pur est un métal ductile de couleur rosée qui se laisse facilement laminier en feuille mince, c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité.

I.3.1. Propriétés électrochimiques

Le cuivre est un métal peu oxydable qui présente deux degrés d'oxydations possibles : Cu (+I) et Cu (+II). Le potentiel standard du couple Cu/Cu^{+2} est +0,337V/E.N.H et celui de Cu/Cu^{+} est +0,52V/E.N.H. La couleur du cuivre fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration, mais sa noblesse relative laisse l'eau pure et l'air sec sans action sur lui. Les solutions exemptes d'oxydants n'attaquent pas le cuivre, par contre les solutions acides ou alcalines enfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage. En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passive par formation superficielle d'oxydes.

Le cuivre est relativement mou et ductile, et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner par exemple les laitons et les bronzes [23].

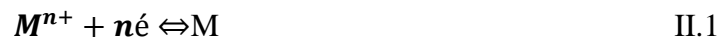
Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'OPTIMISATION

Dans ce chapitre, Nous allons donner une présentation détaillée des méthodes expérimentales et d'optimisation par les plans d'expériences utilisées. La méthode de préparation des couches minces par voie électrolytique appelée électrodéposition est présentée ainsi que la méthode de caractérisation par spectrophotométrie UV-visible. Les méthodes d'optimisation par les plans d'expérience sont abordées en prêtant une attention particulière à la méthode de Taguchi.

II.1. Electrodeposition

L'électrodeposition est une méthode d'élaboration des couches minces (dépôts) qui consiste à Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques Mn^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction [26].



Le potentiel d'équilibre est donné par la relation de Nernst [27] :

$$E_{(Mn^{n+}/M)} = E^0_{(Mn^{n+}/M)} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{Mn^{n+}}{M} \right) \quad \text{II.2}$$

Avec :

E : potentiel électrochimique du système.

E_0 : potentiel standard du couple M^{n+}/M dans les conditions standard, c'est-à-dire :

à pH = 0, T = 25°C et P= 1 atm.

R: constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

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

$[M^{n+}]$: concentration des ions M^{n+}

[M]: concentration du métal

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée en utilisant la loi de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad \text{II.3}$$

Où :

I : est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal

F : est le constante de faraday égale 96485C/mol d'électrons

n : est le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique

M : la masse molaire en g /mol

t : temps d'électrolyse (s)

La vitesse de déposition v, peut être déduite de l'expression ci-dessous; ainsi si on appelle ϵ_0 l'épaisseur du métal déposé pendant un temps t, la vitesse aura la forme:

$$v = \epsilon_0 / t.$$

La masse m déposée peut s'écrire en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt selon l'équation suivante:

$$\rho = m / v \quad \text{II.4}$$

II.1.1. Avantages de l'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition sont :

- La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant aux normes précises.
- Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.
- Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- Habilité de production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité [28].

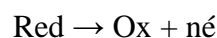
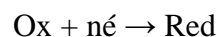
II.1.2. Problèmes rencontrés durant l'électrodéposition

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont [28] :

- Les tensions internes inter-cristallines.
- La faible vitesse de déposition.

II.2. Réactions électrochimiques

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimique, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact des électrodes et d'un électrolyte. Elle peut aussi se produire en solution sans support d'électrode. Lors de ce transfert de charges, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction. Des réactions d'oxydation et de réduction suivent le schéma ci- dessous [29, 30] :



II.3. Paramètres influençant le processus d'électrodéposition

a. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [31].

b. PH de la solution

Le pH de la solution est une mesure de la concentration en ions hydrogène, ou plus simplement de l'acidité, d'une solution. Dans le cas des solutions de Nickel, le pH a une influence importante sur les performances du bain. Le pH peut affecter la plage de placage

brillant, l'efficacité de la cathode, les effets des impuretés, le pouvoir de projection, les contraintes ainsi que les propriétés physiques du gisement [32].

c. La température

Les changements de la température peuvent affecter les performances du nickelage et d'autres solutions de processus. Plus précisément, la température peut influencer la plage de luminosité, le pouvoir de projection, la ductilité, la dureté, les contraintes internes et les caractéristiques de combustion [32]. Deux effets opposés peuvent être prévus si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi; cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [33].

d. Temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt, selon la loi de FARADAY [34] représentée par l'équation II.3.

e. La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger [35].

f. La Tension de l'électrolyse

On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. L'élévation de la tension fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins. Voici quelques facteurs favorisant l'augmentation de la tension [36].

- Une forte intensité de courant;
- Une faible concentration de l'espèce électro-activée;
- Une température peu élevée;
- Une absence ou une agitation faible.

g . L'agitation

L'agitation du bain électrolytique agit comme un facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion [37]

II.4. Méthodes d'analyses

Les méthodes électrochimiques utilisées sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.4.1. Voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique est de courant anodique lorsque celui-ci est positif. En Voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant augmente lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Les courbes obtenues sont appelées voltampérogrammes, leur allure générale dépend de beaucoup de paramètres tels que : la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques et la nature du substrat [24].

Les principales grandeurs caractéristiques d'un Voltampérogrammes sont données sur la *figure II.1*.

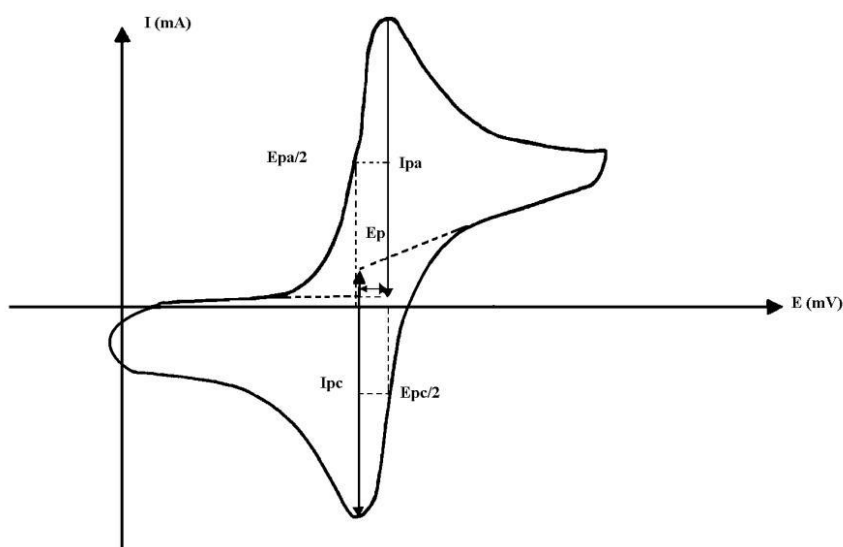


Figure II.1 : Voltampérogramme cyclique d'un couple redox

Avec :

- i_{pa} , i_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

II.4.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à appliquer un saut de potentiel entre deux valeurs E_1 et E_2 et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Le potentiel E_1 est choisi de telle façon que le courant faradique à ce point soit nul. Au bout d'un temps t_1 le potentiel est porté à une valeur E_2 où la réaction électrochimique a lieu. Le phénomène observé est le courant (i) qui résulte de la réaction électrochimique en fonction du temps dont l'allure générale de la courbe est présentée sur la figure II.2. Dans la région I la courbe commence par un saut du courant qui correspond à la charge de la double couche électrique puis le courant croît impliquant que la barrière de la nucléation est affrontée et les nucleus cherchent progressivement plus de surface pour que plus de réduction se produise. A ce point, le courant atteint un maximum (i_{max}) pendant un temps égal à (t_{max}) et la réaction est sous contrôle cinétique. Dans la deuxième région, il y a une décroissance de courant, est la conséquence d'une croissance des premiers germes de dépôt. Dans la région III, la croissance des germes se fait par conséquent sur les premiers germes déjà déposés, d'où une baisse de la densité de courant [38] .

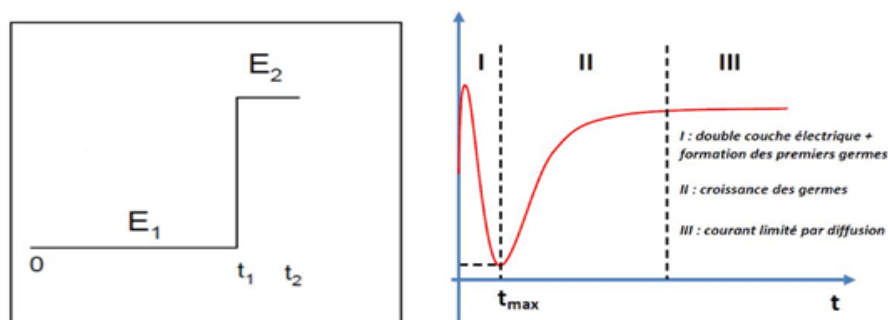


Figure II.2: Principe de la chronoampérométrie [39]

II.4.3. Spectrophotométrie UV-visible

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiomètre UV-Visible est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie [40].

Le domaine spectral UV-Visible est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées : [41] : Proche UV (185-400 nm) et Visible (400-700 nm).

Lorsqu'une solution homogène d'une substance est traversée par un faisceau d'intensité I_0 , l'expérimentateur observe à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis d'intensité I la longueur d'onde n'ayant pas été modifiée (figure II.3). Si $I < I_0$ (alors la substance a absorbé une partie de l'onde lumineuse à la longueur d'onde λ [43].

II.4.3.4 Analyse quantitative

Les mesures de l'UV/visible reposent sur la loi de Beer – Lambert [44] qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

$$A = \log(I_0 / I) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{II.5}$$

Avec:

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : l'épaisseur de la solution traversée ou trajet optique (cm).

c : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

I_0 : intensité du faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

I : intensité du faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

T : transmittance (sans dimension) $T = \frac{I}{I_0}$

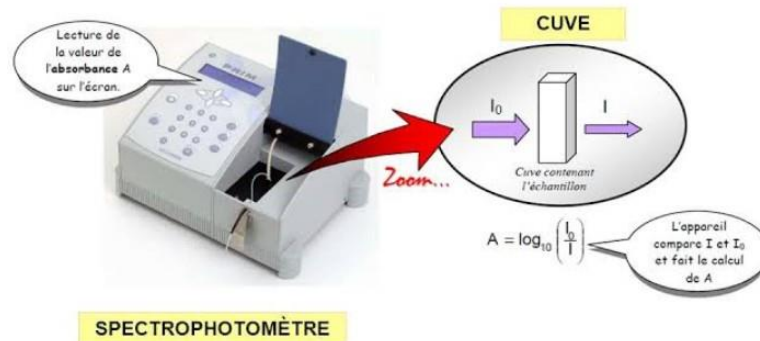


Figure II.3 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible

II.5. Méthode des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé [45].

Les plans d'expériences sont apparus en 1925 avec les travaux de Fisher [46]. Les premières applications ont été pour l'agriculture dont l'importance était de réduire le nombre d'expériences pour connaître l'influence de différents paramètres. Le Docteur G.Taguchi, dans les années 70, a su rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie où l'on peut les retrouver aujourd'hui à tous les niveaux [46]. Ils sont applicables dans de nombreuses disciplines et dans toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, tel que

$$y = f(x_i) \quad \text{II.6}$$

La méthode des plans d'expériences offre de nombreux avantages parmi lesquels la diminution du nombre des essais, donc du coût des essais; détection des interactions entre les facteurs

- détection des conditions optimales

Pour tout type de plan d'expériences, les démarches suivantes sont adoptées [47] :

- Sélection des variables d'entrées (facteurs) et de sortie (réponses)
- Choix du type de plan d'expérience
- Conduite des essais
- Modélisation des réponses

- Détermination des facteurs influents
- Recherche des paramètres optimaux
- Validation des résultats

II.5.1. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai et qui dépend de plusieurs facteurs. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure II.5). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur, ou plus simplement, le domaine du facteur [45].

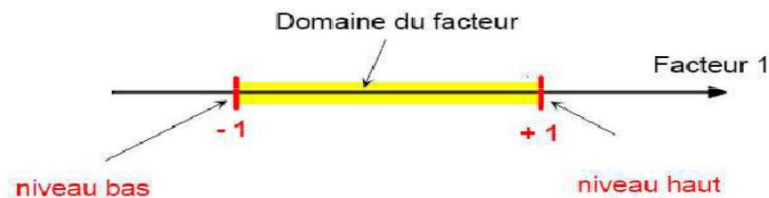


Figure II.4 : Domaine de variation du facteur

Expérimental On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$ [22]. Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisi par l'expérimentateur pour faire ses essais, figure II.6

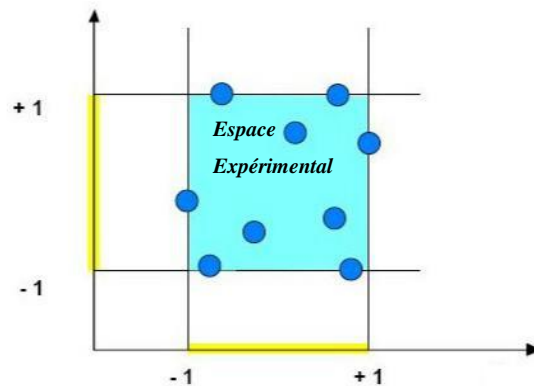


Figure II.5. Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure II.7). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

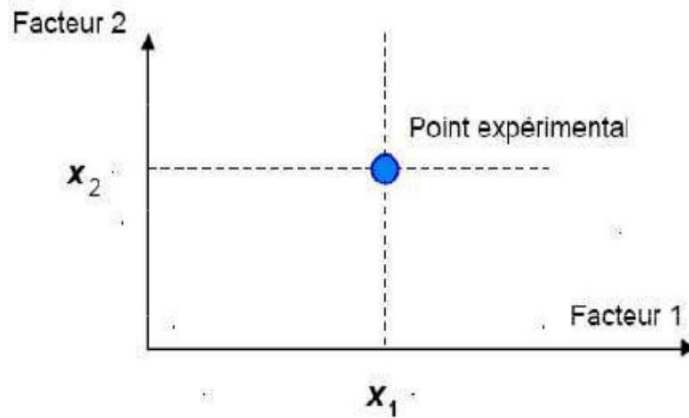


Figure II.6: Niveaux des facteurs définissant des points expérimentaux dans l'espace

II.5.2. Notions de surface de réponse

On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. La représentation géométrique des résultats d'un plan à deux facteurs nécessite un espace à trois dimensions : une pour la réponse, deux pour les facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure II.8).

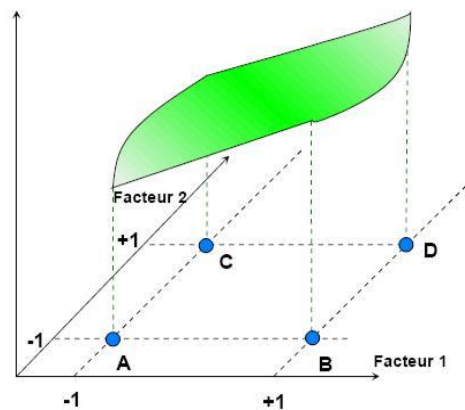


Figure II.7 : Représentation de la surface de réponse [48]

II.5.3. Modèle mathématique d'un plan

Les notions et les propriétés décrites ci-dessus, sont utilisées dans plusieurs plans d'expériences tels que : plans factoriels complets, plans factoriels fractionnaires et plans pour surfaces de réponse. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z$$

avec :

y : la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

x_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ij} : les coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "**modèle postulé**" ou "**modèle à priori**" [45].

II.5.4. Estimation des effets

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. On obtient un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$Y = aX + e \quad \text{II.7}$$

Avec :

Y : le vecteur des réponses.

X : la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.

a : est le vecteur des coefficients.

e : est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues, avec n équations et p inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. Pour un plan comportant l'étude de k facteurs prenant chacun deux niveaux, on note qu'il s'agit d'un plan 2^k . Nous traiterons à titre d'exemple un plan à deux facteurs (2^2). Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur [45].

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad \text{II.8}$$

Y La réponse

x_i le niveau attribué au facteur i

a_0 la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude

a_1 L'effet principal du facteur 1

a_2 L'effet principal du facteur 2

a_{12} l'interaction entre les facteurs 1 et 2

II.5.5. Plans factoriels complets a deux niveaux

Ces plans permettent l'étude de 2 à 5 paramètres au maximum ayant chacun deux niveaux qui correspondent aux limites du domaine de variation de celui-ci. On aura donc 2^k expériences au total. Ces plans sont basés sur le principe que, dans bien des cas, on peut admettre que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau 1 à un niveau 2 [49].

II.5.6. Construction de la matrice d'expériences

Pour k variables (ou facteurs), la matrice d'expériences comporte k colonnes et 2^k lignes. On alterne les (-1) et les (+1) toutes les lignes pour la première colonne, etc... plus généralement [26].

- Toutes les colonnes commencent par (-1)
- On alterne les (-1) et les (+1) toutes les 2^{j-1} lignes pour $j^{\text{ème}}$ colonne.

En se limitant ici à trois facteurs, la matrice d'expériences factorielle complète est formée de 8 combinaisons. On ajoutera ensuite une colonne pour reporter les résultats expérimentaux (réponses notées Y).

II.6. Les plans d'expériences par la méthode de Taguchi

II.6.1. Introduction

La méthode de Taguchi vient pour enrichir les méthodes des plans d'expériences en apportant une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires. Elle a pour but de simplifier le protocole expérimental afin de mettre en évidence les effets des facteurs sur la réponse. La méthode de Taguchi se distingue par une réduction importante du nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. Elle place le modèle comme un élément clef de la stratégie du plan d'expériences. L'expérimentateur choisit librement les facteurs et les interactions à étudier selon le modèle qu'il propose, en étroite adéquation avec ses objectifs [49].

II.6.2. Le principe

Taguchi propose d'organiser les expériences selon des tables que l'on appelle L8, L16... Les Tables de Taguchi sont des plans de Plackett et Burman dans lesquels on a remplacé +1 par 1 et -1 par 2... Les noms des plans ont également été traduits. Le plan 2^3 est la Table L8 et le plan 2^4 est la Table L16.[51]

II.6.3. Choisir la table

Il en existe 18 et sont identifiés par la forme $L_g(p^f)$ avec :[51]

g : le nombre de ligne, c'est à dire le nombre d'expériences.

p : le nombre de niveaux, identique pour l'ensemble des facteurs sauf pour les tables avec un x.

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

x : le x indique que dans la même table il peut y avoir des facteurs avec un nombre de niveaux différents. On notera qu'ils peuvent aller jusqu'à 8 niveaux pour un facteur.

Les tables sont classées en 3 familles :

	Usage	Plan à 2 niveaux	Plan à 3 niveaux	Plan à 2 et 3 niveaux	Plan à 4 et 5 niveaux
Etude des interactions impossibles	Convient bien pour une phase de Screening.	$L_{12}(2^{11})$		$L_{36}(2^{11} \times 3^{12})$	
Etude des interactions limitées	Egalement pour Screening.			$L_{18}(2^1 \times 3^7)$	$L_{32}(2^1 \times 4^9)$, $L_{50}(2^1 \times 5^{11})$
Etude des interactions possibles	Permettent de définir un modèle précis dans le cadre d'une étude pour surface de réponse le plus souvent.	$L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{16}(2^{15})$, $L_{32}(2^{31})$, $L_{64}(2^{31})$ $L_{64}(2^{63})$	$L_9(3^4)$, $L_{27}(3^{13})$, $L_{36}(3^{13})$, $L_{81}(3^{40})$	$L_{36}(2^3 \times 3^{13})$, $L_{54}(2^1 \times 3^{25})$	$L_{16}(4^5)$, $L_{64}(4^{21})$, $L_{25}(5^6)$

II.6.4. Optimisation par la méthode de Taguchi

Nous choisirons la matrice orthogonale $L_8(2^7)$ en donnant 2 valeurs possibles à chaque facteur. Le niveau des facteurs sélectionnés (A, B, C, D) [49].

Tableau II.1. Matrice d'expérience $L_8(7 \text{ facteurs à } 2 \text{ niveaux})$

N _i essai	1	2	3	4	5	6	7
	Facteurs contr TM Is						
	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

L'attribution des différents facteurs au niveau des différentes colonnes donc on doit utiliser le graphe triangulaire (Figure II.8) et le graphe linéaire (Figure II.9)

1	2	3	4	5	6	7
1	3	2	5	4	7	6
	2	1	6	7	4	5
		3	7	6	5	4
			4	1	2	3
				5	3	2
					6	1

Figure II.8: Graphe triangulaire

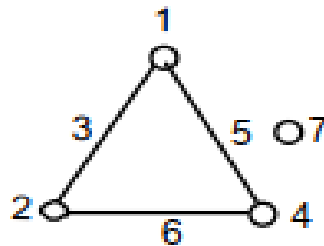


Figure II.9: Graphe linéaire

II.6.5. Démarche Taguchi

Les étapes sont les suivantes : [51]

1. Définition de l'objectif à atteindre.
2. Détermination des facteurs et de leurs différents niveaux.
3. Choix de la matrice d'expérience.
4. Réalisation des essais et mesure des résultats.
5. Analyse des résultats et calculs des effets des facteurs testés.
6. Choix de la configuration optimale.
7. Réalisation de l'essai de validation.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de quatre facteurs différents : le pH de la solution, la température du bain, le potentiel appliqué et le temps de déposition sur l'épaisseur des couches minces de Ni préparées par électrodéposition ainsi que leur vitesse de déposition. Nous commençons par la présentation des conditions opératoires utilisées pour l'électrodéposition des couches. Ensuite, nous présentons les résultats de la caractérisation par chronampérométrie et par UV-visible. Les résultats de l'optimisation de l'épaisseur des couches et de la vitesse de déposition, par la méthode de Taguchi, seront discutés en fonction des différents facteurs.

III.1. Mode opératoire

III.1.1. Montage

Des couches minces de Ni ont été préparées par électrodéposition sur des substrats en Cu en appliquant différentes conditions opératoires. L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire de génie des procédés de l'université de 8 Mai 1945 - GUELMA, à l'aide d'un Voltalab (PGP 201), piloté par un micro-ordinateur (FUJITSU COMPUTERS SIEMENS) représentés sur la figure(III.1).



Figure III.1. Photographie du Voltalab (PGP 201).

Le dispositif expérimental conçu pour l'élaboration des dépôts de Nickel par voie électrochimique est représenté sur la figure (III.2). Ce dispositif est constitué des éléments suivants:

- 1-Electrode de référence Ag/AgCl,
- 2-Electrode de platine,
- 3-Electrode de travail (substrat),
- 4-thermocouple pour le réglage de la température,
- 5-Un agitateur magnétique,
- 6- Un bain marie rempli d'eau et chauffé à la température adéquate,
- 7-voltalab PGP 201,
- 8-Un support mobile utilisé pour l'ajustement de la surface immergé.



Figure III.2. Photographie du montage utilisé pour l'électrodéposition du nickel.

III.1.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est une cuve en verre munie d'une double paroi et d'un couvercle à 4 orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage (Figure III.3). La cellule électrochimique a une capacité de 30 ml, ce volume est suffisant pour que la concentration en espèce électroactive reste constante pendant la manipulation.



Figure III. 3 : Cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches de Ni.

III.1.3. L'électrode auxiliaire (contre électrode)

L'électrode auxiliaire ou contre électrode est un fil de Platine qui est un matériau conducteur qui vient compléter le circuit électrique.

III.1.4. L'électrode de référence

L'électrode de référence est un composant clé dans toute cellule voltampérométrique. L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations réalisées dans ce travail est une électrode Ag/AgCl saturée de chlorure de potassium (KCl) (Figure III.4). Afin de préserver l'électrode de référence, celle-ci a été munie d'une allonge remplie de KCl saturé. Cette allonge fournit un élément de conduction ionique sans diffusion entre l'électrolyte étudiée et l'électrode de référence. A la fin de chaque manipulation, l'électrode a été soigneusement rincée et rangée dans son tube de protection qui contient une solution saturée de KCl. Toutes les mesures du potentiel sont prises par rapport à cette électrode.



Figure III.4: Electrode de référence Ag/AgCl

III.1.5. Electrode de travail

L'électrode de travail (cathode) qui sert comme support des dépôts élaborés est une plaque en cuivre de dimensions (1,5×0,5cm) représentée sur la figure (III.5). Il est intéressant de noter que la préparation de ces électrodes de travail joue un rôle très important sur les résultats obtenus (le tracé des courbes, la qualité des dépôts). Ainsi, les substrats utilisés ont subi régulièrement un polissage mécanique, cette opération consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, dont la taille des particules est fine et maîtrisée. Il est recommandé de commencer par un papier à gros grains (granulométrie 800) puis successivement nous passons à un papier à grains plus fins jusqu'à la granulométrie 4000. Puis un dégraissage chimique avec de l'acide sulfurique, Ensuite le substrat est immergé dans l'acétone suivi d'un rinçage à l'eau distillée et après un séchage soigneux à l'aide de papier absorbant. Après avoir pesé la pièce, cette dernière est reliée à la borne négative du générateur (cathode). Après chaque manipulation, le substrat est soigneusement rincé à l'eau déminéralisée, séché puis pesé et conservé à l'abri de l'air.

La différence de masse trouvée, par rapport à la masse initiale de la pièce, représente la masse du Nickel déposée.

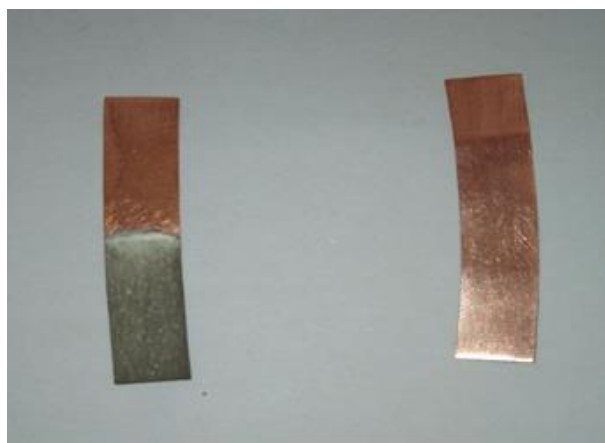


Figure III.5. Photographie de deux substrats avant et après le dépôt de la couche de Ni

III.2. Conditions opératoires

Les dépôts de Ni ont été réalisés à partir de bains de sulfate constitués de sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et d'acide borique H_3BO_3 . Le sulfate de nickel a pour rôle de générer les cations Ni^{2+} dans le bain. Le sulfate de sodium agit comme électrolyte support, non électroactif, qui assure le passage de la totalité de courant. L'acide borique faiblement ionisé agit comme tampon dans la solution.

Le pH de la solution est mesuré au moyen d'un pH-mètre Nahita MODEL 903 et ajusté à des valeurs de 3.5 et 5 en ajoutant quelques gouttes de H_2SO_4 ou NaOH .

La position des électrodes a été décrite dans la cellule. Un bain thermostatique a été utilisé pour contrôler la température. La composition du bain et les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des différentes couches sont regroupées dans le tableau (III-1).

Tableau III-1: La composition du bain et les conditions d'élaboration des couches.

Constituants	Concentration	Conditions opératoires
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1 (mol/L)	pH : 3.5 - 5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.6 (mol/L)	Température ($^{\circ}\text{C}$) : 50 - 60
H_3BO_3	0.5 (mol/L)	Potentiel (V) : -1.1 _ -1.2
		Temps (min) : 10 , 20

III.3. Voltampérométrie cyclique

L'analyse par voltampérométrie cyclique a été réalisée en utilisant un bain de sulfate de composition $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol/L), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (0.6 mol/L) et H_3BO_3 (0.5 mol/L). La courbe obtenue est illustrée sur la figure III.6.

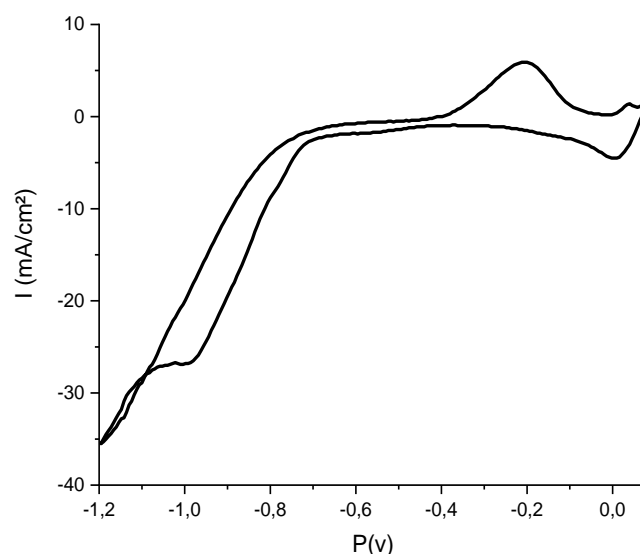


Figure III.6: La Voltampérométrie cyclique du nickel

Selon le voltampérogramme, montré sur la figure (III.6), on remarque la présence d'un pic à -0.974 V, au cours du balayage cathodique, attribué à la réduction des ions Ni^{2+} . L'amplitude de ce pic est de l'ordre de -26.2 mA/cm². Ceci confirme la réduction des ions Nickel selon la réaction suivante :



Durant le balayage retour, on observe également un pic anodique à -0.2 V avec une amplitude de 5.9 mA/cm². Ce pic peut être dû au phénomène de dissolution de la couche de Nickel formée au cours du premier balayage. Selon la réaction d'oxydation du Nickel suivante :



Ce résultat confirme l'électrodéposition des atomes de Nickel sur le substrat en cuivre et la formation du revêtement.

III.4. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

III.4.1. Spectrophotomètre UV-Visible

La caractérisation, par spectrophotométrie UV-Visible, des couches de Ni déposées a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre MACH LANGE DR 6000 (Figure III.7).



Figure III.7: Le spectrophotométrie UV-Visible

III.4.2. Préparation des solutions

Dans une fiole jaugée de 50 ml, une masse de 7 mg du dépôt avec son substrat a été dissoute dans un volume de 2 ml d'acide nitrique HNO_3 , le volume restant a été complété avec de l'eau distillée (Figure III.8).

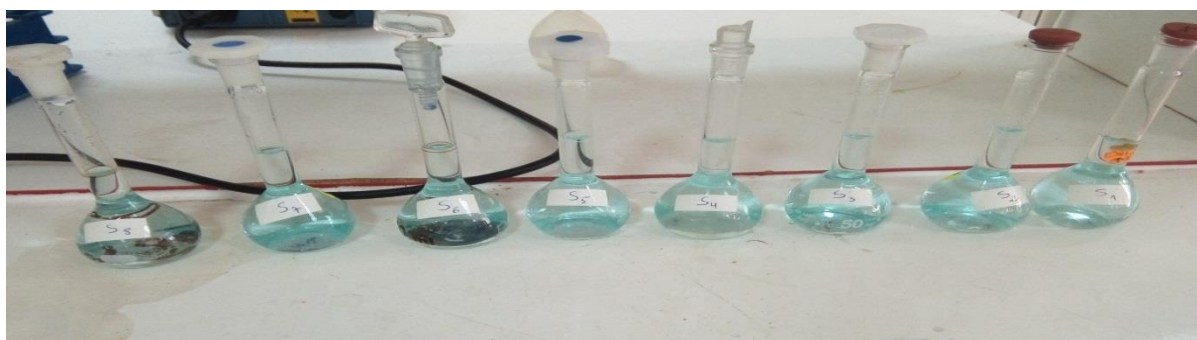


Figure III.8: Solutions des échantillons dans l'acide nitrique

III.4.3. Calcul de la teneur en Nickel

Pour le calcul du pourcentage du Nickel, nous avons utilisé la loi de Beer Lambert pour l'absorption des rayonnements :

$$A = \log(I / I_0) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{III.3}$$

La concentration du Nickel dans l'échantillon étudié est calculée par l'expression suivante:

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad \text{III.4}$$

A : L'absorbance donnée par le spectrophotomètre selon une longueur d'onde obtenue à partir du spectre UV-Visible montré à la figure III.9.

Les résultats trouvés sont regroupés au tableau III.1.

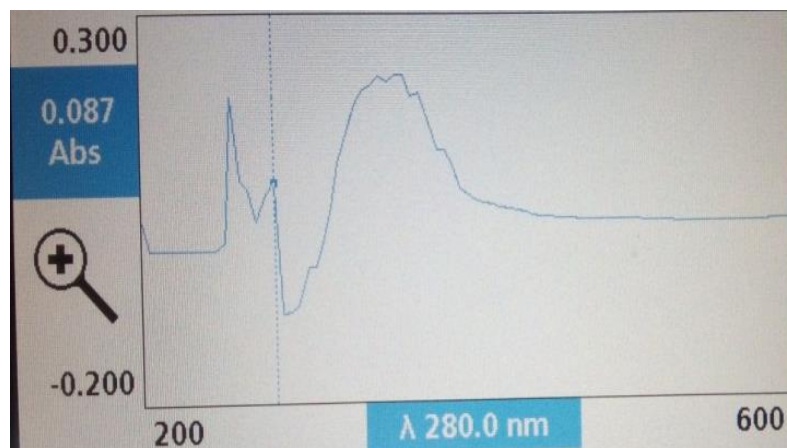


Figure III.9: Schéma représenté le spectre du nickel

Tableau III.2 : Valeurs de la concentration du Ni pour les différents dépôts.

pH	T	P	t	Teneur en Ni (%)
3.5	50	-1.1	10	24.4
3.5	50	-1.2	20	48.1
3.5	60	-1.1	20	23.8
3.5	60	-1.2	10	25.0
5	50	-1.1	20	29.3
5	50	-1.2	10	23.8
5	60	-1.1	10	27.2
5	60	-1.2	20	26.1

III.5. Calcul des caractéristiques du métal déposé

III.5.1. Masse du métal déposé

Les couches minces de Ni ont été déposées sur un substrat en Cu en appliquant différentes conditions opératoires. La masse de la couche déposée, notée m , est soigneusement mesurée avant et après chaque expérience. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3: Valeurs de la masse de Ni déposée pour différentes conditions d'élaboration.

pH	T (°C)	P (V)	t (min)	m (g)
3,5	50	-1.1	10	0.015
3,5	50	-1.2	20	0.011
3,5	60	-1.1	20	0.008
3,5	60	-1.2	10	0.002

5	50	-1.1	20	0.017
5	50	-1.2	10	0.002
5	60	-1.1	10	0.01
5	60	-1.2	20	0.082

III.5.2. Epaisseur des couches déposées

Dans les différentes conditions expérimentales de pH, de température T, de temps de dépôt t, et de potentiel appliqué, l'épaisseur de la couche de Nickel déposée a été calculée selon l'équation suivante:

$$\varepsilon = \frac{m}{\rho \cdot S} \quad \text{III.5}$$

Où :

ε (cm) : épaisseur du dépôt

ρ (g/cm³) : masse volumique du métal déposé (Nickel : $\rho = 8.9$ g/cm³).

S (cm²) : surface de la couche déposée (S=1.5 cm²).

m (g): masse du dépôt.

Les différentes valeurs des épaisseurs des couches obtenues sous différentes conditions expérimentales (pH de la solution, température du bain, potentiel appliqué, temps de dépôt) sont calculées et regroupées dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Epaisseur des différentes couches obtenues

Ph	T (°C)	P (V)	t (min)	ε (μm)
3.5	50	-1.1	10	11.2
3.5	50	-1.2	20	6
3.5	60	-1.1	20	5.9
3.5	60	-1,2	10	1.5
5	50	-1.1	20	12.7
5	50	-1.2	10	1.5
5	60	-1.1	10	7.4
5	60	-1.2	20	2.2

III.3.3. Calcul de la vitesse de déposition

Le calcul de la vitesse de déposition des couches a été effectué selon l'équation suivante :

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad \text{III.6}$$

ε : épaisseur de la couche de Ni déposée (cm)

t : temps d'électrolyse (s)

Tableau III.5: Vitesse de déposition des différentes couches obtenues.

Ph	T (°C)	P (Volts)	t (min)	V ($\mu\text{m/s}$)
3,5	50	-1.1	10	0.0186
3.5	50	-1.2	20	0.005
3.5	60	-1.1	20	0.0049
3.5	60	-1.2	10	0.0025
5	50	-1.1	20	0.0106
5	50	-1.2	10	0.0025
5	60	-1.1	10	0.0123
5	60	-1.2	20	0.0018

III.6. Optimisation des résultats par la méthode de Taguchi

III.6.1. Matrice d'expérience L8

L'analyse statistique a été utilisée pour déterminer l'effet des différentes conditions opératoires (pH, T, P et t) appelés paramètres d'entrée sur les caractéristiques des couches déposées qui sont l'épaisseur de la couche et la vitesse de déposition appelées paramètres de sortie ou réponses. Ces valeurs sont obtenues expérimentalement suite aux différentes combinaisons des conditions de déposition déterminés selon un plan d'expérience de 8 essais avec quatre facteurs à 2 niveaux appelé plan de Taguchi L8. Les résultats expérimentaux des deux réponses étudiées (épaisseur et vitesse) sont regroupés dans le Tableau (III.6)

Tableau III.6: Matrice d'expérience L8 avec les résultats expérimentaux.

Facteurs Essais	pH	T (°C)	P (V)	t (min)	ε (μm)	S/N (ε), dB	V, $\mu\text{m/s}$	S/N (v), dB
1	3.5	50	-1.1	10	11.2	-20.9844	0.0186	-34.6097
2	3.5	50	-1.2	20	6	-15.5630	0.0050	-46.0206
3	3.5	60	-1.1	20	5.9	-15.4170	0.0049	-46.1961
4	3.5	60	-1.2	10	1.5	-3.5218	0.0025	-52.0412
5	5	50	-1.1	20	12.7	-22.0761	0.0106	-39.4939
6	5	50	-1.2	10	1.5	-3.5218	0.0025	-52.0412

7	5	60	-1.1	10	7.4	-17.3846	0.0123	-38.2019
8	5	60	-1.2	20	2.2	-6.8485	0.0018	-54.8945

III.6.2. Analyse des effets principaux de S/N pour l'épaisseur et la vitesse

Le rapport S/N permet l'analyse des effets principaux des différents facteurs sur les deux réponses étudiées : l'épaisseur des couches et la vitesse de dépôt des couches. Le facteur de contrôle qui a la plus grande influence est déterminé en fonction de la valeur du delta comme indiqué dans les tableaux III.7 et III.8. D'après l'analyse de tableaux 7 et 8, on observe clairement que le classement par ordre décroissant de l'influence de tous les facteurs principaux (*pH*, *T*, *P* et *t*) sur les deux réponses étudiées (épaisseur et vitesse) est le même.

Tableau III.7 : Table de réponse pour les rapports S/N de l'épaisseur

Niveau	pH	T	P	t
1	-13,872	-15,536	-18,966	-11,353
2	-12,458	-10,793	-7,364	-14,976
Delta Δ	1,414	4,743	11,602	3,623
Rang	4	2	1	3

Tableau III.8 : Table de réponse pour les rapports S/N de la vitesse

Niveau	pH	T	P	T
1	-44,72	-43,04	-39,63	-44,22
2	-46,16	-47,83	-51,25	-46,65
Delta Δ	1,44	4,79	11,62	2,43
Rang	4	2	1	3

III.6.3. Représentation graphique des effets principaux de S/N pour l'épaisseur et la vitesse

Les figures III.9 et III.10 représentent, respectivement, les effets principaux des rapports S/N pour les deux réponses étudiées : épaisseur du dépôt et vitesse de dépôt. Ces graphiques montrent la variation du rapport S/N en fonction du changement des niveaux des facteurs de contrôle d'un niveau à un autre.

L'analyse des résultats graphiques des effets moyens montre clairement l'effet prépondérant du potentiel de dépôt (P) sur l'évolution des deux réponses étudiées. Cette prépondérance

se manifeste par les valeurs des pentes de ces droites qui sont relativement plus importantes par rapport à celles correspondant aux effets des autres facteurs étudiés : pH, température et temps de déposition.

Les niveaux optimaux pour chaque facteur de contrôle peuvent être facilement déterminés à partir des graphiques des effets principaux. D'après la figure (III.9), la condition optimale pour une épaisseur de dépôt minimale est la combinaison des niveaux (pH_2 , T_2 , P_2 et t_2). Cela implique qu'une épaisseur réduite est obtenue lorsque les plus grandes valeurs de pH, de T et de P sont sélectionnées avec un faible temps de déposition.

La figure (III.10) montre que les niveaux optimaux des paramètres de déposition afin de maximiser la vitesse de dépôt peuvent être spécifiés comme suit: pH_1 , T_1 , P_1 et t_1 , en d'autres termes, une valeur optimale de la vitesse est obtenue à un pH de 3.5, une température de 50°C, un potentiel de -1.2 V et un temps de déposition de 10 min.

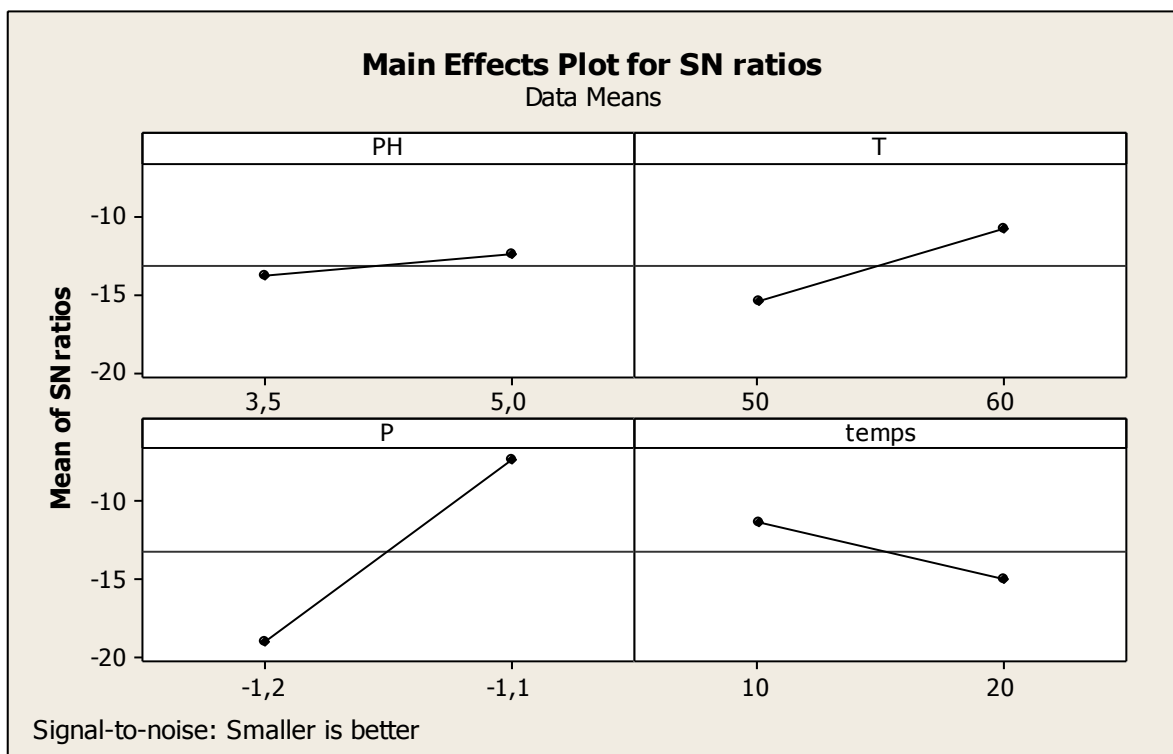


Figure III.10: Graphique des effets principaux sur l'épaisseur

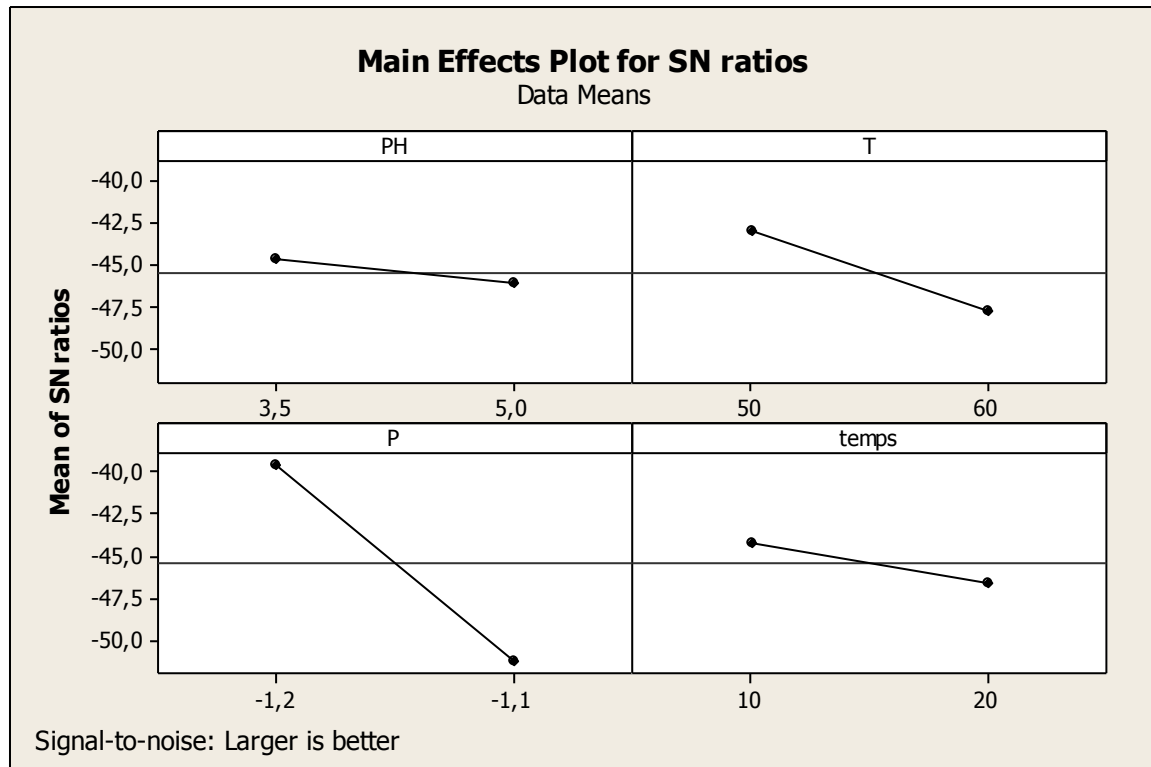


Figure III.11: Graphique des effets principaux sur la vitesse

Les niveaux optimaux pour chaque facteur de contrôle peuvent être facilement déterminés à partir des graphiques des effets principaux. D'après la figure (III.9), la condition optimale pour une épaisseur de dépôt minimale est la combinaison des niveaux (pH_2 , T_2 , P_2 et t_2).

La figure (III.10) montre que les niveaux optimaux des paramètres de déposition afin de maximiser la vitesse de dépôt peuvent être spécifiés comme suit: pH_1 , T_1 , P_1 et t_1 , en d'autres termes, une valeur optimale de la vitesse est obtenue à un pH de 3.5, une température de 50°C, un potentiel de -1.2 V et un temps de déposition de 10 min.

III.6.4. L'analyse de la variance (ANOVA) des résultats

L'analyse de la variance permet de déterminer l'aptitude du modèle à décrire les variations de la réponse. Cette analyse a été effectuée pour un niveau de signification de $\alpha = 5\%$ correspondant à un niveau de confiance de 95% en utilisant le logiciel Minitab (v-16) [50]. La signification statistique de tous les facteurs principaux et leurs interactions est vérifiée par un test-F de Fisher (valeur-F) [51].

Le Tableau III.9 représente l'analyse de la variance ANOVA pour l'épaisseur des dépôts de Ni obtenus. On note que le potentiel de déposition (P) est le facteur le plus statistiquement significatif avec un taux de contribution de 68.14% et une valeur de probabilité (valeur-P) inférieure à 0.05.

Tableau III-9 : Résultats de l'analyse de la variance pour l'épaisseur.

Source	Degrés de liberté(Ddl)	Sommes des carrés des écarts (SS)	Adj MS	Valeur-F	Valeur- P	Contribution %
pH	1	3.998	3.998	0,24	0,660	1,01%
T	1	44.998	44.998	2,67	0,201	11,39%
P	1	269.201	269.201	15,96	0,028	68,14%
T	1	26.252	26.252	1,56	0 ,301	6,65%
Erreur	3	50.608	16.869			
Totale	7	395.058				

D'après les résultats de l'analyse ANOVA du tableau III.10, le potentiel de déposition (P) est le paramètre le plus important qui influence la vitesse du dépôt avec un taux de contribution de 70,65% et une faible probabilité ($P < 0,05$).

Tableau III.10: Résultats de l'analyse de la variance pour la vitesse de dépôt.

Source	Degrés de liberté(Ddl)	Sommes des carrés des écarts (SS)	Adj MS	Valeur-F	Valeur-P	Contribution %
pH	1	4.153	4.153	0.25	0.653	1.08%
T	1	45.928	45.928	2.73	0.197	12.01%
P	1	270.234	270.234	16.09	0.028	70.65%
T	1	11.788	11.788	0.70	0,464	3,08%
Erreur	3	50.387	16.796			
Totale	7	382.490				

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'effet des conditions opératoires, telles que le pH de la solution, la température du bain, le potentiel appliqué et le temps de déposition sur la morphologie du nickel déposé par l'électrodéposition sur le cuivre.

L'analyse statistique, effectuée par la méthode de Taguchi et ANOVA, a été utilisée pour déterminer l'effet des différentes conditions opératoires (pH, T, P et t) appelé paramètres d'entrée sur les caractéristiques des couches déposées (l'épaisseur de la couche et la vitesse de déposition) appelées paramètres de sortie ou réponses. Ces valeurs sont obtenues expérimentalement suite aux différentes combinaisons des conditions de dépositions déterminées selon un plan d'expérience de 8 essais avec quatre facteurs à 2 niveaux (plan de Taguchi L8).

D'après les résultats de l'analyse ANOVA, le potentiel de déposition (P) est le paramètre le plus important qui influence l'épaisseur du dépôt avec un taux de contribution de 68.14% et une valeur de probabilité (valeur-P) inférieure à 0.05.

Ce travail peut être complété par des analyses physico-chimiques pour la détermination de la morphologie de la surface des dépôts et de l'activité catalytique des couches déposées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Mosbah, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2009).
- [2] A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- [3] R. F. Bunshah, « Herd-book of déposition technologies for films and coating » 2^{ème} édition, Noyes publication New Jersey New York 1994.
- [4] L. Mechin, Habilitation à diriger des recherches, Université de Caen, 2005
- [5] F. Khelfaoui, THESE DE DOCTORAT « Etude du mécanisme de croissance des couches Si : Elaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat», université de Constantine 1
- [6] N. Attaf, Thèse de Doctorat, (2003), Université de Constantine 1
- [7] F. Khelfaoui, THESE DE DOCTORAT « Etude du mécanisme de croissance des couches Si : Elaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat», université de Constantine 1
- [8] A. Cheurfa, F. Bellahcène, mémoire master « Electrodéposition des couches minces de ZnO : Application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique » , 2015- 2016) Université A. MIRA – Bejaia.
- [9] M. Ohring, « Materials science of thin films, deposition and structure », 2^{ème} édition.1991
- [10] F. Khelfaoui, THESE DE DOCTORAT « Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si : élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat » , université de Constantine 1
- [11] N. BOUHSSIRA « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation », mémoire de magister juin 2005, université Mentouri-Constantine
- [12] H. Sankur, J. Denatale, W. Gunning et al. J. Vac. Sci. Technol, A5: (1987). 2869.
- [13] Sabrina Fourez. Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013
- [14] A. BOUNASSER ADSORPTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE » P6. (2015)
- [15] H. KHERAZ, mémoire de magister, « contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre », 2009-2010, Université Abderrahmane Mira – Bejaia
- [16] M. Bagane et S. Guiza. Elimination d'un métal des effluents de l'industrie textile par adsorption Ann. Chim. Sci. Mat., 25, 615-626.(2000)

-
- [17] A. Dessart-J, Jodogne-J.Paul, Chimie minérale, notions de chimie nucléaire. T2 ; Édition (1979).
- [18] A. SAYAD, K. ZINAI, mémoire de master, « optimisation des paramètres d'électrodéposition du nickel par plan d'expérience » , 2012-2013 , universite larbi ben M'Hidi Oum El Bouaghi.
- [19] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique : Caractéristiques, technique de l'ingénieur M 610 (2005).
- [20] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, (ISBN 978-1-420-09084-0); P.2804, 2009
- [21] A. Gürses Dogar C. Yalcin M et al. The adsorption kinetics of the cationic dye methylene blue onto clay. J. Hazardous Materials B13, 217–228.
- [22] Yves Bade. (Cuivrage électrolytique), tech de l'ing, M 1605, edn (1979).
- [23] K. Arezki, B. Athmane mémoire de master « Elaboration et caractérisation des couches mince d'oxyde de cuivre : application electrocatalytique sur l'acide ascorbique », 2011-2012, Université Abderrahmane Mira Bejaia
- [24] L. ACHOURI, mémoire de master , « Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide », 2016/2017, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR- ANNABA.
- [25] B. Bouzidi «dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister de l'université de Ferhat Abbas. Sétif
- [26] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, Free Radical Biology & Medecine, 30(2001) 1191.
- [27] H. KHERAZ, mémoire de magister, « contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre », 2009-2010, Université Abderrahmane Mira – Bejaia
- [28] jeremy Mallet. « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoPt_{1-x} ». Thèse de doctorat, Université de REIMS, 2004.
- [29] S . Boudinar « Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique ». Mémoire de magister.
- [30] G. Laala, mémoire magistère , Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45 », 2008, Université de Batna, 2008
- [31] M. Poroch-Seritan, S. Gutt, Gh. Gutt, I. Cretescu, C. Cojocar, T. Severin « Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process ».
- [32] M. AMER, mémoire master, Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique, Université Mohamed Khider Biskra, 2012/2013.
-

-
- [33] L. lacourcelle de l'ingenieur.Du nord,(1979)
- [34] R. Dunod, tome2, Paris, France(1979).
- [35] D. Hammiche,A/K.Sayad .de fin de cycle. Bejaia,Algérie (2000).
- [36] N. Ikhlef, S. Messrour .Mémoire de fin de cycle .Bejaia, Algérie. (2009).
- [37] I. DJAGHOUT, THESE de doctorat « étude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel » , 2016, université 8 Mai 1945.
- [38] S. Boudinar, électrodéposition de système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt, thèse de doctorat, université de Moloud Memmenri Tisi-ouzou (2015).
- [39] Y. Roggo, détermination de la qualité de la betterave sucrière par la spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies, Lille, France, 2003.
- [40] T. Smail, mémoire de magister, « adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution », Année 2009, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE.
- [41] UV, Spectrometry Group, UV Spectroscopy technics instrumentation, data handling, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [42] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique méthode et techniques instrumentales modernes, 5ème édition, Dunod, Paris, France, 2000.
- [43] G. E, Wood, Copper. Ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources, édition Canadian minerals year book, Ottawa, 1976.
- [44] A SAYAD,K. ZINAI, mémoire de master « optimisation des paramètres d'électrodéposition du nickel par plan d'expérience », 2012-2013, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
- [45] GOUPY Jacques «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. (2001).
- [46] K.G. Roquemore. Hybrid Designs for Quadratic Response Surfaces, Technometrics 18 (1976) 419-423
- [47] G. Jacques, Les plans d'expériences, Tutoriel, Revue MODULAD 34 (2006) 74 - 116.
- [48] GOUPY (J.), Techniques de l'Ingénieur. Plans d'expériences, 1997 [P 230].
- [49] J. C. Chauveau, J. P. Chassaing (1994) – Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode Taguchi
- [50] Ross, P. J., (1996). *Taguchi Techniques for Quality Engineer*, 2nd edn (McGraw-Hill)
- [51] G. M. Vigier (1988) – Pratique des plans d'expériences. Méthodologie Taguchi