

L'ENSEEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMMAR THELIDJI DE LAGHOAT

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE



**MEMOIRE DE MASTER**

**Filière : CHIMIE**

**Option : CHIMIE INORGANIQUE**

**Présenté Par :**

**BOURZEG Souhila**

**THEME**

***Élaboration des couches minces de Ni-Fe par voie  
électrolytique***

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

***Le jury composé de :***

***Mr. Hamdi Ahmed***

***Pr***

***Président***

***Mr. Sebiane Sofiane***

***MAA***

***Examineur***

***Mme. Hamdi Fatima Zohra Karima***

***MCB***

***Promotrice***

**Année Universitaire 2023/2024**

## **Remerciements**

*Ce travail de mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de recherche de Physico-chimie des Matériaux de l'université Ammar Thelidji –Laghouat.*

*Je remercie vivement **Mr Hamdi Ahmed** professeur à l'université de Laghouat, département de sciences de la matière d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie vivement **Mr Sebiane Sofiane**, enseignant à l'université de Laghouat, département de sciences de la matière, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier ma directrice de mémoire Madame enseignante **Hamdi.F. Z. Karima** à l'université de Laghouat, département de science de la matière, d'avoir accepté de diriger ce travail et je lui*

*exprime ma très profonde reconnaissance pour sa grande gentillesse, et pour sa grande patience à nos égards*

*Merci pour votre aide et votre patience.*

*A Mes chers parents.*

*A Mes sœurs.*

*Souhila*

## Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Remerciements</b>                              |            |
| <b>Dédicaces</b>                                  |            |
| <b>Table des matières</b>                         | <b>i</b>   |
| <b>Liste des Figures</b>                          | <b>iv</b>  |
| <b>Liste des symboles et des abréviations</b>     | <b>v</b>   |
| <b>Liste des Tableaux</b>                         | <b>vii</b> |
| <b>Introduction générale</b>                      | <b>1</b>   |
| <b>Partie I : Synthèse bibliographique</b>        |            |
| I. Couches minces                                 | <b>4</b>   |
| I.1.1. Définition                                 | <b>4</b>   |
| I.1.2. Principe de dépôt des couches minces       | <b>4</b>   |
| I.1.3. Types de couches minces                    | <b>4</b>   |
| I.1.4. Application des couches minces             | <b>5</b>   |
| I.1.5. Techniques d'élaboration en couches minces | <b>5</b>   |
| I.2. Electrodeposition                            | <b>6</b>   |
| I.2.1. Définition                                 | <b>6</b>   |
| I.2.2. Principe de l'électrodeposition            | <b>6</b>   |
| I.2.3. Mécanismes de l'électrodeposition          | <b>7</b>   |
| I.2.3.1. Transfert de masse                       | <b>7</b>   |
| I.2.3.2. Transfert de charge                      | <b>7</b>   |
| I.2.3.3. Cristallisation                          | <b>8</b>   |

|  |           |
|--|-----------|
| I.2.4. Cinétique de l'électrodéposition                      | <b>8</b>  |
| I.2.5. Paramètres influençant les dépôts                     | <b>9</b>  |
| I.2.5.1. Nature du métal à déposer                           | <b>9</b>  |
| I.2.5.2. Densité de courant                                  | <b>10</b> |
| I.2.5.3. Température   | <b>10</b> |
| I.2.5.4. pH du bain  | <b>10</b> |
| I.2.5.5. Agitation du bain                                   | <b>10</b> |
| I.2.5.6. Concentration des sels                              | <b>11</b> |
| I.2.5.7. Additifs  | <b>11</b> |
| I.3. Alliages Ni-Fe  | <b>12</b> |
| I.3.1. Propriétés physiques et chimiques du Fer et du Nickel | <b>12</b> |
| I.3.2. Electrodeposition des alliages NiFe                   | <b>13</b> |
| I.3.3. Applications des alliages Ni-Fe                       | <b>13</b> |
| <b>Partie II : Partie expérimentale</b>                      |           |
| II.1. Montage électrochimique                                | <b>15</b> |
| II.1.1. Cellule électrochimique                              | <b>15</b> |
| II.1.2. Les électrodes                                       | <b>16</b> |
| II.1.2.1. Electrode de référence                             | <b>16</b> |
| II.1.2.2. Electrode auxiliaire                               | <b>17</b> |
| II.1.2.3. Electrode de travail                               | <b>17</b> |
| II.1.3. Préparation de substrat                              | <b>17</b> |
| II.2. Elaboration des dépôts                                 | <b>17</b> |
| II.2.1. Produits chimiques                                   | <b>17</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| II.2.2. Bains électrolytiques   | <b>18</b> |
| II.3. Techniques d'électrodépositions utilisées                           | <b>19</b> |
| II.3.1. Voltamétrie cyclique  | <b>19</b> |
| II.3.2. Chronoampérométrie  | <b>20</b> |
| II.4. Résultats et discussion   | <b>22</b> |
| II.4.1. Voltammétrie cyclique de solution blanc                           | <b>22</b> |
| II.4.2. Voltammétrie cyclique de Nickel, Fer et dépôts d'alliage Ni-Fe    | <b>23</b> |
| II.4.2.1. Voltammétrie cyclique de Nickel                                 | <b>23</b> |
| II.4.2.2. Voltammétrie cyclique de Fer                                    | <b>24</b> |
| II.4.2.3. Voltammétrie cyclique d'alliage Ni-Fe                           | <b>24</b> |
| II.4.3. Effet des paramètres d'électrodéposition des couches minces Ni-Fe | <b>25</b> |
| II.4.3.1. Effet de la concentration des ions du fer                       | <b>25</b> |
| II.4.4.2. Effet de potentiel de déposition                                | <b>26</b> |
| II.4.4.3. Effet de temps de déposition                                    | <b>28</b> |
| II.4.4.4. Effet de pH   | <b>30</b> |
| <b>Conclusion générale</b>  | <b>33</b> |
| <b>Références</b>   | <b>34</b> |

## Liste de figures

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figures I.1</b> : Schéma d'une couche mince.  | <b>4</b>  |
| <b>Figures I.2</b> : Classification des couches minces.  | <b>5</b>  |
| <b>Figure I.3</b> : Classification des principales méthodes de l'élaboration des couches minces.   | <b>6</b>  |
| <b>Figure I.4</b> : Schéma de montage d'électrodéposition.   | <b>7</b>  |
| <b>Figure II.1</b> : Représentation schématique du dispositif expérimental   | <b>15</b> |
| <b>Figure II.2</b> : Cellule électrochimique   | <b>16</b> |
| <b>Figure II.3</b> : Electrode de référence  | <b>16</b> |
| <b>Figure II.4</b> : Electrode d'auxiliaire  | <b>17</b> |
| <b>Figure II.5</b> : L'allure générale de la courbe voltampérométrie   | <b>19</b> |
| <b>Figure II.6</b> : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle.  | <b>21</b> |
| <b>Figure II.7</b> : Voltampérogramme du substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte support (0.3M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0.1M Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ). Vb = 20 mV/s.   | <b>22</b> |
| <b>Figure II.8</b> : Voltampérogrammes cycliques de cuivre dans un électrolyte contenant 0.3M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0.1M Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 0.1M Ni <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vb = 20 mV/s et pH= 4.                            | <b>23</b> |
| <b>Figure II.9</b> : Voltampérogrammes cycliques de cuivre dans un électrolyte contenant 0.3M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0.1M Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 0.1M de Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vb = 20 mV/s et pH= 4.                         | <b>24</b> |
| <b>Figure II.10</b> : Voltampérogrammes cycliques de cuivre dans un électrolyte contenant 0.3M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0.1M Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 0.1 M NiSO <sub>4</sub> + 0.1M Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vb = 20 mV/s et pH= 4. | <b>25</b> |
| <b>Figure II.11</b> : Voltampérogramme cyclique de l'électrodéposition d'alliage Ni-Fe à différentes concentrations de FeSO <sub>4</sub> .   | <b>26</b> |
| <b>Figure II.12</b> : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de couche mince Ni-Fe sur un substrat de cuivre à différents potentiels de déposition. t=5min.   | <b>27</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure II.13</b> : Les courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de couche mince Ni-Fe sur le cuivre à différents temps de déposition. E=-1150mV.  | <b>29</b> |
| <b>Figure II.14</b> : Voltampérogrammes de cuivre dans une solution contenant 0.3M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0.1M Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 0.1 M NiSO <sub>4</sub> + 0.1M Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , réalisés à différentes valeurs du pH, à vb=20 mV/s. | <b>31</b> |
| <b>Figure II.15</b> : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de couche mince Ni-Fe sur le cuivre à différents pH. t= 13 min et E= -1150 mV   | <b>32</b> |

## Liste des symboles et des abréviations

$a_{M^{n+}}$ : l'activité de l'ion  $M^{n+}$  (mol/l)

$A$  : Masse atomique (g/mol)

$C$  : Concentration

$D$  : Coefficient de diffusion

$E_i$  : potentiel initial

$E_{pa}$  : Potentiel de pic anodique

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$E_{pc}$ : Potentiel de pic cathodique

$E_{\text{éq}}$ : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$E_d$  : Potentiel de dépôt

$F$  : Constant de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

$i$  : Densité de courant (A/cm<sup>2</sup>)

$I$  : Intensité du courant d'électrolyse (A)

$I_{pa}$  : Courant de pic anodique

$I_{pc}$  : Courant de pic cathodique

$m$  : La masse déposée (g)

$M$  : La masse molaire (g/mol)

$n$  : Nombre d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égale à la valence)

$n$  : nombre de mole (mol)

$q$  : Quantité de charge

$R$  : la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

$T$  : la température absolue (K)

$t$  : Temps d'électrolyse (s)

$V_b$ : la vitesse de balayage

$\eta$  : la surtension

## Liste de tableaux

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tableau I.1.</b> :Propriétés physiques et chimiques du fer et du nickel   | <b>12</b> |
| <b>Tableau II .1:</b> Les produits chimique sont utilisées   | <b>18</b> |
| <b>Tableau II.2:</b> Composition des Bains d'électrodéposition de nickel, fer et l'alliage NiFe                    | <b>18</b> |
| <b>Tableau II.3 :</b> Les résultats d'observation visuelle des dépôts Ni-Fe à différents potentiels de déposition. | <b>28</b> |
| <b>Tableau II.4 :</b> Les résultats d'observation visuelle des dépôts NiFe à différents temps de déposition.       | <b>30</b> |

# **Introduction**

## Introduction générale

A l'échelle industrielle l'utilisation des nanostructures nécessite un procédé de fabrication économique. Les nanostructures à base de Ni et Fe et leurs alliages peuvent être élaborées par plusieurs méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, co-précipitation et électrodéposition. La méthode électrochimique est intéressante et peut remplacer les méthodes de dépôts physiques, en raison de son faible coût, son taux de dépôt élevé, mais aussi sa souplesse qui nécessite un équipement relativement peu coûteux. Cette méthode assure un bon contrôle des paramètres de synthèse ce qui permet l'ajustement des propriétés physiques des matériaux élaborés [1].

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition des alliages de métaux, fait l'objet d'un nombre de publications très élevé, proche d'une centaine chaque année. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très diverses [2].

Parmi ces alliages de métaux, on trouve les alliages de type Ni-Fe, bien qu'ils existent depuis longtemps, aujourd'hui encore, ils restent d'actualité et beaucoup de travaux publiés dans la littérature montre leurs importance technologique et scientifique. Grâce à leurs propriétés magnétiques intéressantes, dureté, résistance à la corrosion ou à l'usure.

Également, il est bien admis que les propriétés de l'alliage Ni-Fe dépend de sa composition et de sa structure; ces dernières sont liées intimement aux différents paramètres d'électrodéposition à savoir : le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, la température, le pH du milieu, le potentiel ou le courant imposé, l'ajout d'additif, l'agitation mécanique, etc. [3].

L'objectif de ce travail est donc d'obtenir par électrodéposition, des couches minces d'alliages nickel-fer sur un substrat de cuivre à partir d'un bain sulfaté et l'étude de l'influence de quelques paramètres d'électrodéposition.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties :

- La première partie présente quelques rappels, des définitions et des notions de bases sur les couches minces, l'électrodéposition et une description des différents processus et paramètres pouvant avoir une influence sur les dépôts. A la fin de cette partie, une synthèse bibliographique sur les alliages nickel-fer sera présentée.

- La deuxième partie présente les conditions expérimentales, les techniques électrochimiques mises en œuvre pour réaliser ce travail, ainsi la discussion des résultats obtenus.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagés pour la poursuite de ce travail.

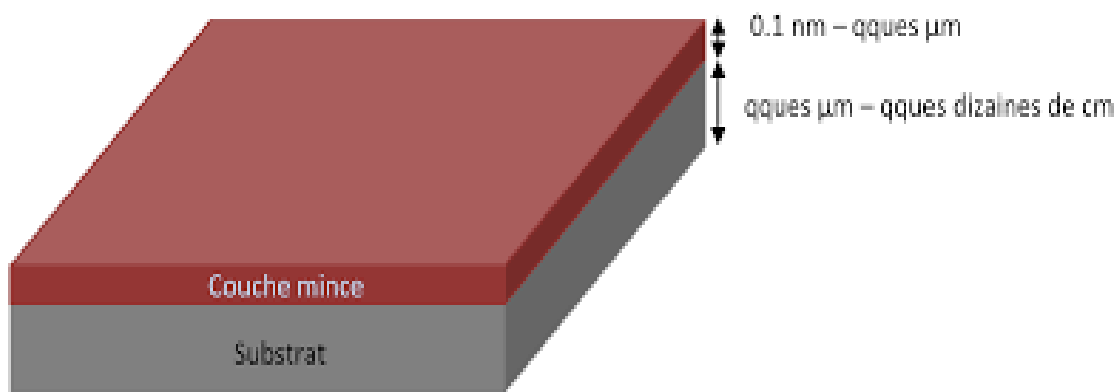
**Partie I**  
**Synthèse**  
**bibliographique**

Dans cette partie on exposera des généralités sur les couches minces, ainsi qu'un rappel sur l'électrodéposition et les paramètres influençant les dépôts. A la fin, une synthèse bibliographique sur alliages Ni-Fe.

## I.1. Couches minces

### I.1.1. Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [4].



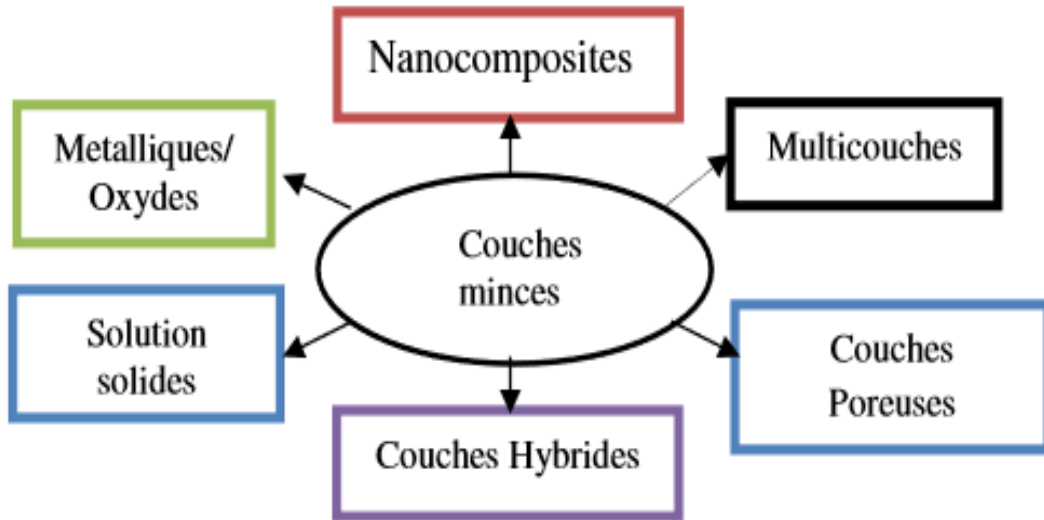
*Figures I.1 : Schéma d'une couche mince.*

### I.1.2. Principe de dépôt des couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact avec le substrat. A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisés. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide [5].

### I.1.3. Types de couches minces

Suivant leurs compositions et leurs morphologies, les couches minces peuvent être classées en plusieurs catégories [6] comme il est illustré sur la figure I.2.



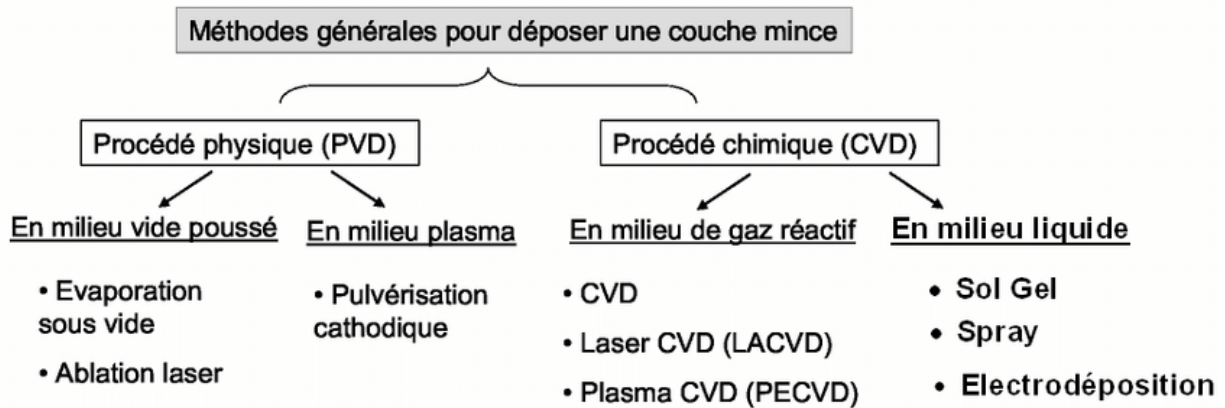
*Figures I.2 : Classification des couches minces.*

#### **I.1.4. Application des couches minces**

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés tels que l'optique avec les couches réfléchives (miroirs) et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs et l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [7].

#### **I.1.5. Techniques d'élaboration en couches minces**

Il existe différentes techniques de dépôt de couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique [4].



*Figure I.3 : Classification des principales méthodes de l'élaboration des couches minces.*

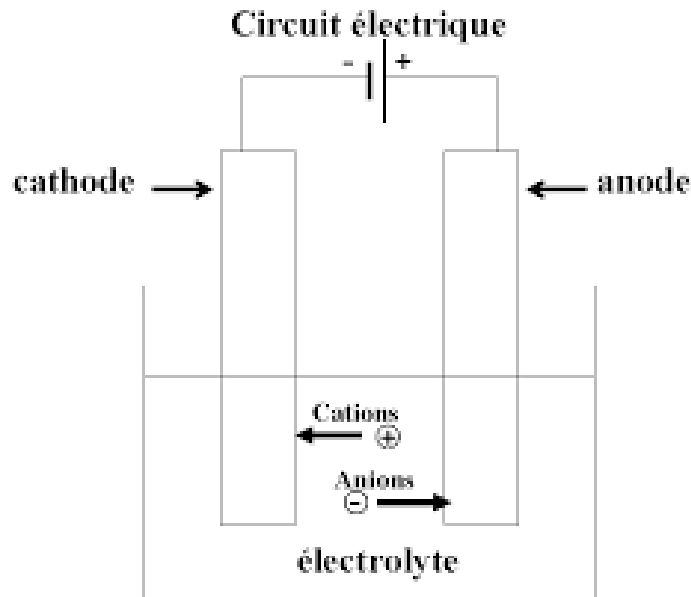
## I.2. Electrodeposition

### I.2.1. Définition

L'électrodeposition consiste à déposer une couche métallique sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les ions de métal à déposer. L'électrodeposition a plusieurs avantages ; simplicité de mise en œuvre, peu coûteuse, gamme de températures étendue et possibilité de géométries complexes. Les revêtements issus de l'électrodeposition sont destinés souvent à conférer des nouvelles propriétés au substrat, tel que la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de différentes propriétés ... etc. Le choix de métal et le sel qui lui correspond dépend des objectifs de l'étude [8].

### I.2.2. Principe de l'électrodeposition

Le principe de l'électrodeposition exige un substrat conducteur ou semi-conducteur sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charges positives (Figure I.4). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat. L'ion métallique  $M^{n+}$  est neutralisé par les électrons  $e^-$  fournis par la cathode, qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M [9].



*Figure I.4 : Schéma de montage d'électrodéposition.*

## I.2.3. Mécanismes de l'électrodéposition

### I.2.3.1. Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- **La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- **La diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- **La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique... [10].

### I.2.3.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle alors d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux

différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [11,12]. Cette théorie explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se dissolvent et se déchargent, ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin [8].

### I.2.3.3. Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de nucléation (germination), le dépôt sera constitué de petits cristaux [9].

### I.2.4. Cinétique de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité de courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante [13].

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant  $I$  imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse  $E=f(t)$  enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges  $q$  qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt [14].

$$q = I.t \quad (\text{I.1})$$

Lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction, due au passage d'un courant d'intensité  $I$ , une quantité de matière se forme ou disparaît, elle est donnée par la **loi de faraday** :

$$m = \frac{A.I.t}{n.F} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

- **m** : masse de produit formée à l'électrode(g) ;
- **A** : Masse atomique (g/mol)
- **n** : nombre de mole (mol) ;

- **I** : Intensité du courant d'électrolyse (A)
- **t** : Temps d'électrolyse (s)
- **F** : Constante de FARADAY (96500 C) [15].

L'électrode prend un potentiel  $E_{\text{éq}}$  défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $M^{n+}/M$  et de l'activité des espèces  $Mn^{+}$ , dans la solution [16]:

$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Mn^{+}} \quad (I.3)$$

Avec :

- $E_{\text{éq}}$ : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V) ;
- $a_{Mn^{+}}$ : l'activité de l'ion  $M^{n+}$  (mol/l);
- **n** : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction ;
- **F** : la constante de Faraday (96500 C) ;
- **T** : la température absolue (K) ;
- **R** : la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Au cours d'une réaction d'électrodéposition, le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre et on observe un courant  $I$  pour un potentiel, dit "potentiel de dépôt"  $E_d$ , inférieur au potentiel d'équilibre  $E_{\text{éq}}$ :

$$E_d(I) = E_{\text{éq}} + \eta \quad (I.4)$$

Avec  $\eta$  est la surtension, qui est l'écart par rapport au potentiel d'équilibre thermodynamique le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension  $\eta$ , qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. [13]

## **I.2.5. Paramètres influençant les dépôts**

La fonctionnalité et la qualité d'un film électrodéposé dépendent des caractéristiques du dépôt (structure, morphologie et rugosité de surface, composition, etc.). Ces caractéristiques sont contrôlées par les paramètres de déposition.

### **I.2.5.1. Nature du métal à déposer**

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, à partir de sels simple ou fortement dissociés, on peut considérer trois groupes [17] :

- Les métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn.
- Les métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd.
- Les métaux qui donnent des dépôts très fins, lisse et semi brillant : Fe, Co, Ni

### **I.2.5.2. Densité de courant**

Il est établi que la structure métallique dépend de la densité du courant, une augmentation de la densité du courant facilite directement la formation de nouveaux noyaux, en augmentant le nombre d'ion déchargés par unité de surface et indirectement aussi, car l'accroissement de la densité de courant influe sur divers autres facteurs [18]. La vitesse d'électrodéposition dépend de la densité du courant, il s'en suit qu'une densité de courant très élevée peut diminuer le rendement en courant. Aussi 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 [19].

### **I.2.5.3. 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 [20].

### **I.2.5.4. 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  $OH^-$ ) [20].

### **I.2.5.5. Agitation du bain**

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [17,21].

### **I.2.5.6. Concentration des sels**

La concentration ionique du milieu électrolytique est directement liée aux taux de déposition, à la morphologie et au recouvrement du substrat. En effet, la cinétique des étapes de nucléation et de croissance augmente avec la concentration des ions. Pour la nucléation, cela est vrai dans le cas d'une cinétique de nucléation d'ordre 1. Le fait d'augmenter la concentration des sels métalliques (jusqu'à une certaine valeur) permet une amélioration du rendement faradique de la réaction de réduction. Cela présente un intérêt certain lors de dépôts à fortes surtensions où la réduction de l'eau entre en compétition avec la réduction des ions métalliques.

### **I.2.5.7. Additifs**

Lors de l'électrodéposition, il est admis que l'ajout de faibles quantités des additifs conduit à des modifications importantes sur les propriétés des dépôts. Ces additifs vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, la morphologie, les propriétés mécaniques (la micro dureté, la rugosité, les contraintes internes...) et électrochimiques (la résistance à la corrosion).

#### **➤ Classification des additifs**

Les additifs peuvent être classés selon leurs natures en additifs organiques ou inorganiques.

#### **▪ Additifs organiques**

Les effets des additifs organiques sur les dépôts électrolytiques sont très forts et très variables. Ils exercent un effet inhibiteur fort si elles sont adsorbées sur le métal et si elles ne montrent pas d'affinité avec l'eau. Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique. Souvent, les additifs organiques ont plusieurs rôles et leurs classifications est une indication de son effet principale.

- **Additifs inorganiques**

Les additifs inorganiques peuvent être des espèces cationiques ou anioniques :

- Espèces cationiques tel que :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  etc. Ils ne sont pas réductibles à la cathode et présentent des effets très faibles.
- Espèces anioniques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ou en l'inhibant ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_2^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) [8,22].

### I.3. Alliages Ni-Fe

#### I.3.1. Propriétés physiques et chimiques du Fer et du Nickel

L'alliage de Ni-Fe est le mélange de deux éléments de transition très proches l'un de l'autre, présentant une structure électronique quasiment identique. Les principales caractéristiques de ces deux éléments sont représentées dans le tableau ci-dessous. [1]

*Tableau I.1. Propriétés physiques et chimiques du fer et du nickel [23].*

| Propriétés physiques et chimiques               | Fer (Fe)         | Nickel (Ni)      |
|---|------------------|------------------|
| Masse atomique (A)                              | 55.9             | 58.7             |
| Numéro atomique (Z)                             | 26               | 28               |
| Structure électronique                          | [Ar] $3d^6 4s^2$ | [Ar] $3d^8 4s^2$ |
| Point de fusion (°C)                            | 1535             | 1455             |
| Densité à 20°C ( $\text{g/cm}^3$ )              | 7.9              | 8.9              |
| Résistivité à 20 °C ( $10^{-8}\Omega\text{m}$ ) | 10               | 7.8              |
| Etat magnétique                                 | Ferromagnétique  | ferromagnétique  |
| Moment magnétique ( $\mu\text{B}$ )/atome       | 2.2              | 0.6              |
| Température de Curie (°C)                       | 770              | 350              |

|  |                     |                     |
|--|---------------------|---------------------|
| <b>Paramètre de maille du massif (Å)</b> | 2.8664              | 3.5241              |
| <b>Groupe d'espace</b>                   | F m <sup>-3</sup> m | F m <sup>-3</sup> m |
| <b>Système cristallin</b>                | cc et cfc           | cfc                 |

### I.3.2. Electrodeposition des alliages Ni-Fe

L'électrodeposition d'alliages à base de Fer (Ni, Co) est connue depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle. L'étude des mécanismes rentrant en jeu dans l'électrodeposition de ces systèmes a suscité beaucoup de travaux dans la littérature, notamment en ce qui concerne le Fe (le métal le moins noble) est électrodéposé préférentiellement par rapport au métal Ni ou Co (le métal le plus noble) [24], L'étude menée par Nakamura et al [25] sur l'électrodeposition d'alliages Fe-Ni a montré que les courbes de polarisation de ces alliages sont décalées vers des valeurs plus positives avec l'augmentation du rapports ioniques [Ni]/[Fe], Dans une autre étude, Horkans [26] s'est intéressé à la réaction de dégagement de l'hydrogène. L'auteur a analysé le dégagement d'hydrogène pendant l'électrodeposition d'alliages Fe-Ni dans différents bains, sulfate et chlorure, en utilisant différents électrolytes supports (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl et NaClO<sub>4</sub>). Un courant limite de réduction des ions H<sup>+</sup> est enregistré dans le bain sulfate supérieur à celui des bains chlorures et ce au même pH. Kuruont et Köçkar [27] ont été observés pendant le dépôt électrolytique de films minces Ni-Fe, que le rendement cathodique du dépôt dans les bains chlorures était plus élevé.

### I.3.3. Applications des alliages Ni-Fe

Selon leurs différentes applications, les alliages Ni-Fe peuvent être regroupés comme suit [28,29]:

- Les alliages pour l'électrotechnique miniaturisée, utilisés sous formes de fils ou de bandes d'épaisseurs de 0.1 à 2 mm
- Les supports des circuits intégrés, les pièces de canons à électrons TVC, les condensateurs.
- Et sous forme de circuits bien traités ;
- Transformateurs spéciaux pour l'électronique.
- Dispositifs pour pompage électromagnétique.
- Capteurs magnétorésistifs utilisés pour la détection de faibles champs magnétiques.

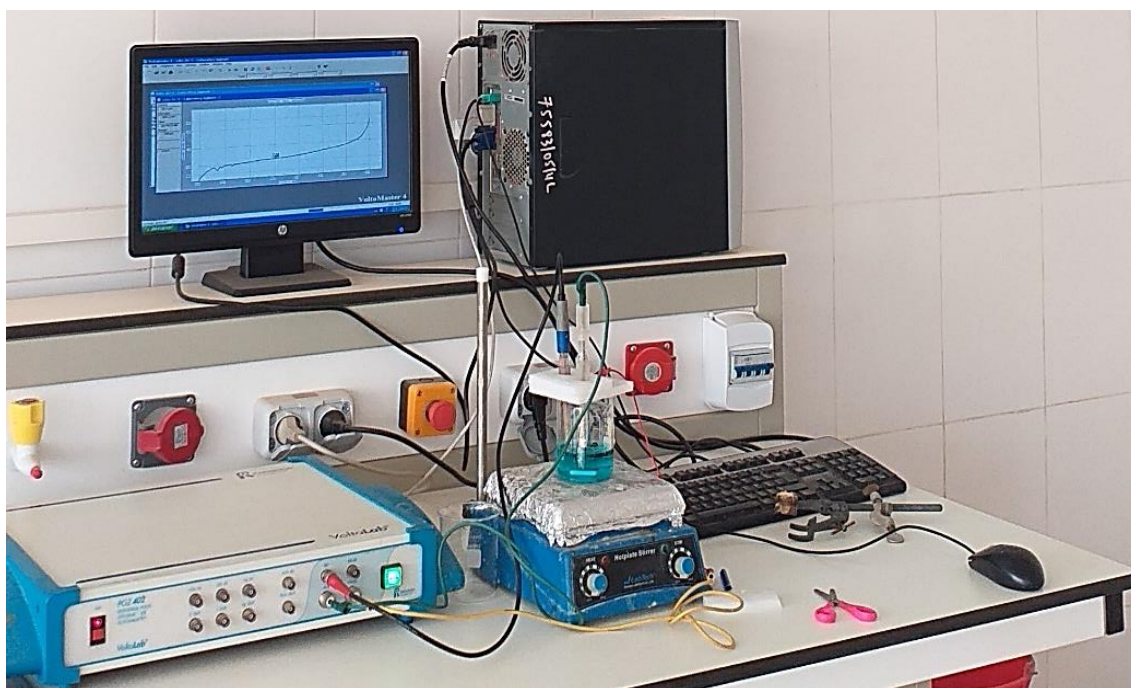
# **Partie II**

## **Partie expérimentale**

Dans cette partie on va décrire le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.), les différentes techniques utilisées pour l'étude des dépôts électrolytiques réalisés et la discussion des résultats obtenus.

## II.1. Montage électrochimique

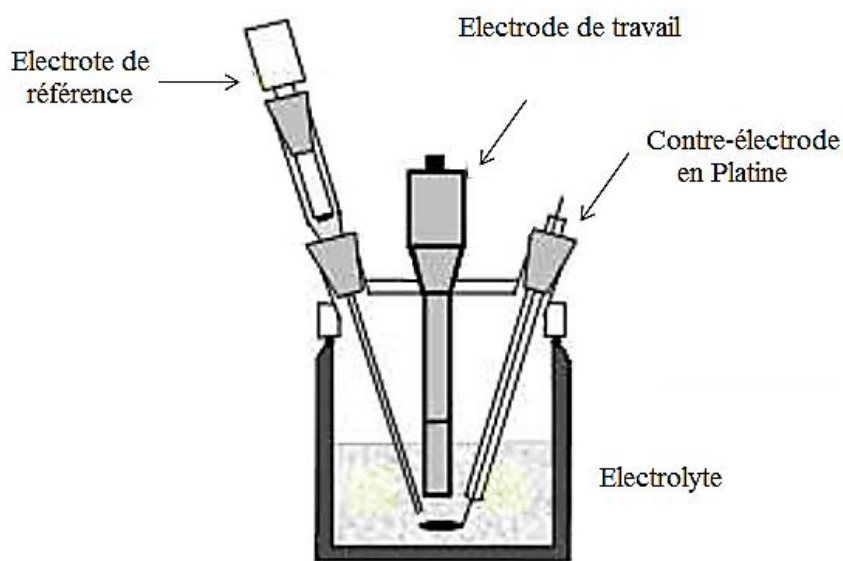
Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces Ni, Fe et Ni-Fe est représenté sur la figure II.1. Les expériences électrochimiques sont effectuées avec un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 (PGZ 402) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel VoltaMaster4 qui enregistre les Données expérimentales, La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat.



*Figure II.1 : Représentation schématique du Montage électrochimique.*

### II.1.1. Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule d'électrolyse, cette cellule est en verre PYREX d'une capacité de 250 ml contenant un électrolyte dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence, comme illustré par la figure II.2.

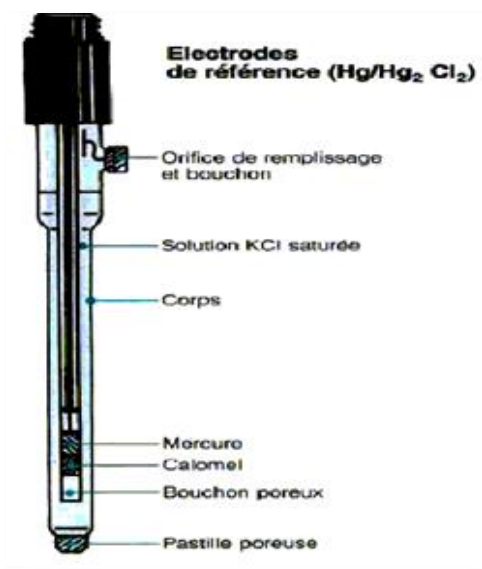


*Figure II.2: Cellule électrochimique*

## II.1.2. Les électrodes

### II.1.2.1. Electrode de référence

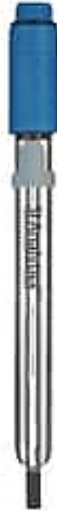
Est au calomel saturé (ECS :  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$  KCL). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à température  $25^\circ\text{C}$  est égal à  $0.244 \text{ V/ENH}$ .



*Figure II.3 : Electrode de référence.*

### II.1.2.2. Electrode auxiliaire

Elle est formée d'une plaque de platine (Pt) pure à 99,99%, d'une surface de  $1\text{cm}^2$ . L'électrode auxiliaire est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.



*Figure II.4 : Electrode d'auxiliaire.*

### II.1.2.3. Electrode de travail

L'électrode de travail est une plaque en cuivre d'une surface immergée de  $0.8\text{cm}^2$ .

### II.1.3. Préparation de substrat

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie avant chaque dépôt en respectant les étapes suivantes :

- Polissage de la surface aux papiers abrasifs P 800 jusqu'à P 2000;
- Lavage à l'acétone;
- Lavage à l'eau distillée;
- Séchage de la surface.

## II.2. Elaboration des dépôts

### II.2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans notre travail sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.1:** Les produits chimiques utilisés.

|                                  | Sulfate de nickel                         | Sulfate de fer                            | Sulfate de sodium        | Acide borique           | Citrate de sodium                           |
|----------------------------------|---|---|--------------------------|-------------------------|---|
| <b>Les formules chimiques</b>    | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\text{H}_3\text{BO}_3$ | $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ |
| <b>La masse molaire (g /mol)</b> | 262,85                                    | 151.91                                    | 142.04                   | 61,83                   | 258.06                                      |

### II.2.2. Bains électrolytiques

Le tableau II.2 synthétise les principales caractéristiques des bains utilisés dans notre étude.

**Tableau II.2:** Composition des bains d'électrodéposition de nickel, fer et l'alliage Ni-Fe.

| Composition  | Electrolyte Support | Bain d'électrodéposition de Nickel | Bain d'électrodéposition de Fer | Bain d'électrodéposition d'alliage NiFe |
|--|---------------------|------------------------------------|---------------------------------|---|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$            | 0                   | 0.1M                               | 0                               | 0.1M                                    |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$            | 0                   | 0                                  | 0.1M                            | 0.1M                                    |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                              | 0.3M                | 0.3M                               | 0.3M                            | 0.3M                                    |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                             | 0.3M                | 0.3M                               | 0.3M                            | 0.3M                                    |
| $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$          | 0.1M                | 0.1M                               | 0.1M                            | 0.1M                                    |
| Température ambiante, pH $\approx$ 3, avec agitation |                     |                                    |                                 |   |

## II.3. Techniques d'électrodépositions utilisées

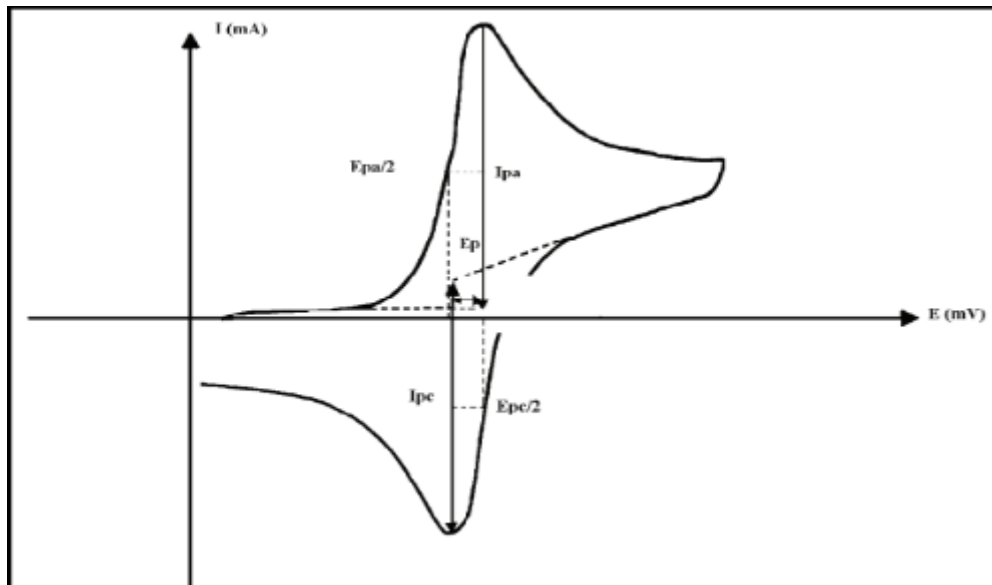
Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des dépôts métalliques sont la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

### II.3.1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC) c'est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [1]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer un cycle avec deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ. Le principe de cette méthode consiste à effectuer un balayage linéaire en potentiel à partir d'un potentiel initial  $E_i$ , tel que :

$$E = E_i \pm vdt \quad (II.1)$$

Où  $v$ : la vitesse de balayage.



*Figure II.5 : L'allure générale de la courbe voltampérométrie [30].*

**$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$** : Courants de pic anodique et cathodique ;

**$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$** : Potentiels de pic anodique et cathodique ;

**$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$**  : Les potentiels à mi-hauteur des d'un pics anodiques et cathodiques ;

**$E_p$** : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### II.3.2. Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie (CA) consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et suivre la réponse en courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques.

La courbe courant en fonction de temps pour la germination tridimensionnelle (*Figure II.7*) peut être divisée en trois zones.

- **Zone 1** : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- **Zone 2** : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- **Zone 3** : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps s'exprime de manière simple selon la relation dite de Cottrell [31].

$$i = n.F.C. \left(\frac{D}{\pi.t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.2)$$

**i** : densité du courant;

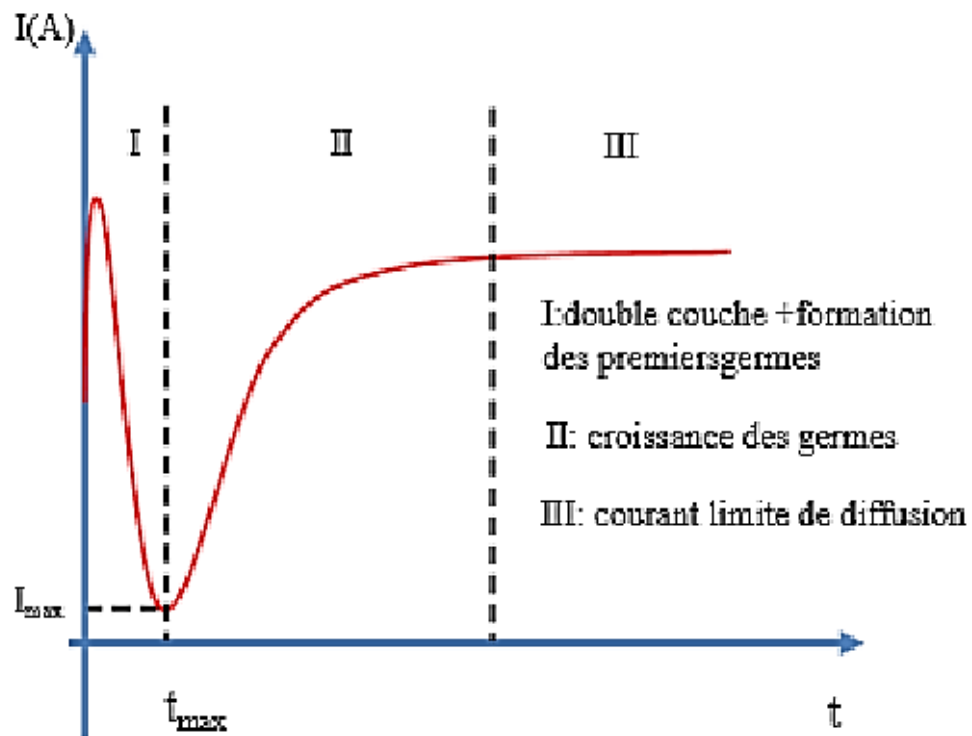
**n** : nombre d'électrons échangés;

**F** : constante de Faraday ;

**C** : concentration ;

**D** : coefficient de diffusion ;

**t**: temps.



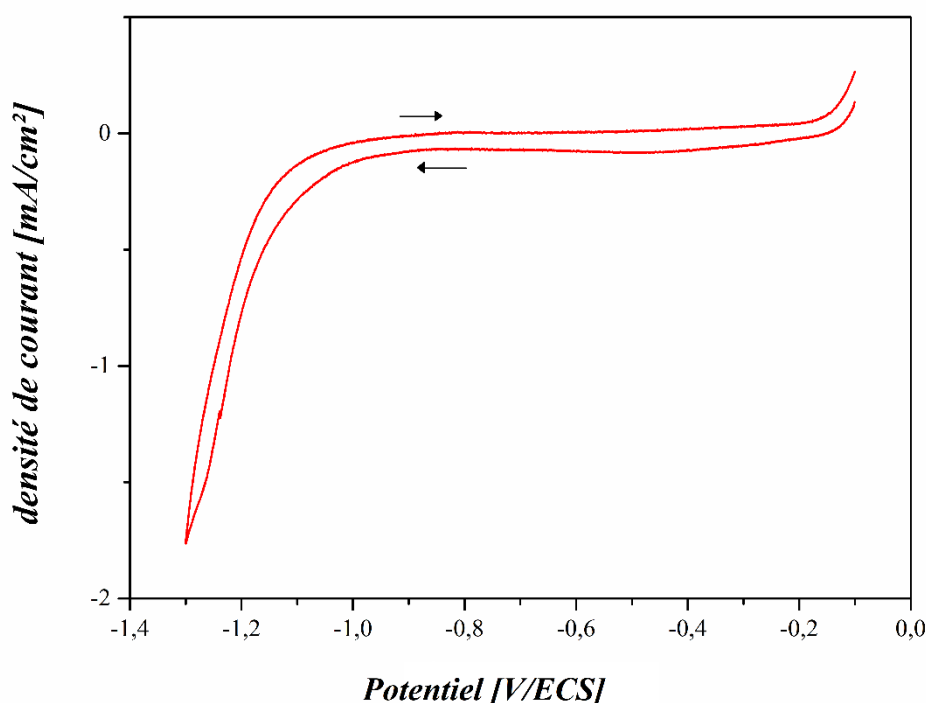
*Figure II.6 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination*

*Tridimensionnelle.*

## II.4. Résultats et discussion

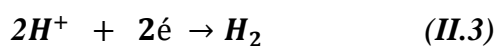
### II.4.1. Voltammétrie cyclique de solution blanc

Pour déterminer le domaine de stabilité de notre substrat de cuivre, on étudie son comportement électrochimique par voltammétrie cyclique dans une solution d'électrolyte support qui contient 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. Le voltampérogramme est tracé dans un domaine de potentiel allant de - 0.1 jusqu'à -1.3 V/ECS à une vitesse de balayage  $v_b = 20$  mV/s (figure II.7).



**Figure II.7 :** Voltampérogramme du substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte support (0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.3M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>).  $v_b = 20$  mV/s.

D'après cette figure, on note l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface du cuivre est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de -1.2 V/ECS est attribué à la réduction des protons H<sup>+</sup> selon :



Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse [32].

## II.4.2. Voltammétrie cyclique de Nickel, Fer et dépôts d'alliage Ni-Fe

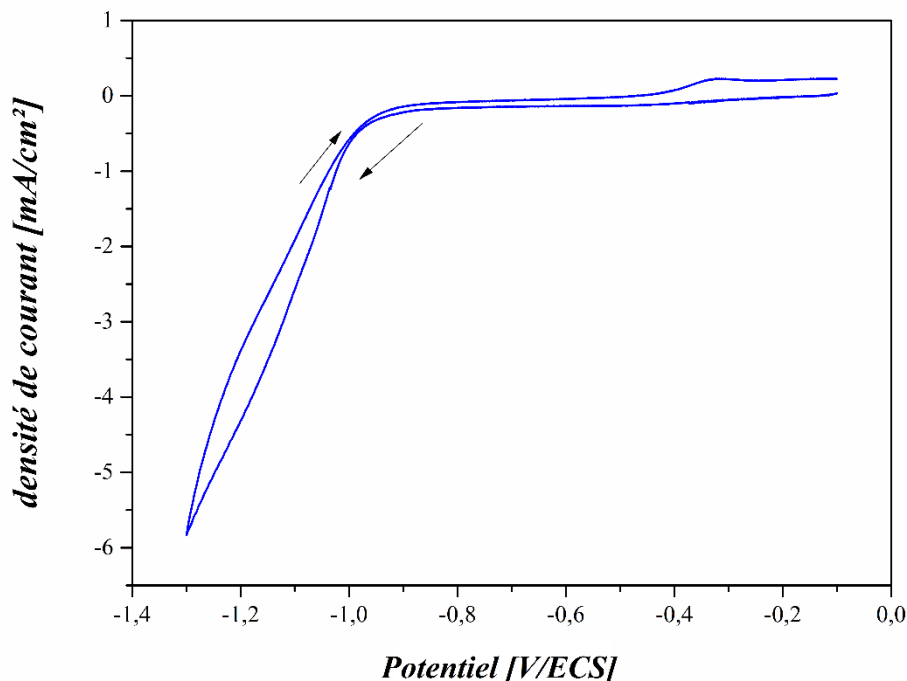
### II.4.2.1. Voltammétrie cyclique de Nickel

La figure II.8 présente le voltampérogramme cyclique de cuivre immergé, à température ambiante dans le bain électrolytique contenant 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> et 0.1M Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le voltampérogramme est tracé dans un domaine de potentiel allant de - 0.1 jusqu'à -1.3 V/ECS à une vitesse de balayage  $v_b = 20$  mV/s.

La réduction de Ni commence à environ -1,03 V/ECS selon la réaction chimique suivante :



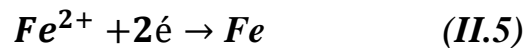
Le courant cathodique augmente rapidement après le pic de réduction des espèces Ni<sup>2+</sup>, cette augmentation correspondant à la réduction de l'hydrogène. Au cours du balayage inverse, un pic anodique situé à -0.33 V/ECS est lié à la dissolution du dépôt de Ni déjà déposé.



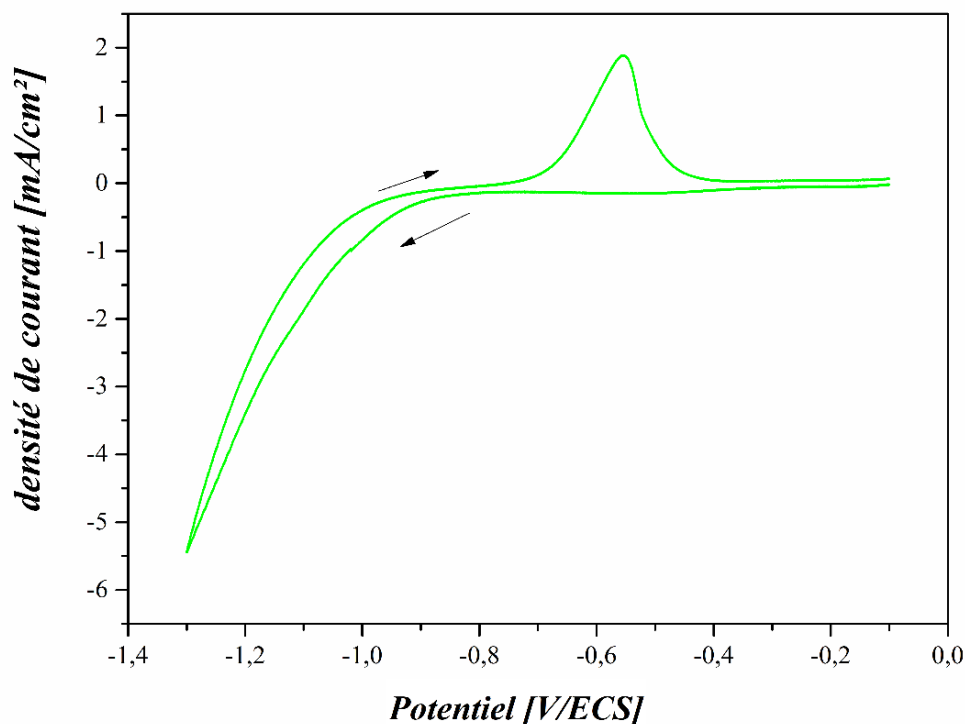
**Figure II.8 :** Voltampérogrammes cycliques de cuivre dans un électrolyte contenant 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.3M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+ 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + 0.1M Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $v_b = 20$  mV/s et pH= 3.

### II.4.2.2. Voltammétrie cyclique de Fer

La Figure II.9 présente le voltampérogramme cyclique de cuivre immergé dans une solution électrolytique contenant 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> et 0.1M Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On remarque que lors de balayage aller une augmentation de la densité de courant cathodique à partir d'un potentiel de -1,1V/ECS, cette augmentation est due à la réduction de fer selon la réaction chimique suivante :



Une augmentation du courant est observée à des potentiels plus négatifs en raison de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Au cours du balayage retour, l'apparition d'un pic d'oxydation à potentiel de -0.55V/ECS est liée à la dissolution de la couche de Fe déposé.

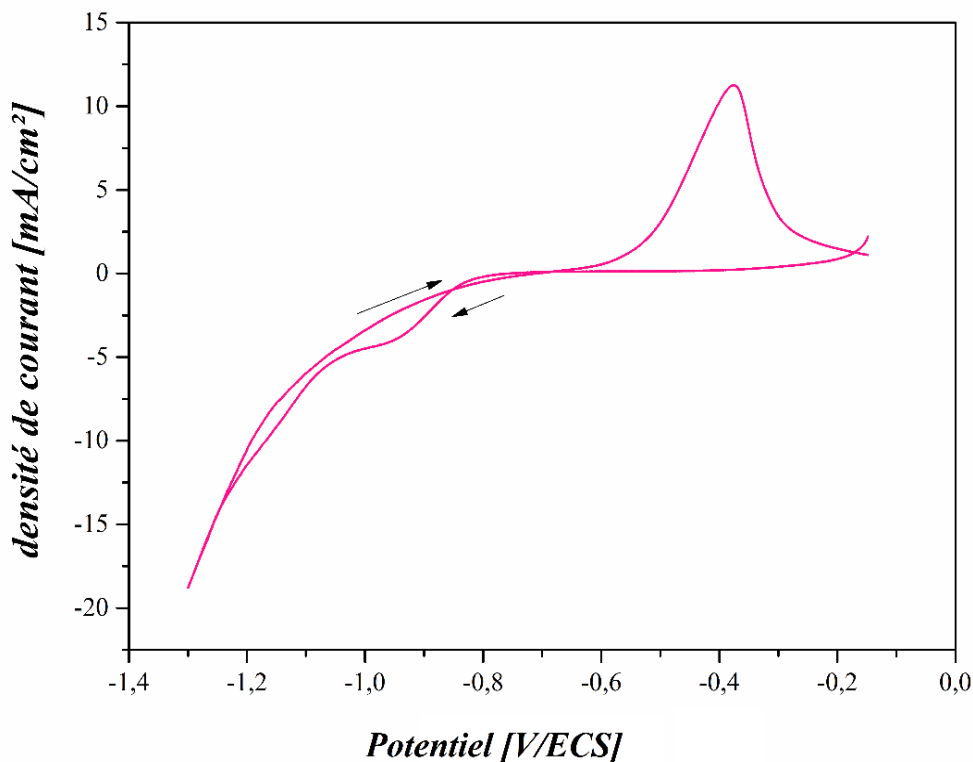


**Figure II.9 :** Voltampérogrammes cycliques de cuivre dans un électrolyte contenant 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.3M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+ 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + 0.1M de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vb = 20 mV/s et pH= 3.

### II.4.2.3. Voltammétrie cyclique d'alliage Ni-Fe

La figure II.10 présente le voltampérogramme cyclique de cuivre immergé dans le bain électrolytique contenant 0.3M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 0.1M Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et

0.1M Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lors de balayage aller, on remarque une augmentation de la densité du courant cathodique à partir de potentiel de -1.15 V/ECS, cette augmentation est due à la formation de l'alliage Ni-Fe, puis le courant cathodique augmente rapidement, cette augmentation correspondant à la réduction des protons. Lors du balayage inverse, on note un pic important anodique aux environs de -0.37 V/ECS qui est lié à la dissolution des différentes phases de Ni-Fe déjà formées. Un croisement des branches cathodiques et anodiques a été observé, ceci indique clairement l'existence d'un processus de nucléation et croissance cristalline [33].



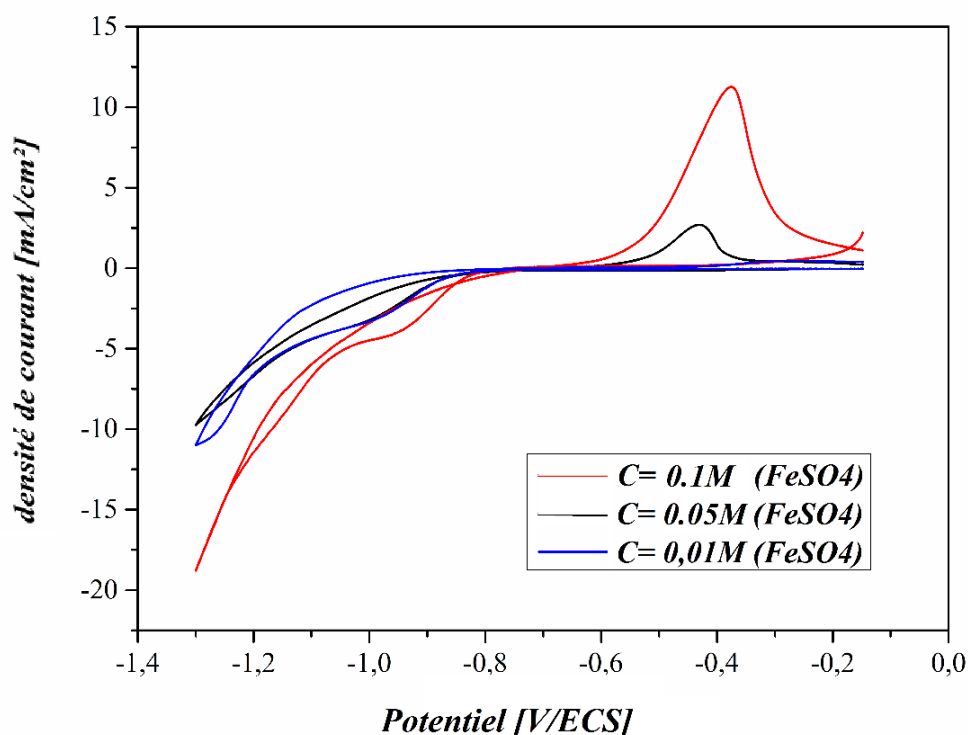
*Figure II.10 : Voltampérogrammes cycliques de cuivre dans un électrolyte contenant 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.3M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+ 0.1M Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>+ 0.1 M NiSO<sub>4</sub>+ 0.1M Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. V<sub>b</sub> = 20 mV/s et pH= 3.*

### **II.4.3. Effet des paramètres d'électrodéposition des couches minces Ni-Fe**

#### **II.4.3.1. Effet de la concentration des ions du fer**

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration des ions du fer dans la solution électrolytique sur l'électrodéposition des alliages Ni-Fe, on a tracé des voltammogrammes cycliques pour différents bains à une vitesse de balayage de 20 mV/s (Figure II.11). Il est clair que la

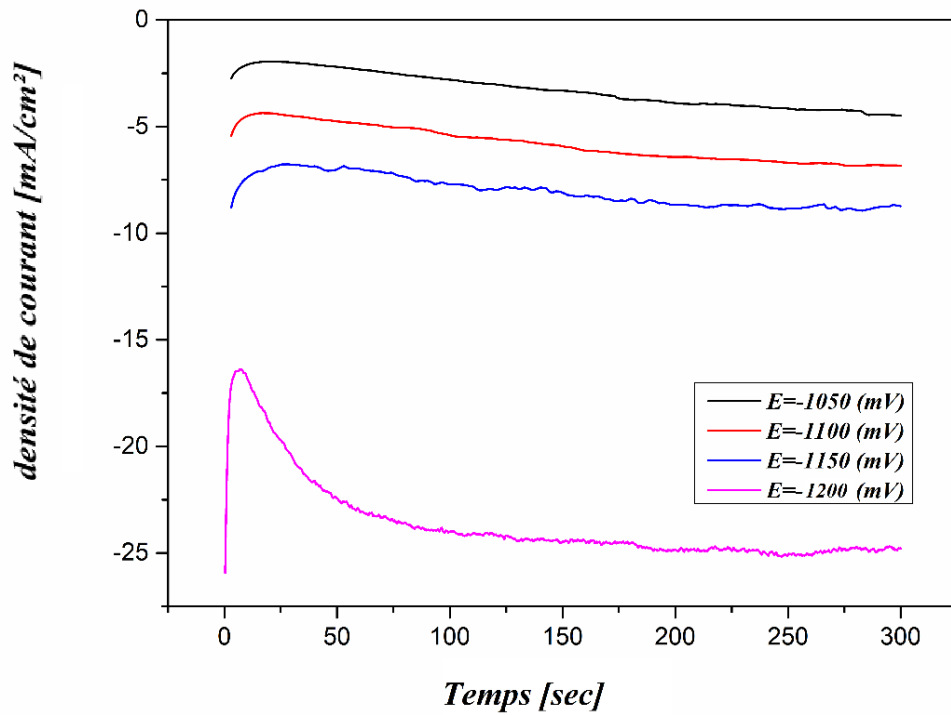
cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Fe est fortement influencée par la composition des bains électrolytiques. On note que la densité du courant cathodique et anodique augmente au fur et à mesure que la concentration des ions de fer augmente dans la solution. En effet, l'augmentation de la concentration de  $\text{FeSO}_4$  dans le bain provoque le déplacement des branches de réductions vers les potentiels les plus négatifs.



**Figure II.11 :** Voltampérogramme cyclique de l'électrodéposition d'alliage Ni-Fe à différentes concentrations de  $\text{FeSO}_4$ .

#### II.4.4.2. Effet de potentiel de déposition

La figure III.12 montre les transitoires  $i(t)$  des dépôts Ni-Fe obtenus à différentes valeurs du potentiel appliqué.

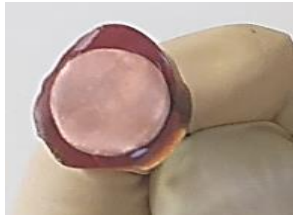

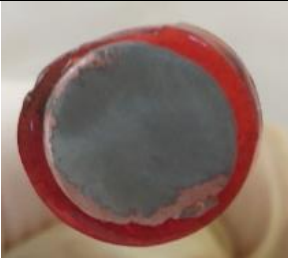
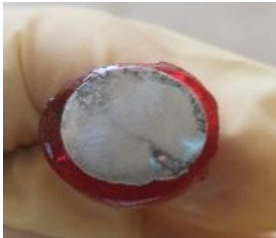


**Figure II.12 :** Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de couche mince Ni-Fe sur un substrat de cuivre à différents potentiels de déposition.  $t=5$ min.

Les courbes obtenues montrent des allures similaires, Au début de chaque courbe transitoire, il y a une diminution de la densité de courant qui correspond à la charge de la double couche [3] et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Puis la densité de courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum ( $i_{max}$  ;  $t_{max}$ ), après elle diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

Les résultats d'observation visuelle des dépôts obtenus sont représentés dans le tableau :

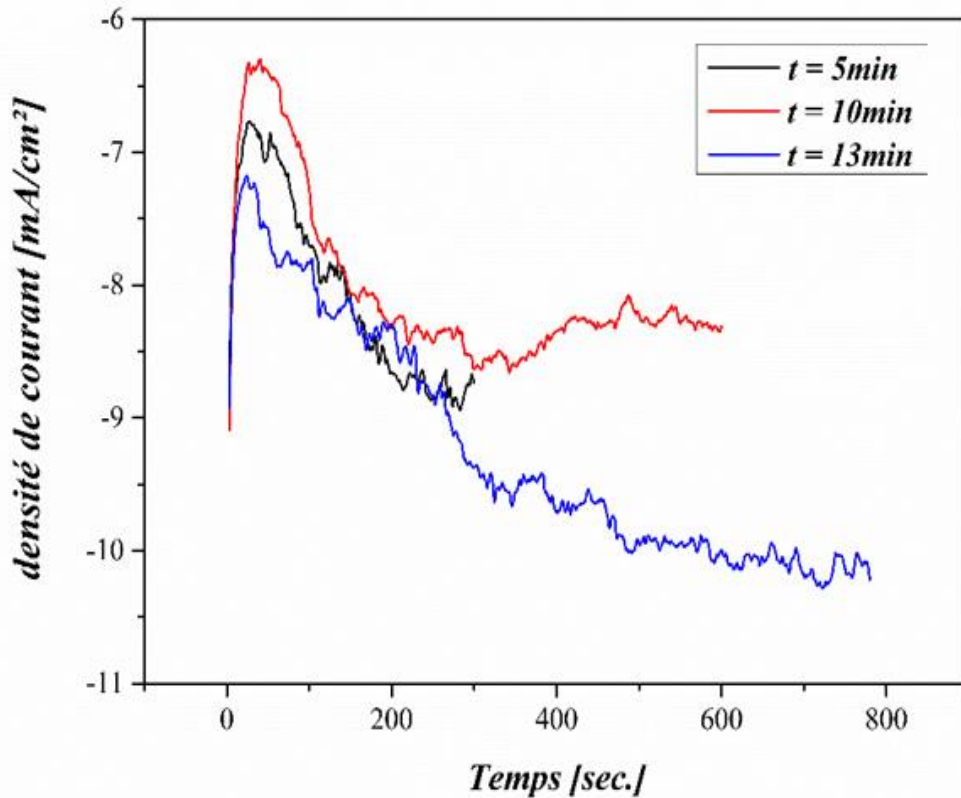
**Tableau II.3 :** Les résultats d'observation visuelle des dépôts Ni-Fe à différents potentiels de déposition.

| Potentiel E<br>(mV) | Temps<br>(min) | Dépôt  |
|---------------------|----------------|--|
| E= -1050            | 5              |    |
| E= -1100            | 5              |   |
| E= -1150            | 5              |  |
| E= -1200            | 5              |  |

On observe que le dépôt d'alliage Ni-Fe obtenu à -1,150V est homogène et a une très bonne adhérence au substrat.

#### II.4.4.3. Effet de temps de déposition

La figure III.13 montre les transitoires  $i(t)$  des dépôts Ni-Fe obtenus à différentes valeurs du temps de déposition.






**Figure II.13** : Les courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de couche mince Ni-Fe sur le cuivre à différents temps de déposition.  $E = -1150\text{mV}$ .

Les courbes suivent le modèle typique d'un chronoampérogramme, la première partie est caractérisée par une diminution rapide du courant attribuée à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant croît pour atteindre un maximum  $i_{\text{max}}$  pendant un  $t$  égale à  $t_{\text{max}}$ ; cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrements. Ensuite, le courant atteint une valeur limite, c'est la zone de diffusion [34].

les résultats d'observation visuelle des dépôts obtenus sont représentés dans le tableau :

**Tableau II.4 :** Les résultats d'observation visuelle des dépôts NiFe à différents temps de déposition.

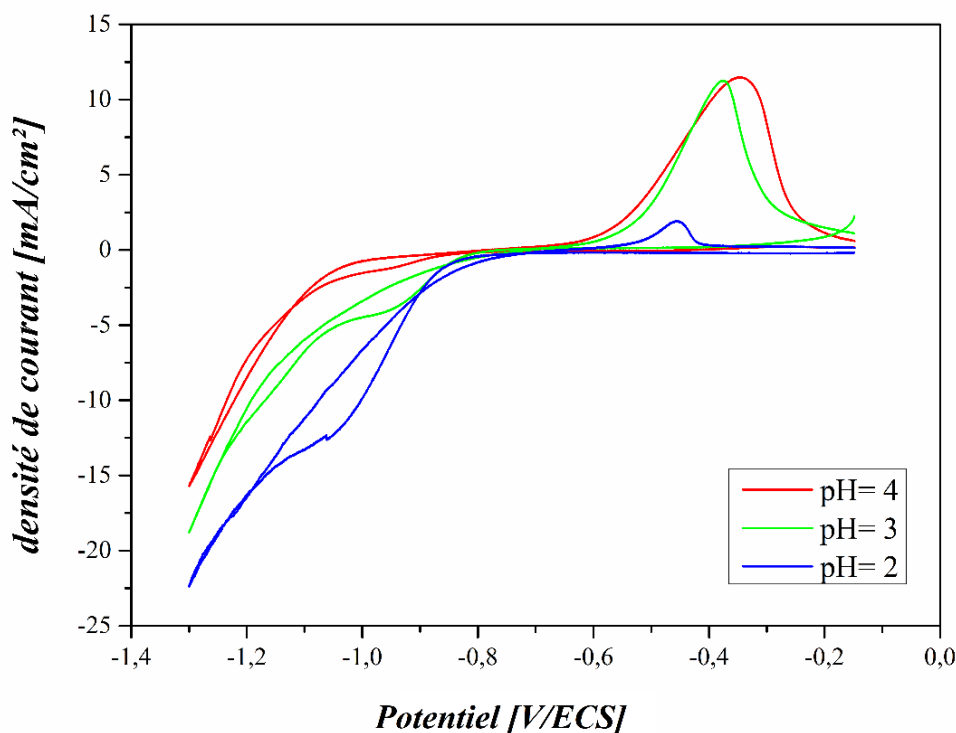
| Potentiel E(mV) | Temps (min) |  |
|-----------------|-------------|--|
| E= -1150        | 5           |    |
| E= -1150        | 10          |   |
| E= -1150        | 13          |  |

On observe que le dépôt d'alliage Ni-Fe déposé à un temps égal à 13 min est homogène et a une très bonne adhérence au substrat.

#### II.4.4.4. Effet de pH

➤ **Etude par voltammétrie cyclique**

Pour étudier l'influence du pH sur l'électrodéposition des alliages Ni-Fe, on a tracé des voltammogrammes cycliques pour différentes valeurs du pH (2, 3, 4) (Fig.II.14).

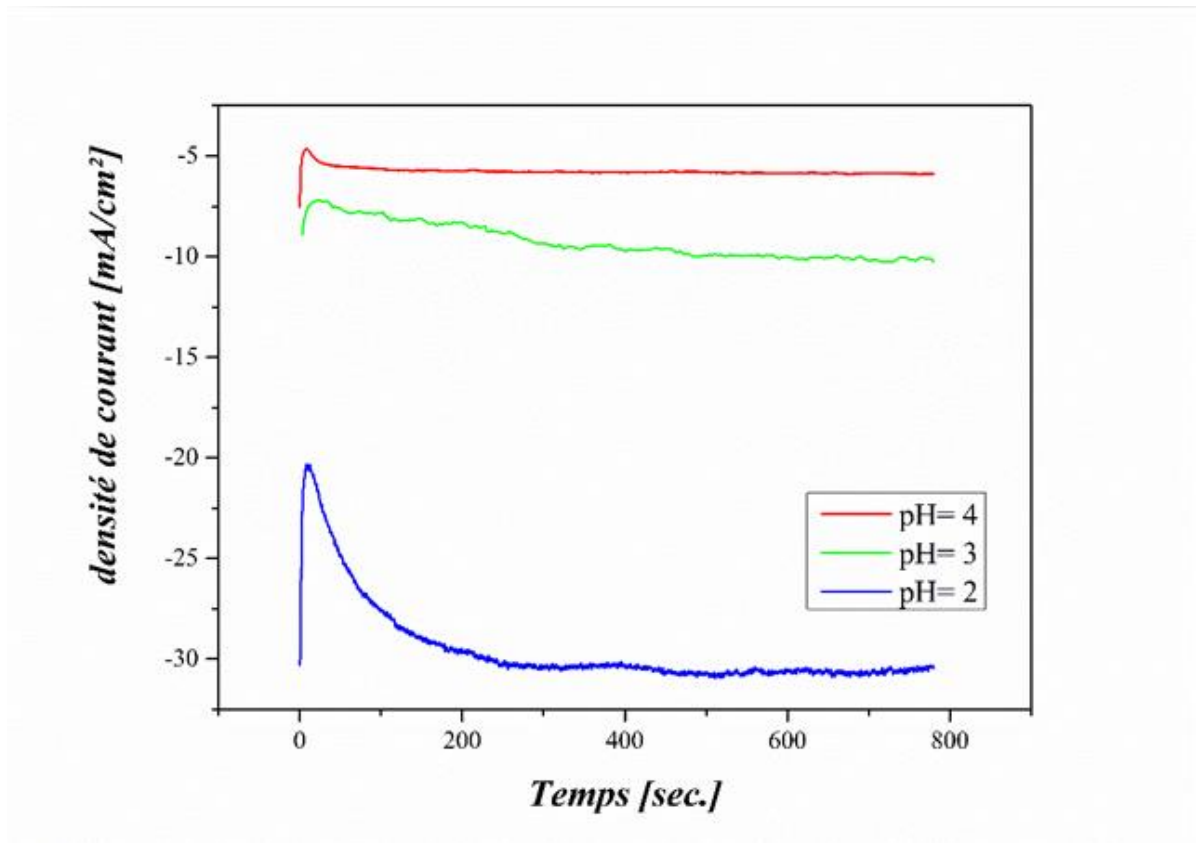


**Figure II.14 :** Voltampérogrammes de cuivre dans une solution contenant  $0.3M Na_2SO_4 + 0.3M H_3BO_3 + 0.1M Na_2C_6H_5O_7 + 0.1M NiSO_4 + 0.1M Fe_2SO_4$ , réalisés à différentes valeurs du pH, à  $vb=20 mV/s$ .

D'après cette figure, on observe une diminution de l'intensité du pic de la formation de l'alliage Ni-Fe et l'intensité du pic de réduction des protons avec l'augmentation du pH. Le choix du pH est important, pour améliorer le rendement de la réaction de réduction des ions métalliques par la diminution de dégagement d'hydrogène et éviter la déposition des hydroxydes métalliques dans le bain d'électrodéposition selon le diagramme E-pH de chaque métal [10].

#### ➤ Etude par chronoampérométrie

La figure III.15 montre les transitoires  $i(t)$  des dépôts Ni-Fe obtenus à différentes valeurs du pH. Les films sont réalisés à  $t=13 min$  et un potentiel de  $-1150 mV$ .



**Figure II.15 :** Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de couche mince Ni-Fe sur le cuivre à différents pH.  $t = 13$  min et  $E = -1150$  mV

Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Ensuite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum ( $i_{max}$  et  $t_{max}$ ), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique de dépôts de l'alliage Ni-Fe sur un substrat de cuivre à partir d'un bain de sulfate contenant 0.3M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.3M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.1M  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0.1 M  $\text{NiSO}_4$  et 0.1M  $\text{FeSO}_4$ . L'étude de la cinétique d'électrodéposition d'alliage Ni-Fe a pour but de rechercher les conditions optimales d'élaboration de ces revêtements.

On étudie l'influence de quelques paramètres tels que le pH, le potentiel de déposition, le temps de déposition et la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur l'électrodéposition des alliages Ni-Fe par les techniques de voltammétrie cyclique et de chronoampérométrie.

Les mesures électrochimiques obtenues ont permis de conclure:

- L'étude cinétique d'électrodéposition de Ni et Fe et d'alliage Ni-Fe a permis de déterminer par voltammétrie cyclique la plage des potentiels de dépôt et de dissolution de chacun des deux éléments et leur alliage.
- L'étude électrochimique que nous avons effectuée nous a permis de déterminer les conditions optimales suivantes :

Les meilleures conditions d'élaboration des couches minces d'alliage Ni-Fe sont :

La concentration de fer  $C = 0.1 \text{ M}$ , le  $\text{pH} = 3$ , Le temps de déposition  $t = 13 \text{ min}$ , le potentiel de déposition  $E = -1150 \text{ mV/ECS}$ .

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par d'autres moyens de caractérisation (DRX, EDX et MEB) et l'élaboration des alliages Ni-Fe dans un bain en présence d'additifs organiques.

## Références bibliographiques

- [1] D. Lakhdar, « Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de nanoparticules magnétiques NiFe-PANi par électrodéposition : application dans la détection de glucose », Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri -Tizi-Ouzou, (2021).
- [2] E. Chassaing, « technique de l'ingénieur », M1620, (2006).
- [3] S. Tebbakh, « Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition », Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif, (2016).
- [4] P.R. Cabarrocas, « Science des matériaux et techniques du réacteur dans le dépôt par procédé plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogène », Thèse doctorat, Paris VII, (1988).
- [5] C. Eberspacher, A.L. Fahrenbruch, R.H.Bube, Les Films Minces Solides, (1986).
- [6] A. Talbi, « Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de Ni-Fe et Ni-Fe-P élaborées par électrodéposition », Thèse doctorat, Université 8 Mai 1945 -Guelma, (2020).
- [7] H. Belkacemi, « Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc », Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, (2011).
- [8] I. Djaghout, « Etude de l'influence des additifs organique sur les propriétés des dépôts électrolytique de nickel », Thèse doctorat, Université 8 Mai 1945 –Guelma, (2016).
- [9] F. Azizi, « Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co », Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas -Sétif 1, (2016).
- [10] H. Faid, « Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni », Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas -Sétif, (2018).
- [11] J. Bockris, G.A. Razumney, Fundamentals aspects of electrocrystallization, Plenum press, New-York. (1967) p27.
- [12] J. Bockris, B.E. Conway, J. Electrochim. Acta, (1961).
- [13] U. Godon, « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », Thèse doctorat, Université de La Rochelle, (2010).

- [14] H. Nadia « électrodéposition de films passifs sur différents supports », Thèse Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2011).
- [15] D. Landolt, Traité des matériaux, Vol. 12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997).
- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, « Electrochimie, Méthodes et Applications », J. Masson, (1983).
- [17] L. lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique, Technique de l'ingénieur, (1973).
- [18] G. Millazo, Electrochimie Tome II : Application industrielle, Dunod, Paris (1969).
- [19] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, Dunod, (1959).
- [20] I. Abacha, « Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn », Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas -Sétif 1, (2020).
- [21] P. Piessen, Chromatisation, techniques de l'ingénieur, pp M1555, 4-1989.
- [22] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, « Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition », J. Electrochi. Acta, (2005).
- [23] G. Couderchon, Alliages fer-nickel et fer-cobalt - Propriétés magnétiques, Techniques de l'ingénieur, (1994).
- [24] N. Mansouri, N. Benbrahim-Cherief, E. Chainet, F. Charlot, T. Encinas, S. Boudinar, B. Benfedda, L. Hamadou, A. Kadri, « Electrodeposition of equiatomic NiFe and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties », J. Magn. Magn. Mater, (2020).
- [25] K. Nakamura, M. Umetani, T. Hayashi, « Electrodeposition of iron-rich Ni-Fe alloys from sulphate and chloride baths », J.Surf. Technol, (1985).
- [26] J. Hokans, J. Electrochem. Soc. (1981).
- [27] H. Kuru, H. Köçkar, M. Alper, O. Karaagac, « Growth of binary Ni-Fe films Characterisations at low and high potential levels », J. Magn. Magn. Mater, (2015).
- [28] R. Abdel-Karim, Y. Reda, M. Muhammed, S. El-Raghy, M. Shoeib, H. Ahmed, « Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Fe Alloys », J. Nanomater, (2011).

- [29] R.D. Tikhonov, « Electrochemical Deposition of NiFe Alloy at a Temperature of 70°C, Russ ». J. Electrochem, (2020).
- [30] A. Christophe, Thermodynamique et cinétique électrochimiques, (2010) vol. (144 p.).
- [31] J. Wang, Analytical electrochemistry, 3ème Edit, Edit. Wiley-VCH, (2006).
- [32] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, A. Lecante, C. Roos, « Inhibitive effect of sodium eperuate on zinc corrosion in alkaline solutions », J. Corros.Sci, (2008).
- [33] A.N. Correia, S.A.S. Machado, « Electrodeposition and characterisation of thin layers of Ni-Co alloys obtained from dilute chloride baths », J. Electrochim. Acta, (2000).
- [34] H. Yang, X. Guoa, X. Chend, S. Wanga, G. Wua, W. Dinga, N. Birbilise, « High performance lithium-sulfur batteries with a facile and effective dual functional separator », J. Electrochim. Acta, (2012).

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات رقيقة من السبائك Ni-Fe الكهروكيميائية على الركيزة النحاسية في محلول الكبريت ودراسة تأثير بعض العوامل على التوضع الكهربائي كدرجة الحموضة، فرق كمون التوضع، زمن التوضع وتركيز ايونات الحديد  $Fe^{2+}$ .

أفضل الشروط لتحضير السبائك هي: تركيز ايونات الحديد 0.1 مول/لتر، درجة الحموضة 3، زمن التوضع 13د و فرق كمون التوضع 1150- مل فولت/الكتروود كلومال المشيع.

**الكلمات المفتاحية:** التوضع الكهروكيميائي، الطبقات الرقيقة، سبائك Ni-Fe.

## Résumé

L'objectif de ce travail était d'élaborer par voie électrochimiques des couches minces d'alliages Ni-Fe sur un substrat en cuivre à partir d'un bain sulfaté et l'étude de l'influence de quelques paramètres d'électrodéposition tels que le pH, potentiel de déposition, temps de déposition et la concentration des ions  $Fe^{2+}$ .

Les meilleures conditions d'élaboration sont: La concentration de fer  $C = 0.1$  M, le  $pH = 3$ , Le temps de déposition  $t = 13$ min, le potentiel de déposition  $E = -1150$  mV/ECS.

**Mots clé:** Electrodeposition, couches minces, alliages Ni-Fe.

## Abstract

The objective of this work was to electrochemically develop thin layers of Ni-Fe alloys on a copper substrate from a sulfate bath and study the influence of some electrodeposition parameters such as the pH, deposition potential, deposition time and concentration of  $Fe^{2+}$  ions.

The best production conditions are: The iron concentration  $C = 0.1$  M, the  $pH = 3$ , The deposition time  $t = 13$ min, the deposition potential  $E = -1150$  mV/ECS.

**Keywords:** Electrodeposition, thin films, Ni-Fe alloys.