

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Par :

MADKOUR Abla Kamilia

THEME

Élaboration et caractérisation de multicouches Fe/Cr : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives

Soutenu Publiquement devant le jury composée de:

Mr. LEFKAIER Ibn Khaldoun

Prof

Président

Mr. FERHAT Mahmoud

M.C.B

Examineur

Mr. LAGOUN Brahim

M.C.B

Examineur

Mr. HAMDI Ahmed

M.A.A

Co-Rapporteur

Mr. HELIFA Bachir

M.C.B

Rapporteur

Promotion 2015/2016

À tous ceux qui me sont chers...

Merci pour tout.

Remerciements

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en deux parties, la première au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux à l'université de Laghouat (LPCM-UATL). J'exprime ma vive gratitude à Monsieur **Boubakeur SAIDAT** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire en me fournissant tous les moyens nécessaires qui ont assuré le bon déroulement de mon travail.*

*La deuxième partie a été effectuée au niveau du laboratoire de physique des matériaux à l'université de Laghouat (LPM-UATL). Je remercie Monsieur **Ibn Khaldoun LEFKAIER**, professeur à l'université de Laghouat, de m'avoir fait part de son laboratoire et de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à remercier vivement mon directeur de mémoire Monsieur **Bachir HELIFA**, maître de conférence B à l'université de Laghouat, pour la confiance qu'il m'a accordé en me proposant ce thème très intéressant. Sa bienveillance sur le déroulement du travail, ses conseils et son encouragement lui seront témoins.*

*J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à Monsieur **Ahmed HAMDI**, maître-assistant A à l'université de Laghouat, pionnier de ce travail, qui m'a introduit dans le monde de l'électrochimie, qui m'a beaucoup appris, aidé et conseillé au cours de cette étude, qui sans lui je n'aurais jamais pu récolter les pièces du puzzle et en arriver au stade final. Qu'il trouve ici toute ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a prodigué et qui furent un enrichissement professionnel notable.*

*J'exprime à Monsieur **Mahmoud FERHAT**, maître de conférences B à l'université de Laghouat, mes remerciements, non seulement pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail mais aussi pour ses conseils scientifiques et son aide si bénéfique.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **Brahim LAGOUN**, maître de conférence B à l'université de Laghouat, d'avoir bien voulu honoré le jury*

par son examination ainsi que pour son assistance lors la réalisation de cette étude et la formation qu'il m'a apporté durant les années précédentes.

*Je tiens également à remercier Monsieur **Merzak DOULACHE**, pour ses précieux conseils lors des expériences d'électrochimie.*

*De passage, je remercie les membres du laboratoire de physique pour leur chaleureux accueil, sans oublier l'aimable demoiselle **Souad BENARACH** qui a assuré le bon déroulement des examens de caractérisation par rayon X et qui fut d'un esprit vif et de bonne compagnie. Que Monsieur **Mohammed NAIDJAT**, trouve ainsi ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a apporté au présent travail.*

*Mes remerciements se dirigent aussi vers le chef de département des sciences de la matière de l'université de Laghouat, Monsieur **Rabie ARAR**, ainsi que tous les enseignants qui ont veillé à mon savoir. Je salue notamment mes collègues de promotion 2015/2016, option physique des matériaux, avec qui j'ai partagé mon quotidien durant ces cinq ans.*

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, trouvent ici mes sincères remerciements et ma reconnaissance.

Ces dernières lignes seront consacrées à mes parents et ma famille, qui ont su m'entourer et m'encourager, leur amour et leur soutien ont conduit à ce moment précis. Un mot ne suffira jamais, merci pour tout.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
<i>Chapitre I</i>		
Fig. I.1	Variation de la résistance électrique de multicouches Fe/Cr en fonction du champ magnétique appliqué (première observation de GMR).	05
Fig. I.2	Représentation de multicouche Fe/Cr.	05
Fig. I.3	Mécanisme de diffusion des électrons de conduction dans une bicouche composée d'une couche métallique non magnétique et d'une couche magnétique.	07
Fig. I.4	Représentation schématique du phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configuration parallèles (a) ou antiparallèles (b).	08
Fig. I.5	La magnétorésistance est utilisée dans les têtes de lecture des disques d'ordinateurs.	11
Fig. I.6	Réactions de réduction et d'oxydation.	14
Fig. I.7	Représentation graphique du processus d'électrodéposition.	15
<i>Chapitre II</i>		
Fig. II.1	Tôle de cuivre utilisée.	20
Fig. II.2	a) Four tubulaire, b) Pastilles de Cuivre récupérées après le traitement thermique.	20
Fig. II.3	Échantillon enrobé.	21
Fig. II.4	Polisseuse (metkon-FORCIPOL 2V).	22
Fig. II.5	Électrode poli.	22
Fig. II.6	Nettoyage par ultrasons UC220CB.	23
Fig. II.7	Échantillons de 200 ml des électrolytes de Chrome et de Fer.	24
Fig. II.8	Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique.	25
Fig. II.9	Montage de la cellule électrochimique.	25
Fig. II.10	Schéma d'une électrode au calomel saturée (ECS).	26
Fig. II.11	Électrode auxiliaire en Platine.	26
Fig. II.12	Potentiostat/Galvanostat.	27
Fig. II.13	Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.	28

Fig. II.14	Chronopotentiogramme théorique.	30
Fig. II.15	Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).	31
Fig. II.16	Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.	31
Fig. II.17	Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.	33
Fig. II.18	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre.	33
Fig. II.19	Diffractomètre Philips X'Pert Pro.	34
Fig. II.20	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	35
Fig. II.21	Schéma simplifié du microscope électronique à balayage.	35
Fig. II.22	Dispositif expérimental pour les mesures magnétorésistives.	36
Chapitre III		
Fig. III.1	Voltamogramme cyclique de l'électrode de travail dans l'électrolyte support à $V_b=10\text{mV/s}$, T ambiante et $\text{pH}= 4.33$.	39
Fig. III.2	Voltammogrammes de réduction des ions H^+ à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ à $V_b=10\text{mV/s}$, T ambiante et $\text{pH}= 4.33$.	40
Fig. III.3	Voltammogrammes cycliques de réduction du Chrome à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ à $V_b=10\text{mV/s}$, T ambiante et $\text{pH}= 3.2$.	43
Fig. III.4	Voltamogramme obtenu à partir d'un bain électrolytique décrit dans le tableau II.3 à $V_b= 50\text{mV/sec}$, T ambiante et $\text{pH}=3.2$.	45
Fig. III.5	Chronopotentiogramme enregistré à $I= -24.2\text{mA}$ dans le bain électrolytique décrit dans le tableau II.3.	47
Fig. III.6	Voltamogramme obtenu à partir d'un bain électrolytique décrit dans le tableau II.2 à $V_b= 100\text{mV/sec}$, T ambiante et $\text{pH}=2.8$.	48
Fig. III.7	Voltammogrammes obtenus à partir d'un bain électrolytique décrit dans le tableau II.2 à différentes vitesses de balayage, T ambiante et $\text{pH}=2.8$.	50
Fig. III.8	Variation du courant des pics de réduction du Fe(II) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.	51
Fig. III.9	Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc}= -26 \text{ mA}$ dans le bain électrolytique décrit dans le tableau II.2.	53
Fig. III.10	Voltammogramme d'un dépôt de Cr sur une surface de Fe, obtenu à partir d'un bain électrolytique décrit dans le tableau II.3 à $V_b=100\text{mV/sec}$.	54

Fig. III.11	Voltamogramme d'un dépôt de Fe sur une surface de Cr, obtenu à partir d'un bain électrolytique décrits dans le tableau II.2 à $V_b=100\text{mV/sec}$.	55
Fig. III.12	Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc} = -19\text{mA}$ pour un dépôt de Cr sur Fe.	56
Fig. III.13	Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc} = -18\text{ mA}$ pour un dépôt de Fe sur Cr	57
Fig. III.14	Courbes ptentiodynamiques relatives au cuivre, aux dépôts de Fe/Cr, et de Fe sur le substrat en cuivre, obtenues dans un milieu de NaCl 3% après 30 minutes d'immersion.	58
Fig. III.15	Courbes de polarisation dans le plan semi-logarithmique pour le substrat en cuivre, un dépôt de Fe sur le cuivre, et un dépôt Fe/Cr sur le cuivre dans NaCl 3%.	59
Fig. III.16	Diffractogramme d'un dépôt de Cr sur Fe sur un substrat de cuivre.	62
Fig. III.17	Diffractogramme d'un dépôt de Fe sur Cr sur un substrat de cuivre.	62
Fig. III.18	Image par un stéréo-microscope pour un dépôt Fe/Cr.	63
Fig. III.19	Image microscopique pour un dépôt Fe/Cr (x 500).	63
Fig. III.20	Image MEB d'un échantillon en électrons rétrodiffusés à pression partielle montrant l'interface. Tension d'accélération de 15 keV, pression partielle 10 Pa.	64
Fig. III.21	L'analyse élémentaire du dépôt.	65

Chapitre IV

Fig. IV.1	La structure cristalline du Cr et Fe.	67
Fig. IV.2	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du Fe pour nk-point (10 10 10).	69
Fig. IV.3	Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre des points k du Fe pour E-cut=360 eV.	69
Fig. IV.4	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du Cr pour nk-point (10 10 10).	70
Fig. IV.5	Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre des points k du Cr pour E-cut= 360 eV.	70
Fig. IV.6	Structures modélisées : a) modèle de la solution solide ; b) modèle des surfaces.	73
Fig. IV.7	Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) de Fe et Cr selon le modèle de la solution solide.	74

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Conditions influençant les caractéristiques des dépôts.	19
<i>Chapitre II</i>		
Tableau II.1	Composition chimique du cuivre.	19
Tableau II.2	Composition du bain électrolytique du Fer.	23
Tableau II.3	Composition du bain électrolytique du Chrome.	24
<i>Chapitre III</i>		
Tableau. III.1	Valeurs de E et J pour différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$.	40
Tableau. III.2	Valeurs de E_{j_c} et E_{pc} pour différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$.	43
Tableau. III.3	Conditions suivis pour l'électrodéposition du Cr par chronopotentiométrie.	46
Tableau. III.4	Conditions suivis pour l'électrodéposition du Fe par chronopotentiométrie.	53
Tableau. III.5	Conditions suivis pour l'électrodéposition des multicouches Fe/Cr par chronopotentiométrie.	56
Tableau. III.6	Paramètres de polarisation dérivés des droites de Tafel pour différents échantillons.	59
<i>Chapitre IV</i>		
Tableau. IV.1	Les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du Fe et le Cr.	67
Tableau. IV.2	Les valeurs de convergence de Fe et le Cr.	71
Tableau. IV.3	Valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP pour le Fe et le Cr.	71
Tableau. IV.4	Valeurs des paramètres optimisés énergies pour les deux modèles.	72

Liste des symboles

(NH₄)₂ SO₄: Sulfate d'ammonium.

ΔH_f⁰ : Enthalpie de formation.

Cr: Chrome.

CrCl₃ .6H₂O: Chlorure de Chrome hexahydraté.

Cu: Cuivre.

E_c : Potentiel cathodique.

ECS: Électrode au calomel saturée.

E-cut : Energie de coupure (cut-off).

E_{free} : Potentiel libre.

EHS: Électrode à hydrogène standard

E_{pc} : Potentiel du pic cathodique.

ER : Électrode de référence.

ET : Électrode de travail.

Fe: Fer.

FeSO₄(NH₄)₂ SO₄ .6H₂O: Le sulfate d'ammonium ferreux hexahydrate.

GMR: De l'anglais (**Giant Magnetoresistance**).

H₂SO₄: Acide sulfurique.

H₃BO₃: Acide borique.

HCOOH: Acide formic.

i_{pc} : Courant du pic cathodique.

j_c : Densité de courant cathodique.

j_{pc} : Densité de courant du pic cathodique.

Liste des symboles

n-kpt : Nombre des points K.

pH : Potentiel d'hydrogène.

UREA: Carbamide; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

V_b : Vitesse de balayage.

Table des matières :

Introduction générale	1
Chapitre I – Mise au point bibliographique	3
I – Introduction	3
II– La magnétorésistance géante	3
II.1 Définition	4
II.2 Principes de base de la magnétorésistance géante	5
II.3 Courant dans le plan (CIP) et le courant perpendiculaire au plan (CPP)	9
II.4 Autres nanostructures magnétorésistives	9
II. 4.1 Magnétorésistance géante d'alliages granulaires	9
II. 4.2 Magnétorésistance géante de structures hybrides	10
II.5 Intérêt technologique	10
III– Synthèse des multicouches par voie électrochimique	11
III.1 Définition	11
III.2 Avantages de l'électrodéposition	12
III.3 Mécanisme de l'électrodéposition	12
III.4 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday	16
IV– Conclusion	18
Chapitre II - Techniques expérimentales de caractérisation	19
I – Introduction	19
II –Procédures expérimentales	19
II.1 Confection de l'électrode de travail	19
II.1.a Composition chimique	19
II.1.b Laminage	19
II.1.c Traitement thermique	20
II.1.d Enrobage	21
II.1.e Polissage et nettoyage	21

II.2 Préparation des bains électrolytiques	23
II.3 Dispositif expérimental	24
II.3.1 Cellule électrochimique	25
II.3.2 Les électrodes	26
II.3.2.a Électrode de référence	26
II.3.2.b Électrode auxiliaire (contre électrode)	26
II.3.2.c Électrode de travail	27
II.3.3 Potentiostat	27
III. Techniques électrochimiques d'élaboration des dépôts	27
III.1. Voltamétrie cyclique	28
III.2. Chronopotentiométrie	29
IV. Techniques de caractérisation électrochimique et non- électrochimique des dépôts	30
IV.1 Techniques électrochimiques	30
IV.1.1 Polarisation potentiodynamique	30
IV.2 Techniques non électrochimiques	32
IV.2.1. Diffraction des rayons X	32
IV.2.2. Microscope électronique à balayage	34
V– Caractérisation magnéto-résistive des dépôts	36
VI– Conclusion	37
Chapitre III – Résultats et discussions	38
I – Introduction	38
II– Étude électrochimique	38
II.1. Électrolyte support	38
II.1.1 Effet de sulfate d'ammonium	39
II.2. Comportement électrochimique du Chrome	41
II.2.1 Effet de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ sur l'électrodéposition du chrome	42
II.2.2 Étude par voltamétrie cyclique	44
II.2.3 Dépôt par chronopotentiométrie	46
II.3. Comportement électrochimique du Fer	47

II.3.1 Étude par voltamétrie cyclique	48
II.3.2 Effet de la vitesse de balayage	50
II.4 Élaboration des multicouches Fe/Cr	52
II.4.1 Dépôt du Fer sur électrode de cuivre par chronopotentiométrie	52
II.4.2 Voltamétrie cyclique	54
II.4.3 Suivi chronopotentiométrique	56
III – Caractérisation des dépôts	57
III.1 Caractérisation électrochimique	57
III.2 Caractérisation structurale, morphologique et magnétorésistive	61
III.2.1 Caractérisation structurale par DRX	61
III.2.2 Caractérisation par microscopie optique et électronique	63
III.2.3 Caractérisation magnétorésistive des dépôts	65
Chapitre IV – Modélisation des multicouches Fe/Cr	66
I – Introduction	66
II – Le code CASTEP	66
III – Détails du calcul	66
III.1 Initialisation du calcul	68
III.2 Optimisation des structures	71
III.3 Réalisation des multicouches Fe/Cr	72
IV – Résultats	72
IV.1 Stabilité structurale	72
IV.2 Densité d'états	74
Conclusion générale	76
Bibliographie	78

Introduction Générale

Introduction générale

Les champs magnétiques peuvent induire des changements importants dans la résistance d'empilements de métaux ferromagnétiques minces séparés par des métaux non-magnétiques ou antiferromagnétiques. Ce phénomène - connu sous le nom magnétorésistance géante (GMR) - est d'une importance considérable, tant sur le plan technologique (par exemple, des capteurs dans les têtes de lecture de disques durs d'ordinateurs utilisent l'effet GMR) et en termes de physique fondamentale [SPA 10].

Le développement des méthodes de fabrication de composants de dimensions nanométriques ont permis de créer des dispositifs utilisant avec succès cette propriété de l'électron. Ce fut le début d'un nouveau domaine scientifique; la spintronique. L'émergence de capteurs basés sur l'effet GMR a surtout permis une forte augmentation de la densité d'enregistrement des disques durs d'ordinateurs. Mais de nos jours, il ne s'agit plus du seul domaine d'application [SHI 14].

L'élaboration des dépôts métalliques se faisait initialement, par des méthodes physiques, telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique qui ont été et sont encore largement utilisées. Ces procédés présentent l'avantage de pouvoir effectuer des dépôts sur des substrats non conducteurs. Cependant, ces méthodes induisent de nombreux défauts de structure car elles se font à température élevée (phénomène d'interdiffusion) ainsi un dépôt épais ne peut pas être obtenu et la caractérisation mécanique n'est pas possible puisqu'il faudra quelques dizaines de micromètres. À l'échelle industrielle, ces méthodes sont très onéreuses et nécessitent une mise en œuvre compliquée (condition d'ultravide, température précise et élevées). C'est pourquoi la voie électrolytique est de plus en plus utilisée, à cause de sa grande souplesse ainsi que son moindre coût et son caractère non destructif, elle présente aussi l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,... de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [FEK 13].

Introduction générale

L'approche entamée pour le présent travail, consiste en premier lieu à l'élaboration de multicouches Fe/Cr par voie électrochimique. Ainsi, les dépôts obtenus seront mis à l'épreuve suivant différentes méthodes de caractérisation.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons une étude bibliographique sur la GMR ainsi que sur l'électrodéposition.

Le second chapitre est consacré à la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées dans la préparation et la caractérisation des échantillons.

Le troisième chapitre détaille l'interprétation de l'ensemble des résultats issus de l'étude électrochimique ainsi que la caractérisation des échantillons élaborés par les différentes techniques choisies.

Le dernier chapitre sera consacré à une étude *ab-initio* menée par le code CASTEP, modélisant ainsi la structure des multicouches Fe/Cr et vérification de sa stabilité.

Chapitre I.

Mise au point bibliographique

I. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons une approche bibliographique sur la magnétorésistance géante et on se focalisera sur la méthode d'élaboration des multicouche, l'électrodéposition, où nous dévoilerons quelques rappels théoriques la concernant.

II. La magnétorésistance géante

À l'heure actuelle, il est bien connu que l'électron a un rôle essentiel dans de nombreux phénomènes physiques, tels que l'électricité, le magnétisme et la conductivité thermique. En 1838, le concept d'une quantité de charge électrique indivisible a été théorisé pour expliquer les propriétés chimiques des atomes. Jusqu'à 1897, l'électron a été identifié comme une particule. La notion de « spin » a été proposée par Pauli [TIA 13]. Rappelons brièvement que le spin est une propriété quantique que chaque particule fondamentale possède et qui dépend de la nature de la particule (il s'agit d'une propriété physique comme la masse, par exemple). Les particules sont d'ailleurs classées suivant leur valeur de spin (les bosons de spin entier et les fermions de spin demi-entier). Les électrons, qui permettent l'établissement d'un courant électrique sous l'action d'un champ électrique à travers un matériau, ont également un spin [CHA 94]. Toutefois, la charge de l'électron et son spin ont été considérés séparément. Par exemple, dans l'électronique classique, les charges d'électrons sont manipulés par des champs électriques, tandis que dans les technologies d'enregistrement magnétique classiques, le spin d'électron est utilisé par sa forme macroscopique, l'aimantation d'un ferromagnétique [TIA 13].

Dès la mise en évidence de l'existence de l'électron, la question de savoir « **comment les électrons se propagent à travers la matière** » va cristalliser l'attention de la communauté scientifique. Plusieurs décennies de recherche permettent d'élaborer de multiples théories ayant pour but de révéler les mécanismes de diffusion électronique, et de rendre compte des comportements des résistances électriques des matériaux conducteurs. Les premières théories visant à comprendre l'origine de « l'anomalie » de résistance datent des années 1950. Hélas elles ne permettent pas de

rendre compte de l'ensemble des comportements des résistances magnétiques observées expérimentalement et s'avèrent limitées. Si depuis les années 1950, des zones d'ombre subsistent encore dans la compréhension des mécanismes de transport à l'origine de l'apparition (ou non) d'un pic de résistance, les recherches menées sur les matériaux magnétiques ont malgré tout permis d'en tirer un large parti, et d'aboutir à la mise en œuvre de dispositifs de mesures, de stockages de l'information, ou encore l'avènement de l'informatique grand public. En effet, il y a une trentaine d'années, à une période dans laquelle la thématique de transport était en perte de vitesse, A. Fert, P. Grunberg et *al* [BAI 88, BIN 89], menèrent des travaux sur des structures magnétiques artificielles. Les résultats de leurs recherches débouchèrent sur la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et reçoivent à ce propos, le prix Nobel de la physique en 2007 [YAN 11].

II.1 Définition

La magnétorésistance est un phénomène découvert en 1857 par Lord Kelvin. Sa découverte a permis de mettre en évidence la propriété de certains matériaux dont la résistance varie en fonction de l'intensité du champ magnétique auquel il est soumis [CHA 94]. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. Dans les métaux ferromagnétiques massifs, on distingue la magnétorésistance normale des métaux qui est la conséquence directe de l'effet du champ magnétique sur la résistivité, et l'AMR (Anisotropic MagnetoResistance) qui résulte de la variation de la résistance avec l'angle entre le courant et l'aimantation du matériau [BRA 12].

Ce n'est qu'en 1988, que deux physiciens du solide, Albert Fert et Peter Grunberg ont découvert à travers leurs travaux [BAI 88, BIN 89], qu'une alternance de couches ultraminces de fer et de chrome, d'une épaisseur de quelques atomes pour chaque couche, présentait une très forte chute de sa résistivité sous l'action d'un champ magnétique. L'effet était déjà connu depuis longtemps mais pas avec une telle

amplitude, c'est pourquoi il a été baptisé magnétorésistance géante ou GMR (Giant MagnetoResistance en anglais) [ONO 05].

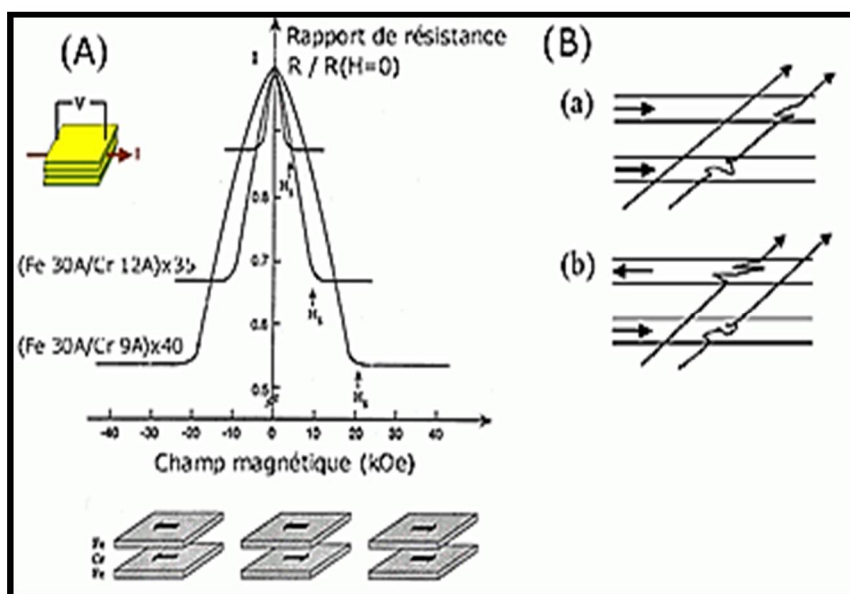


Fig. I.1 Variation de la résistance électrique de multicouches Fe/Cr en fonction du champ magnétique appliqué (première observation de GMR) [ONO 05].

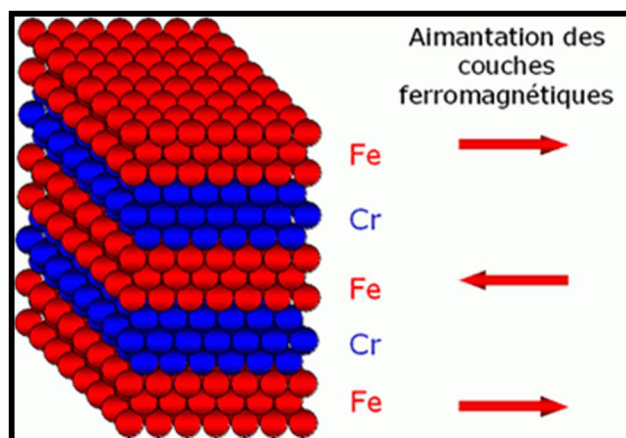


Fig. I.2 Représentation de multicouche Fe/Cr [ONO 05].

II.2 Principes de base de la manétorésistance géante

Deux concepts physiques de base sont importants pour comprendre la magnétorésistance géante: couplage d'échange entre les couches, qui détermine les

orientations relatives des aimantations dans les couches ferromagnétiques, et le transport dépendant du spin.

Couplage d'échange entre les couches. L'effet GMR se produit dans des multicouches minces de matériau magnétique séparées par des couches non-magnétique. En fonction de l'épaisseur des couches non-magnétiques, le couplage entre les couches magnétiques peut être défini. Pour des petits espacements, le couplage des couches magnétiques sera qualifié ferromagnétique, en revanche, pour de plus grandes distances l'arrangement antiferromagnétiques est préféré, et c'est ainsi qu'un arrangement ferromagnétique le suit à nouveau et ainsi de suite. L'augmentation de l'espacement induit une réduction de la résistance du couplage de telle sorte que la différence d'énergie entre les arrangements ferro- et antiferromagnétiques des couches soit plus faible [SPA 10].

Transport dépendant du spin. La variation de la résistance en fonction du champ appliqué provient de la différence de la résistivité entre les orientations antiparallèles et parallèles des couches magnétiques [SPA 10]. De façon phénoménologique, la magnétorésistance repose sur un modèle où le courant électrique, dans un ferromagnétique à basses température, est porté par deux canaux parallèles d'électrons de spins différents (up et down) [FER 97].

Les électrons de conduction de la couche non magnétique vont diffuser vers la bande de conduction de la couche magnétique. Dans le cas des éléments Cr, Cu et Ag, la bande 3d est pleine, alors que dans le cas des éléments magnétiques Fe, Ni et Co, la bande 3d n'est pas totalement pleine. Comme le montre le schéma de la figure I.3, Lorsqu'un électron 4s provenant de la couche non magnétique rencontre une couche magnétique, il peut diffuser de l'état 4s vers l'état 3d. Les bandes 3d \uparrow et 3d \downarrow étant décalées dans les métaux de transition, les probabilités de diffusion vers un état 3d sont différentes selon l'orientation du spin électronique et de l'aimantation locale. Ainsi, les deux canaux d'électrons, 4s \uparrow et 4s \downarrow ne subiront pas le même nombre d'évènements de diffusion dans la couche magnétique. Les électrons 4s ayant leur spin parallèle à la direction d'aimantation ne pourront pas diffuser vers la couche 3d alors

que les électrons ayant leur spin antiparallèles à la direction d'aimantation le pourront. Or la participation des électrons de la bande 3d à la conduction électrique est plus importante que celle des électrons de la bande 4s. Si l'on choisit arbitrairement le sens de l'aimantation parallèle à l'orientation des électrons $4s\uparrow$, on aura alors une diffusion des électrons $4s\uparrow$ de la couche non magnétique dans la bande de conduction $4s\uparrow$ de la couche magnétique et une diffusion des électrons $4s\downarrow$ vers la bande de conduction $3d\downarrow$ de la couche magnétique et $\rho\downarrow > \rho\uparrow$, $\rho\downarrow$ étant la résistivité associée au canal down (\downarrow) et $\rho\uparrow$ étant la résistivité associée au canal up (\uparrow) [BRA 12, CAS 08].

La chute de résistivité lors de l'application d'un champ magnétique reflète donc le passage d'une configuration parallèle à une configuration antiparallèle des aimantations [FER 97].

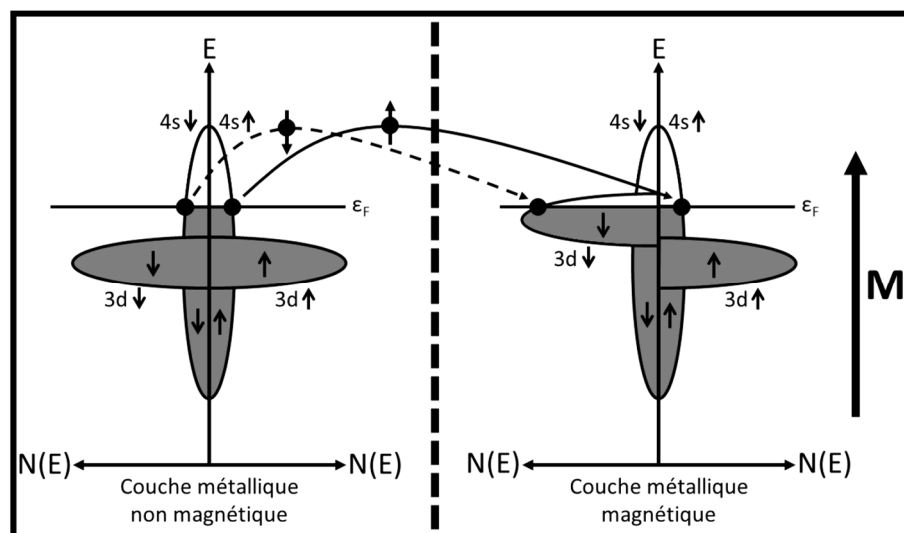


Fig. I.3 : Mécanisme de diffusion des électrons de conduction dans une bicouche composée d'une couche métallique non magnétique et d'une couche magnétique [BRA 12].

La Figure I-4 est une représentation schématique du phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configuration parallèles ou antiparallèles. La direction d'aimantation des couches est indiquée par des flèches blanches. Les lignes noires et blanches sont les trajectoires individuelles d'électrons aux travers des couches. L'hypothèse est faite que la longueur de libre parcours moyen des électrons est beaucoup plus grande que l'épaisseur des couches. Dans le cas de couches alignées

parallèlement, les électrons spin up traversent la structure sans subir d'évènements de diffusion, alors que les électrons de spin down subissent des évènements de diffusion au travers des deux couches ferromagnétiques.

Si l'on calcule la résistivité du matériau à l'aide du modèle des résistances montées en série, on s'aperçoit que la résistivité ρ est égale à :

$$\rho^{parallèle} = \frac{1}{\frac{1}{2R_{\uparrow}} + \frac{1}{2R_{\downarrow}}} = 2 \frac{R_{\uparrow} R_{\downarrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}}$$

Dans le cas où les couches sont alignées antiparallèlement, à la fois les spins up et down subissent des évènements de diffusion et :

$$\rho^{antiparallèle} = \frac{1}{\frac{1}{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}} + \frac{1}{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}} = \frac{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}{2}$$

On a une résistivité inférieure en configuration parallèle qu'en configuration antiparallèle. C'est pourquoi, lorsque l'on applique un champ magnétique à une structure alignée antiparallèlement, et que ce champ aligne les moments des couches magnétiques, la résistivité globale diminue [BRA 12, CAS 08].

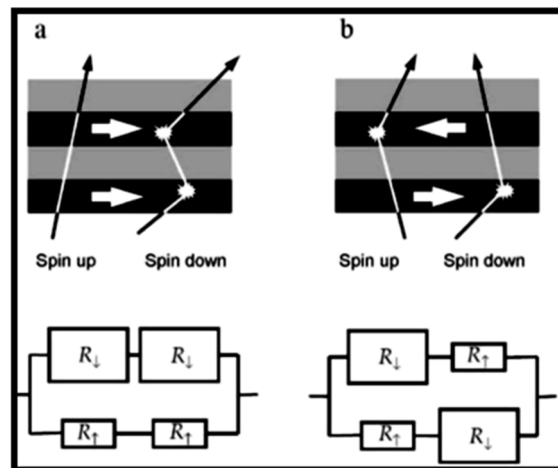


Fig. I.4 Représentation schématique du phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configuration parallèles (a) ou antiparallèles (b) [CAS 08].

II.3 Courant dans le plan (CIP) et le courant perpendiculaire au plan (CPP)

L'effet de magnétorésistance géante dans une grille multicouche de métal ferromagnétique et normal se manifeste au niveau du courant perpendiculaire au plan (CPP) et du courant dans le plan (CIP). Dans la structure CIP, le courant est parallèle aux plans des couches magnétiques et dans la structure CPP le courant circule perpendiculairement au plan du film. Les mécanismes des effets de la GMR dans les géométries CPP et CIP sont similaires et ont des caractéristiques semblables. Les valeurs de la magnétorésistance obtenues pour le premier effet, sont environ deux fois supérieures à celles de la seconde. Cependant, la résistance absolue des super-réseaux métalliques, avec une épaisseur totale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres mesurée dans la géométrie du CPP, est très petite et difficile à mesurer. Par conséquent, les applications pratiques de l'effet GMR en géométrie CPP sont beaucoup moins attractives [SHI 14].

II.4 Autres nanostructures magnétorésistives

II. 4.1 Magnétorésistance géante d'alliages granulaires

Outre les multicouches, d'autres types de nanostructures incluant métal magnétique et métal non magnétique présentent des effets de magnétorésistance géante. Des travaux mirent en évidence une forte GMR dans des alliages granulaires obtenus par dépôt simultané d'un couple de métaux non miscibles, tels cobalt et argent. En champ nul, les aimantations des agrégats magnétiques sont désordonnées, alors que l'application d'un champ magnétique permet de saturer l'aimantation dans une direction donnée. Pour un électron de conduction, cette réorientation des aimantations d'agrégats voisins est similaire à la rotation des aimantations dans une multicouche et engendre une magnétorésistance géante [FER 97]. Les intérêts des matériaux granulaires sont leur facilité de préparation, ils peuvent être préparés par trempe sur roue (melt spinning en anglais), ou par dépôt. En modifiant les compositions des alliages et en jouant sur les paramètres des traitements thermiques, il est possible de modifier la

concentration des particules, leur taille, ou leur densité numérique et donc de faire évoluer leurs propriétés magnétorésistives [CAS 08].

II. 4.2 Magnétorésistance géante de structures hybrides

Dès la découverte de la magnétorésistance géante, il apparut que les matériaux à forte GMR pouvaient avantageusement être utilisés pour la détection ou la mesure de champs magnétiques. Le gain de sensibilité obtenu par l'utilisation de couches granulaires incomplètes est toutefois beaucoup plus évident lorsque celles-ci sont insérées dans des structures - dites hybrides - où alternent couche granulaire, couche intercalaire, et couche complète de permalloy. Pour que ces structures hybrides trouvent une application pratique, il est nécessaire d'augmenter la température de blocage des agrégats. Celle-ci étant fonction, entre autres, de la taille, l'essentiel des efforts en ce sens portent sur l'étude des conditions de croissance et le dépôt des agrégats [FER 97].

II.5 Intérêt technologique

Depuis ces dernières années, les matériaux magnétiques font partis des domaines de développement les plus rapides des micro-nanosciences modernes. Ils captent l'attention des chercheurs pour diverses applications dans des domaines comme la chimie, la physique, la biologie et les usages médicaux qui nécessitent chaque année d'avantage de nouveaux matériaux présentant de nouvelles propriétés qualitatives [SHI 14]. Le concept de spintronique a été déclaré au cours des années quatre-vingt pour décrire les mécanismes de transport de charge dans lesquels le spin des électrons jouent un rôle important. La magnétorésistance géante, rapportée à la fin de cette décennie, est l'étape définitive poussant ainsi ce concept vers des applications technologiques. Dans un premier temps, les têtes de lecture sur le disque dur ont bénéficié de cette technologie émergente. Les bits enregistrés magnétiquement sur la surface du disque sont lus par le changement binaire de la résistance des dispositifs à base de GMR [REI 13].

En effet, c'est en magnétisant une petite région de ces disques qu'une alternance d'aimantations dans un sens perpendiculaire « haut » ou « bas » permet d'enregistrer

une série d'informations binaires. Plus ces régions sont petites, plus la densité d'informations, et donc la capacité de stockage des disques durs, est importante. En contrepartie, l'aimantation est de plus en plus faible et il devient de plus en plus difficile de la lire. En utilisant l'effet GMR, la capacité de stockage a été multipliée par 100 [ONO 05].

Dès décembre 1997, le premier dispositif utilisant la GMR est commercialisé par la compagnie IBM. Notons également que la GMR est utilisée dans les mémoires magnétiques non volatiles (ou MRAM) [REI 13].

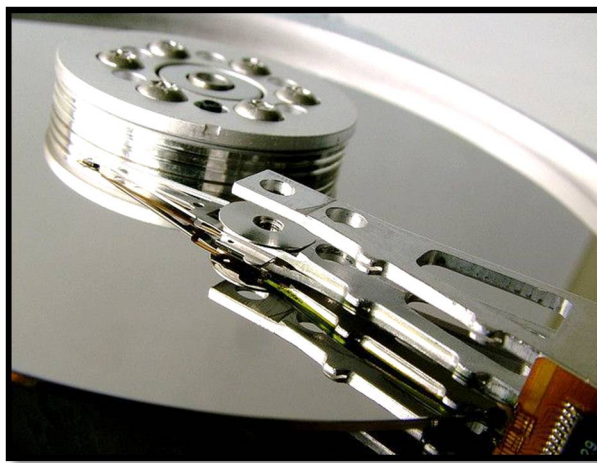


Fig. I.5 La magnétorésistance est utilisée dans les têtes de lecture des disques d'ordinateurs [ONO 05].

III. Synthèse des multicouches par voie électrochimique

III.1 Définition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [HAM 11].

C'est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes

de cette espèce sur l'électrode. Elle permet donc de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat [MEN 13].

III.2 Avantages de l'électrodéposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt [HAM 11] :

- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode, la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt [BRA 12, HAM 11].
- Les principaux paramètres influençant le dépôt sont la composition du bain électrolytique, le pH, la température du bain, l'agitation de la solution, la densité de courant ou le potentiel appliqué et la nature du substrat sur lequel le dépôt se forme. Bien sûr la combinaison de tous ces paramètres permet de jouer sur les propriétés magnétiques, mécaniques et conductrices des échantillons [BRA 12, HAM 11].

III.3 Mécanisme de l'électrodéposition

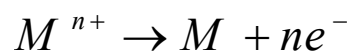
Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent se produire (figure 1.6) [BOU 12].

- a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée *anode*.

b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M:



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée *cathode*.

L'équation susmentionnée à l'équilibre, est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$

Où

E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T : la température absolue à laquelle s'effectue la réaction (K),

n: le nombre d'électrons mis en jeu,

F: la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \times \text{Concentration} [\text{mol.l}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode [BOU 14].

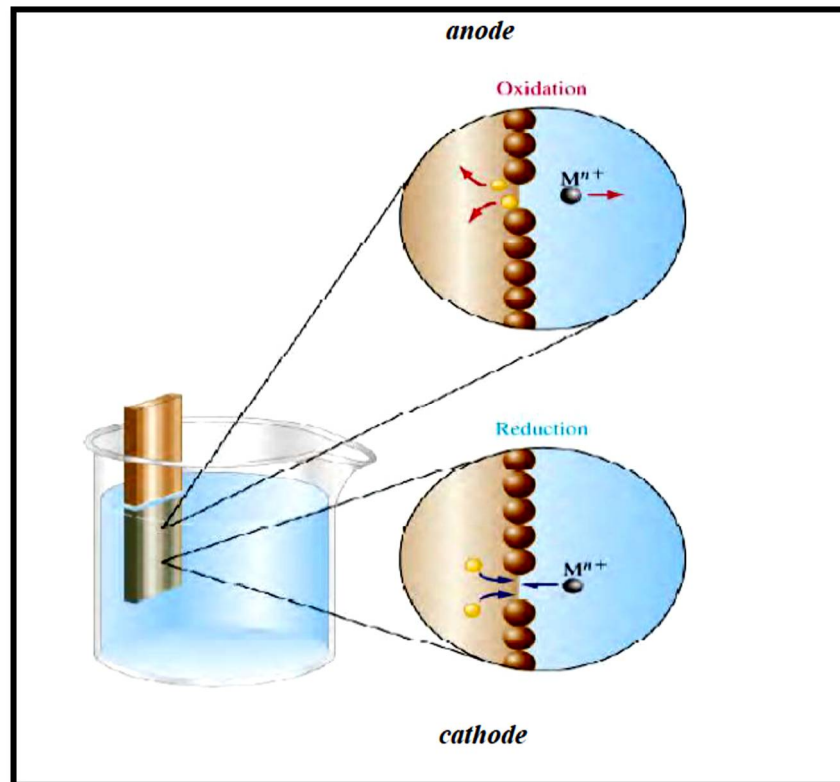


Fig. I.6 : Réactions de réduction et d'oxydation [BOU 12].

Le mécanisme par lequel le processus d'électrodéposition peut être compris est comme suit; un cation dans la solution est réduit à la surface de l'électrode en raison de l'application d'un potentiel (force électromotrice) et l'injection d'un électron de l'électrode dans le cation. Le cation forme un adatom après réduction et migre sur la surface de l'électrode à un site énergétiquement favorable où il se loge. La succession de la réduction conduit à un ensemble d'adatoms (agrégat) et par la suite produit le dépôt final (figure I.7) [MEN 13].

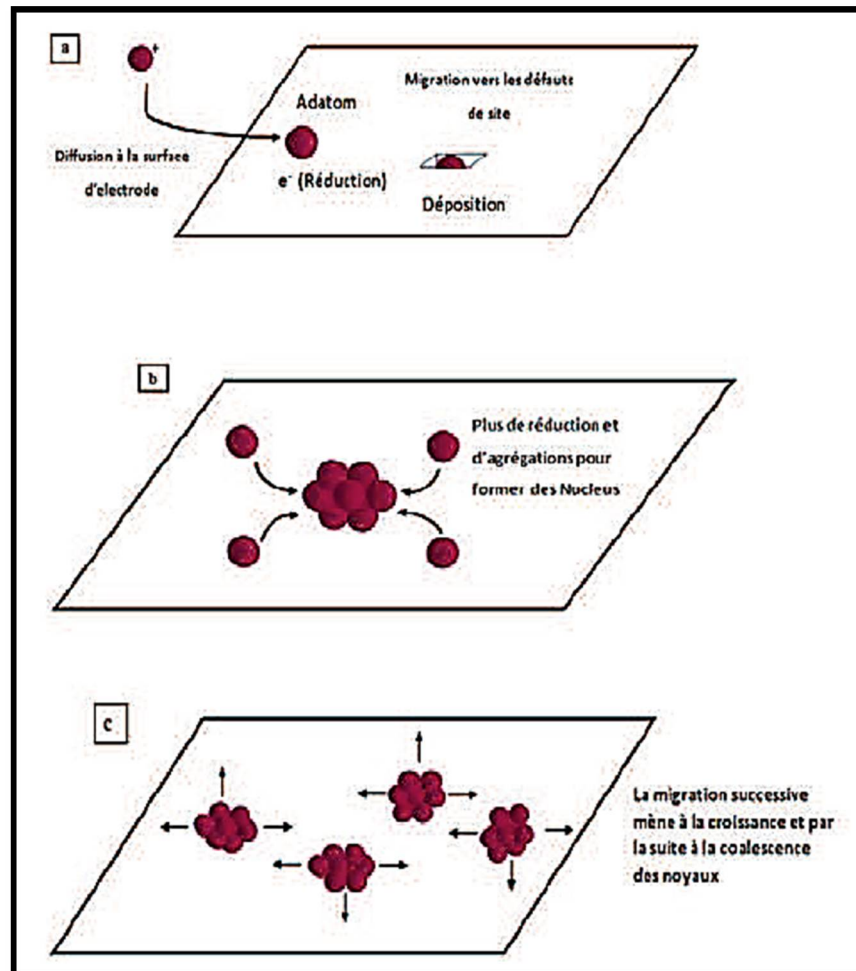


Fig. I.7 : Représentation graphique du processus d'électrodéposition [MEN 13].

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal [HAM 11]. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [CHE 12].

- ✓ *Transfert de masse* : Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion [HAM 11, ASS 14] :

a)-La migration : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

b)-La diffusion : les ions se déplacent 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.

c)-La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

- ✓ *Transfert de charge* : Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface [HAM 11].
- ✓ *Cristallisation (formation de dépôt)*: Les adatoms vont, au cours de cette étape, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites, à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [ASS 14].

III.4 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de l'électrodéposition est de déposer un métal (couche superficielle) ou un film passif sur un autre métal pour donner à cette surface les différentes modifications et propriétés désirées [HAM 11, ASS 14].

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 [HAM 11, ASS 14].

$$q = I \cdot t$$

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 avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} = \frac{M \cdot i \cdot S \cdot t}{n \cdot F} \dots(1)$$

Où m : masse déposée (g) ;

M : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

I : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (A);

t : durée du dépôt (sec) ;

i : densité de courant (A/cm^2) ;

S : superficie active de l'électrode (cm^2) ;

n : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple) ;

F : constante de Faraday.

La vitesse V d'électrodéposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps t , la vitesse en m/s est donnée par [HAM 11, ASS 14]:

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \dots(2)$$

La masse m est calculée, connaissant la masse volumique ρ du métal déposé :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \dots(3)$$

De (1) et (3) on obtient :

$$V = \frac{M \cdot i}{n \cdot F \cdot \rho}$$

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système (Tableau I.1). Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [BRA 12, MEN 13].

Tableau I.1 : Conditions influençant les caractéristiques des dépôts [BRA 12, MEN 13].

Conditions Initiales	Conditions Temporelle
<ul style="list-style-type: none"> - Nature du substrat - Préparation du substrat - Électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...) - Paramètres électriques - Agitation - Température du bain - Autres conditions 	<ul style="list-style-type: none"> - Électrolyte (concentration, pH, ...) - Évolution de la surface - Paramètres électriques - Réactions parasites - Autres conditions

IV. Conclusion :

Nous avons présenté dans ce premiers chapitre, un aperçu général sur la magnétorésistance géante, ainsi que sur la méthode d'élaboration des multicouches par voie électrochimique. Ceci permettra d'ouvrir la porte au deuxième chapitre concernant la partie expérimentale et assurera le passage de la théorie à l'application.

Chapitre II.

Techniques expérimentales **et de caractérisation**

I. Introduction

Ce chapitre présente les différentes procédures expérimentales dont nous avons eu recours afin d'élaborer le système étudié ainsi que les différentes techniques de synthèse et de caractérisation structurale, morphologique et magnéto-résistive.

II. Procédures expérimentales

II.1 Confection de l'électrode de travail

a. Composition chimique

La source du métal utilisé comme électrode de travail est le cuivre (CW004A). Sa composition chimique correspondante aux normes EN 13610 est tabulée comme suit [DUL 04] :

Tableau II.1 Composition chimique du cuivre [DUL 04]

Élément	Cu	Ag	Bi	Co	O	P	Pb	Si	Autres
Composition	[%]	[ppm]							
CW004A	99.901	-	5	-	400	-	50	-	300

b. Laminage

Le laminage est un procédé de fabrication par déformation plastique. Cette déformation est obtenue par compression continue au passage entre deux cylindres contrarotatifs appelés laminoir. Un laminoir est une installation industrielle ayant pour but la réduction d'épaisseur d'un matériau (généralement du métal).

Outre la possibilité de réalisation d'épaisseurs plus faibles, le laminage présente d'autres avantages : excellent aspect de surface, amélioration des tolérances dimensionnelle et des propriétés métallurgiques [YAH 13].

Notre échantillon de cuivre (fig II.1) a été laminé pour réduire son épaisseur de 5 mm, et obtenir une bande plus dilatée et moins épaisse, d'environ 0.2mm. Ainsi,

la même bande de cuivre a été découpée en pastilles qui vont représenter notre substrat afin d'élaborer les dépôts.



Fig. II.1 Tôle de cuivre utilisée.

c. Traitement thermique

Après avoir obtenu les pastilles de cuivre en forme cylindrique, un traitement thermique fut nécessaire pour modifier la microstructure de nos substrats afin d'obtenir des propriétés qui améliorent leur durée de vie [FLA 99] et éliminer les contraintes résidus du laminage. Dans le cas du cuivre, les températures nécessaires ne sont pas très élevées : généralement inférieures à 800°C, elles n'atteignent 1000°C maximum que pour certains alliages [BRA 07, WHI 62].

Nos pastilles ont été placées dans un four tubulaire de type Nabertherm B180, modèle RT50-250/13, pour une température égale à 750°C et une durée de 2 heures.



Fig. II.2 a) Four tubulaire, b) Pastilles de cuivre récupérées après traitement thermique.

d. Enrobage

L'enrobage est un procédé industriel consistant à appliquer une couche de liquide ou de poudre sur la surface d'un produit de base de forme quelconque afin de lui conférer des propriétés particulières [IBR 12].

Afin d'obtenir une électrode de travail, les pastilles de cuivre ont été reliées à un fil de cuivre sur l'une des surfaces, puis l'enrobage a été réalisé à froid par une résine époxy et laissé à l'air ambiant pendant 24 heures pour le séchage et la solidification de la résine (fig. II.3).



Fig. II.3 Échantillon enrobé.

e. Polissage et nettoyage

Le polissage c'est une opération qui assure la planéité de l'échantillon et la régularité de l'état de surface. Les papiers abrasifs utilisés sont à base de carbure de silicium, la lubrification est assurée par un jet d'eau [ICH 01].

Les substrats de cuivre sont polis avant chaque dépôt. Les étapes de polissage sont réalisées à l'aide de papiers abrasifs (P1200, P2000, P4000).



Fig. II.4 Polisseuse (metkon-FORCIPOL 2V).

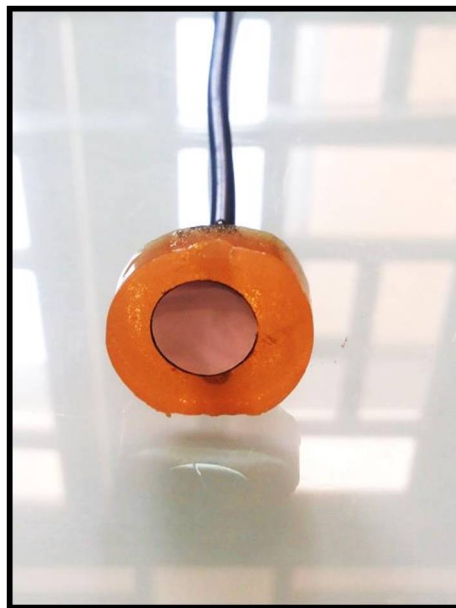


Fig. II.5 Électrode poli.

Le nettoyage de surface de nos électrodes fut réalisé par un décapage avec de l'acide nitrique pour une courte durée (4 secondes), puis placées dans une cuve à ultrasons pour un nettoyage avec de l'acétone pendant 5 min afin d'éliminer les particules provenant du polissage et toute trace organique ou de poussière. Cette étape est vraiment importante car les dépôts des couches minces sont sensibles à l'état de surface.



Fig. II.6 Nettoyage par ultrasons UC220CB.

II.2 Préparation des bains électrolytiques

L'électrolyte fournit les espèces nécessaires aux réactions. Il est formé d'un solvant et de solutés, on ajoute souvent à la solution divers additifs destinés à modifier les conditions de déposition ou à améliorer le dépôt [BRA 12], tel que l'acide borique qui joue le rôle d'un tompan, il minimise le dégagement d'hydrogène à la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution et le sulfate d'ammonium qui joue à la fois le rôle d'un électrolyte support pour améliorer la conductivité de la solution et d'un agent complexant permettant d'éviter la formation des hydroxydes [BEN 11].

La composition des bains électrolytiques préparés à température ambiante pour l'élaboration des couches minces est détaillée comme suit :

- ✓ Pour le bain du fer référencé par [WAN 03, YUL 09, DEE 06]:

Tableau II.2 Composition du bain électrolytique du fer.

Composant	Concentration
$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01 M
H_3BO_3	0.07 M
HCOOH	0.1 M
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	0.2 M

- ✓ Pour le bain du chrome référencé par [YUL 09, BEN 11, PRA 15] :

Tableau II.3 Composition du bain électrolytique du chrome.

Composant	Concentration
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1 M
H_3BO_3	0.07 M
HCOOH	0.5 M
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	0.2 M
UREA	0.5 M

- ✓ Ajouter quelques gouttes d' H_2SO_4 dilué pour ajuster le pH du milieu (2,8-3,2). Selon les diagrammes de Pourbaix (voir annexe), on travaille dans un milieu acide. Cette étape se présente nécessaire afin d'éviter la formation des hydroxydes, et ainsi des oxydes, durant le dépôt.



Fig. II.7 Échantillons de 200 ml des électrolytes de chrome et de fer.

II.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude est représenté sur la figure suivante :

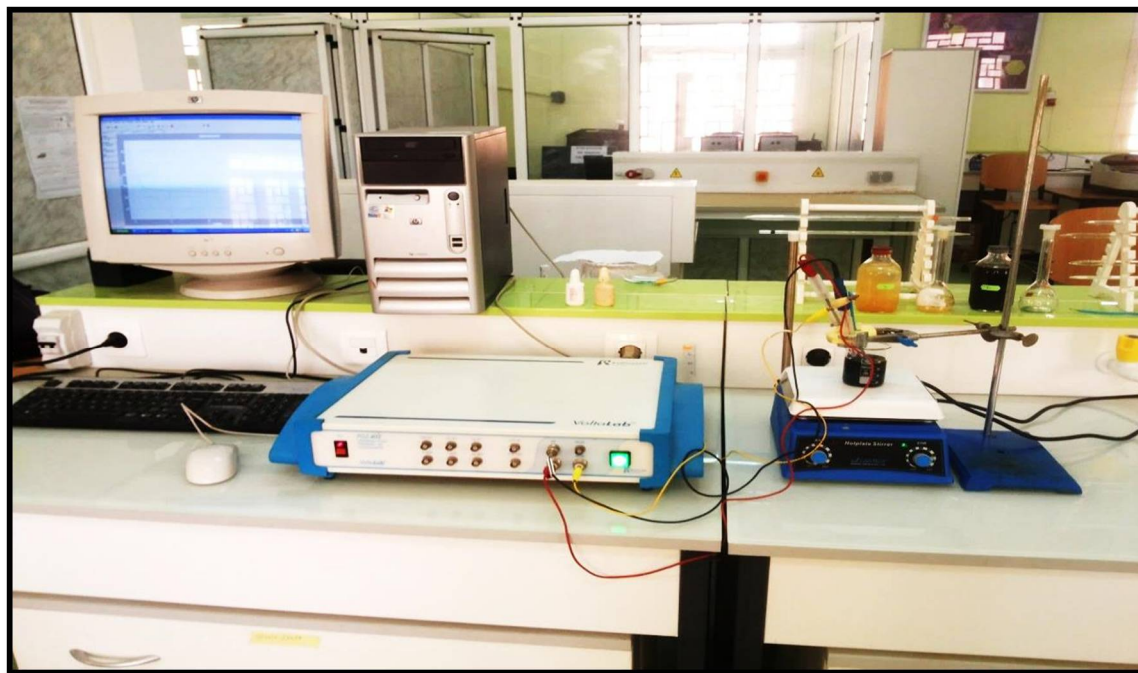


Fig. II.8 Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique.

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un récipient contenant le bain électrolytique et les différentes électrodes [BRA 12]. Il s'agit d'un montage classique à trois électrodes comme illustré dans la figure II.9.

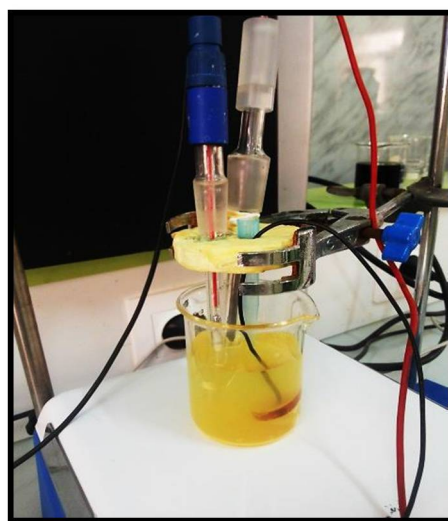


Fig. II.9 Montage de la cellule électrochimique.

2. Les électrodes

- a. **Électrode de référence** : Dans ce travail, toutes les valeurs du potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel, saturée en KCl (ECS) qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. À titre indicatif, le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241 mV [ICH 01].

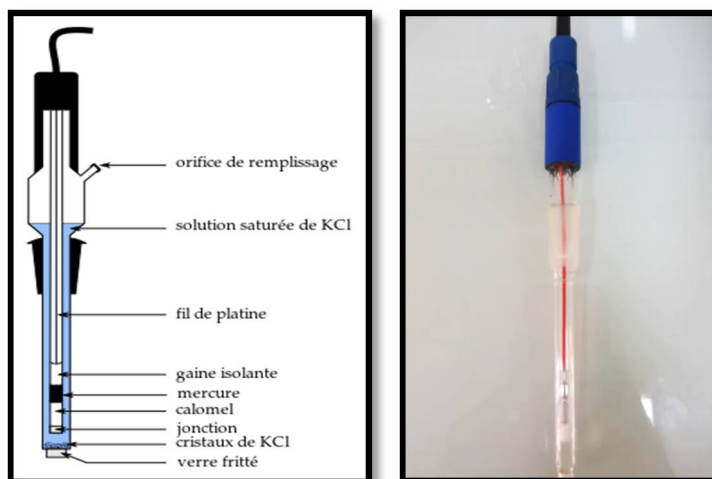


Fig. II.10 Schéma d'une électrode au calomel saturée (ECS) [MOH 11].

- b. **Électrode auxiliaire (contre électrode)** : La contre électrode permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'un cylindre en Platine de 1 cm² de surface, inerte et disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique [ICH 01].



Fig. II.11 Électrode auxiliaire en Platine.

c. **Électrode de travail** : Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une électrode en cuivre d'une surface égale à 0.785 cm^2 . Notre électrode de travail doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique, on rince l'électrode avec l'eau distillée puis de l'acétone. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

3. Potentiostat

Le potentiostat/galvanostat est un appareil qui impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant) [ICH 01]. L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat de type Taccussel Voltalab80-PGZ 402 illustré par la figure II.12, piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4, prédestiné pour le commander, de collecter et traiter les données.



Fig. II.12 Potentiostat/Galvanostat.

III. Techniques électrochimiques d'élaboration des dépôts

Les techniques électrochimiques peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus électrochimique, que pour la formation du dépôt lui-même. Les méthodes principalement utilisées dans notre étude sont la voltamétrie cyclique et la chronopotentiométrie [DER 14].

III.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique d'électro-analyse qui permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltamogramme [ICH 01].

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure [DER 14].

Avec :

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 pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

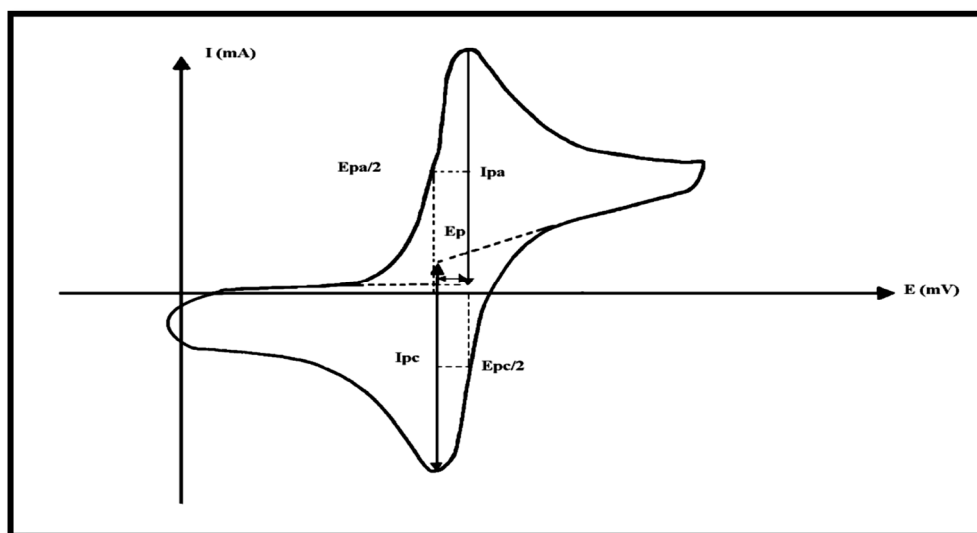


Fig. II.13 Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [DER 14].

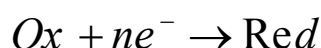
La forme des voltamogrammes donne une vue de l'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode [ICH 01]. Lors du balayage aller, pour $E < E_{eq}$ (potentiel d'équilibre de l'électrode de travail), on a apparition d'un courant négatif appelé courant cathodique qui est due au dépôt métallique ou à la réduction du proton. Et lors du balayage retour, pour $E > E_{eq}$, on a apparition d'un courant positif appelé courant anodique qui est due à l'oxydation (dissolution) des espèces réduites durant l'aller [BOU 10].

Les paramètres caractéristiques d'une expérience voltamétrique sont :

- ✓ La vitesse du balayage.
- ✓ Le potentiel du circuit ouvert ou d'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.
- ✓ Le potentiel E_1 imposé par l'expérimentateur.
- ✓ Le potentiel E_2 , il peut être égal au potentiel d'abandon ou supérieur à celui-ci.

III.2 Chronopotentiométrie

Cette méthode consiste à imposer une densité de courant constante sur la cathode à revêtir pendant un temps t et à enregistrer l'évolution du potentiel [ICH 01]. Il se produit à l'électrode la réaction redox suivante :



On est en régime transitoire, il y a donc appauvrissement en Ox et enrichissement en Red à l'interface électrode/électrolyte. La consommation de Ox comme la production de Red entraînent un gradient de potentiel chimique induisant le déplacement par diffusion de Ox et Red respectivement de et vers le sein de l'électrolyte. On suppose également qu'au cours de l'expérience le déplacement des espèces dans l'électrolyte ne se fait que par diffusion [BAD 08].

Les courbes Potentiel-Temps présentent la variation de la tension de l'électrode en fonction du temps pour une certaine intensité du courant imposée. L'analyse de ces courbes permet, pour une réaction simple dont la cinétique est contrôlée par la

diffusion des espèces électroactives, de déterminer les paliers de potentiels correspondant aux étapes de la réduction [ICH 01].

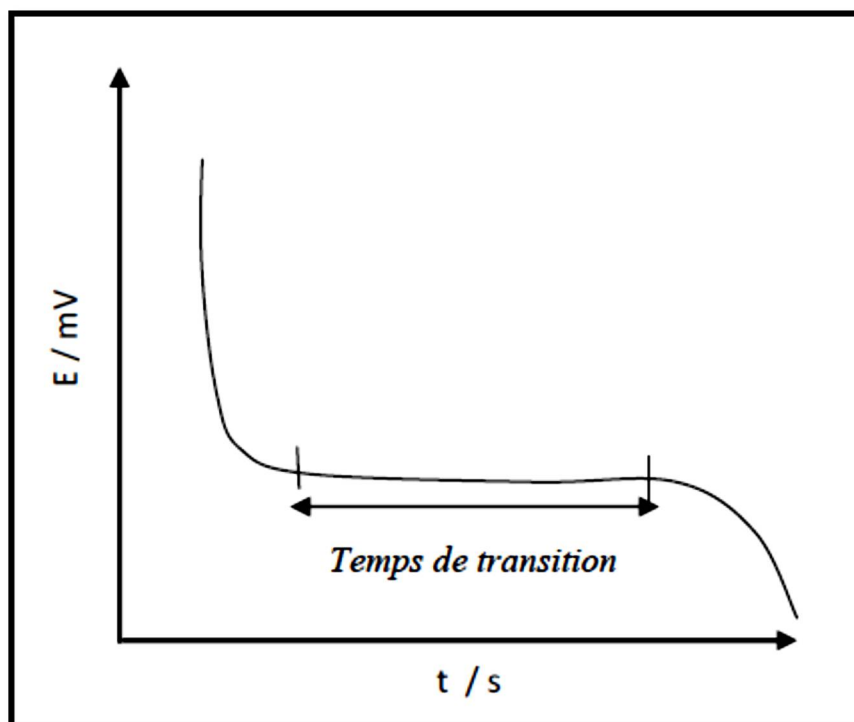


Fig. II.14 Représentation de l'allure de forme des chronopotentiométries lors d'une réaction de réduction cathodique [HAM 11].

IV. Techniques de caractérisation électrochimiques et non-électrochimiques

IV.1 Techniques électrochimiques

IV.1.1 Polarisation potentiodynamique

Le principe de la mesure par polarisation potentiodynamique consiste à appliquer une faible différence de potentiel entre deux électrodes et à mesurer le courant résultant, qui est proportionnel à la vitesse de corrosion. Cette technique permet de calculer le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance à la polarisation (R_p) [DER 14].

Les courbes intensité-potential traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un

milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :

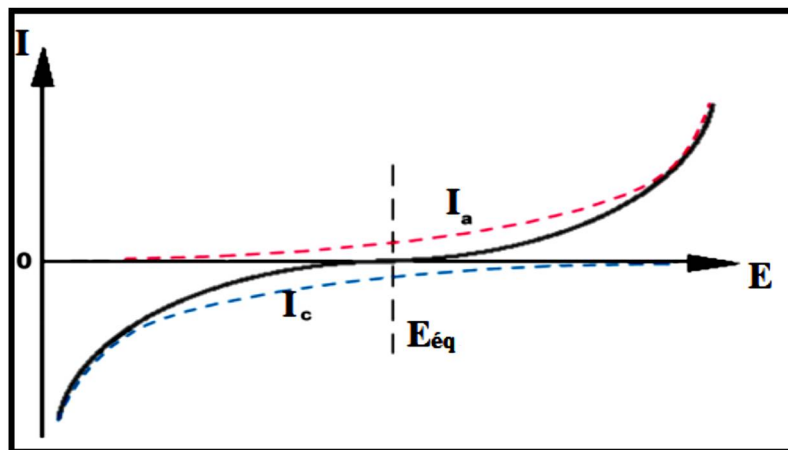


Fig. II.15 Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire) [BOU 14].

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel [BOU 14].

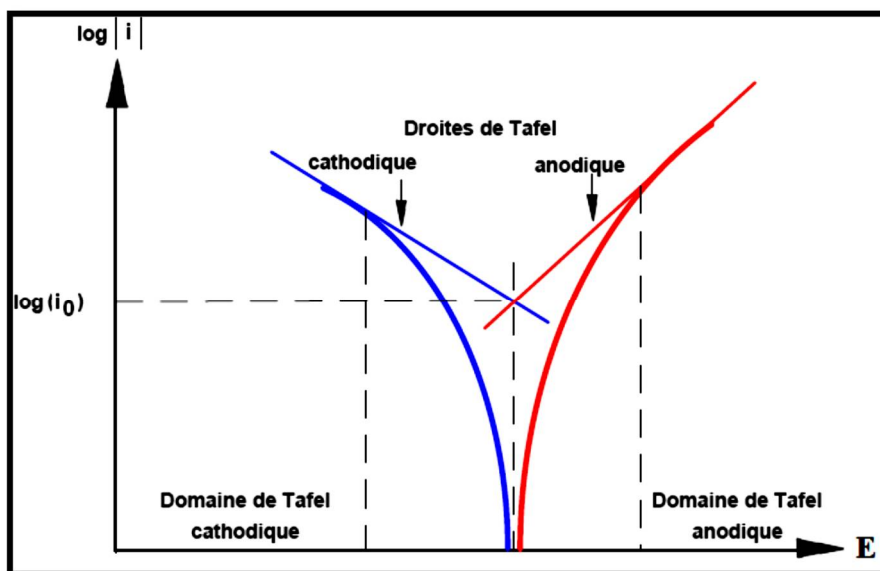


Fig. II.16 Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [BOU 14].

Le milieu corrosif est une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) de 3% acidifiée par HCl concentré. Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201 relié à un micro-ordinateur associé au logiciel Voltmaster 1 qui permet l'acquisition des données

Le tracé des courbes de polarisation nécessite la connaissance du potentiel libre. Après une immersion de l'échantillon pendant un temps fixe de 30 min, cette durée est suffisante pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre. La variation du potentiel libre est alors inférieure à 1mV/min.

Les courbes intensité – potentiel sont obtenues avec une vitesse de balayage de 60 mV/mn. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans des conditions stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats, et a été effectuée dans un domaine de potentiel correspondant à (-1000mV jusqu'à 1000 mV) par rapport à ECS.

IV.2 Techniques non électrochimiques

IV.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, qui est utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent [BOU 14].

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis (fig. II.17). Ces rayons sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré [BOU 10] (fig. II.18).

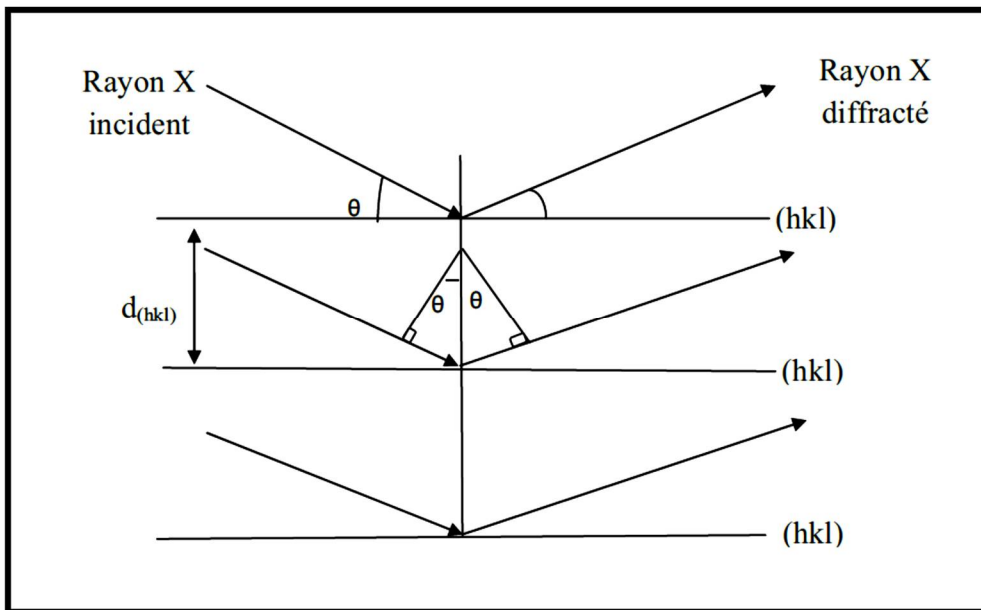


Fig. II.17 Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal [BOU 10].

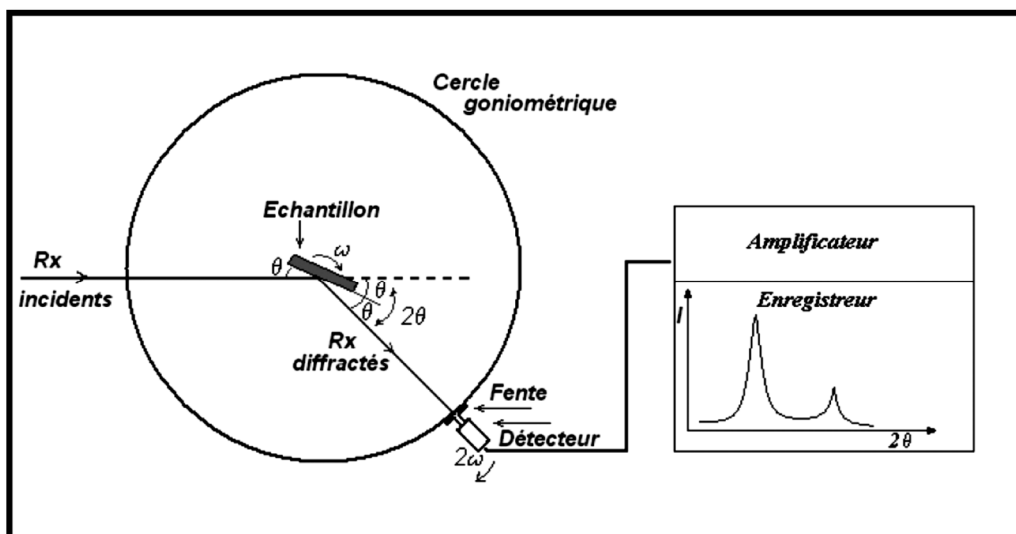


Fig. II.18 Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre [DER 14].

Le diffractomètre employé dans ce travail est de type Philips X'Pert Pro (fig. II.19). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. La détermination des phases cristallines se fait habituellement par comparaison des diagrammes de diffraction obtenus avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) [ICH 01].



Fig. II.19 Diffractomètre Philips X'Pert Pro.

IV.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Ce type de microscopes utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde, point par point, la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet, crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés [BOU 14]. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (fig. II.20) [DER 14].

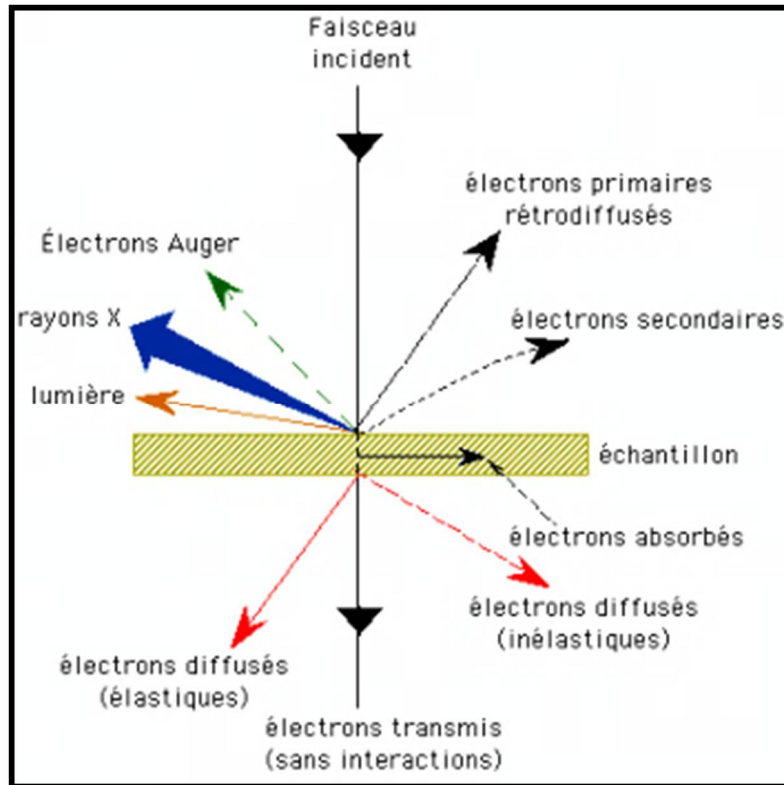


Fig. II.20 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [CHE 11].

Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux, module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc (fig. II.21) [BOU 14].

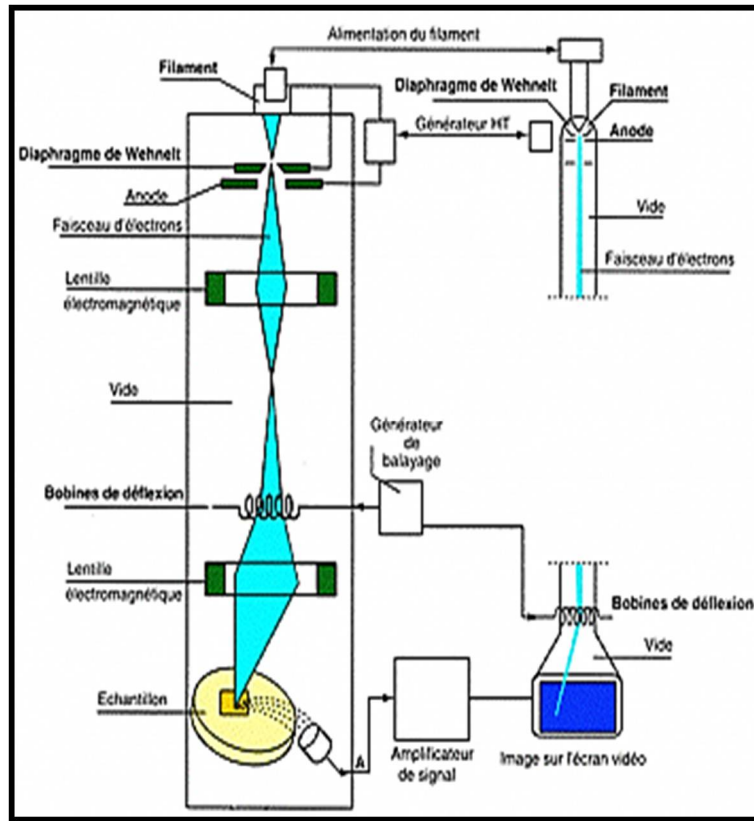


Fig. II.21 Schéma simplifié du microscope électronique à balayage [CHE 11].

v. Caractérisation magnétorésistive des dépôts

En se basant sur le fait que la magnétorésistance est la variation de la résistance d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique [DAR 13], nous avons procédé à des mesures magnétorésistives selon le dispositif suivant :

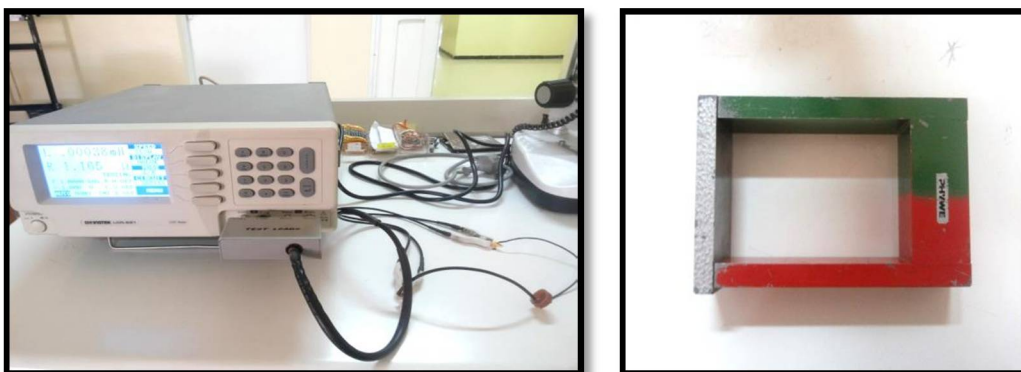


Fig. II.22 Dispositif expérimental pour les mesures magnétorésistives

- **LCR mètre** : est un type de matériel d'essai électronique utilisé pour mesurer l'inductance (L), la capacité (C) et la résistance (R) d'un composant électronique [DAR 13]. Celui que nous avons utilisé était de type GW INSTEK, modèle 821.
- **Un aimant** : constitué principalement d'un matériau magnétique dur, permet de générer un champ magnétique et exercer une force d'attraction sur tout matériau ferromagnétique.

Cette partie sera donc qualifiée de qualitative et non pas quantitative. On se limitera d'observer la variation de la résistance de notre échantillon sous l'effet d'un champ magnétique généré par un aimant en U.

VI. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une description de l'environnement expérimental conçu pour l'élaboration des multicouches ainsi que les différentes méthodes de caractérisation qu'ont subi nos dépôts.

Chapitre III.

Résultats et discussions

I. Introduction

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre II, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique des dépôts Fe/Cr. Ensuite la deuxième partie sera consacrée aux caractérisations structurales, morphologiques et magnéto-résistives de nos dépôts.

II. Étude électrochimique

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe [BOU 10]. Initialement dans toute étude, identifier le comportement électrochimique de l'électrolyte support, son domaine de stabilité ainsi que celui du substrat dans les conditions de travail est une étape essentielle.

La réduction des ions H^+ est un phénomène secondaire et inévitable pendant l'électrodéposition, donc il est important de caractériser l'évolution de cette réaction dans l'électrolyte support (sans cations métalliques) [ASS 14], ce qui nous a permis de mettre en évidence la contribution de ce phénomène sur l'élaboration du système Fe/Cr, ainsi que l'effet du sulfate d'ammonium sur l'évolution de cette réaction.

Pour déterminer le potentiel de dépôt de chaque élément et caractériser le domaine d'évolution de l'hydrogène, nous avons effectué une caractérisation par voltamétrie cyclique.

II.1. Electrolyte support

Une étude préliminaire menée par voltamétrie cyclique est consacrée au comportement électrochimique du substrat. En effet, la figure III.1 montre un voltamogramme du cuivre dans un bain électrolytique contenant $HCOOH$ (0.5M), H_3BO_3 (0.07M), et l'urée (0.5M), tracé dans un domaine de potentiel allant de 0 jusqu'à -1.6V/ECS.

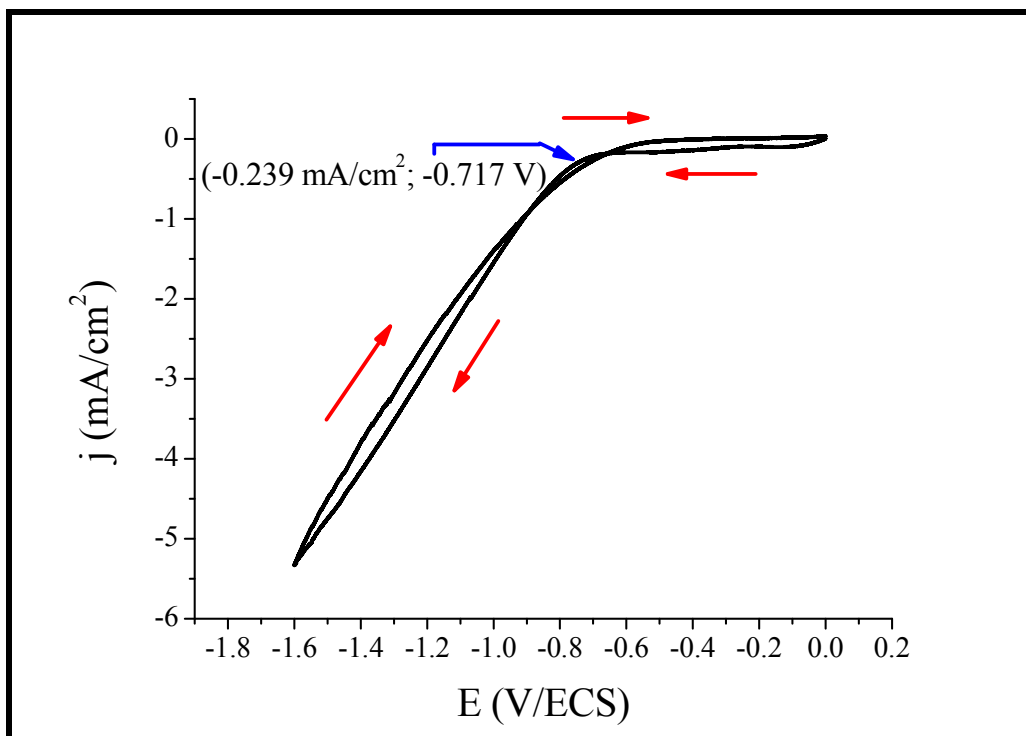
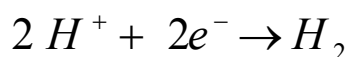


Fig. III.1 Voltamogramme cyclique de l'électrode de travail dans l'électrolyte support à $V_b=10\text{mV/s}$, T ambiante et $\text{pH}= 4.33$.

On note l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface de l'électrode est indifférente. Un courant cathodique commence à apparaître à partir d'un potentiel de -0.71V/ECS qui est attribué à la réduction des ions H^+ selon [BOU 14] :



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

II.1.1 Effet de sulfate d'ammonium

Pour mettre en évidence l'effet de l'ion NH_4^+ sur la réduction de l'hydrogène, nous avons effectué une série de mesures voltamétriques à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ pour une gamme de potentiel allant de 0 à -1.6 V/ECS .

La figure III.2 présente les voltamogrammes enregistrés pour une vitesse de balayage égale à 10mV/sec .

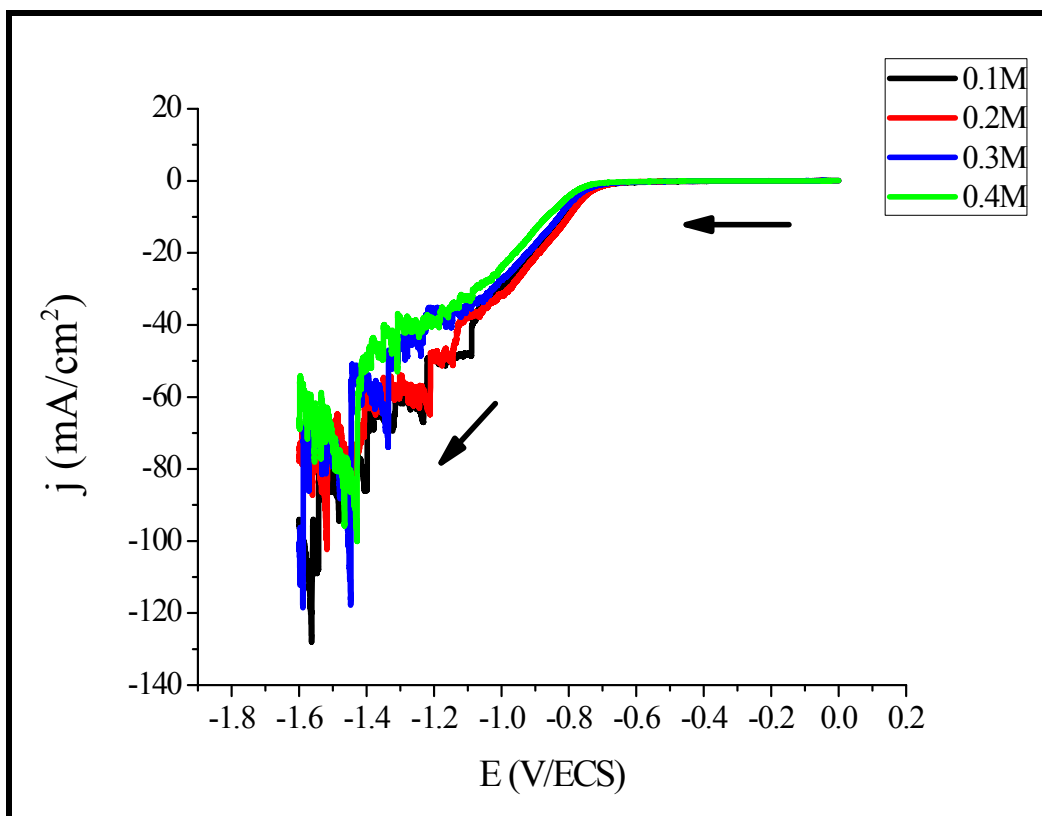


Fig. III.2 Voltamogrammes de réduction des ions H^+ à différentes concentrations de $(NH_4)_2 SO_4$ à $V_b=10mV/s$, T ambiante et $pH= 4.33$.

On peut noter que la réduction des ions H^+ commence à partir de $-0.71 V/ECS$ avec $0.1M$ de $(NH_4)_2 SO_4$ et est décalée vers les potentiels les plus cathodiques en augmentant la concentration de $(NH_4)_2 SO_4$ jusqu'à $0.4M$ avec un potentiel de réduction égale à $-0.76 V/ECS$. On constate aussi une différence de courant de réduction notable selon la concentration de $(NH_4)_2 SO_4$ utilisée.

À titre d'exemple, on introduit les changements observés dans le tableau suivant :

Tableau. III.1 Valeurs de E_c et j_c pour différentes concentrations de $(NH_4)_2 SO_4$.

Concentration de $(NH_4)_2 SO_4$	$E_c (V/ECS)$	$j_c (mA/cm^2)$
0.1M	-0.719	-94.0812
0.4M	-0.769	-65.925

Il apparaît bien qu'avec une concentration faible du sulfate d'ammonium, le voltamogramme indique une valeur assez importante du courant cathodique qui est due à une forte décharge des ions H^+ . Cette valeur diminue en augmentant la concentration de $(NH_4)_2 SO_4$. Ceci est expliqué par le fait que la réduction des ions H^+ est inhibée par la présence de ce dernier, qui ralentit la vitesse de la réaction et ainsi diminue la valeur du courant cathodique.

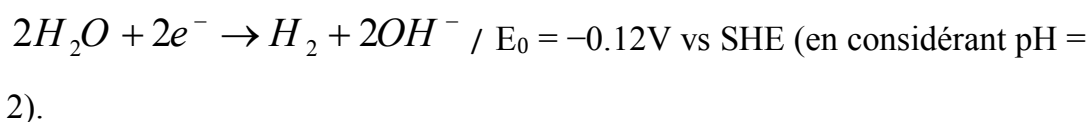
II.2. Comportement électrochimique du chrome

Le dépôt électrolytique du chrome est largement utilisé industriellement pour la production de revêtements résistants à l'usure avec des propriétés mécaniques spécifiques, telles que la dureté, ou comme un procédé de finition décoratif des surfaces.

Au cours des dernières années, il y a eu beaucoup de recherches menées sur les méthodes alternatives pour réaliser des revêtements de chrome par électrodéposition à partir de bains contenant du Cr (III) sans l'utilisation de Cr (VI), car il a été démontré que ses composés sont toxiques, cancérigènes [ROB 11] et peuvent causer une déformation génétique. De plus, son caractère oxydant, CrO_3 , se présente dangereux pour l'environnement [FON 08].

Les facteurs qui font que l'électrodéposition du chrome métallique à partir des bains contenant du chrome trivalent soit compliquée, sont [ROB 11, GIO 14, NAN 14] :

- i. Les ions Cr^{3+} forment, en solution aqueuse, un complexe appelé hexa-aqua. D'un point de vue cinétique, ce complexe, dont la formule est $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, a une faible stabilité thermodynamique et limite l'électroréduction du chrome .
- ii. La réduction de Cr^{3+} à Cr^0 est caractérisée par un potentiel de réduction standard ($E^\circ = -0.74$ V vs SHE) plus négatif que celui de la réduction de l'Hydrogène dans l'eau:



Cela signifie que la polarisation minimale requise pour activer le processus de réduction du chrome trivalent va produire un fort dégagement d'Hydrogène.

- iii. La réaction dans le facteur précédent, se produit à la cathode et provoque une augmentation significative du pH auprès de la surface de l'électrode. À des valeurs de pH supérieur à 4,5 ; le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ s'hydrolyse en créant ainsi une série de réactions qui en résultent des produits finals ; des polymères. Lors de la formation de ces polymères, dont la masse moléculaire est élevée, ils se précipitent à proximité de la surface de la cathode ce qui limite la réduction des Cr^{3+} [ROB 11, GIO 14].

La limitation des facteurs précédents est possible en utilisant des agents complexant appropriés pour Cr^{3+} , tels que l'acide oxalique, l'acide malonique, l'urée, la glycine. Ces composés organiques forment avec les ions de Cr^{3+} des complexes plus stables thermodynamiquement que celui hexa-aqua; de sorte que ces ligands organiques peuvent séquestrer une quantité considérable des ions de chrome à partir de son complexe hexa-aqua, ce qui les rend disponibles pour la réduction à la cathode [ROB 11, GIO 14]. Selon la littérature, le ligand le plus approprié est l'acide formique en raison de ses épais revêtements de chrome de haute qualité et une efficacité de courant optimale [PRA 15, ROB 11, GIO 14, DRE 89].

II.2.1 Effet de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ sur l'électrodéposition du chrome

Tel mentionné auparavant, l'électrodéposition du chrome est fortement affectée par le dégagement de l'hydrogène, en effet il a été même proposé que l'électroréduction du chrome soit une méthode pour produire un potentiel chimique élevé de ce dernier [25]. Une tentative pour réduire cette réaction immanquable a été menée par l'ajout du sulfate d'ammonium avec différentes concentrations au bain électrolytique contenant le sel de Cr (III) pour balayage de potentiel allant de -0.4 à -1.6V/ECS.

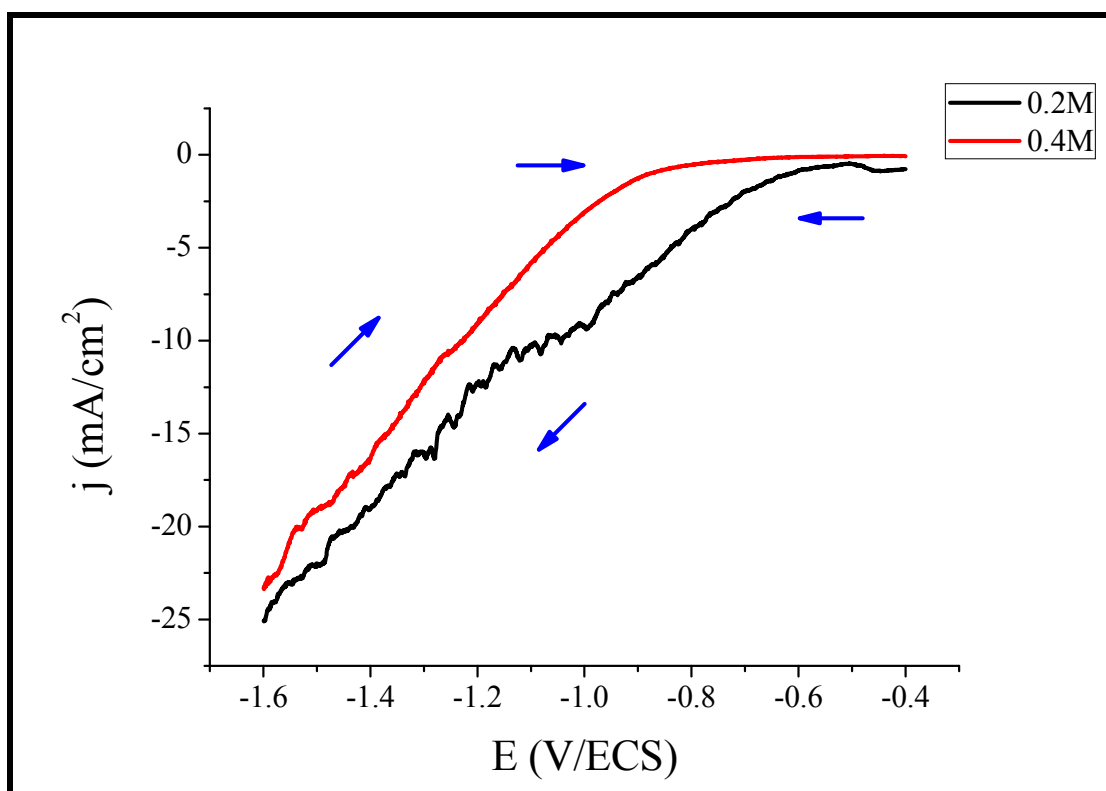


Fig. III.3. Voltammogrammes cycliques de réduction du chrome à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ à $V_b=10\text{mV/s}$, T ambiante et $\text{pH}= 3.2$.

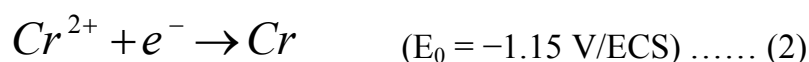
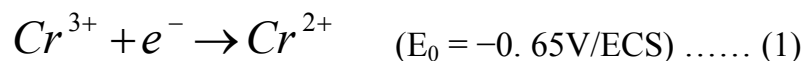
Le tableau III.2 traduit l’observation de l’écart entre le pic de réduction des ions Cr^{3+} en présence des différentes concentrations du sulfate d’ammonium ainsi que les principales modifications apportées par cet additif.

Tableau. III.2. Valeurs de E_c , j_c et E_{pc} pour différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$.

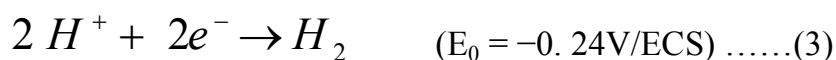
Concentration	E_c (V/ECS)	j_c (mA/cm ²)	E_{pc} (V/ECS)
0.2M	-0.5973	-25.075	-0.99180
0.4M	-0.8873	-22.7406	-1.22992

Lors du balayage cathodique, on note le décalage du potentiel de décharge des ions H^+ vers les valeurs les plus négatives en augmentant la concentration de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$. D’autre part on note la diminution du courant cathodique en présence de cet additif, ce qui prouve et confirme la nécessité du sulfate d’ammonium dans notre électrolyte.

Des études précédentes ont suggéré que l'électrodéposition du chrome à partir des bains contenant le Cr (III), comporte deux étapes consécutives de réduction [NGU 11, PRO 09, NGU 12]:



Sans oublier les réactions les réactions d'évolution de l'hydrogène :



Ceci apparait clairement avec une concentration de 0.2M de sulfate d'ammonium. On note que la réduction des ions Cr^{3+} commence à partir de -0.653 V/ECS ce qui correspond à la réaction (1). Une variation des pics cathodiques commence à apparaitre de -0.9918 V/ECS et sera attribuer aux réactions (3 et 4) qui se favorisent dans ce domaine de potentiel [NGU 11]. On note aussi l'apparition d'un pic cathodique à la valeur de -1.157 V/ECS qui correspond à la réaction (2).

Le voltamogramme continue de faire apparaitre un bruit et ceci pour des potentiels plus négatifs ce qui convient au dégagement de l'hydrogène. Le décalage du potentiel de réduction du chrome vers les potentiels cathodiques est dû au milieu électrolytique et la forte concentration de $(NH_4)_2 SO_4$ qui ralentie non seulement le dégagement de l'hydrogène mais aussi la réaction de réduction du chrome [DRE 89]. Cela justifie notre choix de la concentration 0.2M à rajouter au bain électrolytique.

II.2.2 Étude par voltamétrie cyclique

Après fixations des conditions optimales du dépôt, l'électrode de travail a été émergée dans un bain électrolytique, décrit dans le chapitre précédent (Tableau II.3). Une étude par voltamétrie cyclique était effectuée pour un balayage de potentiel allant de du potentiel libre de l'électrode de travail à -1600 V/ECS. Ajuster l'acquisition des

données de telle manière, permet d'éviter la dissolution de la couche formée ainsi de diminuer le fort dégagement de l'hydrogène en limitant sa gamme de potentiel de réduction.

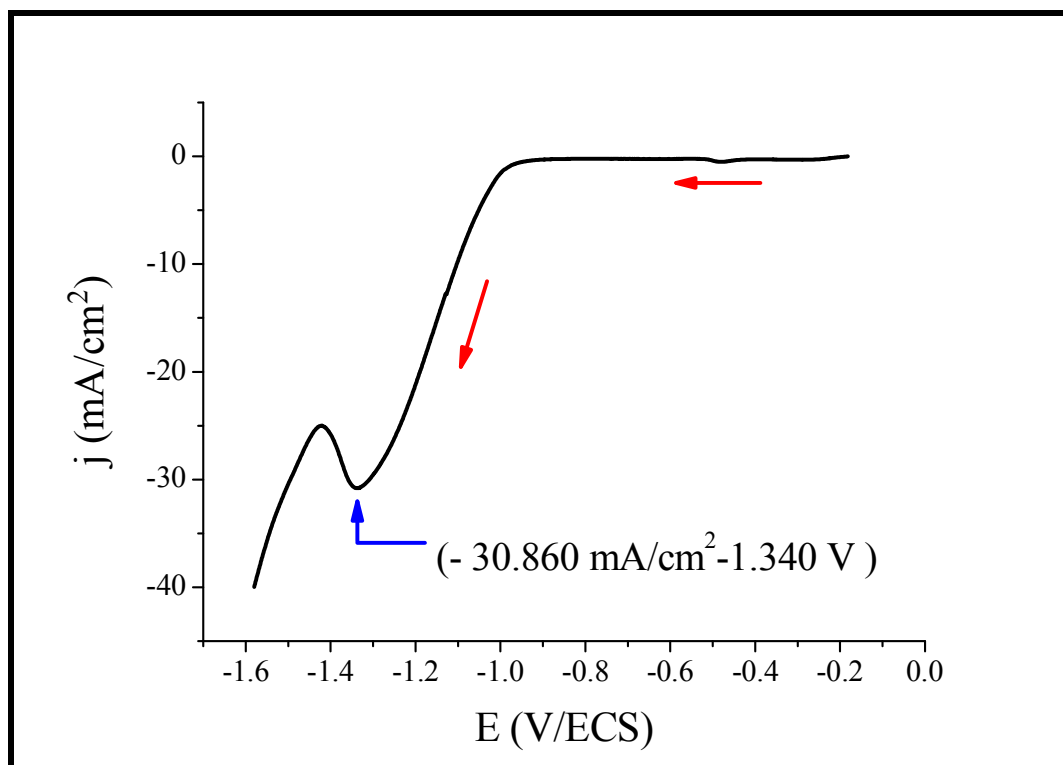


Fig. III.4 Voltamogramme obtenu à partir d'un bain électrolytique décrit dans le tableau II.3 à $V_b = 50\text{mV}/\text{sec}$, T ambiante et $\text{pH}=3.2$.

En partant du potentiel libre du cuivre ($E_{\text{free}} = -0.182 \text{ V}/\text{ECS}$) et vers les potentiels les plus négatifs, aucun courant notable n'est enregistré jusqu'à un potentiel de $-0.965 \text{ V}/\text{ECS}$ qui correspond au début de la réduction des ions Cr^{3+} et H^+ simultanément. Ceci est expliqué par le fait que les réactions (3 et 4) se produisent pour des valeurs de potentiels plus négatives que $-0.5 \text{ V}/\text{ECS}$ et que dans la région de -0.5 à $-0.9\text{V}/\text{ECS}$, la réaction principale à la cathode est l'évolution de l'hydrogène [NGU 11, NGU 12].

Le mécanisme de dépôt du chrome métallique dans une solution de Cr(III) contenant de l'acide formique a été expliqué par l'adsorption intermédiaire des complexes de chrome bivalent qui sont appelés « les complexes électroactifs » (EAC) [NGU 11, NGU 12]. De plus, la source du chrome a un rôle important durant la réaction de réduction. J. SZYNKARCZUK *et al* ont montré que lorsque la source du

sel est des chlorures, qui ont révélé une qualité de dépôt meilleure comparant avec d'autres sources, et pour un pH variant de 2.5 à 3.5, le potentiel de dépôt de chrome tend vers les valeurs les plus négatives [DRE 89].

En effet, quand le potentiel devient de plus en plus négatif, l'adsorption des ions de Cr(III) sur la surface de la cathode commence ce qui bloque l'accès à la décharge des ions H^+ à la cathode. Ce fait est représenté par l'apparition d'un pic cathodique indiquant la valeur -1.3 V/ECS qui correspond au commencement du dépôt. Lorsque le potentiel est plus négatif que -1.4 V, le dépôt de Cr métallique continu à se produire et il existe une réduction simultanée des ions d'hydrogène [NGU 11, NGU 12].

II.2.3 Dépôt par chronopotentiométrie

Comme décrite dans le chapitre II, cette méthode consiste à suivre l'évolution de la tension quand on impose un courant à l'électrode de travail. En revanche, le choix des densités de courant de dépôt pour l'élaboration des couches métalliques par chronopotentiométrie se fait à partir d'expériences de voltamétrie cyclique [FEK 13].

D'après les résultats de la voltamétrie cyclique, nous avons pu choisir le courant à appliquer pour le dépôt du Cr sur un substrat de cuivre avec une bonne adhérence [HAM 11].

Tableau. III.3. Conditions suivies pour l'électrodéposition du Cr par chronopotentiométrie.

j_{pc} (mA/cm²)	-30.86
i_{pc} (mA)	-24.2
Durée de l'expérience (min)	5

Tel indiqué dans le tableau III.3, la densité de courant du pic cathodique du voltamogramme de la figure III.4 est -30.86 mA/cm² ; ce pic est caractéristique de la déposition des ions de Cr métalliques. En nous basant sur ces résultats, nous avons pu

avoir un dépôt de Cr sur l'électrode de cuivre, sous contrôle galvanostatique, $j = i.S$ (pour $S=0.785 \text{ cm}^2$) qui est égale à -24.2 mA .

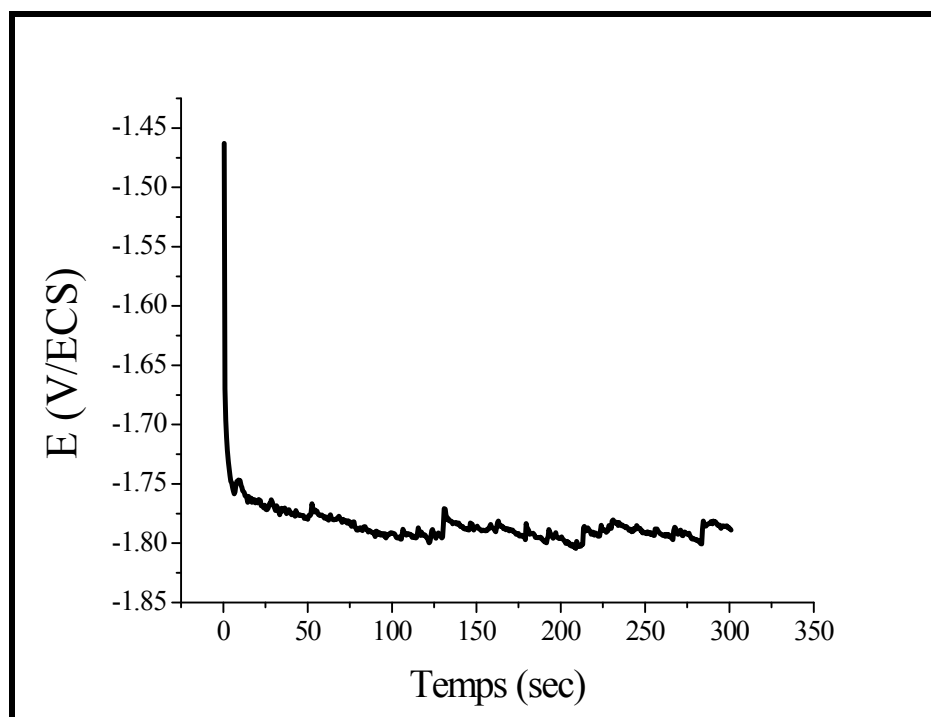


Fig. III.5 Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc} = -24.2 \text{ mA}$ dans le bain électrolytique décrit dans le tableau II.3.

L'allure du chronopotentiogramme de la figure III.5 est caractéristique d'une réduction électrochimique ; en effet, dans les premiers instants, une diminution rapide du potentiel est observée (de -1.45 V/ECS , qui correspond au potentiel de la réduction continue du Cr métallique, aux environs de -1.75 V/ECS) cette observation est très importante, car elle confirme que le courant appliqué a provoqué une réduction électrochimique. À la suite de cela, le potentiel se stabilise en un palier pendant lequel le film s'épaissit.

II.3. Comportement électrochimique du fer :

Le fer est le matériau le plus utilisé pour de nombreuses applications en raison de ses propriétés physiques, son faible coût et son abondance [IZA 11].

Les recherches menées sur l'électrodéposition du fer se limitaient seulement sur les différents effets des paramètres de dépôt sur les propriétés morphologiques,

structurales et magnétiques des dépôts. Le mécanisme de l'électrodéposition du fer a reçu moins d'attention comparant avec ceux du fer et ses alliages [DIA 08] et les multiples combinaisons qui peuvent exister (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Zn...etc.) [IZA 11]. Donc pour mieux comprendre le processus de la co-déposition, élucider les énigmes sur les mécanismes de dépôt du fer individuellement, doivent être établis. De plus, le développement des dépôts minces de Fe pour les applications magnétiques, appelle également à la compréhension des étapes élémentaires qui ont lieu au cours de l'électrodéposition [DIA 08].

Lors du dépôt des métaux tels que le fer, le pH à la surface de la cathode peut augmenter de manière significative. En effet, cela exige un potentiel de dépôt qui dépasse les limites de la stabilité de l'eau. Le résultat est une réaction simultanée entre le dégagement de l'hydrogène (avec une augmentation du pH en raison de la perte de protons de la solution) et le dépôt du métal à la surface de la cathode. Il a été confirmé par M. DEELO *et al* que l'ajout du sulfate d'ammonium réduit le dégagement de l'hydrogène durant le processus de l'électrodéposition du fer. Leurs résultats suggèrent que cet additif a permis la déposition de l'ion ferreux sur la surface de l'électrode et empêcher la formations des hydroxydes. De plus, dans des solutions contenant le sulfate ferreux, le sulfate d'ammonium forme des complexes d'ammine ferreux qui jouent le rôle de produits intermédiaires au cours de l'électrodéposition [DEE 06].

En s'inspirant de cette recherche ainsi que l'étude précédente menée sur l'effet du sulfate d'ammonium sur le dépôt du chrome, on a pu confirmer notre choix de la concentration 0.2M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nécessaire au bain électrolytique destiné à l'électrodéposition du fer.

II.3.1 Étude par voltamétrie cyclique

Pour étudier le comportement électrochimique du dépôt du fer sur le cuivre, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution décrite dans le chapitre précédent par le tableau II.2, avec un balayage cathodique sur l'électrode de cuivre de surface 0.785 cm^2 .

La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée dans une gamme de potentiel allant du potentiel libre de l'électrode de travail jusqu'à -1.4 V/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s, est représentée dans la figure III.6.

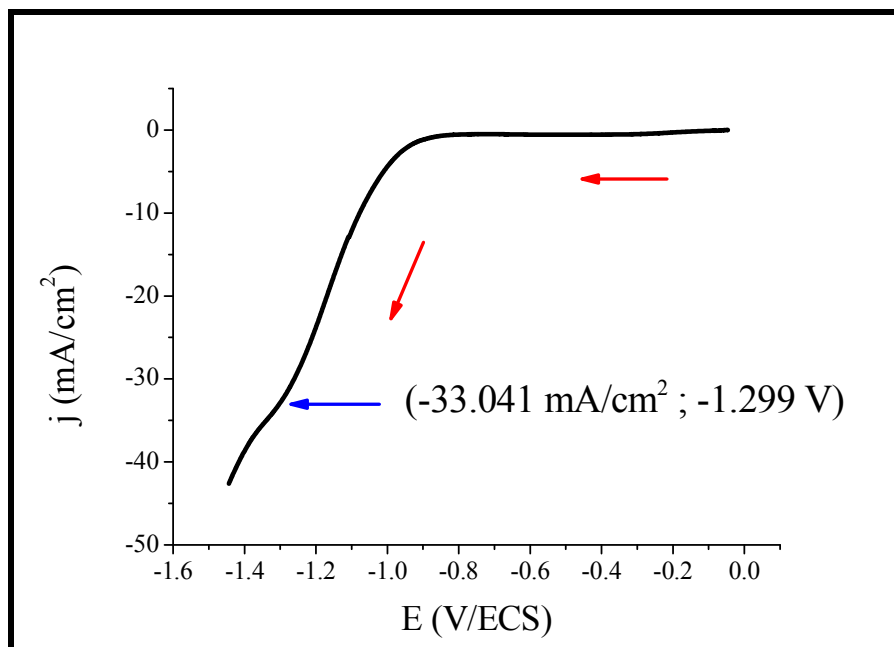
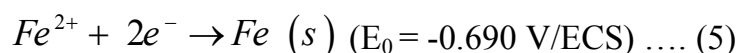


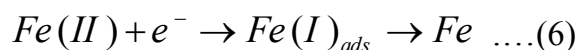
Fig. III.6 Voltamogramme obtenu à partir d'un bain électrolytique décrits dans le tableau II.2 à $V_b = 100\text{mV/sec}$, T ambiante et $\text{pH}=2.8$.

En démarrant du potentiel de circuit ouvert de l'électrode de travail et en balayant vers les potentiels cathodiques, on note un courant cathodique négligeable pouvant être attribué à la décharge des premiers germes de fer sur l'interface de l'électrode de cuivre.

Le voltamogramme indique aussi une déviation de l'allure à partir de la valeur -0.9 V/ECS avec une augmentation du courant cathodique. Ceci est attribué aux réactions (3) et (4) avec une réaction de réduction simultanément (5), celle du Fe(II) [DEE 06].



S.L. Diaz *et al*, ont expliqué le mécanisme de l'électrodéposition du fer(II) qui se produit à travers au moins trois intermédiaires adsorbées [DIA 08].



Pour des valeurs de potentiels assez faibles l'électroréduction du fer peut avoir lieu et ceci est expliqué par l'augmentation du courant cathodique à la valeur -0.9V/ECS. Dans cette région, la réaction cathodique principale est la réduction de l'hydrogène et le faible dépôt électrolytique du fer se fait par le biais de deux intermédiaires. L'un de ces deux espèces adsorbées catalyse la réduction de l'hydrogène, tandis que l'autre bloque ce processus et favorise la réduction du fer(II) [DIA 08]. Le pic cathodique à la valeur -1.3 V/ECS, se traduit par l'apparition de la troisième espèce intermédiaire et qui correspond au début de dépôt du fer métallique.

II.3.2 Effet de la vitesse de balayage

Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur la réduction du Fe(II) sur l'électrode de cuivre, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 25, 50, 75, et 100 mV/s; le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique, de E_{free} à -1.4V/ECS. Les voltamogrammes obtenus sont présentés dans la figure III.7.

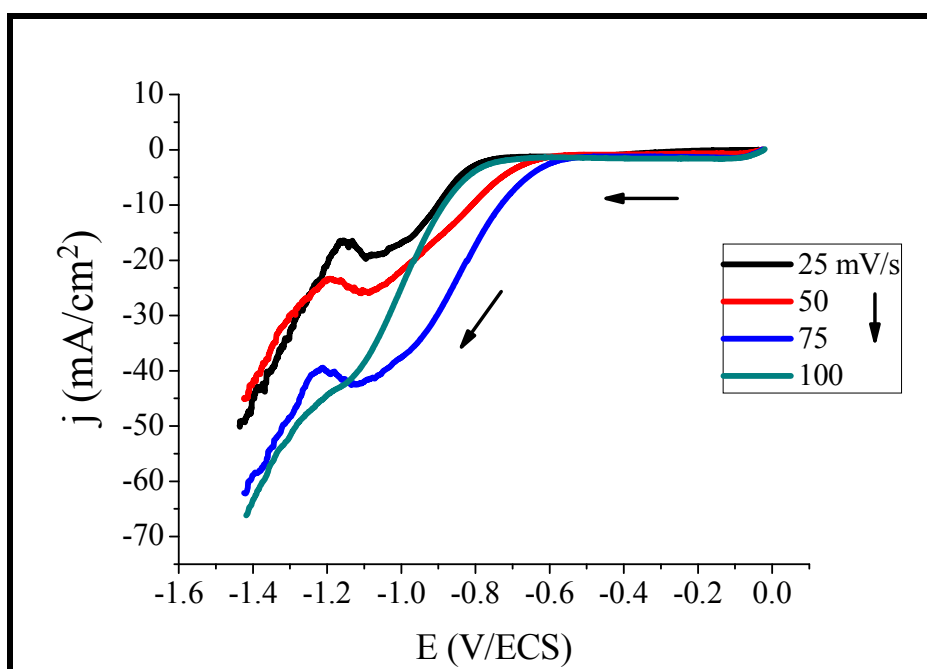


Fig. III.7 Voltamogrammes obtenus à partir d'un bain électrolytique décrits dans le tableau II.2 à différentes vitesses de balayage, T ambiante et pH=2.8.

L'ensemble des courbes illustrées dans la figure III.7 sont caractérisées par des pics de réduction du fer. On constate un déplacement du pic de réduction cathodique vers les potentiels les plus négatifs ainsi qu'une augmentation du courant des pics cathodiques.

Le tracé de la variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est un critère qui renseigne sur le régime cinétique de la réaction de transfert de charge dans un processus électrochimique [HAM 11].

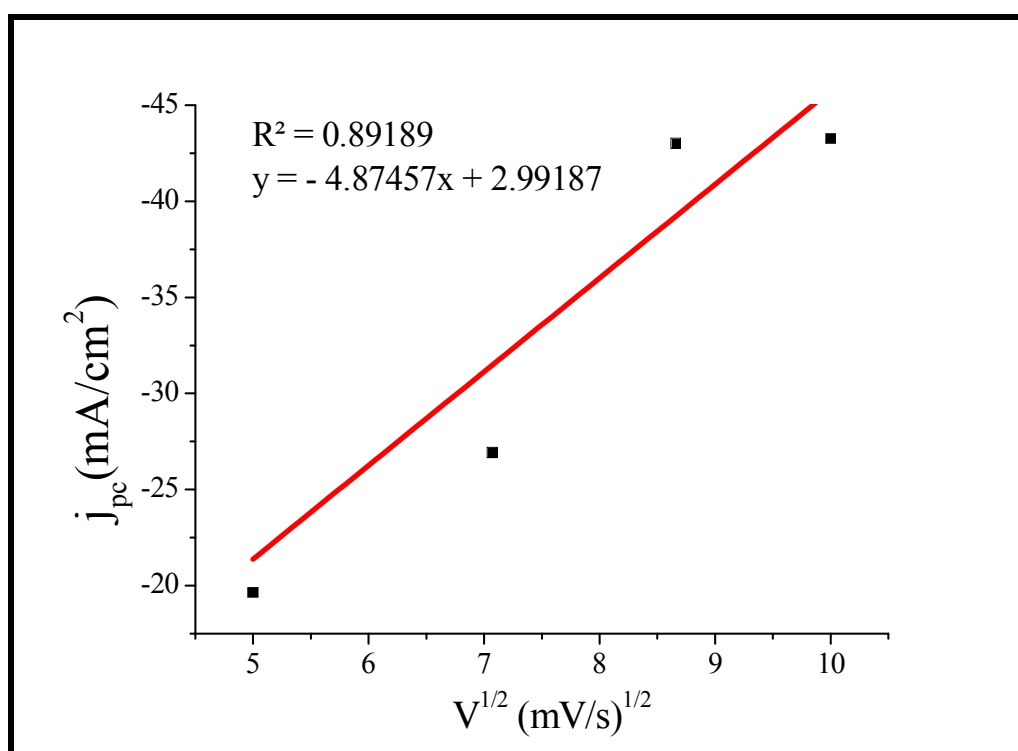


Fig III.8. Variation du courant des pics de réduction du Fe(II) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.

La figure III.8 montre que le courant des pics cathodiques varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($j_{pc} = f(V_b^{1/2})$). Ceci affirme que le processus interfacial dans ce cas est sous contrôle diffusionnel et confirme que le système étudié est totalement irréversible.

II.4 Élaboration des multicouches Fe/Cr

Les systèmes multicouches et sandwichs, ont longtemps attiré l'attention des communautés scientifiques et de l'ingénierie. Ceci n'est pas étonnant puisque ces types de constructions ont un nombre considérable d'applications ainsi que des propriétés fondamentalement explorables. En particulier, les multicouches magnétiques sont récemment devenues un sujet de recherches expérimentales et théoriques. Ces matériaux sont constitués de couches magnétiques (Fe, Co...etc.) et non-magnétiques (Cr, Cu...etc.) alternativement [BIR 95]. Pour cela, il existe principalement deux techniques utilisées pour l'électrodéposition des multicouches, celle d'un bain électrolytique doublé et l'autre à partir d'un seul bain électrolytique. Dans la première technique, le substrat est transféré successivement entre deux électrolytes différents et chaque couche est déposée alternativement pour construire la structure multicouche [ESM 11, ROS 94]. Cette technique a été exploitée par de nombreux chercheurs pour le dépôt de différents empilements tels que Co/Cu, Cu/Ni, Ni/Sn, Co/Pt...etc. Cependant, cette technique présente un inconvénient car il est susceptible de former une couche d'oxyde sur le substrat pendant le transfert entre les bains. Une telle couche d'oxyde peut détériorer la qualité des multicouches [ESM 11].

En contrepartie, un dépôt de multicouches à partir d'un seul bain électrolytique est normalement réalisé en faisant varier périodiquement la densité du courant ou du potentiel en raison de la différence de potentiel de réduction des métaux dans l'électrolyte [ESM 11, ROS 94]. L'inconvénient majeur de cette méthode est la possibilité d'une co-déposition d'un métal lors du processus de réduction d'un autre ce qui limite d'avoir une couche purement ferromagnétique [ESM 11].

Donc, le système étudié impose une déposition alternative entre les deux éléments Fe/Cr.

II.4.1 Dépôt du fer sur électrode de cuivre par chronopotentiométrie

La première couche constituante de l'empilement Fe/Cr est celle du fer. En exploitant les résultats du voltammogramme de la figure III.6, nous avons pu choisir

les meilleurs paramètres (le courant à appliquer), tabulés ci-dessous, qui nous permettent la formation de cette couche.

Tableau. III.4 Conditions suivis pour l'électrodéposition du Fe sur électrode de cuivre par chronopotentiométrie.

j_{pc} (mA/cm ²)	-33.041
i_{pc} (mA)	-26
Temps de l'expérience (min)	2

En effet, on observe un pic cathodique d'une densité de courant de -33.041mA/cm². Ce pic est caractéristique de la réduction des ions Fe(II) en Fe. En nous basant sur ces résultats, nous avons pu déposer une couche de fer sur l'électrode de cuivre sous contrôle galvanostatique et ceci en soumettant l'électrode de travail à une intensité de -26 mA. La réponse chronopotentiométrique E en fonction du temps correspondante est représentée dans la figure III.9.

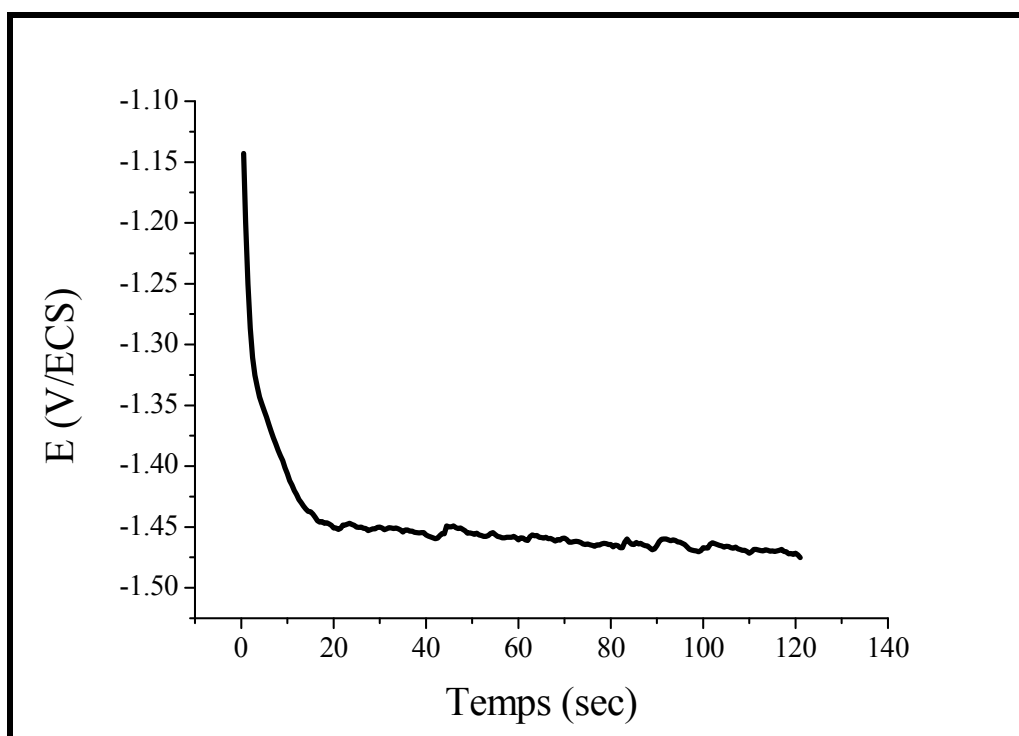


Fig. III.9 Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc} = -26$ mA dans le bain électrolytique décrit dans le tableau II.2.

L'allure de la courbe montre réellement une réaction de réduction puisque le potentiel devient de plus en plus cathodique au cours du temps. Cette courbe peut être subdivisée en deux parties. La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide et qu'elle dure 20 secondes, environ ; après formation de l'interface Cu/Fe, la courbe se stabilise indiquant qu'un état d'équilibre est atteint.

II.4.2 Voltamétrie cyclique

Après avoir bâti la première couche de fer constituante de notre empilement, on passe à l'élaboration de nos multicouches Cr/Fe.

Il est nécessaire donc, d'effectuer une voltamétrie cyclique afin de fixer les conditions souhaitées pour le dépôt par voie chropotentiométrique. Pour cela, on présente deux voltamogrammes caractérisant chacun un dépôt de Cr sur Fe et un dépôt de Fe sur Cr.

Les courbes de voltamétrie cyclique ont été enregistrées pour un potentiel allant du potentiel libre de l'électrode de travail à -2.0 V/ECS. Les résultats obtenus sont montrés dans les figures III.10 et III.11.

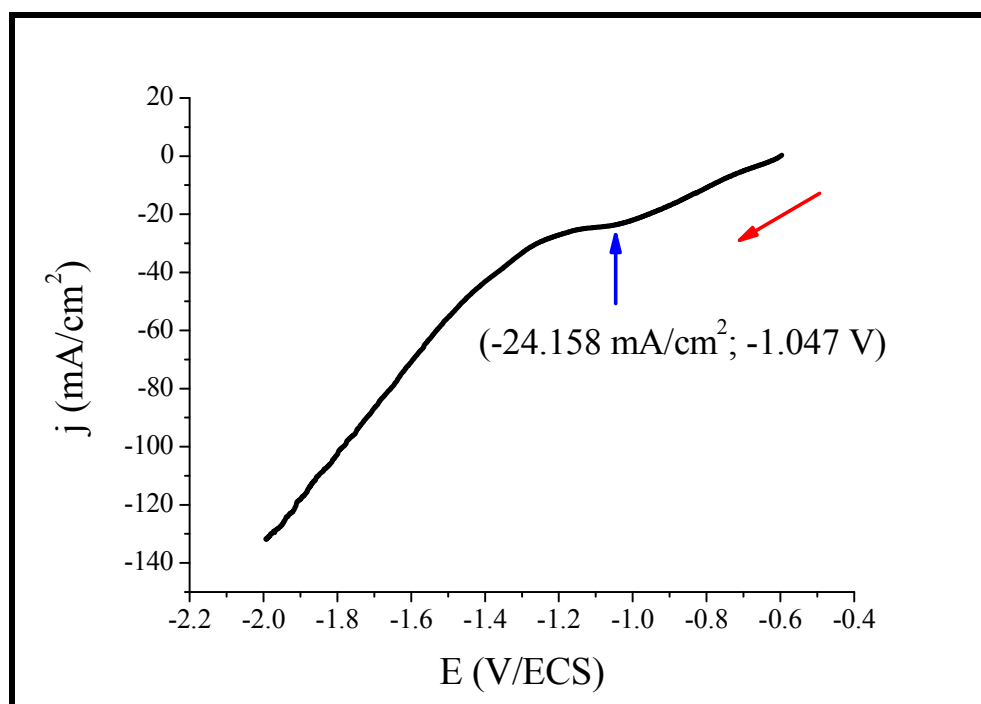


Fig. III.10 Voltamogramme d'un dépôt de Cr sur une surface de Fe, obtenu à partir d'un bain électrolytique décrits dans le tableau II.3 à $V_b=100\text{mV/sec}$.

En démarrant du potentiel de circuit ouvert de l'électrode de travail (-0.596 V/ ECS), qui est recouverte d'une couche de fer, et en balayant vers les potentiels cathodiques, on note directement une variation du courant cathodique qui indique une réaction de réduction simultanée des ions H^+ ainsi que ceux du Cr(III).

Suite à cette variation, on note un pic cathodique indexé par la valeur -1.047 V/ ECS, correspondant au dépôt du Cr métallique sur la surface de fer. Par contre, on note une augmentation continue du courant cathodique et ceci est expliqué par le dégagement de l'hydrogène ainsi que le dépôt continue du Cr métallique.

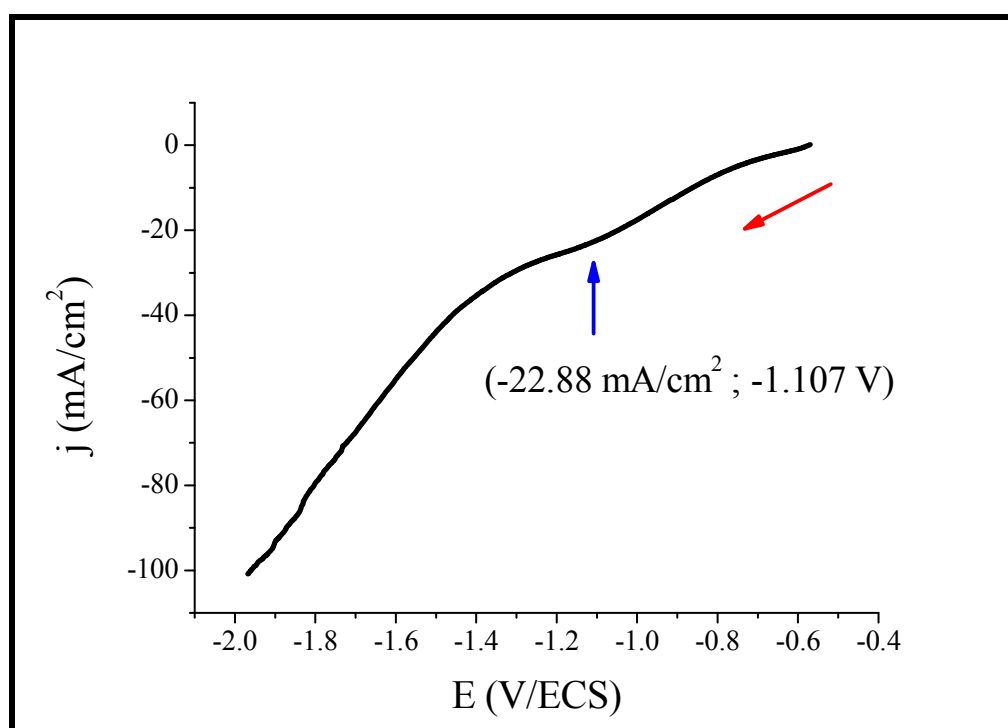


Fig. III.11 Voltamogramme d'un dépôt de Fe sur une surface de Cr, obtenu à partir d'un bain électrolytique décrits dans le tableau II.2 à $V_b=100mV/sec$.

En partant du potentiel libre de l'électrode de travail (-0.57 V/ECS) et en allant vers les valeurs les plus négatives, une augmentation du courant cathodique se défile ainsi qu'un pic cathodique à la valeur -1.1 V/ECS. Ceci est attribué au dépôt du fer métallique ainsi que l'évolution de l'hydrogène.

Les résultats obtenus par la voltamétrie cyclique, affirment que l'état de surface est un paramètre important durant l'électrodéposition et ceci est clairement confirmé par la variation des valeurs des paramètres électrochimiques.

II.4.3 Suivi chronopotentiométrique

La formation des multicouches Fe/Cr sous contrôle galvanostatique a été réalisée au courant du premier pic cathodique. Les figures III.12 et III.13 donne les chronopotentiogrammes correspondants.

Le tableau III.4 récapitule les conditions que nous avons fixé pour l'élaboration des multicouches Fe/Cr.

Tableau. III.5 Conditions suivis pour l'électrodéposition des multicouches Fe/Cr par chronopotentiométrie.

Dépôt	j_{pc} (mA/cm ²)	E_{pc} (V)	i_{pc} (mA)	Temps (min)
Cr sur Fe	-24.158	-1.047	-19	2
Fe sur Cr	-22.88	-1.107	-18	2

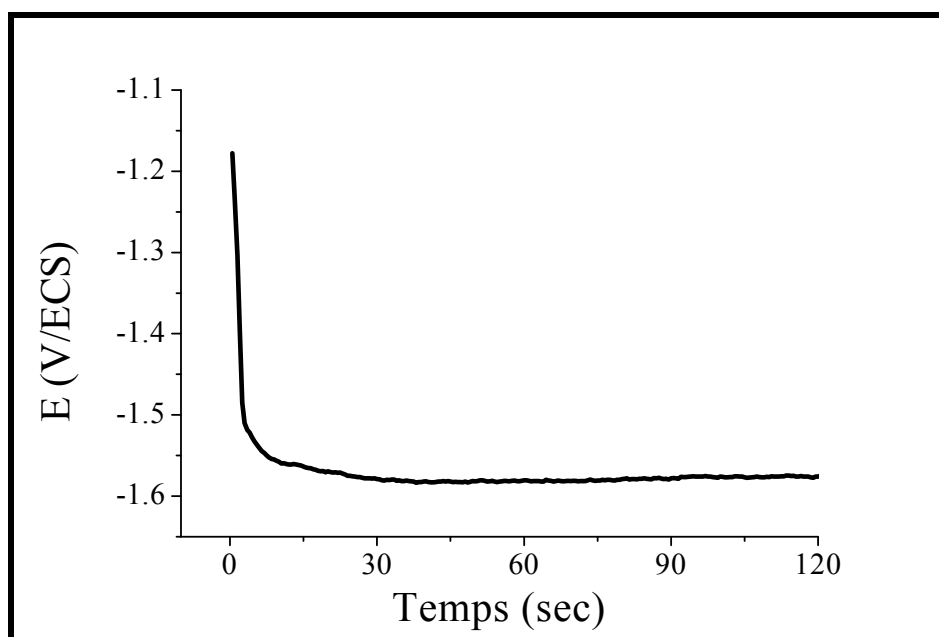


Fig. III.12 Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc} = -19$ mA pour un dépôt de Cr sur Fe.

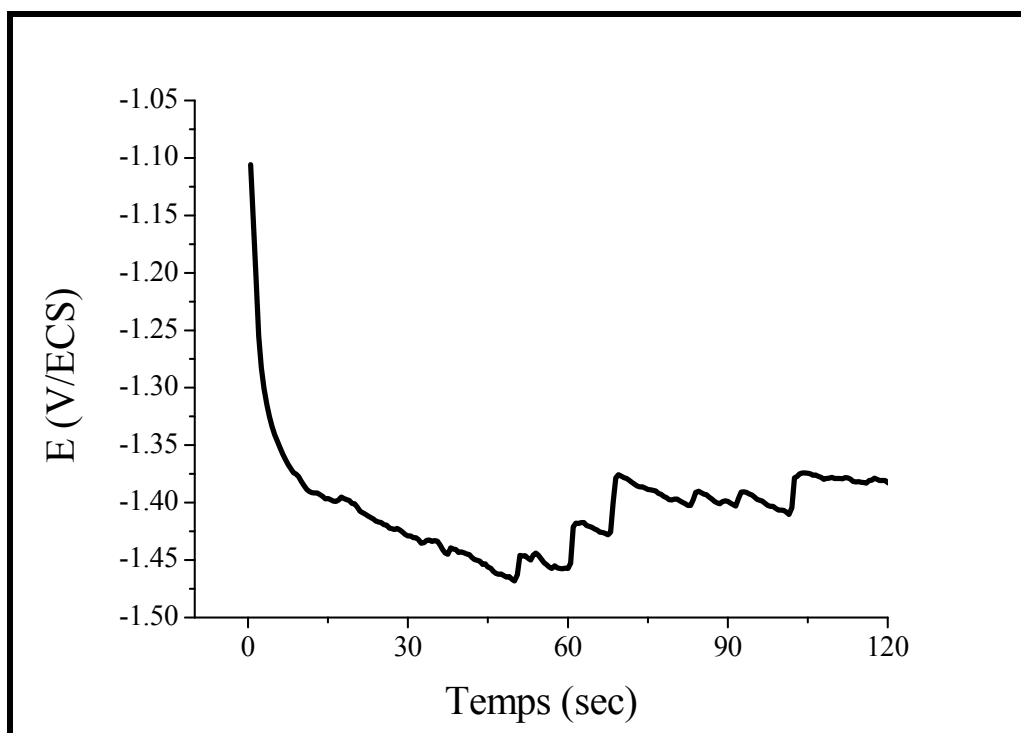


Fig. III.13 Chronopotentiogramme enregistré à $i_{pc} = -18$ mA pour un dépôt de Fe sur Cr.

L'allure des courbes des figures III.12 et III.13 est caractéristique d'une réduction électrochimique ; en effet, on observe que le potentiel devient de plus en plus cathodique au cours du temps ce qui confirme que les courants appliqués ont provoqué une réduction électrochimique des éléments Fe et Cr lors des dépôts. Lorsque la surface se recouvre d'une monocouche, un potentiel d'équilibre est atteint, ceci est traduit par une stabilisation de l'allure des courbes à une valeur constante durant le temps de dépôt, ceci apparait clairement dans nos chronopotentiogrammes, ce qui prouve, d'une manière approximative, que les multicouches Fe/Cr sont élaborées.

III. Caractérisation des dépôts Fe/Cr

III.1 Caractérisation électrochimique

Après la réalisation des dépôts, une tentative de caractérisation électrochimique a été menée à travers une polarisation potentiodynamique. Comme décrite dans le chapitre II, cette méthode consiste à immerger l'échantillon dans un milieu corrosif et

surveiller sa résistance à la polarisation définie comme étant la pente de la courbe de la densité de courant en fonction du potentiel au niveau du potentiel libre [ZLA 13]. Suite aux procédures expérimentales exigées par cette technique, comme détaillé auparavant dans la deuxième partie de ce manuscrit, les résultats sont illustrés dans les figures ci-dessous.

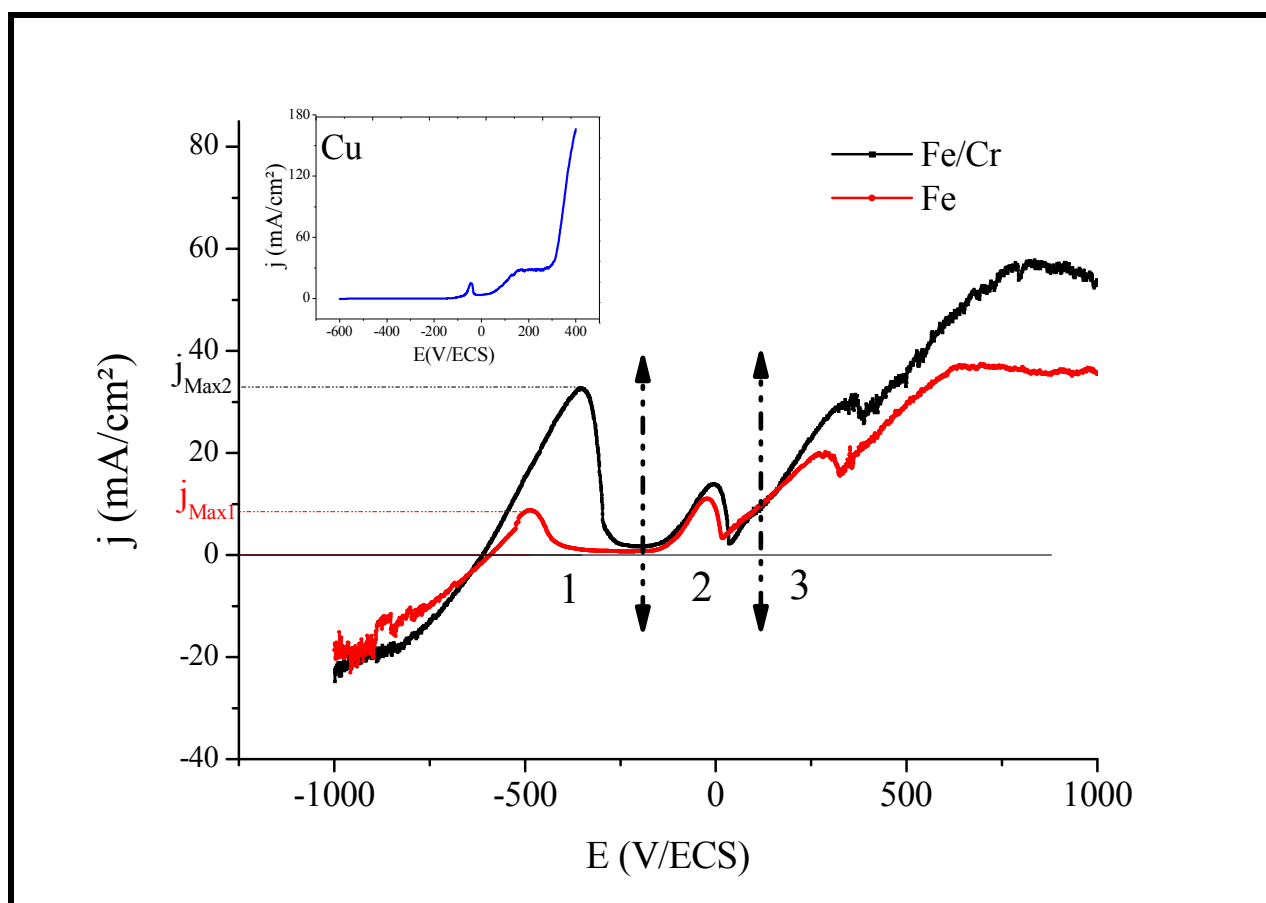


Fig. III.14 Courbes potentiodynamiques relatives au cuivre, aux dépôts de Fe/Cr, et de Fe sur le substrat en cuivre, obtenues dans un milieu de NaCl 3% après 30 minutes d'immersion.

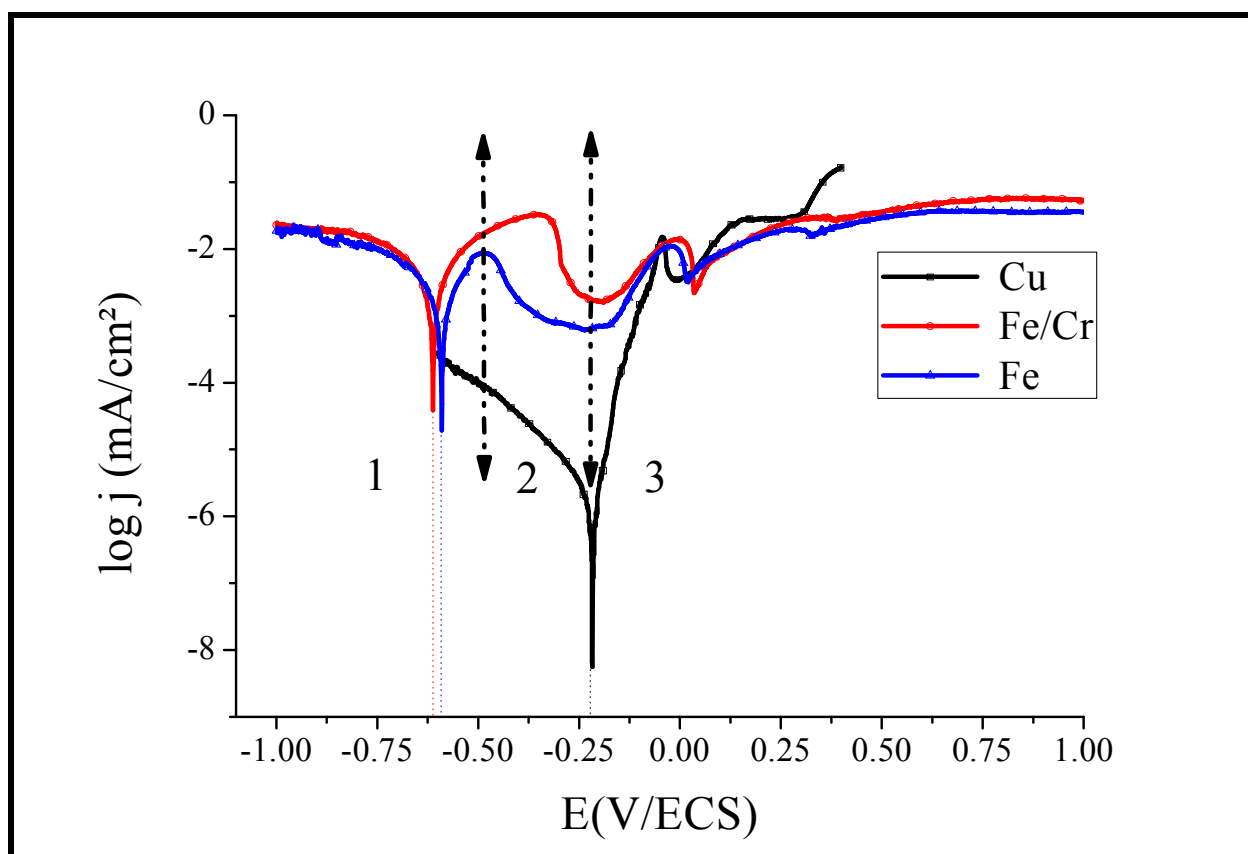


Fig. III.15 Courbes de polarisation dans le plan semi-logarithmique pour le substrat en cuivre, un dépôt de Fe sur le cuivre, et un dépôt Fe/Cr sur le cuivre dans NaCl 3%.

Pour mieux exploiter les résultats de cette caractérisation électrochimique, les courbes ont été subdivisées en trois zones. De plus, le tableau III.5 rassemble les différents paramètres électrochimiques tirés de cette technique.

Tableau. III.6 Paramètres de polarisation dérivés des droites de Tafel pour différents échantillons.

Échantillon	E_{corr} (V/ECS)	R_p (ohm.cm ²)	j_{corr} (mA/cm ²)
Fe sur Cu	-0.5916	14.18	1.4535
Fe/Cr sur Cu	-0.6128	8.64	4.1655
Électrode en Cu	-0.2177	9190	0.0023

Ainsi, les informations tirées sont les suivantes :

- La première zone (de $E_{\text{corr}} \rightarrow E(j_{\text{Max}})$): les courbes de polarisation indiquent une densité de courant importante. En comparant celle du dépôt de Fe seul sur le substrat en cuivre avec celle du dépôt Fe/Cr, on voit bien une grande différence de courant ($j_{\text{Max}2} > j_{\text{Max}1}$), ceci prouve bien l'existence d'un deuxième dépôt autre que celui du Fe, responsable de cette augmentation de courant, qui sera attribué au Cr. D'autre part, la fig III.15, révèle dans la même zone, un potentiel de corrosion égale à (-0.591 V/ECS), qui est connu par le potentiel de corrosion du Fe [WAN 96]. Par contre, pour un dépôt de Fe/Cr, on voit que le potentiel de corrosion tend vers les valeurs les moins nobles (-0.612 V/ECS). Ceci indique qu'une couche protectrice est présente, responsable de ce décalage, et qui ralentie la corrosion du Fe. Elle sera donc attribuée au Cr qui tend à être moins résistant. Cet effet a été étudié par U. Pramod Kumar et C. Joseph Kennady [PRA 15], qui ont démontré le caractère résistif à la corrosion du Cr sur une électrode d'acier dans un milieu acide. En revanche, la valeur du courant de corrosion présente une contradiction. À ce propos, on suggère qu'une porosité de la couche du Cr est responsable de cette valeur.
- La deuxième zone : Il apparaît bien d'après les figures, que les dépôts ont subi une corrosion, ce qui signifie une disparition totale des dépôts et ceci expose le substrat directement au milieu corrosif. Ceci est traduit par la valeur du potentiel de corrosion qui s'affiche et qui correspond à celle du cuivre dans un milieu chloruré (-0.217 V/ECS) [ZHO 13].
- La troisième zone : Cette partie confirme qu'un dépôt existait sur la surface du substrat. La disparition du dépôt, que ce soit du Fe ou bien celui du Fe/Cr, a déclenché un processus de corrosion du cuivre dans ce milieu. Donc, ce qui suit est un phénomène corrosif du substrat.

III.2 Caractérisation structurale, morphologique et magnéto-résistive

III.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Les dépôts électrolytiques obtenus ont été analysés par diffraction de rayons X dans le but d'identifier leurs structures cristallines. Deux échantillons ont subi une diffraction par rayons X, un comportant un dépôt de Fe sur Cr et l'autre un dépôt de Cr sur Fe. Les figures III.16 et III.17 montrent les spectres DRX correspondants.

Le domaine d'angles balayés est de 20° à 100° (en 2θ). La comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives théoriques (fiche JCPDS correspondante à chaque élément, voir annexe) avec celles obtenues expérimentalement, permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques.

L'observation de l'ensemble des pics de diffraction des rayons X confirme le caractère cristallin des dépôts analysés. Après identification, il est important de noter que le fer et le chrome possèdent des données cristallographiques assez proches ce qui justifie la juxtaposition de certains pics de ces deux éléments.

Par ailleurs, nous souhaitons souligner l'absence des pics liés aux hydroxydes et aux oxydes de chrome ou de fer sur ces spectres. Un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille des grains.

On note aussi des pics correspondants au substrat en cuivre, ceci est dû à la structure mince de nos couches telle que les RX ont traversé le dépôt jusqu'au substrat de cuivre [BAO 08]. Autrement dit, le cuivre possède une structure cubique à faces centrées qui est connue à être plus compacte que celle du cubique centré attribuée au fer et au chrome. Ce qui permet aux RX de traverser les dépôts facilement et exposer le substrat directement aux rayonnements.

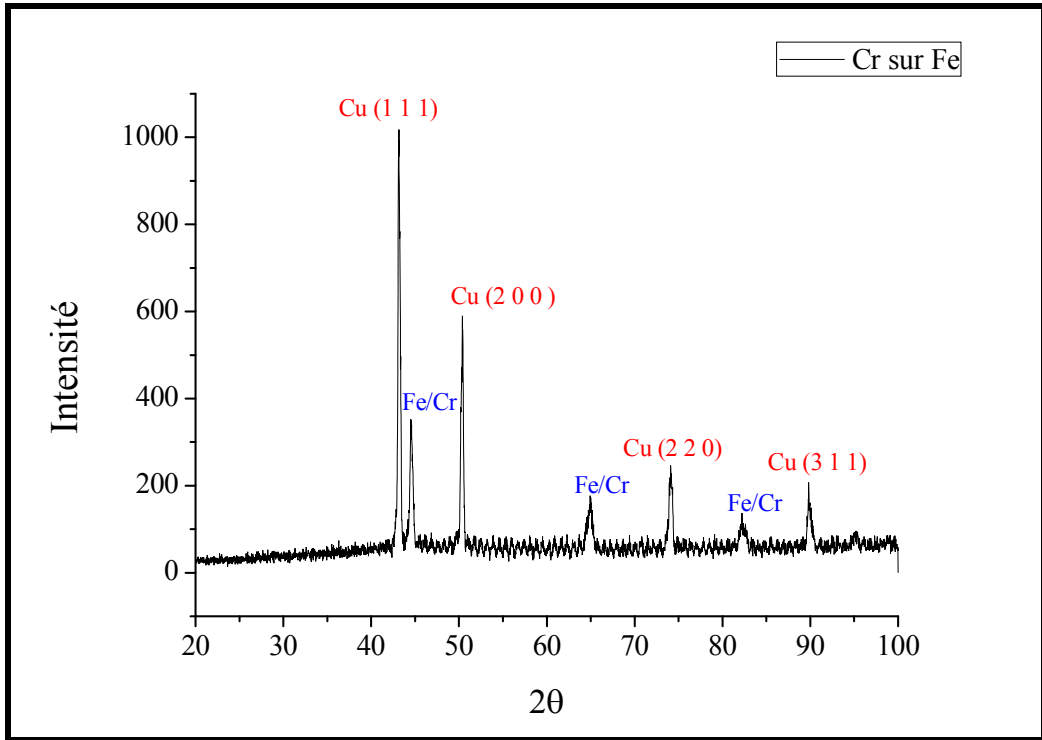


Fig. III.16 Diffractogramme d'un dépôt de Cr sur Fe sur un substrat de cuivre.

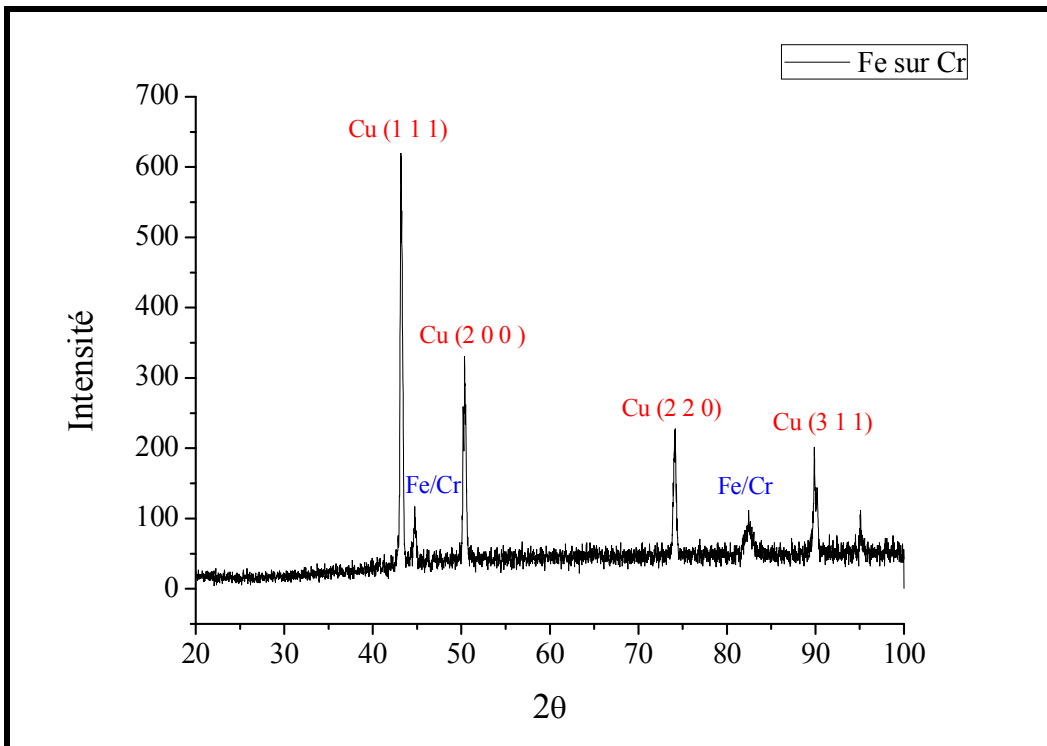


Fig. III.17 Diffractogramme d'un dépôt de Fe sur Cr sur un substrat de cuivre.

III.2.2 Caractérisation par microscopie optique et électronique

Un dépôt de 5 couches Fe/ Cr a été caractérisé à l'aide d'un stéréo-microscope tri-oculaire type ZEISS munit d'un adaptateur et une capacité d'agrandissement maximale de x 80. La figure III.18 présente le résultat.

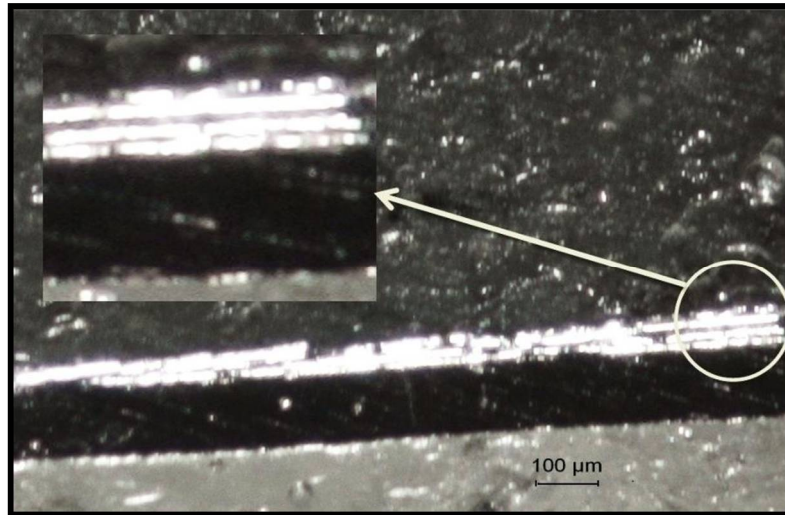


Fig. III.18 Image par un stéréo-microscope pour un dépôt Fe/Cr.

Un dépôt réalisé à partir d'un seul bain électrolytique contenant les cations Fe^{2+} et Cr^{3+} a été visualisé à partir d'un microscope optique. Pour un grossissement de x 500, la figure III.19 en représente le résultat.

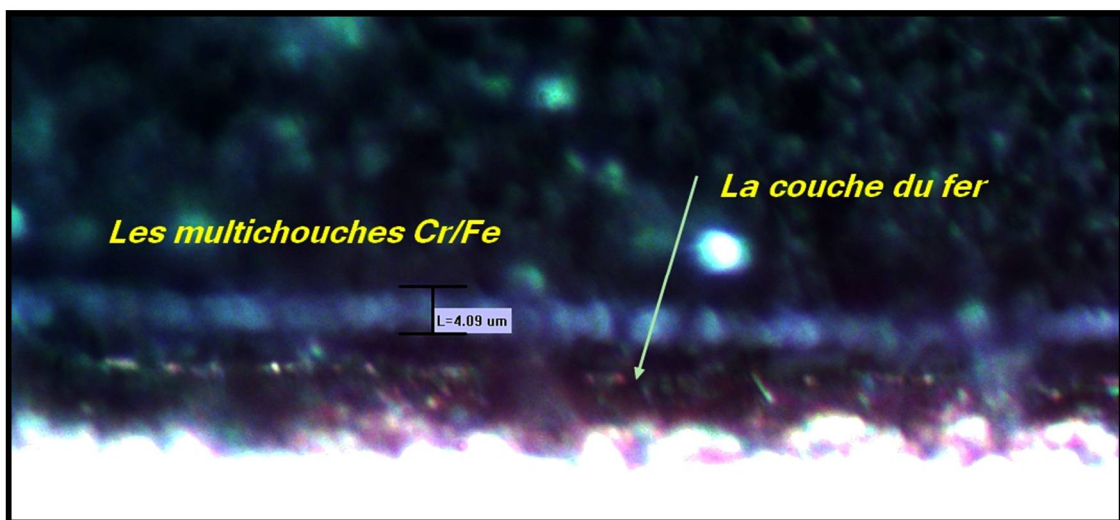


Fig. III.19 Image microscopique pour un dépôt Fe/Cr (x 500).

Après électrodéposition, un échantillon a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'analyse élémentaire par EDX des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage. Les figures ci-dessous désignent les résultats.

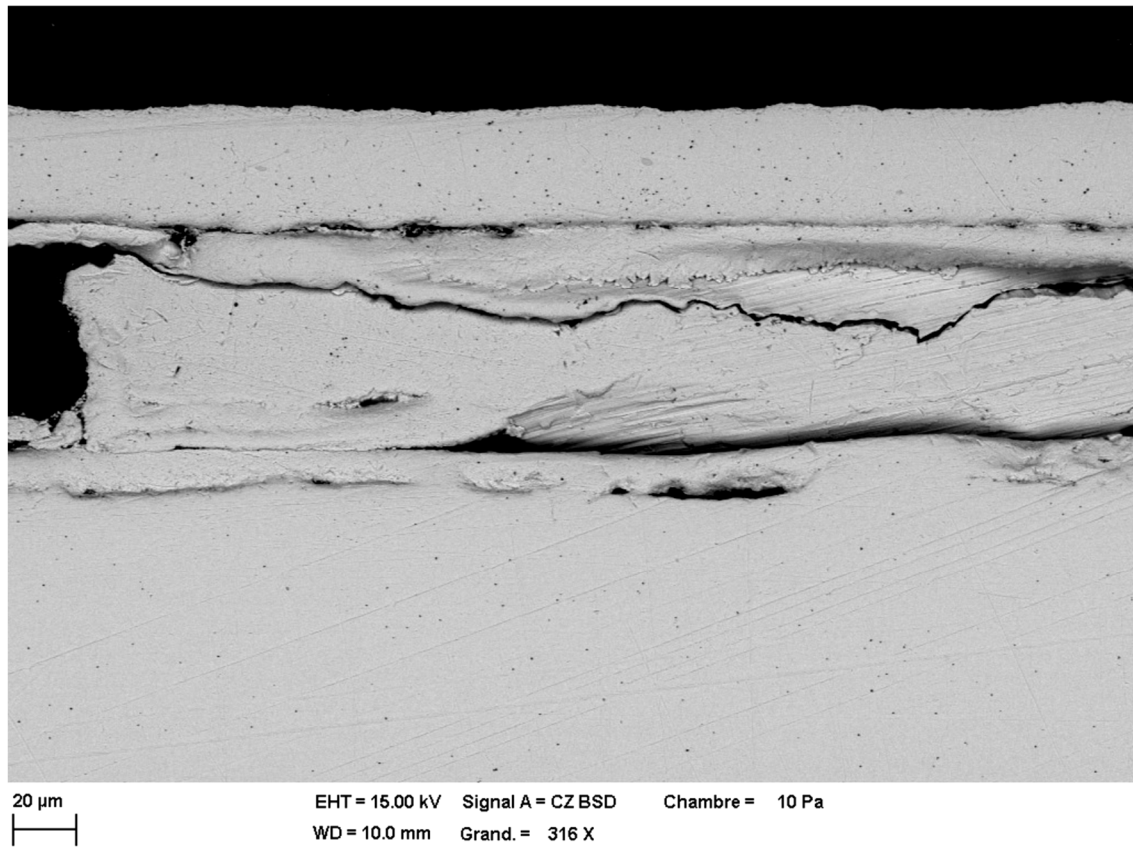


Fig. III.20 Image MEB d'un échantillon en électrons rétrodiffusés à pression partielle montrant l'interface. Tension d'accélération de 15 keV, pression partielle 10 Pa.

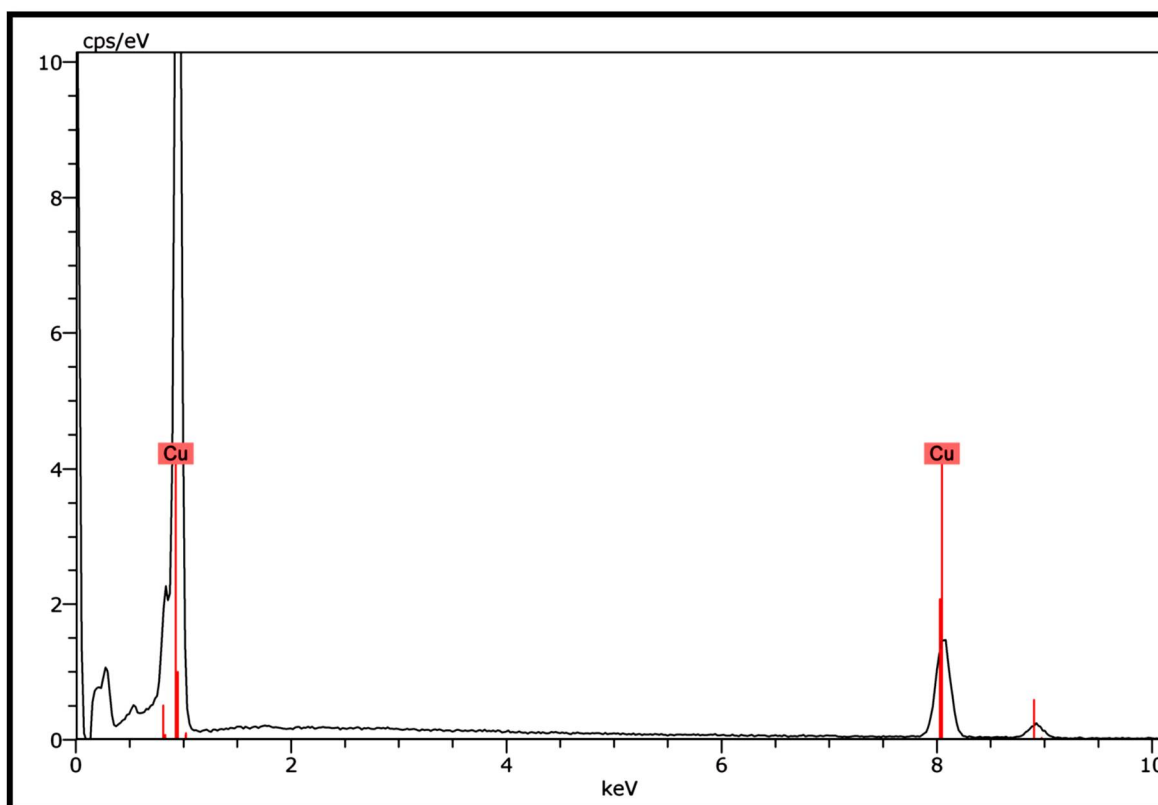


Fig. III.21 L'analyse élémentaire du dépôt.

Les principales observations sont les suivantes :

- ✓ Une épaisseur de 4 μm a été détectée pour un dépôt réalisé à partir d'un seul bain électrolytique.
- ✓ Les résultats du MEB et de l'analyse EDX ne révèlent aucune information sur les multicouches élaborées ceci est principalement dû à la préparation de l'échantillon pour cette caractérisation. Le polissage exécuté a soumis une certaine agressivité sur les dépôts, ce qui n'a pas permis d'aboutir à une morphologie de l'échantillon réalisé.

III.2.3 Caractérisation magnétorésistive des dépôts

La caractérisation magnétorésistive des dépôts n'a pas révélé une variation de la résistivité lors la présence d'un champ magnétique, ceci est dû à l'état des échantillons qui nécessitent une préparation délicate pour cet examen.

Chapitre IV.

Modélisation des multicouches Fe/Cr

I. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude des différentes propriétés des systèmes atomiques [CHE 12]. D'un autre côté, compte tenu de l'énorme progrès de l'outil informatique, il est devenu possible d'appréhender divers propriétés des matériaux grâce aux méthodes de simulation numériques puissantes dites de premier principe (*ab initio*) [CHE 14].

II. Le code CASTEP

Développé par le groupe de la matière condensée à l'université de Cambridge U.K, CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) est un programme qui emploie la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour simuler les propriétés, interfaces et les surfaces pour une large gamme de matériaux.

Basé sur les méthodes pseudo-potential, onde plane, énergie totale, CASTEP prend le nombre et le type d'atomes dans le système et les propriétés périodiques incluant les constantes de réseau, la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, la structure de bande, la densité d'état, la densité de charge, les fonctions d'ondes et les propriétés optiques [CHE 14].

III. Détails du calcul

Tout d'abord, avant la construction des multicouches, les éléments constitutants, Fe et Cr, ont subi un ensemble d'études structurales séparément.

Nos calculs sont exécutés avec la technique pseudo-potential couplée avec la méthode de la base des ondes planes (PW –PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la densité fonctionnelle

« DFT » où la fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est traité avec l'approximation : la densité locale (LDA ; Locale Densité Approximation).

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation atomique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants, ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre [GAT 14].

Tableau. IV.1 Les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du Fe et le Cr.

Élément	Paramètre de maille expérimental (Å)	Angle	Groupe d'espace	État de valence
Fe	a=b=c=2.866	90°	I m -3 m	3d6 4s2
Cr	a=b=c=2.884	90°	I m -3 m	3s2 3p6 3d5 4s1

La structure cristalline des matériaux Fe, Cr est représentée dans la figure suivante :

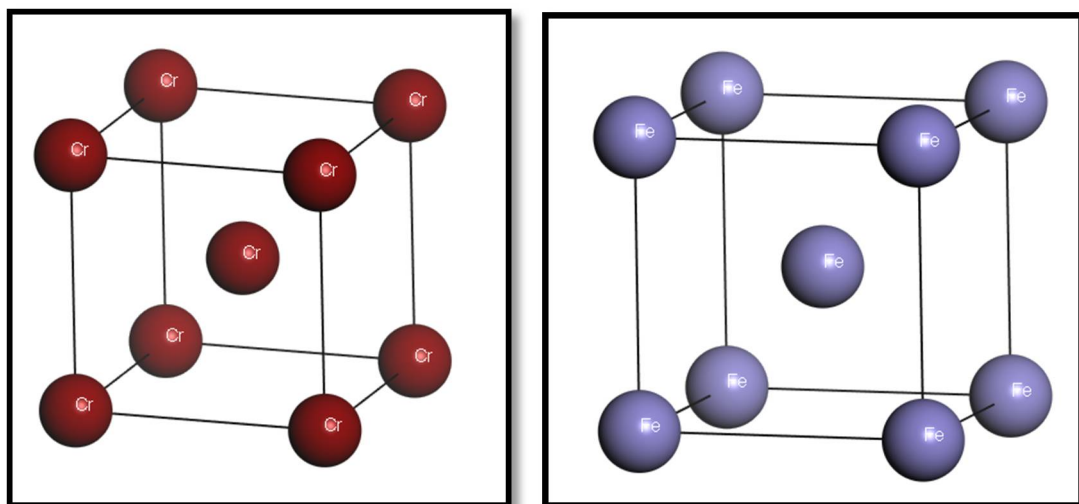


Figure IV.1 La structure cristalline du Cr et Fe.

Avant de calculer les propriétés d'un matériau, il faut passer par l'optimisation géométrique avec les paramètres de convergences telles que l'énergie de coupure et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

III.1 Initialisation du calcul

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 250 à 900 eV, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure [CHE 12].

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin. Les valeurs du nombre de points K ($nkpt$) sont variées de (2 2 2) à (10 10 10) pour tous les composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K [CHE 12].

 Pour le fer :

Les figures IV.2 et IV.3 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des nk -points.

 Pour le chrome :

Les figures IV.4 et IV.5 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des nk -points.

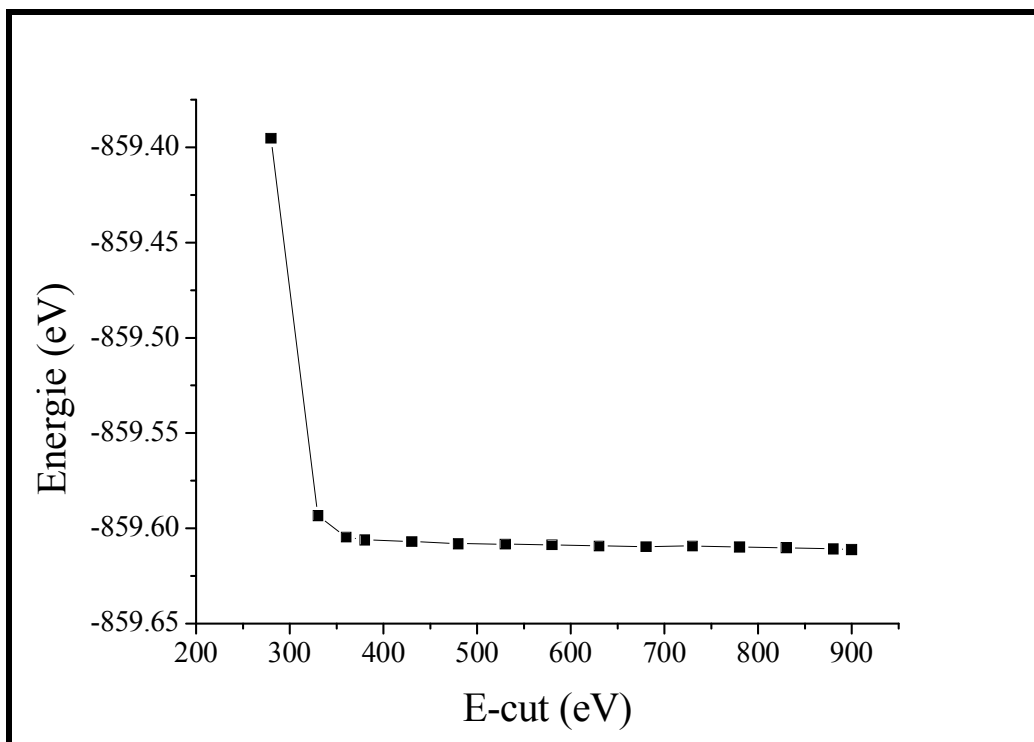


Figure IV.2 Convergence de l'énergie totale du Fe en fonction de l'énergie de coupure pour nk-point (10 10 10).

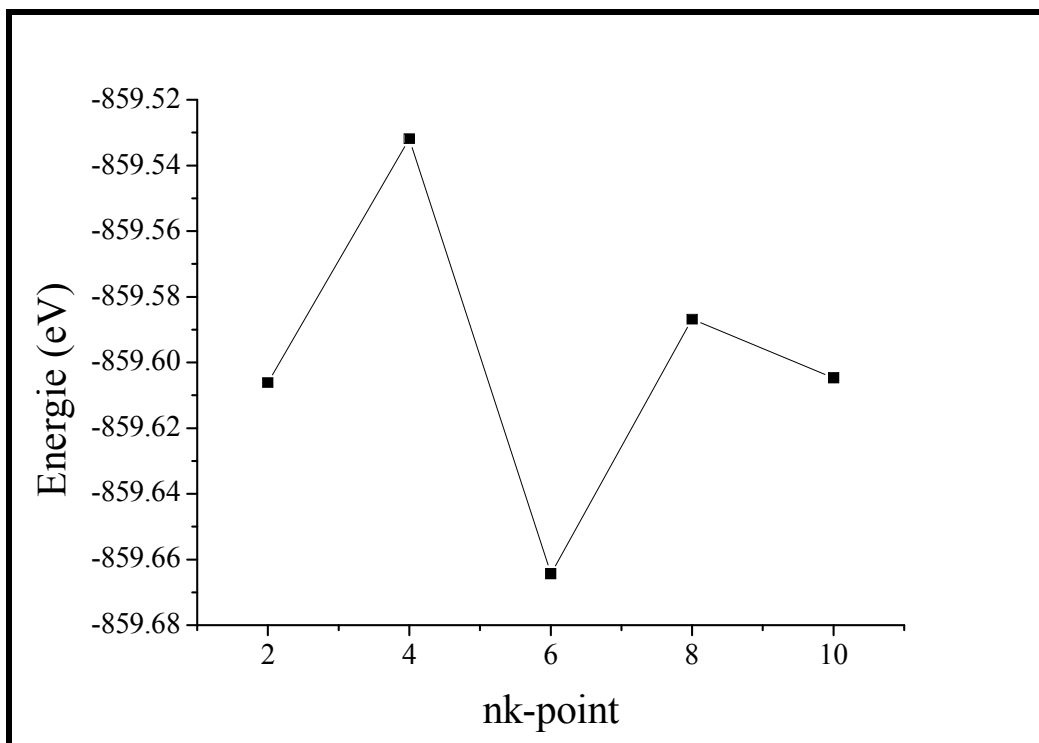


Figure IV.3 Convergence de l'énergie totale du Fe en fonction du nombre des points k pour E-cut = 360 eV.

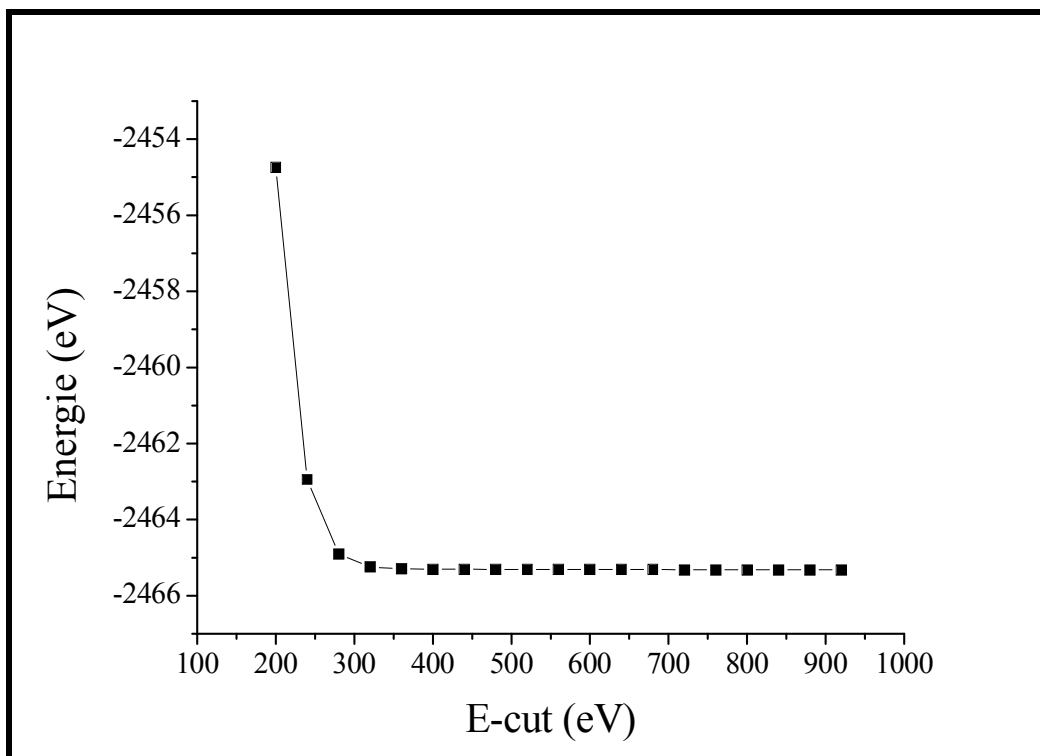


Figure IV.4 Convergence de l'énergie totale du Cr en fonction de l'énergie de coupure pour nk-point (10 10 10).

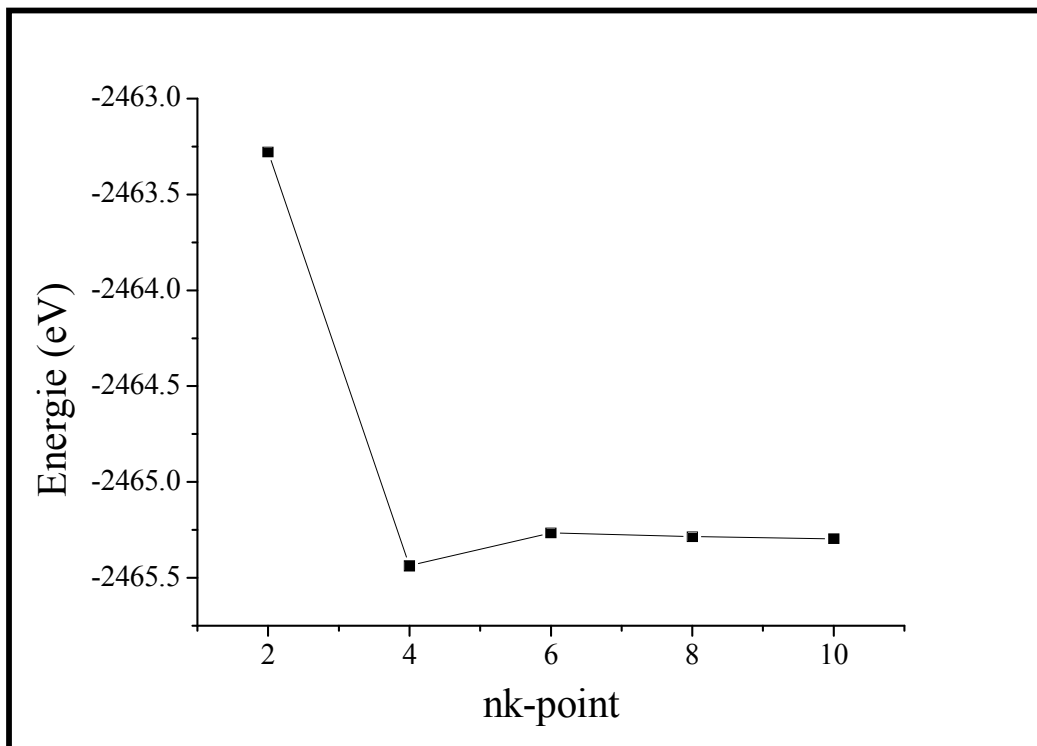


Figure IV.5 Convergence de l'énergie totale du Cr en fonction du nombre des points k pour E-cut = 360 eV.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-5} eV. Les résultats de convergence sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau. IV.2 Les valeurs de convergence de Fe et le Cr.

Élément	E-cut (eV)	nk-point
Fe	360	(6 6 6)
Cr	360	(8 8 8)

III.2 Optimisation des structures

La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP, nous permet la relaxation et l'obtention d'une structure stable en raffinant la géométrie. Un processus itératif est exécuté pour que les coordonnées des atomes et les paramètres des mailles soient ajustés de sorte que l'énergie totale de la structure soit réduite au minimum [CHE 12]. Tous les calculs doivent être convergés quand le système est stabilisé au moins de $2 \cdot 10^{-5}$ eV/ atome pour l'énergie totale et $2 \cdot 10^{-3}$ Å pour le déplacement atomique au sein de la maille. Les structures sont optimisées par l'algorithme de « BFGS » et le tableau IV.3 regroupe les résultats des opérations d'optimisations du Fe et Cr.

Tableau. IV.3 Valeurs des paramètres des mailles primitives optimisés par le code CASTEP pour le Fe et le Cr.

Élément	Avant l'optimisation	Après l'optimisation
Fe	a =b =c =2.482375 Å° $\alpha=\beta=\gamma=109.471^\circ$	a =b =c =2.324003 Å° $\alpha=\beta=\gamma=109.471^\circ$
Cr	a =b =c = 2.498137 Å° $\alpha=\beta=\gamma=109.471^\circ$	a =b =c = 2.419573 Å° $\alpha=\beta=\gamma=109.471^\circ$

III.3 Réalisation des multicouches Fe/Cr

Nous proposons dans cette partie deux modèles structurales des multicouches Fe/Cr. Vu leur compatibilité cristallographique, la conception du premier modèle repose sur l'insertion d'une maille de Cr dans une maille multiple de Fe avec les paramètres (1 1 3). En contrepartie, le deuxième modèle comprend deux surfaces de Fe (1 1 0) séparées par une de Cr (1 1 0). Les calculs, dans lesquels l'état fondamental du système est repéré en résolvant l'équation de Kohn-Sham, sont effectués en utilisant l'approximation $LDA+U$ pour la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, qui est connue à être plus appropriée aux systèmes hautement corrélés [SAT 01]. Les fonctions d'onde sont développées par des ondes planes ($PW-PP$) et le pseudo-potential *ultrasoft* est utilisé pour réduire le nombre d'ondes planes. Ainsi que la polarisation du spin est prise en considération. L'énergie de coupure est de 350 eV et l'échantillonnage de la zone de Brillouin mène aux valeurs (5 5 1), ces valeurs sont fixées pour les deux modèles après une étude de convergence limitée par la capacité de l'outil informatique. L'algorithme *Broyden Fletcher Goldfarb Shanno* (BFGS), est utilisé pour optimiser la configuration atomique.

IV. Résultats

IV.1 Stabilité structurale

Après une optimisation géométrique, nous avons obtenu des modèles stables comme le montre la figure IV.6, avec les paramètres suivants :

Tableau. IV.4 Valeurs des paramètres optimisés énergies pour les deux modèles.

Modèle	Paramètres de maille	Énergie finale (eV)
1	$a = b = 2.9885 \text{ \AA} ; c = 8.9251 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90.007702^\circ ; \gamma = 89.979516^\circ$	-9.9643E+003
2	$a = b = 2.630169 \text{ \AA} ; c = 18.396 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 115.2916^\circ$	-8.3549E+003

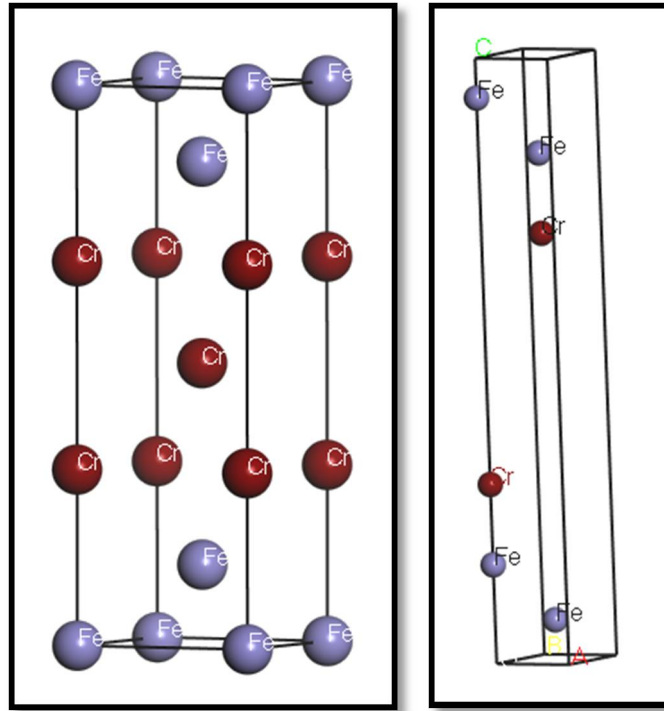
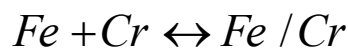


Figure IV.6 Structures modélisées : a) modèle de la solution solide ; b) modèle des surfaces.

On voit bien d'après le tableau IV.4, que le premier modèle révèle une énergie minimale par rapport au deuxième, ceci indique que la structure correspondante est plus stable que celle proposée par l'autre modèle.

Dans cette partie nous avons étudié la stabilité structurale des multicouches Fe/Cr selon le premier modèle. L'enthalpie de formation est obtenue en considérant la réaction de formation ou de décomposition comme le montre la réaction suivante [CHE 14] :



En calculant les énergies de formation, nous obtenons l'enthalpie de formation comme suit [CHE 14] :

$$\Delta H_f^0 = E^{Fe/Cr} - (E^{Fe} + E^{Cr})$$

Où $E^{Fe/Cr}$, E^{Fe} et E^{Cr} sont l'énergie totale des multicouches Fe/Cr révélée par le premier modèle, l'énergie du métal Fe et l'énergie du Cr, respectivement. Il a été montré qu'à températures et à pressions nulles, l'enthalpie de formation est égale à l'énergie de formation calculée. L'énergie de formation mesure la stabilité thermodynamique, lorsque : $\Delta H_f^0 < 0$, le composé est considéré stable [CHE 14]. Dans notre cas, ΔH_f^0 a indiqué une valeur de $-6.63891E+003$ eV, inférieure à 0 ce qui confirme la stabilité des multicouches Fe/Cr.

IV.2 Densité d'états

La densité d'états a été elle-même calculée pour la structure la plus stable et la figure ci-dessous représente ses résultats. Nous considérons uniquement les états de valence des électrons dans l'approximation du pseudo-potentiel.

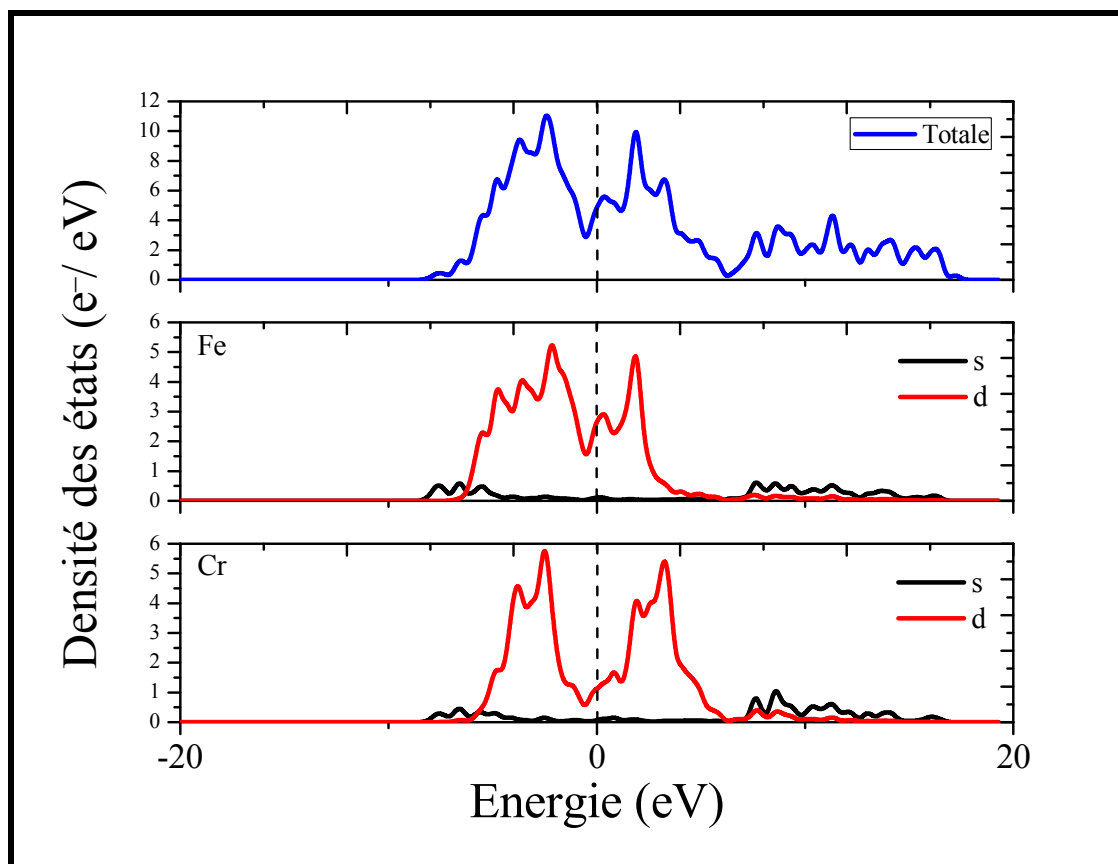


Figure IV.7 Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) de Fe et Cr selon le modèle de la solution solide.

On voit bien que la densité d'états des orbitales « d » atteint un sommet près l'énergie de Fermi, alors que celle des orbitales « s » est beaucoup plus faible.

D'après le critère de Stoner pour le ferromagnétisme, donné par : $N(\epsilon_F) \cdot I > 1$, où I est l'intégrale d'échange, qui est une fonction de l'énergie d'échange, et $N(\epsilon_F)$ est la densité d'états locale au niveau de Fermi. D'après cette condition, la stabilité de l'ordre ferromagnétique nécessite une grande valeur de l'intégrale I ou une importante densité d'états au niveau de Fermi. Il faut noter, que pour atteindre une aussi importante densité au niveau de Fermi, de petites largeurs de bandes sont nécessaires. C'est pour cette raison que les métaux de transition, ayant des bandes $3d$ étroites, remplissent le critère de Stoner [CHE 14]. Ce qui signifie que le magnétisme en Fe est dû aux orbitales « d » [ZAB 10].

En revanche, la densité d'états liée au Cr, montre clairement que la densité de l'orbitale « d » représentent une plus grande fraction par rapport aux électrons de l'orbital « s » près du niveau de Fermi.

La densité d'états de ce système montre que la majeure partie de la densité est reliée aux orbitales « d » et une faible valeur est attribuée aux orbitales « s » ceci indique que le magnétisme est dominé par les orbitales « d ».

D'après les remarques précédentes, on peut dire que les états de valence « d » du Cr et du Fe décrivent un caractère covalent de la liaison entre Fe-Cr.

La diminution de la densité d'états au-delà du niveau de Fermi, indique un transfert de charges entre les éléments (Fe/Cr) relié à la nature métallique de la liaison.

Conclusion Générale

Conclusion générale et perspectives

Dans ce mémoire, notre travail a consisté à réaliser des multicouches Fe/Cr par voie électrochimique qui s'avère moins onéreuse et facile à manipuler comparativement aux méthodes d'élaboration physiques (dépôt sous vide). Pour ce faire, une étude électrochimique a été menée pour chaque élément séparément, ensuite, une description de l'élaboration des multicouches a été détaillée. Ainsi, nous avons eu recours à deux techniques électrochimiques : la voltamétrie cyclique et la chronopotentiométrie. Les principaux résultats sont les suivants :

- ✓ Identification du comportement du substrat dans l'électrolyte support afin de détecter le domaine d'évolution de l'hydrogène qui accompagne le processus de l'électrodéposition. Ce phénomène a été réduit en ajoutant le sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) au bain électrolytique.
- ✓ Investigation du mécanisme de réduction du Cr, les résultats de la voltamétrie cyclique ont indiqué un potentiel de dépôt égal à -1.34 V/ECS suivant nos conditions de travail (électrolyte, substrat, pH, température...etc.). Ce résultat a servi de fixer une valeur de courant égale à -24.2 mA afin de procéder au dépôt par chronopotentiométrie.
- ✓ Un dépôt de fer sur un substrat de cuivre fut réalisé, qui représenta la première couche de notre empilement Fe/Cr, et un pic ayant un potentiel de -1.29 V/ECS apparut dans le voltammogramme ce qui a permis la fixation d'une valeur de -26 mA pour une chronopotentiométrie.
- ✓ La voltamétrie cyclique a servi d'identifier les potentiels de dépôts du Cr sur le Fe et celui du Fe sur le Cr, qui sont égales à -1.04 V/ ECS et -1.10 V/ECS respectivement. Ceci a permis d'assurer un dépôt des couches concernées par chronopotentiométrie selon les valeurs de courant égales à -19 mA et -18 mA successivement.

Les dépôts ainsi réalisés, ont subi des examens de caractérisation électrochimiques et non-électrochimique. Les résultats révélés sont les suivants :

Conclusion générale et perspectives

- ✓ La polarisation potentiodynamique a affirmé la présence du Fe dans les couches réalisée en indiquant son potentiel de corrosion. De plus, nous avons prédit la présence du Cr dans le dépôt et ceci en remarquant le décalage du potentiel de corrosion du Fe vers les valeurs les moins nobles.
- ✓ La caractérisation par DRX a confirmé la présence des deux éléments dans les dépôts. En revanche, le cuivre, origine du substrat, a apparu dans la majorité des diffractogrammes. Ceci confirme l'aspect mince des couches élaborées.
- ✓ La caractérisation par microscopie optique révèle l'existence de ces multicouches, par contre la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) n'a pas pu aboutir à cause d'un mauvais polissage préalable de l'échantillon.

La deuxième partie de ce travail se focalisait sur la modélisation du système Fe/Cr. Pour ce faire, nous avons réalisé à travers le code CASTEP, deux modèles structuraux et une étude de stabilité a été menée. Cette dernière a révélé que le modèle de la solution solide est le plus stable, cependant le modèle des surfaces nécessite des ressources informatiques plus importantes.

Perspectives

- ✓ Améliorer le dépôt électrochimique des multicouches Fe/Cr en introduisant des agents réducteur efficaces qui visent à atteindre une homogénéité complète des dépôts.
- ✓ Envisager d'améliorer les conditions de dépôt en considérant d'autres paramètres tels que la concentration et la température.
- ✓ S'investir plus dans les techniques de caractérisations qui s'avèrent indispensables pour s'assurer de la qualité les couches minces électrodéposées.
- ✓ S'investir plus dans la modélisation des systèmes multicouches, ces modèles serviront de prototypes pour la compréhension de l'aimantation et la résistivité de ces systèmes magnétiques.

Références bibliographiques

[ASS 14] : Asseli R; **Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré**; Université de Setif; Mémoire de magistère, (2014)

[BAD 08] : Babouri L; **Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin**; Université de Skikda; Mémoire de magistère, (2008).

[BAI 88]: Baibich M; Broto J; Fert A; Nguyen Van Dau F; Petroff F; **Giant Magnetoresistance of (001) Fe / (001) Cr Magnetic Superlattices**; Physical review letters, (1988), 61, 2472–2475.

[BAO 08]: Baosong Li; Lin A; Xu W; Yeming Z; Fuxing G; **Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte**; Journal of Alloys and Compounds, (2008), 453, 93–101.

[BEN 11] : Benfedda B; Benbrahim N; Kadri A; Chainet E; Charlot S; **Etude des premiers stades de l'électrodéposition du système manganèse-bismuth dans un bain mixte sulfate-nitrate**; Electrochimica, (2011), 56, 1275–1282.

[BIN 89]: Binasch G; Grunberg P; Saurenbach F; Zinn W; **Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange**; The American physical society, (1989), 39, 4828–4830.

[BIR 95]: Bird D; Schlesinger M; **Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Ni/Cu and Co/Cu Multilayers**; J. Electrochem. Soc, (1995), 142, 65–66.

[BOU 10] : Boudrina S; **Cémentation de l'électrodéposition de phase dur de nanostructure magnétique**; Université de Boumerdes; Mémoire de magistère, (2010).

[BOU 12] : Bouzidi B; **Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couche minces**; Université de Setif; Mémoire de magister, (2012).

Références bibliographiques

[BOU 14] : Bouaoud M; **Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable**; Université de Sétif; Mémoire de magistère, (2014).

[BRA 07] : Bramat M; (2007); **Technologie des métaux, contrôles et essais des soudures**; De Boeck Supérieur, 54 –59.

[BRA 12] : Bran J; **Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnétorésistives**; Université de Rouen-France ; Thèse de doctorat, (2012).

[CAS 08] : Cazottes S; **Microstructure à fine échelle d'alliages à priorités de magnétorésistance géante : Relation avec les propriétés**; Université de Rouen-France; Thèse de doctorat, (2008).

[CHA 94]: Chang J; Romankiw L; **Electrodeposited superlattices for CoFe / Cu and NiFe / Cu on n-type (111) Si single crystal wafers**; Elec. Soc. Proc. Ser, (1994), 6, 223–232.

[CHE 11] : Cheung S; **Synthesis and microstructural characterization of electrodeposited nanocrystalline soft magnets**; Université de Canada; Thèse de doctorat, (2011).

[CHE 12] : Cherrad D; **Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites CaXO_3 (X=Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique**; Université de Setif; Thèse de doctorat, (2012).

[CHE 14] : Cheballah Y; **Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites CaXO_3 (X=Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique**; Université de Tizi Ouzou; Thèse de doctorat, (2014).

[DAR 13] : Dari Y; **Conception, réalisation et caractérisation d'inductances planaires à couches magnétiques**; Université de Saint Etienne-France; Thèse de doctorat, (2013).

Références bibliographiques

[DEE 06]: Deelo M; Weil K; Asare K; **Electrodeposition of Iron in Aqueous Ferrous Sulfate Solution: Role of Ammonium Ion**; ECS Transactions, (2006), 3, 293–302.

[DER 14] : Derbal S; **Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn**; Université Sétif; Mémoire de magistère, (2014).

[DIA 08]: Diaz S; Calderon J; Barcia O; Mattos O; **Electrodeposition of iron in sulphate solutions**; Electrochimica Acta, (2008), 53, 7426–7435.

[DRE 89]: Drela I; Szynekarczuk J; Kubicki J; **Electrodeposition of chromium from Cr (III) electrolytes in the presence of formic acid**; Journal of Applied electrochemistry, (1989), 19, 933–936.

[DUL 04] : Dulal S; Charles A; Roy S; **Characterization of Co-Ni(Cu)/Cu multilayers deposited from a citrate electrolyte in a flow channel cell**; Electrochim. Acta, (2004), 49, 2041–049.

[ESM 11]: Esmaili S; Bahrololoom M; Zamani C; **Electrodeposition of NiFe/Cu Multilayers from a single bath**; J. Electrochem. Soc, (2011), 47, 10–15.

[FEK 13] : Fekih Z; **Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux**; Université de Tlemcen; Thèse de doctorat, (2013).

[FER 97] : Fert A; Morel R; Barth A; Emy V; Duvail C; **Magnétorésistance géante dans les nanostructures magnétiques**; Journal de physique, (1997), 7, 151–161.

[FLA 99] : Flahaut E; **Synthèse par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone - metal - oxyde. Poudres et matériaux denses**; Université Toulouse-France; Thèse de doctorat, (1999).

[FON 08]: Fontanesi C; Giovanardi R; Cannio M; Soragni E; **Chromium electrodeposition from Cr(VI) low concentration solutions**; Appl. Electrochem, (2008), 10, 425–436.

Références bibliographiques

[GAT 14] : Gati F; **Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P**; Université de Biskra; Mémoire de master, (2014).

[GIO 14]: Giovanardi R; Bozza A; **Effect of temperature on pulsed current chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solutions**; Surf. Sci,(2014), 253, 6738–6743.

[HAM 11] : Hamri N ; **Electrodéposition de films passifs sur différents supports** ; Université Algérie ; Mémoire de Magistère, (2011).

[IBR 12] : Ibrahim M; **Etude de la réactivité des acétylacétonates métalliques pour l'enrobage de nanoparticules magnétiques de cobalt** ; Université Toulouse-France; Thèse de doctorat, (2012).

[ICH 01] : Ichchou I ; **Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38**; Université Tlemcen; Mémoire de magistère, (2001).

[IZA 11]: Izaki M; (2011); **Electrodeposition of iron and iron alloys**; Modern Electroplating, 461–481.

[MEN 13]: Mentar L; **Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu**; Université de Setif; Thèse de doctorat, (2013).

[MOH 11] : Mohamed D; **Etude de la recristallisation du silicium par procédé laser nanoseconde pour la formation et le contrôle des jonctions ultraminces**; Université d'Orléans-France; Thèse de doctorat, (2011).

[NAN 86]: Nenad V; Donald L; **Electrodeposition of chromium**; Inorg Chem, (1986),45, 255–266.

[NGU 11]: Nguyen V ; SikChol K; JooYul L; Junyoung S; Bui H; Yong I; **Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process**; Microchemical Journal, (2011), 99, 7–14.

Références bibliographiques

[NGU 12]: Nguyen V; SikChol K; JooYul L; Kyu H; **The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium**; Surface and Coatings Technologie, (2012), 206, 4349–4355.

[ONO 05] : Onoda M; Shimizu K; Tsuehiya T; Watanabe T; **Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés**; J. Magn. Mater, (2005), 126, 595–98.

[PRA 15] Pramod U; Kumar C; Joseph K; **Characterization of chromium electrodeposits obtained from trivalent electrolytes containing formaldehyde as additive**; International Journal of Thin Films Science and Technology, (2015), 4, 147–153.

[PRO 09]: Protsenko V; Danilov F; **Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds**; Electrochimica Acta, (2009), 54, 5666–5672.

[REI 13]: Reig C; Cardoso S; Mukhopadhyay S; **Giant Magnetoresistance (GMR) Sensors**; Springer Berlin Heidelberg, (2013), 78–83.

[ROB 11]: Roberto G; Gianpaolo O; **Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions**; Surface and Coatings Technology, (2011), 205, 3947–3955.

[ROS 94]: Ross C; **Electrodeposited Multilayer thin films**; Annu. Rev. Mater. Sci, (1994), 24, 159–188.

[SAT 01]: Sato K; Katayama H; **Density functional calculations for III-V diluted ferromagnetic semiconductors**; Jpn. J. Appl. Phys.40, L334 (2001), 40, 65–72.

[SHI 14] : Shirzadfar H; **Conception et réalisation d'un biocapteur à GMR pour la caractérisation de milieux biologiques**; Université de Lorraine-France; Thèse de doctorat, (2014).

[SPA 10] : Spaldin A; (2010); **Les matériaux magnétiques: fondements et applications**; La presse de l'Université de Cambridge, 122 –129.

[TIA 13]: Tian Y; Yan S; **Giant magnetoresistance: history, development and beyond**; Sci China. PhyMech. Astrom, (2013), 56, 2–14.

Références bibliographiques

[WAN 03]: Wang F; Watanabe T; **Preparation and characterization of the electrodeposited Fe -Cr alloy film**; EngineeringTokyo Metropolitan University, (2003), 349, 183–190.

[WAN 96]: Wang Z; Wei X; Li J; Ke W; **Transient current behaviour for iron in 3.5% NaCl and 3.5% NaCl + 1% NaNO₂ solutions during corrosion fatigue**; J. Mater. Sci. Technol, (1996), 12, 291–297.

[WHI 62] : Whitwham D; Herenguel J; **Pratique des traitements thermique**; Rev. Metal, (1962), 59, 155–156.

[YAH 13] : Yahia L; **Étude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage**; Université de Constantine; Thèse de doctorat, (2013).

[YAN 11] : Yann M; **Transport de spin dans des matériaux magnétiques en couches minces, par simulations Monte Carlo**; Université de Cergy Pontoise-France; Thèse de doctorat, (2011).

[YUI 05]: Yuichiro M; Saori Y; Yuh F; Tohru W; **Hydrogen dissolution and structural changes in electrodeposited Cr films**; Materials Transactions, (2005), 46, 132–137.

[YUL 09]: Yul J; Kim M; Kwon S; **Effect of polyethylene glycolon electro-chemically deposited trivalent chromiumlayers**; Trans. NonferrousMet. Soc China, (2009), 22, 819–823.

[ZAB 10]: Zabidi N; Kassim H; Keshav N; Shrivastava F; **Ab initio calculation of the electronic structure of Fe and Cr inter-layers**; Natl. Acad. Sci. Lett, (2010), 33, 1–9.

[ZHO 13]: Zhongfang L; Lei J; Weiyun W; Suwen W; **Inhibition of the Corrosion of Copper in a Sodium Chloride Solution Using 4-((4-dodecylphenylimino) methyl) phenol**; Int. J. Electrochem. Sci, (2013), 8, 6513–6523

Annexe

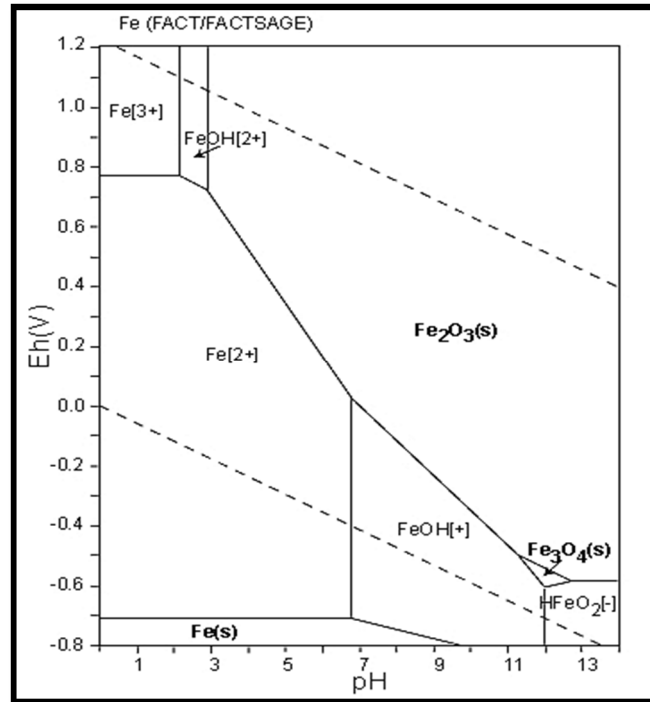


Fig.1 Diagramme de Pourbaix du fer en milieu aqueux à 25 °C.

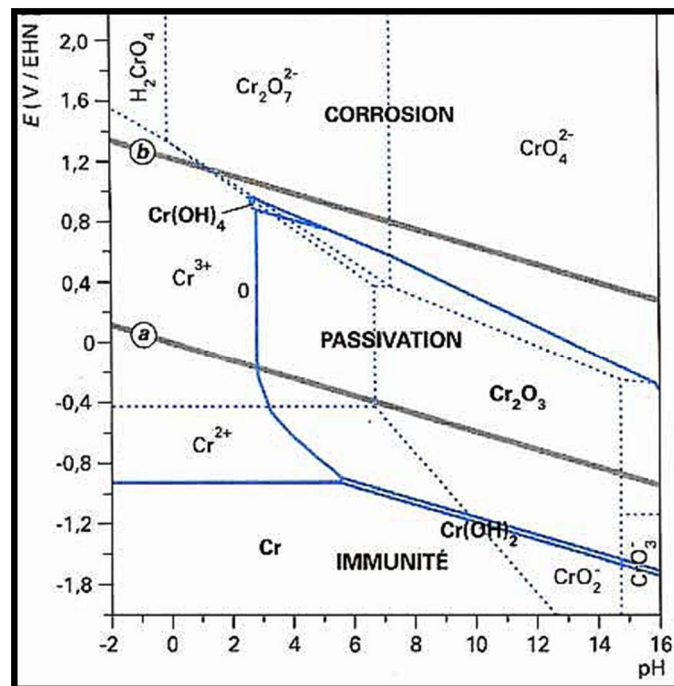


Fig.2 Diagramme de Pourbaix du chrome en milieu aqueux à 25 °C.

Annexe

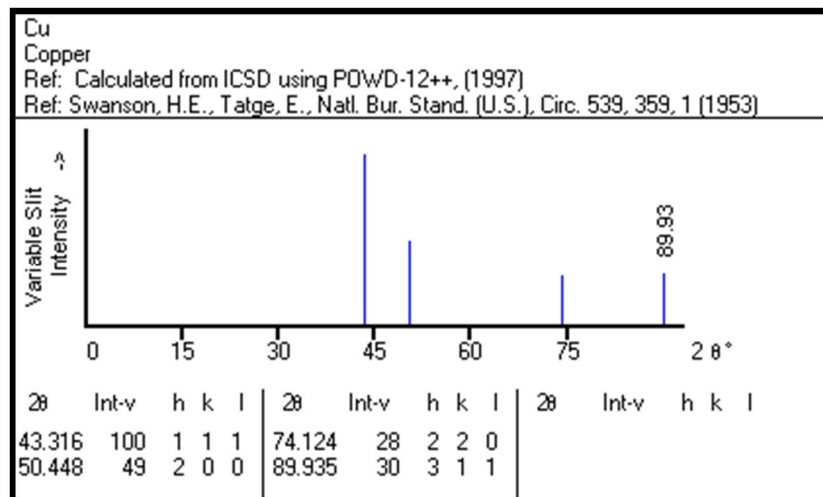


Fig.3 Fiche JCPDS du cuivre.

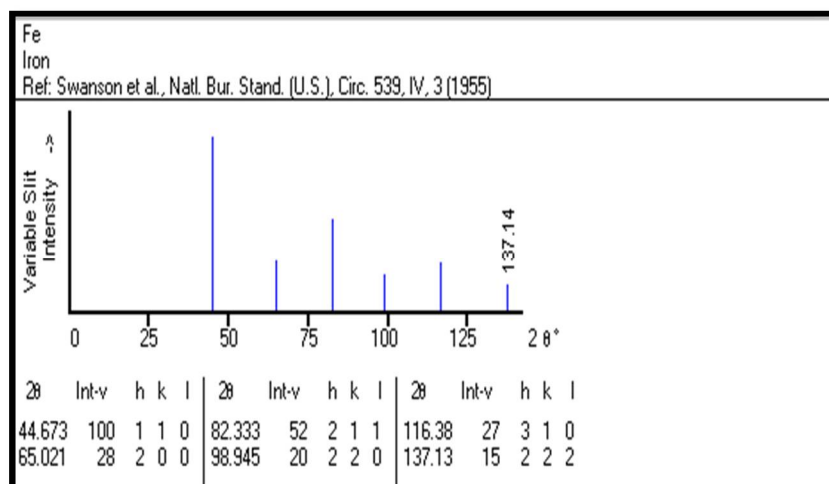


Fig.4 Fiche JCPDS du fer.

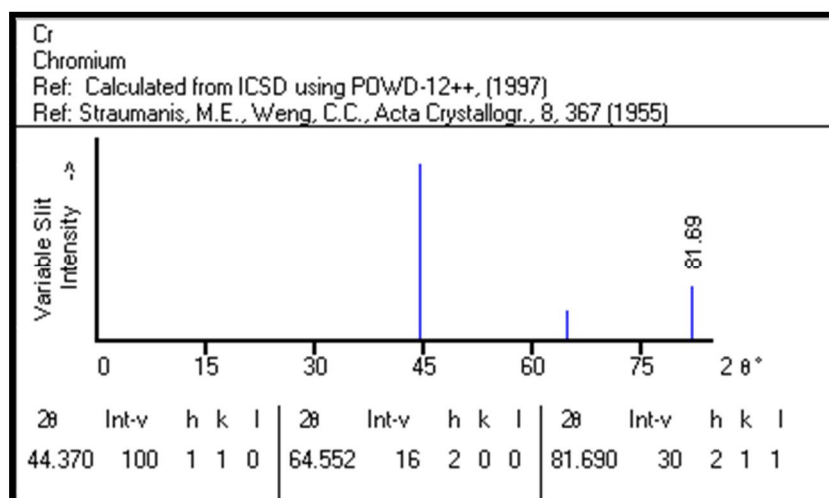


Fig.5 Fiche JCPDS du chrome.

RESUME

La magnétorésistance géante (GMR) se manifeste dans des multicouches types Fe/Cr. Les techniques d'élaboration de ces multicouches généralement utilisés (dépôt sous vide) sont souvent très onéreuses. Dans ce travail, nous proposons ainsi l'élaboration de ces multicouches Fe/Cr par électrodéposition, technique qui présente l'avantage d'être peu couteuse. Une caractérisation structurale et morphologique a été opérée. Il a été constaté que les propriétés et la composition des dépôts sont étroitement liées aux conditions de synthèse.

Mots clés : GMR – Fe/Cr – électrodéposition – DRX – MEB.

ABSTRACT

Giant Magnetoresistance (GMR) is manifested in multilayer Fe / Cr. Generally, the methods used to elaborate these multilayers (vacuum deposition) are often very expensive. In this work, we propose and elaborate these multilayer Fe / Cr by electrodeposition technique which has the advantage of being reasonable and less expensive. Structural and morphological characterization was made. It was found that the properties and the composition of deposits are closely related to the synthesis conditions.

Keywords: GMR – Fe/Cr – electrodeposition – DRX – MEB.

ملخص

تتجلى ظاهرة (GMR) في طبقات من نوع حديد /كروم. الطرق المستعملة لتصنيع هذه الطبقات تعد مكلفة، و لهذا الغرض نقترح من خلال هذه الدراسة تقنية الترسيب الكهروكيميائي الي تتميز بكونها اقل تكلفة. كما انه تم استخدام طرق تحليلية مختلفة التي اثبتت ان خصائص وتركيب الطبقات ترتبط ارتباطًا وثيقًا بظروف التحضير.

الكلمات المفتاحية : GMR - حديد / كروم - الترسيب الكهروكيميائي.