

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES
Faculté des Sciences de l'Ingénieur



Ecole Doctorale : Science et Ingénierie: Matériaux-Structure et Environnement
Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Option : Physique des matériaux, couches minces et hétérostructures

Mémoire de Magister sur le Thème :

Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique

Présenté par : BOUDINAR Salem

Devant le Jury

Mr Mohamed ALIOUAT	Professeur	UMBB	Président
Mme Nassima BENBRAHIM	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr Slimane BOUTERFAIA	Maître de recherche	CRND	Co-Rapporteur
Mr Abdelaziz KADRI	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr Abderrahim GUITTOUM	Maître de recherche	CRNA	Examineur

Boumerdès, 2010

Résumé

L'objectif recherché dans ce travail, est l'étude de la cinétique électrochimique du système Mn-Bi, en vue de son électrodéposition en couches minces sur un substrat de cuivre. Le Mn-Bi dans sa phase hexagonale est un matériau magnétique dur (fort H_c) avec une forte anisotropie uniaxiale le long de l'axe C. Il pourrait donc trouver une application intéressante dans le domaine de l'enregistrement magnétique.

Un bain mixte sulfate-nitrate a été utilisé, et l'électrodéposition simultanée des deux métaux Mn et Bi est faite en mode potentiostatique.

L'étude de la cinétique électrochimique qui s'est faite par la voltammétrie cyclique, et la caractérisation physico-chimique et structurale des films élaborés par microscopie électronique à balayage et analyse X (EDX, DRX).

Mots clés : Cinétique électrochimique-Matériaux magnétiques-Nanostructure-Phase dure-Mn-Bi-Bain sulfate.

Abstract

The aim of this work is the study of the electrochemical kinetics of the Mn-Bi system, for its electrodeposition in thin layers on a Copper substrate.

Mn-Bi in its hexagonal phase is a hard magnetic material (high H_c), with a strong uniaxial anisotropy along the C axis. It could this find an interesting application in the magnetic recording field.

A mixed bath sulfate-nitrate was used. The simultaneous electrodeposition of the two metals Mn and Bi was made in a potentiostatic mode by applying the least noble metal potential. The electrochemical kinetics was studied by the cyclic voltammetry. The physico-chemical and the structural characterization of the elaborated films, was obtained by scanning electron microscopy and x-rays analysis.

Key words: Kinetics electrochemical-Materials magnetic-Nanostructure-Phase hard-Mn-Bi-Bath sulphate.

ملخص

الهدف في هذا العمل هو دراسة حركية كهربائية نظام المنغنيز ، Mn-Bi ، لتصفيح لها رقيقة من النحاس على طبقة سفلية. مليون والثاني في المرحلة سداسية هو مادة الصلب المغناطيسي (المفوض السامي عالية) مع الخواص المتباينة لأحادي المحور قوي على طول المحور جيم ويمكن أن نجد لذلك تطبيق مفيد في مجال التسجيل المغناطيسي.

واستخدم حمام مختلط كبريتات ، النترات ، وتصفيح المعادن في وقت واحد من كل من المنغنيز Mn و Bi هو المحرز في وضع potentiostatic.

وقد تم دراسة حركية كهربائية بواسطة tryvoltamme دوري ، والفيزيائية والكيميائية والدراسات الهيكلية للأفلام التي أعدتها المجهر الإلكتروني والعاشر التحليل (EDX ، XRD).

كلمات البحث : حركية الكهروكيميائية الكهروكيميائية , مادة مغناطيسية ، Mn-Bi ، حمام ثنائي كبريتات

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer ma gratitude à une multitude de personnes qui m'ont accueilli, encouragé, conseillé, aidé, fait confiance.

*Mes remerciements vont en tout premier lieu à Madame **Nassima BENBRAHIM**, qui a accepté d'être mon directeur de thèse et ma soutenu et guidé le long de mon travail. Je lui suis reconnaissant pour son écoute et sa compréhension*

*Je remercie Monsieur **Abdelaziz KADRI** de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM). Pour ses précieux conseils et son aide lors des expériences d'électrochimie et dans l'interprétation des résultats ceux qui m'ont permis d'achever ma thèse dans des conditions idéales.*

*Je remercie sincèrement mon co-directeur de thèse, Monsieur **Slimane BOUTERFAIA**, Maître de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de DRARIA (CRND) pour m'avoir facilité certaines tâches.*

*Je tiens également à remercier **Baya BENFEDA**, qui m'a introduit dans le monde de l'électrochimie. Sans son soutien, je n'aurais pas pu réaliser mes premières expériences d'électrochimie.*

*Je tiens aussi à remercier ceux, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail : Monsieur le Professeur **Mohamed ALIOUAT**, président de jury, Monsieur le Professeur **Abdelaziz KADRI** et **Abderahim GUITTOUM** Maître de recherche au Centre de Recherche Nucléaire D'ALGER (CRNA) pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Particulièrement à tous les membres de l'équipe matériaux et électrochimie et corrosion du laboratoire LPCM.

Remerciements.

Mes sincères remerciements à monsieur Ali CHENNA et Saïfi AMIROUCHE pour leur aide, et amitié

Et enfin je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à ma grand mère, ma famille et mes amis pour la confiance et les encouragements qui m'ont énormément soutenu.

Table des matières

Introduction générale

I-Rappels bibliographiques et définitions

Introduction	2
I-1-Le système Mn-Bi	4
I-1-1-Diagramme de phase du Mn-Bi	4
I-1-2-Préparation du système Mn-Bi.	6
a-Préparation de Mn-Bi à l'état massif	6
b-Préparation de Mn-Bi en couches minces	7
I-1-3-Le manganèse.	9
I-1-3-Le bismuth.	9
I-2-Rappels de magnétisme	11
I-2-1-Les principaux types de comportement magnétique.	11
a- Le diamagnétisme.	11
b- Le paramagnétisme.	11
c- Le ferromagnétisme.	12
d- L'antiferromagnétisme.	12
e- Le ferrimagnétisme.	12
I-2-2-Matériaux magnétiques.	12
a- Magnétisme localisé des éléments de terres rares.	13
b- Magnétisme itinérant des métaux de transition.	13
c- Les composés de terres rares et métaux de transition.	13
I-2-3-Anisotropie.	14
a- Anisotropie magnétocristalline.	14
b- Anisotropie de forme.	14
c- Anisotropie d'interface.	14
d- Anisotropie magnéto-élastique.	15
I-2-4- Le cycle d'hystérésis.	15

a- Matériaux magnétiques durs.	16
b- Matériaux magnétiques doux.	16
I-3-Rappels d'électrochimie.	18
I-3-1- Réactions électrochimiques.	18
I-3-2- Potentiel d'électrode.	18
I-3-3- Relation de Nernst.	19
I-3-4- Interface solide-électrolyte.	19
a- Double couche électrique.	20
b- Modélisation de la double couche.	21
b-1-Modèle de Helmholtz.	22
b-2-Modèle de Gouy-Chapman.	23
b-3-Modèle de Stern.	24
Conclusion.	25

II-Techniques d'élaboration

Introduction

II-1- Méthodes de dépôt des couches minces.	27
II-1-1- Dépôt chimique en phase vapeur.	28
II-1-2- Dépôt physique en phase vapeur.	29
II-1-2-1- L'évaporation.	29
II-1-2-2- Pulvérisation.	29
II-1-3- L'électrodéposition.	29
II-1-3-1- Principe.	30
II-1-3-2- Dispositif expérimental.	31
a- Potentiostat/galvanostat.	33
b- Cellule électrochimique.	34
c- Les électrodes.	35
c-1-Electrode de travail.	35
c-2-Contre électrode.	35
c-3-Electrode de référence.	36
Conclusion.	37

III-Techniques de caractérisation

Introduction

III-1- Mesures électrochimiques.	39
III-1-1- La voltammetrie cyclique.	39
III-1-2- La chronoamperométrie.	39
III-2- La diffraction de rayon X.	40
III-3- La microscopie électronique à balayage.	40
III-3-1- Principe.	40
III-3-2- Instrumentation.	41
III-3-3- Interaction électron-matière.	43
Conclusion.	44

IV-Elaboration électrochimique

Introduction

IV-1- Choix du bain électrolytique.	46
IV-2- L'électrolyte support.	50
IV-3- Préparation des substrats.	50
IV-4- Caractérisation électrochimique.	52
IV-4-1- L'électrolyte support (réduction des ions H ⁺).	52
IV-4-1-1- Effet de sulfate d'ammonium.	52
IV-4-1-2- Effet du pH de la solution.	54
IV-4-2- Le manganèse (Mn).	55
IV-4-2-1- Analyse de la cinétique de dépôt.	55
IV-4-2-2- Effet de sulfate d'ammonium sur la cinétique de dépôt.	56
IV-4-2-3- Effet de la borne cathodique.	59
IV-4-2-4- Chronoampérométrie de dépôt de manganèse.	60
IV-4-3- Le bismuth (Bi).	62
IV-4-3-1- Analyse de la cinétique de dépôt.	62
IV-4-3-2- Effet de la borne cathodique.	63
IV-4-3-3- Effet de la vitesse de balayage.	64

IV-4-4-4- Chronoampérométrie de dépôt de bismuth.	66
IV-4-4- Le système Mn-Bi.	68
IV-4-4-1- Analyse de la cinétique de dépôt en fonction du pH.	68
IV-4-4-2- Analyse de la cinétique de dépôt en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	69
Conclusion.	71
IV-5- Caractérisation physico-chimique et structurale.	72
IV-5-1- La microscopie électronique à balayage.	72
IV-5-1-1- Le substrat de cuivre.	72
IV-5-1-2- Le manganèse.	72
IV-5-1-3- Le bismuth.	75
IV-5-1-4- Le système Mn-Bi.	76
IV-5-2- Analyse EDS couplée à la microscopie électronique à balayage.	78
IV-5-2-1- Le manganèse.	80
IV-5-2-2- Le bismuth.	81
IV-5-2-3- Le système Mn-Bi.	81
IV-5-3- caractérisation structurale.	83
IV-5-2-1- Le bismuth.	83
Conclusion.	84

Conclusion générale

Bibliographies

Introduction générale

En raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs, les couches minces magnétiques à bases de métaux de transition (Mn, Co, Fe,...) présentent un grand intérêt pour la communauté scientifique. Pour cela, elles ont été largement étudiées au cours de ces dernières années. Leurs domaines d'applications sont extrêmement vastes.

Leur utilisation dans les développements technologiques les plus récents permet la réalisation de dispositifs toujours plus performants et de taille toujours plus réduite. Le domaine de l'enregistrement magnétique présente l'un de ces secteurs d'activité où ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. A titre d'exemple le couplage magnétique entre deux couches minces magnétiques (épaisseur des couches de quelques Angstroms), à travers une couche non magnétique est intéressant pour l'étude de la magnétorésistance géante (capteurs magnétorésistifs, dispositif à injection de spins polarisés, etc ...); l'anisotropie magnétique est intéressante pour l'étude de couches minces à haute densité de stockage (mémoires magnétiques). Pour toutes ces applications, on a souvent besoin d'obtenir des dépôts avec des interfaces les plus planes possibles avec les meilleures propriétés possibles.

Dans la pratique, l'obtention de matériaux avec des propriétés magnétiques spécifiques dépend des conditions d'élaboration.

Les méthodes d'élaboration de couches minces sont très variées. On peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation, des méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide. Les méthodes physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (le vide, la température de substrat, la vitesse de dépôt,...). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Par conséquent nous avons choisi d'élaborer notre alliage, par voie électrochimique.

L'objectif de ce mémoire, est l'étude de la cinétique électrochimique d'électrodéposition de l'alliage Mn-Bi. Ce système est connu comme étant un matériau magnétique à forte anisotropie uniaxiale dans sa phase hexagonale, donc intéressant dans le domaine de l'enregistrement magnétique (H_C élevé). Cependant son élaboration par voie électrochimique n'a pas encore été étudiée à notre connaissance.

L'objectif de ce travail est de tester un bain mixte sulfate-nitrate pour l'électrodéposition de ce matériau.

Pour cela nous avons structuré ce mémoire de la manière suivante :

Chapitre I: *rappels bibliographiques et définitions*, se divise en deux parties. Dans une première partie nous avons donné une brève définition des nanomatériaux, ainsi que quelques propriétés du système Mn-Bi.

Dans la deuxième partie, nous avons donné quelques notions fondamentales du magnétisme, et quelques notions de base de l'électrochimie.

Chapitre II : intitulé *techniques d'élaboration*, où nous avons donné un aperçu sur les techniques d'élaboration physiques et chimiques.

Dans la deuxième partie du chapitre deux, nous avons détaillé la technique d'élaboration par voie électrochimique que nous avons utilisée durant ce travail.

Chapitre III: intitulé *techniques de caractérisation*, traite des aspects expérimentaux de ce travail avec la description du principe des techniques de caractérisation utilisées : techniques de mesures électrochimiques (la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie), microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X.

Chapitre IV: intitulé *élaboration électrochimique*, qui présente la partie expérimentale. Où nous décrivons les différentes étapes suivies pour élaborer notre matériau, et les caractérisations obtenues.

Dans une conclusion générale, nous avons présenté la synthèse des différents résultats développés dans le cadre de ce mémoire. Notons ainsi les difficultés rencontrées pour l'élaboration de ce matériau.

Enfin on termine par une perspective qu'on souhaite développer par la suite.

Chapitre I

Rappels bibliographiques et définitions

Dans ce premier chapitre nous présentons un résumé bibliographique sur le système Mn-Bi, ainsi qu'un rappel sur le magnétisme et l'électrochimie et leurs applications.

Introduction

Depuis une trentaine d'années, les nanomatériaux connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition [1].

Actuellement de nombreux travaux de recherche appliquée et fondamentale sont en cours autour des nano objets tant au niveau de l'élaboration que des études structurales et physiques. Les applications potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, . . [2,3].

Les nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels un paramètre au moins (orientation du réseau cristallin, composition chimique, densité atomique) varie sur une échelle nanométrique. La définition des nanomatériaux regroupe ainsi des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses et qui sont souvent caractéristiques de la technique d'élaboration.

L'élaboration des nanomatériaux est devenue une partie importante de la recherche ces dernières années [4]. Il existe différents procédés d'élaboration, on cite entre autre :

- la voie physique telle que l'évaporation ou la pulvérisation.
- la voie chimique en phase vapeur ou liquide.
- la voie électrochimique (l'électrodéposition).

Ces techniques d'élaboration feront l'objectif du deuxième chapitre.

Dans ce contexte, différents travaux traitant de l'élaboration et des propriétés magnétiques et structurales de ces nanomatériaux existent dans la littérature.

Dans la famille des matériaux magnétiques doux plusieurs travaux sont par exemple consacrés à l'élaboration des films minces Fe-Ni [5], Fe-Co [6],.... . En effet leur intérêt est du au fait qu'ils présentent un très faible champ coercitif (H_c) et une aimantation à saturation élevée pour cela ils sont utilisés dans la fabrication des têtes de lecture / écriture.

Concernant les supports d'enregistrement (le media), on utilise des nanomatériaux durs (H_c élevé), pour cela plusieurs travaux sont consacrés aux films Co-Pt, Fe-Pt [7] et récemment Mn-Bi.

Ces films sont généralement élaborés par voie physique, la voie électrochimique est récemment exploitée, elle offre entre autre l'avantage de pouvoir déposer ces films sous

formes de nanofils, et donc de fabriquer des nano objets sans passer par les étapes classiques de lithographie. Il existe déjà des travaux dans la littérature relatifs à l'électrodéposition de Co-Pt, Fe-Pt [8], cependant à notre connaissance, l'électrodéposition de Mn-Bi par voie électrochimique, n'a pas encore été exploitée à ce jour.

Dans ce contexte notre choix est porté sur l'étude des conditions d'élaboration de l'alliage Mn-Bi par voie électrochimique.

I-1- Le système Mn-Bi

Le but recherché dans ce travail est l'élaboration des alliages Mn-Bi sous formes de couches minces. Ces alliages à base de métaux de transition sont recherchés pour leur forte anisotropie magnétique uniaxiale [9,10] qui présente un intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique. La phase equiatomique de ce composé a une large anisotropie magnétique à basse température ($K=10^7$ ergs/cm³), la structure cristalline de Mn₅₀Bi₅₀ est de type NiAs : c'est une structure hexagonale de paramètres de maille $a=0.429$ nm et $c=0.6126$ nm [11].

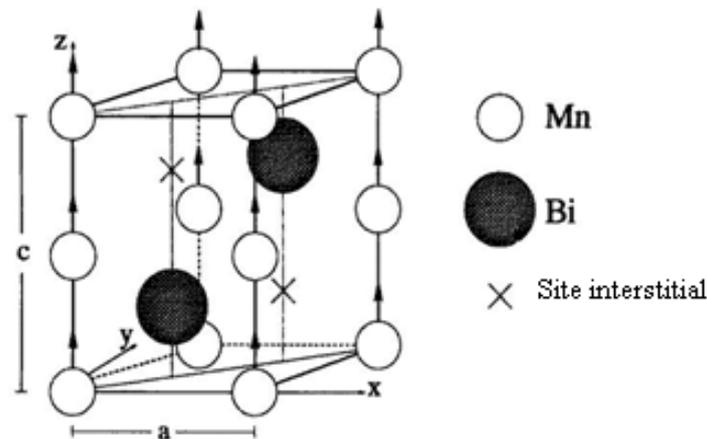


Figure 1.1 - structure de Mn-Bi à basse température de type NiAs [12]

I-1-1- Diagramme de phase du Mn-Bi

Les deux éléments Mn et Bi ont des températures de fusion très éloignées (1517K pour le Mn et 544.5K pour le Bi), ils sont caractérisés par leur forte immiscibilité.

Tel que le montre le diagramme de phase du Mn-Bi (fig1.2), à très hautes températures (>1517 K) le système se présente sous forme d'un liquide contenant les deux éléments (L_1+L_2). Au dessous de 1517 K on note l'existence de quatre zones différentes A, B, C, D, chaque zone est constituée de deux phases (manganèse solide + bismuth liquide).

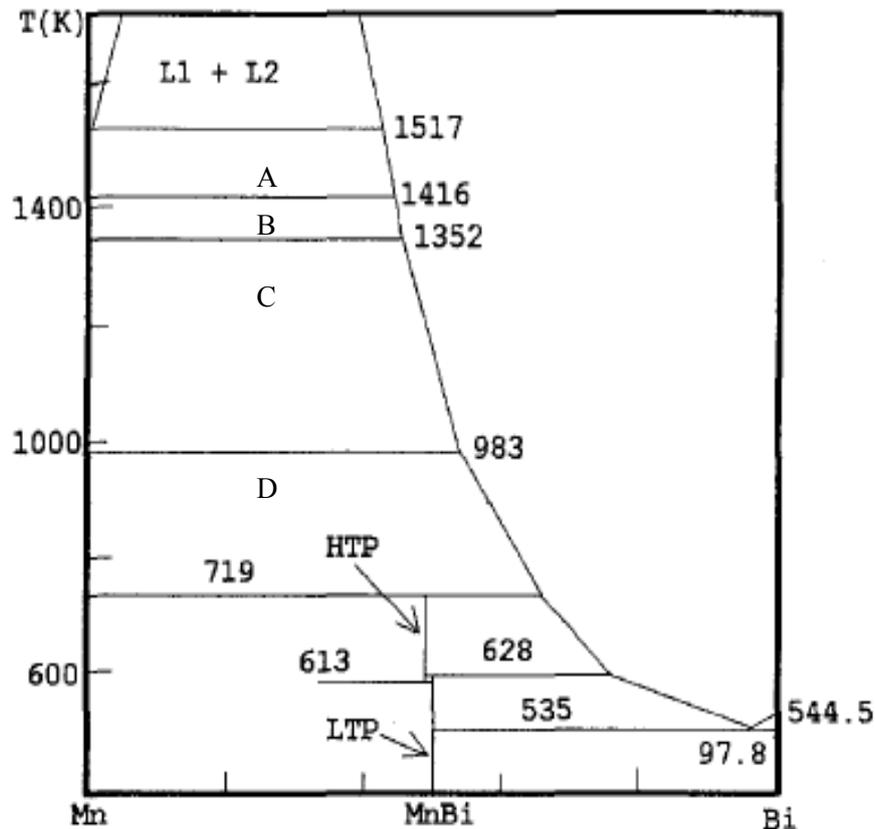


Figure 1.2- diagramme de phase du Mn-Bi [11]

A plus basse température, un point peritectique est noté à 719 K, où commence la formation de la phase haute température (Mn_{1.08}-Bi) (HPT). Cependant la formation de Mn-Bi pur est difficile car Mn tend à ségréger du Mn-Bi liquide. Chen et stutuis [13], ont pu tirer les phases dites QHTP (Quenched High Température Phase) et LTP (Low Température Phase) à partir des sels fondus à 700 K et 628 K respectivement en rajoutant un excès de Bi. Andresen et al [14] ont synthétisé la phase LTP de Mn-Bi à partir de poudre de Mn et Bi à 708 K. Guo et al [11] ont proposé une méthode alternative pour former du Mn-Bi par une trempe de la phase liquide suivie d'un recuit. L'élaboration du Mn-Bi est également compliquée, à cause du fait que la diffusion du manganèse à travers le Mn-Bi formé est très lente, ce qui empêche toute réaction supplémentaire.

Un autre problème est lié au fait que le Mn-Bi existe sous différentes formes cristallines relativement proches. La formation de la phase hexagonale du Mn₅₀Bi₅₀ à basse température (LTP) commence immédiatement après la fonte eutectique de ces phases autour

de 540K, qui présente un point peritectique où il y a la formation du Mn-Bi solide à partir du Mn solide et du Bi liquide.

Le tableau suivant présente un résumé de quelques propriétés physiques du système Mn-Bi.

Phase	Structure	Paramètres de maille (nm)			T _c (K)	K _α
		a	b	c		
Mn-Bi (LPT)	Hexagonale	0.429±0.001		0.613±0.002	628 (ferromagnétique)	22 à 490 K
Mn _{1,08} -Bi (HPT)	Hexagonale	0.438		0.600	460 (paramagnétique)	
Mn-Bi (QHPT)	Ortho	0.4244	0.7505	0.5959	440 (ferromagnétique)	42 à 4 K
Mn-Bi (NP)	Hexagonale	0.432		0.583	240 (ferrimagnétique)	12 à 77 K
Mn ₃ Bi	Hexagonale	0.449		1.997		
Bi ₂ Mn	Tetra	0.5845		0.5361		
Bi ₃ Mn ₂	Ortho	0.4317	0.5255	0.6321		

Tableau 1.1- récapitulatif de quelques propriétés physiques de l'alliage Mn-Bi [11]

I-1-2- Préparation du système Mn-Bi

a- Préparation de Mn-Bi à l'état massif

Dans les travaux antérieurs, un mélange équiatomique homogène de manganèse et de bismuth est porté à 1 000 °C. L'alliage fondu est refroidi lentement jusqu'à 440 °C et maintenu à cette température pendant une durée variable et comprise entre quelques heures et une semaine. Il est ensuite ramené à la température ordinaire. Cette méthode de préparation est lente, elle conduit à un alliage contenant environ 70 % de Mn-Bi pour une durée totale d'opération de l'ordre de 3 semaines [15.16].

Deux autres méthodes de préparation ont également été utilisées.

a-1- Préparation à basse température

Dans cette méthode un mélange de Mn et Bi en morceaux est maintenu à 420 °C sous vide.

Ce procédé conduit à des échantillons grâce auxquels Duda et Marchal [16] ont mis en évidence le mécanisme de formation de Mn-Bi par diffusion inter granulaire. Il est cependant

très lent et conduit à des fractions de Mn-Bi formé de l'ordre de 10 à 20 % pour une durée de traitement thermique de 100 heures.

a-2- Préparation par traitement à haute température suivi d'une trempe [17]

Au-delà de 860 °C les alliages étudiés se trouvent sous formes de liquide homogène. Une trempe rapide permet de conserver à température ambiante un mélange intime de manganèse et bismuth. Il est possible alors de former l'alliage Mn-Bi par un traitement thermique à une température inférieure à 446 °C.

Au cours du recuit les précipités de Mn-Bi grossissent, leur développement est d'autant plus rapide que la température du traitement est plus proche de 446 °C. Par cette méthode il est été possible d'obtenir des alliages contenant environ 90 % de Mn-Bi après 100 heures de traitement thermique.

b- Préparation de Mn-Bi en couches minces

Les couches minces ont été préparées pour la première fois par Williams [18] en 1957 et Chen [19] en 1968, à ce moment le système Mn-Bi est considéré comme un bon aimant permanent ayant des propriétés magnéto-optiques remarquables. La méthode d'élaboration consiste en un dépôt successif de 500 Å de Mn, puis 500 Å de Bi sur un substrat de verre (évaporation sous vide) suivis d'un recuit à 410 °C. Ces conditions de fabrication correspondent à des proportions massiques sur stoechiométriques (riches) en manganèse.

Au début des années 1970, des travaux intenses traitant de l'élaboration du système Mn-Bi, Chen [20] et Yoshiro [21], qui est connu comme étant un matériau à forte anisotropie magnétique, dont le but principale est d'améliorer la capacité de stockage de l'enregistrement magnétique [22, 23, 24]. Le plus souvent les couches ont été préparées par voie physique (évaporation sous vide, épitaxie par jet moléculaire).

En 1990 X.Guot et al [11] ont étudié la dépendance de la coercivité en fonction de la température où ils trouvent une coercivité maximale de 1.9 T à 550 K. Deux ans après, une coercivité de 2 T a été obtenue par les mêmes auteurs [25] à la même température. En 1995 [U.Rudiger et al] [26] ont montré la dépendance du champ coercitif avec l'épaisseur de la

couche déposée où une valeur de 0.36 T a été obtenue pour une épaisseur de 90 nm et 1.25 T pour 41.7 nm.

Le tableau suivant résume les différents travaux effectués ces dix dernières années sur l'alliage Mn-Bi, en indiquant les auteurs et les techniques d'élaboration utilisées.

Auteurs et références	Substrat	Techniques d'élaboration		Le champ coercitif (Hc)	Année
		Physique	électrochimique		
K.U. Harder, D. Menzel et al [27]	Quartz et GaAs (100)	Epitaxie par jet moléculaire		0.43 T sur quartz 0.74 T sur GaAs	1998
Qingqing Fang, ; Ruiyi Fang, [28]	SO ₂	Evaporation sous vide		0.37 T	1999
J. B. Yang, K. Kamaraju [29]		Agglomération à haute température		2.0 T	2001
S. Saha, R. T. Obermyer [30]		Broyage mécanique		2.58 T	2002
E. Clifford , M.Venkatesan [31]		Four à arc			2004
U. Deffke, G. Ctistis [32]	Si (111)	Epitaxie			2004
S. Higashi et al [33]	Cu (001)	Evaporation sous vide			2006
[34] Y. Liu et al		Four à induction			2006
[35] Y. Liu et al		Four à induction			2007
[36] Kang et al		Rapide solidification		1.8 T	2007
[37] X. Li		Four à induction			2007
[38] Keiichi Koyama		Four à arc			2008
[39] X. Li et al.		Four à induction			2009

Tableau 1.2 - récapitulatif de quelques travaux sur l'alliage Mn-Bi

Jusqu'à l'heure actuelle seule les méthodes d'élaboration physiques ont été utilisées pour l'élaboration du composé Mn-Bi. La voie électrochimique n'est pas citée dans la littérature. Notre travail consiste à explorer les possibilités de l'élaboration électrochimique de ce composé.

I-1-3- Le manganèse

Le manganèse est un métal de transition, de structure cubique de type A12. L'électrodéposition du manganèse seul a été étudiée dans un bain sulfate [40] et chlorure [41] avec et sans additifs. Les premiers travaux ont consisté sur l'étude de l'effet de certains paramètres sur l'électrodéposition du manganèse (le temps de dépôt, la densité de courant, la température) [42]. Gianfranco Pistoia [43] ont étudié l'influence du chlorure d'ammonium sur l'électrodéposition du Mn, ou ils ont obtenu des dépôts gris et non adhérents sans chlorure d'ammonium, en présence de cet additif des dépôts métalliques ont été obtenus. L'électrodéposition du manganèse à basse température (-16 °C) a été également étudiée par S. Tajima et al [44] dans un bain chlorure, des dépôts adhérents et de grande puretés ont été obtenus sans additifs, l'inconvénient de travailler à basse température c'est l'énergie qu'il faut fournir pour atteindre la température désirée.

Les alliages à base de Mn, ont largement été étudiés, Zn-Mn [45], Mn-Co [46], Ni-Mn [47]. Selon P. Arista et autres [48] le dépôt électrolytique du manganèse est très difficile, cela est dû au potentiel très bas du couple Mn^{2+}/Mn ($E = -1.18V$ par rapport à ENH). La réduction du manganèse est toujours accompagnée par un dégagement d'hydrogène, ce qui rend difficile la détection du processus de réduction du manganèse pur. L'étude de la réduction du manganèse est également compliquée par le fait que ce dernier est facilement oxydé.

I-1-4- Le bismuth

Le bismuth est un semi métal avec une structure rhomboédrique et monoclinique aussi. Le potentiel standard du couple Bi^{3+}/Bi égal à $0.29 V/ENH$, qui est très éloigné de celui du Mn^{2+}/Mn d'où la difficulté de co-déposition de cette alliage.

L'électrodéposition du bismuth pur a été largement étudiée ces dernières années, on cite entre autre, l'électrodéposition du bismuth sur Au (111) [49] et les nonfils électrodéposés par Liang Li [50] sur les membranes d'aluminium anodisé, la méthode physique est également

exploitée pour l'étude des propriétés électriques de bismuth, on cite la pulvérisation RF [51] et le dépôt avec laser pulsé [52]. L'intérêt porté à l'électrodéposition du bismuth pur est dû à ses propriétés physiques : une large magnétorésistance [53, 54], propriétés thermoélectriques remarquables [55] et une forte tenue à la corrosion [56].

Plusieurs travaux cités dans la littérature traitant les alliages de bismuth, on cite par exemple le Bi-Te [57], $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ [58] qui présentent des propriétés thermoélectriques, l'étude de magnétisme Bi-Co [59] électrodéposé dans un bain organique et l'étude des propriétés magnéto-thermoélectriques du composé Bi-Sb [60].

I-2-Rappel de magnétisme

I-2-1- Les principaux types de comportement magnétique

Le magnétisme est une propriété des couches incomplètes, qui contiennent des électrons non appariés, ce qui est alors à l'origine d'un moment magnétique permanent. C'est en particulier le cas des éléments de transition et des terres rares. Le moment magnétique résulte de deux contributions ; une contribution orbitale associée au mouvement de l'électron autour de son orbite, et une contribution de spin associée au moment intrinsèque de spin de l'électron.

Dans les solides, l'origine du magnétisme provient des interactions entre les électrons des bandes incomplètes, la structure magnétique spontanée est alors imposée par une interaction d'échange, dont l'origine provient du traitement quantique des interactions coulombiennes qui s'efforcent d'orienter les moments soit d'une façon parallèle ou antiparallèle, et par des interactions d'anisotropie qui définissent sur chaque site une ou plusieurs orientations privilégiées pour les moments magnétiques. La direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement de chaque atome; nature et position des atomes voisins, température, champ magnétique appliqué. Les principaux types de comportement magnétique que l'on peut rencontrer dans la matière sont décrits, d'une façon succincte par les paragraphes suivants :

a- Le diamagnétisme

La modélisation du mouvement orbital des électrons sous application d'un champ magnétique est à l'origine de ce magnétisme. C'est une caractéristique des substances ne comportant que des atomes non magnétiques. L'aimantation induite par un champ externe est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température est négative et de l'ordre 10^{-5} .

b- Le paramagnétisme

Caractérise les moments magnétiques portés par des atomes pratiquement sans interaction, et pouvant s'orienter librement dans n'importe quelle direction ; l'aimantation résultante est alors nulle. Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée, et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation est d'autant faible que la température est élevée (agitation

thermique importante). Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement avec la température, c'est la loi de Curie. Dans les métaux les électrons de conduction peuvent donner lieu à un comportement paramagnétique, appelé paramagnétisme de Pauli avec une susceptibilité indépendante de la température.

c- Le ferromagnétisme

Des interactions d'échange positif favorisent dans une substance ferromagnétique le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins. Tout se passe alors comme si un champ interne appelé champ moléculaire alignait les moments. Au dessus d'une température critique, dite de Curie (température de transition magnétique), le comportement du matériau passe de son état ordonné ferromagnétique à l'état désordonné paramagnétique, c'est la loi de Curie-Weiss.

d- L'antiferromagnétisme

Le comportement résulte d'un arrangement antiparallèle des moments présents dans la substance qui se divisent, dans le cas le plus simple, en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée, de sorte que $H=0$, l'aimantation totale est nulle. Cet arrangement est la conséquence de présence d'interactions d'échange négatives. A haute température l'agitation thermique prend le dessus et on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique.

e- Le ferrimagnétisme

Caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous réseaux n'ont pas la même aimantation. Il n'y a alors plus de compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux. Une aimantation spontanée apparaît au-dessus de la température d'ordre T_c . Les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.

I-2-2- Matériaux magnétiques

Il existe deux grandes séries de matériaux magnétiques : la série des éléments de transition caractérisée par le remplissage incomplet de la bande 3d et la série des éléments de terre rares caractérisée par le remplissage incomplet de la bande 4f.

a- Magnétisme localisé des éléments de terres rares

La famille des terres rares représentent 15 éléments du tableau périodique du lanthane (La) jusqu'à lutétium (Lu) (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71).

Dans les éléments de terres rares, la couche incomplète 4f est relativement cachée par les bandes de conduction 6s, 5p... Par conséquent, les électrons de la bande 4f sont protégés par les électrons extérieurs et leur interaction avec leurs voisins est faible, ils sont donc localisés. Il en résulte une faible influence du champ cristallin sur eux. Le moment à saturation absolue des éléments de terres rares est donc approximativement le même que celui de l'ion trivalent correspondant. D'autre part, l'interaction d'échange responsable de l'alignement parallèle des moments magnétiques est également faible, c'est la raison pour laquelle la température de Curie (température d'ordre magnétique) est faible comparée à celle des métaux de transition. Les éléments de terres rares sont caractérisés par un fort couplage spin-orbite, et donc le moment magnétique total de ces éléments est dû à la fois à la contribution du moment de spin et au moment orbitale. Les terres rares cristallisent, en général dans une structure hexagonale, cela engendre une forte anisotropie magnétocristalline pour ces matériaux.

b- Magnétisme itinérant des métaux de transition

Les métaux de transition (3d) sont caractérisés par une bande relativement externe. Ceci a pour effet une forte interaction avec le réseau cristallin. Il en résulte que, pour ces métaux qui se cristallisent souvent dans des structures cubiques, le moment orbital est bloqué et par suite la seule contribution au moment magnétique est celle du spin.

En appliquant le modèle des électrons localisés, on s'attend à trouver des valeurs entières pour leur moment à saturation ($4\mu_B$ pour le fer, $3\mu_B$ pour le nickel et $2\mu_B$ pour le cobalt). Seulement voilà l'expérience montre que les moments ont des valeurs non entières (respectivement $2.226\mu_B$, $0.619\mu_B$ et $1.729\mu_B$) [61]. L'interprétation de ces valeurs non entières est fournie par la théorie des bandes, appelée encore modèle des électrons itinérants.

c- Les composés de terres rares et métaux de transition

Ces composés présentent un grand intérêt industriel car ils cumulent le grand moment magnétique des terres rares, et une anisotropie magnétique souvent énorme, avec les températures critiques élevées des métaux de transition [62].

I-2-3- Anisotropie

Il existe différentes origines de l'anisotropie magnétique.

a- Anisotropie magnétocristalline

L'aimantation d'une substance cristallisée s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques :

c'est l'un des aspects de l'anisotropie magnétique qui s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Dans les matériaux magnétiques cristallisés, le cas plus fréquent, cette anisotropie provenant de l'environnement local joue un rôle prépondérant: elle porte le nom d'anisotropie magnétocristalline et provient généralement de l'interaction électrostatique entre la distribution de charges de l'environnement et les orbitales des électrons magnétiques de l'atome considéré : on parle alors de champ électrique cristallin (crystalline electric field, CEF). Nous verrons plus loin qu'il existe d'autres formes d'anisotropie telles que l'anisotropie de forme, l'anisotropie d'échange, l'anisotropie induite... mais celles-ci sont généralement plus faibles [62].

b- Anisotropie de forme

Ce type d'anisotropie est sensible à la géométrie de l'échantillon. C'est la discontinuité de l'aimantation à la surface qui crée un champ démagnétisant H_d . Une énergie magnétostatique est alors associée à ce champ. La contribution de l'énergie d'anisotropie de forme peut être dans certain cas d'un ordre de grandeur comparable ou supérieur à l'anisotropie magnétocristalline

c- Anisotropie d'interface

A la surface d'une couche mince l'environnement local des atomes diffère de celui du cœur de la couche. Cette différence induit, pour chaque interface un terme correctif qui s'ajoute à l'anisotropie magnétocristalline du matériau massif, ce terme est appelé anisotropie d'interface ou de surface.

d- Anisotropie magnéto-élastique

L'énergie magnéto-élastique est une correction faite à l'énergie magnéto-cristalline. Elle est liée à une déformation de la maille cristalline, en taille et/ou en symétrie. Dans le massif la déformation est appliquée par un agent extérieur au système pendant une mesure. Dans une couche mince, il existe toujours des déformations même en l'absence d'agent extérieur, car le substrat, d'une symétrie et taille de maille cristalline (ou amorphe) données, contraint au cours de la croissance le matériau magnétique déposé, d'une autre symétrie et/ou taille de maille. Les contraintes liées au refroidissement ou au réchauffement d'une couche après sa fabrication, peuvent également être importantes. Il s'ensuit dans la couche magnétique un champ de déformation statique, généralement non homogène. L'énergie d'anisotropie magnétique induite est significative comparé au massif.

I-2-4- Le cycle d'hystérésis

La caractérisation magnétiques d'un matériau consiste idéalement à relever M ou B en fonction de H . en pratique, on se contente la plupart du temps à mesurer M_H ou B_H en fonction de H ou M_H et B_H sont les projections de M et B sur H . les courbes $M(H)$ et $B(H)$ sont appelées courbes d'aimantation ou cycle d'hystérésis. D'une manière générale, un matériau magnétique est caractérisé par le cycle d'hystérésis représenté sur la (fig. I.3). On y distingue les grandeurs suivantes :

- M_s : aimantation à saturation : c'est l'aimantation maximale obtenue dans un matériau lorsque tous les moments sont orientés parallèlement au champ appliqué.
- H_s : le champ à saturation : c'est le champ nécessaire pour orienter tous les moments parallèlement au champ.
- M_r : aimantation rémanente : c'est l'aimantation qui subsiste dans le matériau lorsqu'on supprime le champ extérieur.
- H_c : champ coercitif : c'est le champ à appliquer pour annuler l'aimantation dans le matériau aimanté.

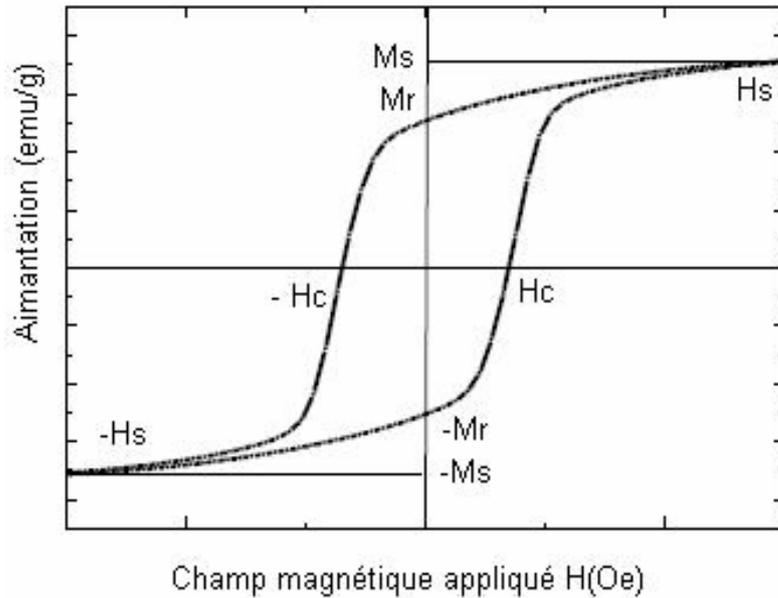


Figure I.3 - Cycle d'hystérésis

a- Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs s'aimantent et se désaimantent difficilement. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont : une aimantation rémanente notable, une coercivité supérieure à 125 Oe, une forte énergie d'anisotropie magnéto-cristalline et de magnétostriction et une température de Curie élevée. Ces matériaux sont utilisés pour la fabrication d'aimants permanents à base de terres rares. Un cycle en aimantation $M(H)$ typique d'un matériau dur (synonyme de matériau à aimant permanent) a été présenté à la figure (1.4-b). Il se caractérise par sa largeur qui traduit l'importance du champ coercitif.

b- Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux s'aimantent et se désaimantent facilement. Ils sont caractérisés par une forte aimantation à saturation, une faible coercivité (inférieure à 12.5Oe), et une perméabilité importante. Le principal paramètre, souvent utilisé comme un facteur de mérite pour les matériaux magnétiques doux, est la perméabilité relative, qui n'est autre qu'une

mesure de la façon dont le matériau répond facilement au champ magnétique. Ces matériaux magnétiques sont utilisés dans des applications variées (transformateurs d'impulsion et HF, filtres, amplificateurs magnétiques, têtes de lecture /écriture,...). Ces matériaux ont des cycles très étroits (figure 1.4.a).

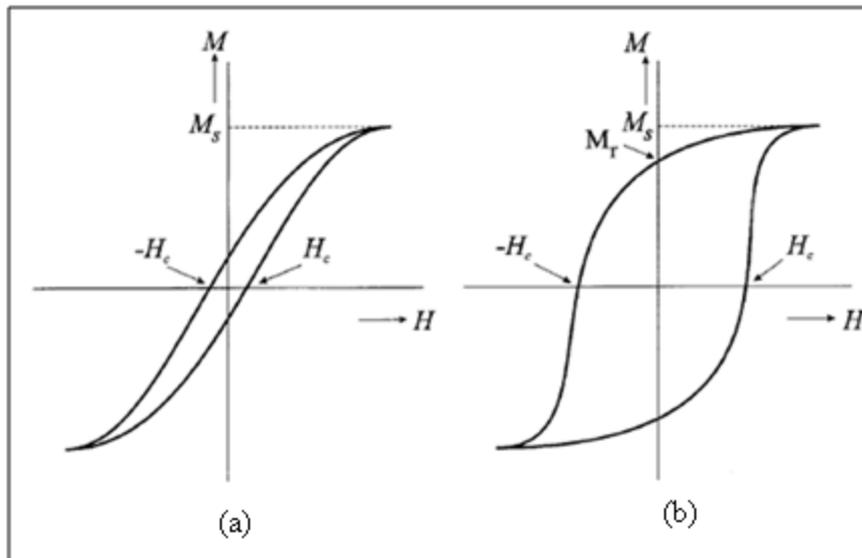


Figure 1.4 - Cycle d'hystérésis de matériaux magnétiques [63]

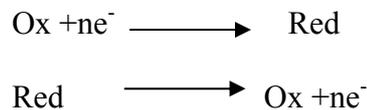
I-3- Rappel de l'électrochimie

Dans cette deuxième partie nous présentons quelques aspects fondamentaux en électrochimie.

I-3-1- Réactions électrochimiques

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimiques, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Ox/Red désigne le couple oxydant/réducteur ou le couple d'oxydoréduction.

I-3-2- Potentiel d'électrode

Dans un solide, pour qu'il y'ait transfère d'électrons du solide vers le vide, celui-ci doit traverser une barrière de potentiel $\Delta\Phi$ de même dans une interface électrochimique pour qu'il y'ait passage d'ions de la phase solide (électrode métallique) vers la phase liquide (électrolyte) celui-ci doit traverser une barrière de potentiel donnée par :

$$\Phi_{\text{abs(m)}} = \Phi_{\text{m}} - \Phi_{\text{l}}$$

Avec :

Φ_{m} : potentiel de la phase solide

Φ_{l} : potentiel de la phase liquide

en pratique cette grandeur n'est pas mesurable, on mesure la différence de potentiel entre les deux phases solide/liquide par rapport a une référence dont le potentiel est constant, son potentiel est donné par l'équation :

$$\Phi_{\text{abs(ref)}} = \Phi_{\text{ref}} - \Phi_1$$

La tension relative égale à la différence de tensions absolues des deux électrodes

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{abs (m)}} - \Phi_{\text{abs (ref)}}$$

I-3-3- Relation de Nernst

Dans une expérience électrochimique, les conditions de travail ne sont plus les conditions standard (1atm, 25°C, activité 1mol/L), par conséquent on définit le potentiel de Nernst.

La relation de Nernst relie la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique d'un couple ($E_{\text{éq}}$), à celle de son potentiel (d'équilibre) standard ($E_{\text{éq}}^0$) et du logarithme de l'activité des espèces électroactives soluble.

Dans le cas considéré, l'expression s'écrit :

$$E_{\text{éq}(M^{n+}/M)} = E_{\text{éq}(M^{n+}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[M^{n+}]}{[M]} \right]$$

$E_{\text{éq}(M^{n+}/M)}^0$: potentiel standard d'oxydoréduction de couple (M^{n+}/M) par rapport à l'ENH.

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

T : la température (K).

F : constante de faraday (96500 C/mol).

n : le nombre d'électrons échangés pour réduire l'oxydant.

$[M^{n+}]$: la concentration en ions M^{n+} .

$[M]$: la concentration en métal. Par convention $[M]=1$.

I-3-4- Interface solide-électrolyte

La réduction des matériaux métalliques implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface.

a- Double couche électrique

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (Figure 1.5).

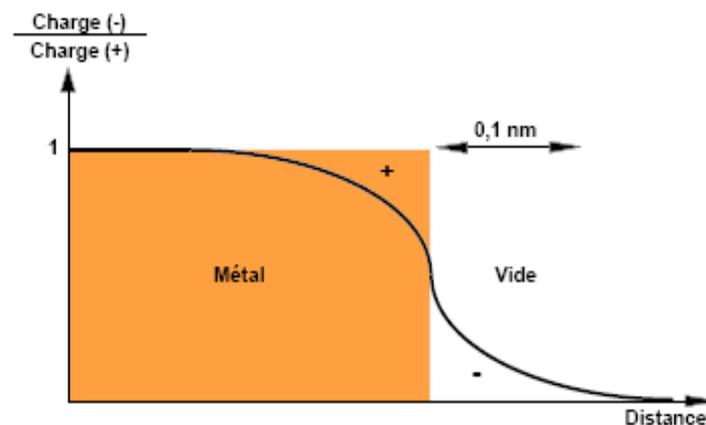


Figure 1.5 - double couche électrique à la surface d'un métal

A la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend entre autres des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel. Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère d'hydratation). Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi des molécules d'eau.

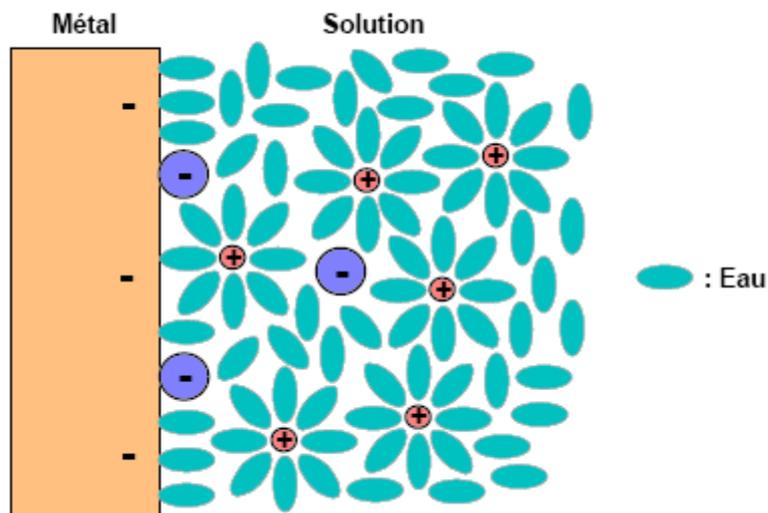


Figure 1.6 – représentation schématique de la double couche à l'interface métal-solution

b- Modélisation de la double couche

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Nous examinerons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman et de Stern.

b-1- Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité C_H peut être calculée selon la relation :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\phi} = \frac{\varepsilon_{H_2O}\varepsilon_0}{L_H}$$

Où ϵ_{H_2O} représente la constante diélectrique de l'eau, ϵ_0 la constante de permittivité du vide ($F.m^{-1}$), q la densité de charges dans la double couche (Cm^{-2}), $\Delta\Phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$) et L_H son épaisseur (m), suivant le schéma de la Figure (1.7)

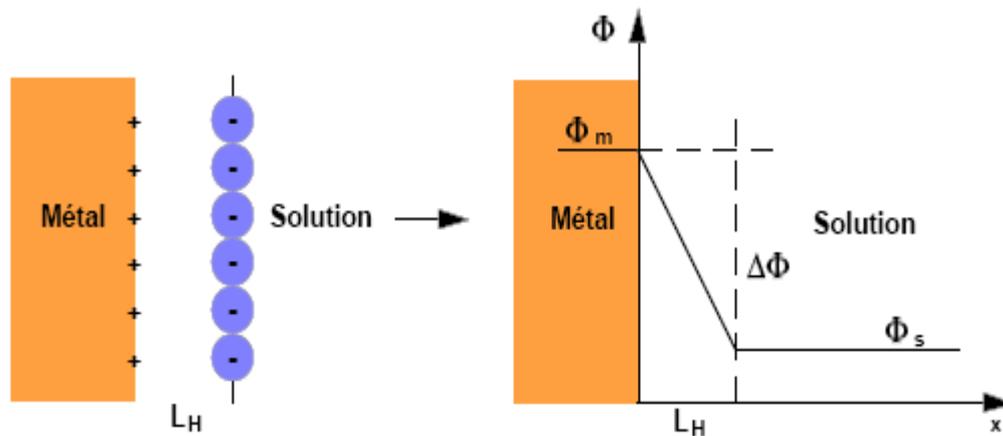


Figure 1.7 - modèle de Helmholtz de la double couche

D'après la relation ci-dessus, on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\epsilon_0 = 9 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$, $\epsilon_{H_2O} = 78$ à $25^\circ C$ et en admettant que $L_H = 1 nm$, on obtient pour C_H une valeur de $0,7 F.m^{-2}$ soit $70 \mu F.cm^{-2}$.

b-2- Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions. En effet, contrairement à la Figure (1.7) ci-dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée double couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman (Figure 1.8). La largeur de cette zone LGC peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

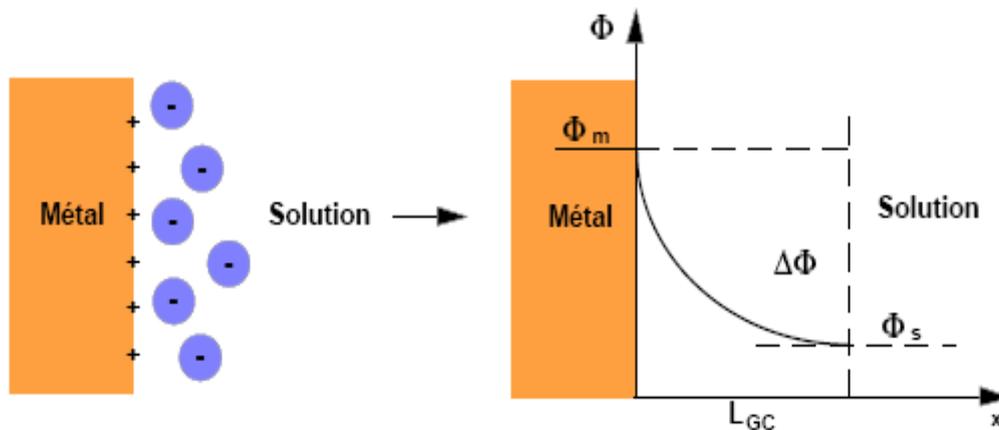


Figure 1.8 - modèle de Gouy-Chapman de la double couche

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \left(\frac{\varepsilon_{H_2O} \varepsilon_0}{L_{GC}} \right) \cosh \left(\frac{ZF \Delta \phi}{2RT} \right)$$

$$L_{GC} = \left(\frac{\varepsilon_{H_2O} \varepsilon_0 RT}{2 F^2 Z^2 C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Où z et c représentent la charge et la concentration des ions en solution, et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\phi(X) = \phi_m \exp\left(-\frac{X}{L_{GC}}\right)$$

Cette théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel Φ_m correspondant à la valeur $x = 0$, on parle alors de "potentiel zeta" Φ_z .

Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zeta en appliquant une tension électrique.

b-3- Modèle de Stern

Ce modèle, schématisé sur Figure (1.9) est en fait une combinaison des deux modèles précédents. La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un, $\Delta\Phi_H$, dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre, DFGC, rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman : $\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$.

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités.

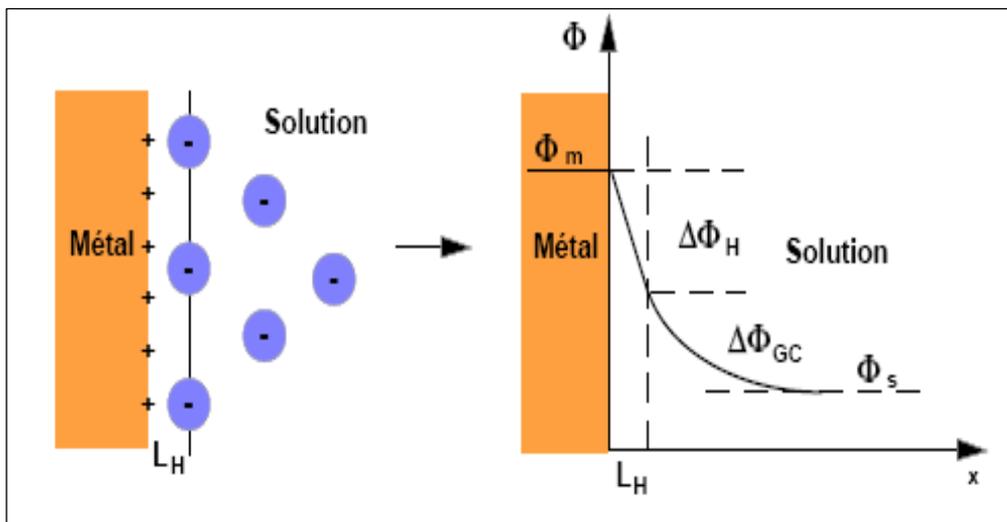


Figure 1.9 - modèle de Stern de double couche

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté un aperçu général sur le système Mn-Bi, en soulignant les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de ce composé. Par la suite deux grandes parties ont été présentées, la première partie concerne le magnétisme où, on a présenté quelques notions fondamentales. La deuxième partie présente quelques rappels et définitions en électrochimie.

Chapitre II

Techniques d'élaboration

Ce deuxième chapitre présentera un aperçu général sur les techniques physiques, chimiques d'élaboration des couches minces et nous détaillerons la technique d'élaboration par voie électrochimique qui est notre Objectif.

Introduction

L'élaboration de matériaux nanostructurés est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux ces dernières années [64].

Dans ce deuxième chapitre nous décrivons d'abord les techniques d'élaboration des couches minces : physiques et chimiques, ensuite nous présenterons avec détail la technique d'élaboration des couches minces par voie électrochimique avec les différents dispositifs expérimentaux utilisés durant ce travail.

II-1- Méthodes de dépôt de couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [65] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [66].

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure [67].

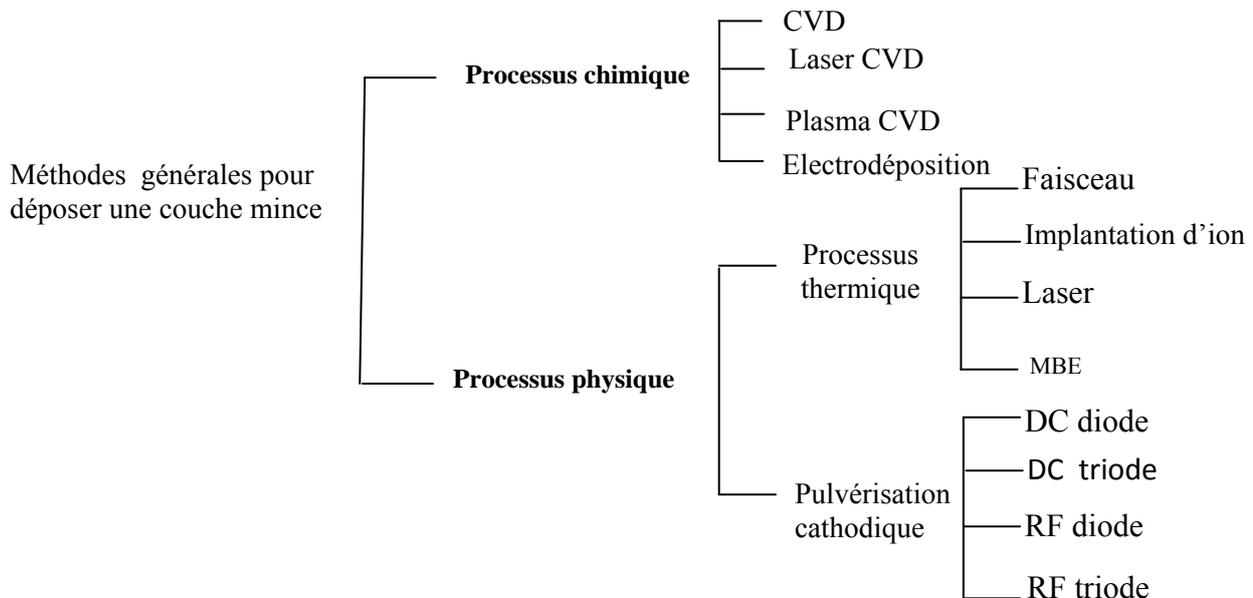


Figure 2.1- méthodes générales de dépôt de couche mince sous vide

II-1- 1- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le dépôt CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [68].

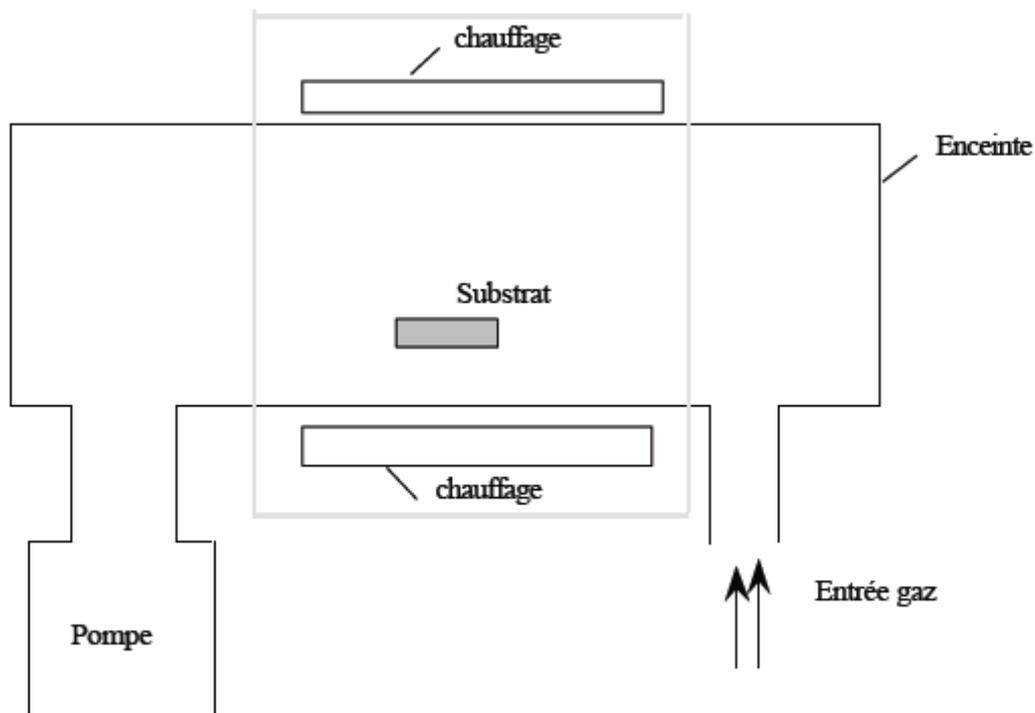


Figure 2.2-schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) réacteur à parois chaudes [68]

II-1- 2- Le dépôt physique en phase vapeur

Les dépôts physiques en phase vapeur peuvent être classés en deux grandes catégories : les évaporations et les pulvérisations. Dans ce paragraphe, nous traiterons tout d'abord le premier type de dépôts. Puis nous décrirons les différentes techniques de pulvérisation.

II-1-2-1- L'évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

II-1-2-2- La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt.

II-1-3- L'électrodéposition

L'intérêt pour la recherche sur le dépôt électrolytique des alliages augmente, tout simplement parce que le nombre de combinaisons d'alliage est vaste. Le dépôt électrolytique des alliages est un sujet important car les alliages fournissent souvent des propriétés physiques différentes et complémentaires que celles obtenues à partir de métal simple [69]. Comme la plupart des laboratoires de recherche les techniques d'élaboration par voie électrochimique sont considérablement utilisées, ce qui est le cas de notre laboratoire ou beaucoup de travaux sur cette technique ont fait l'objet de plusieurs thèses [70], [71].

II-1-3- 1- Principe :

L'électrochimie est l'étude des réactions chimiques qui se produisent à l'interface entre un électrolyte et une électrode et qui impliquent le transfert d'électrons vers ou de la surface de l'électrode. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse contenant des ions mobiles, et donc conduisant un courant électrique. L'électrode est une surface conductrice en contact avec l'électrolyte. Une réaction d'électrodéposition est de la forme :



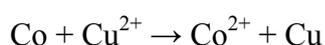
Ou :

M^{n+} : ce sont les ions métalliques à déposer.

e^{-} : les électrons provenant de l'électrode conductrice.

Le dépôt du métal est le résultat de la réduction des ions dans la solution sur une électrode chargée négativement (une cathode).

Lorsqu'un métal moins électronégatif entre en contact avec la solution d'un autre métal plus électronégatif, on peut avoir aussi une réaction dite de déplacement chimique. Par exemple sur une couche de cobalt dans une solution sulfate de cuivre on peut avoir un dépôt de cuivre d'après la réaction suivante :



Et une dissolution du cobalt (les atomes de Co passeront en solution sous forme d'ions Co^{2+}).

Un montage standard pour l'électrodéposition consiste en une cellule contenant un électrolyte et trois électrodes connectées à un potentiostat.

L'électrode de travail (WE - working electrode) est la cathode où la réaction a lieu ; le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode de référence (RE - référence électrode).

La détermination du potentiel de l'électrode de travail est effectuée par rapport à une électrode de référence qui elle, n'est parcourue par aucun courant. Ceci nécessite une troisième électrode : l'électrode auxiliaire, parfois appelée contre-électrode (CE). Qui est

traversée par le courant des réactions. Les charges mobiles (les ions) qui passent à travers l'électrolyte complètent le circuit électrique.

Lorsque le potentiel appliqué à l'électrode de travail (par rapport à l'électrode de référence) est inférieur au potentiel d'équilibre du couple redox se trouvant en solution (déterminée par rapport à la même électrode de référence), il y'aura une réduction conduisant à un dépôt métallique sur l'électrode de travail. Dans le cas contraire, il y'aura une oxydation et les ions passeront de l'électrode de travail vers la solution.

Le processus de l'électrodéposition est influencé par plusieurs paramètres tels que :

- La concentration des ions métalliques dans l'électrolyte
- La température du bain
- Le pH de la solution
- Le potentiel de dépôt (i.e. le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence)
- la densité de courant
- Les additifs (agents tampons, etc.....).

Plusieurs travaux concernant l'effet de ces paramètres sur les caractéristiques du dépôt (taille des grains, texture, uniformité, etc...) ont été rapportés dans la littérature, on cite entre autre : l'électrodéposition des multicouches magnétiques [72] et les alliages magnétiques [73].

II-1-3-2- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre cas pour l'étude de la cinétique des électrochimique de Mn-Bi est représenté sur la figure (2.3).

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

- a) Un potentiostat / galvanostat Model 273A (*EG&G Princeton Applied Research*).
- b) Une cellule d'électrolyse, contient de 100 ml à 200 ml de solution, dans laquelle on trempe les trois électrodes.

c) un électromètre dont le rôle est de relier la cellule électrochimique avec le potentiostat/galvanostat.

d) L'ensemble est piloté par microordinateur à l'aide d'un logiciel Power Suite qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.

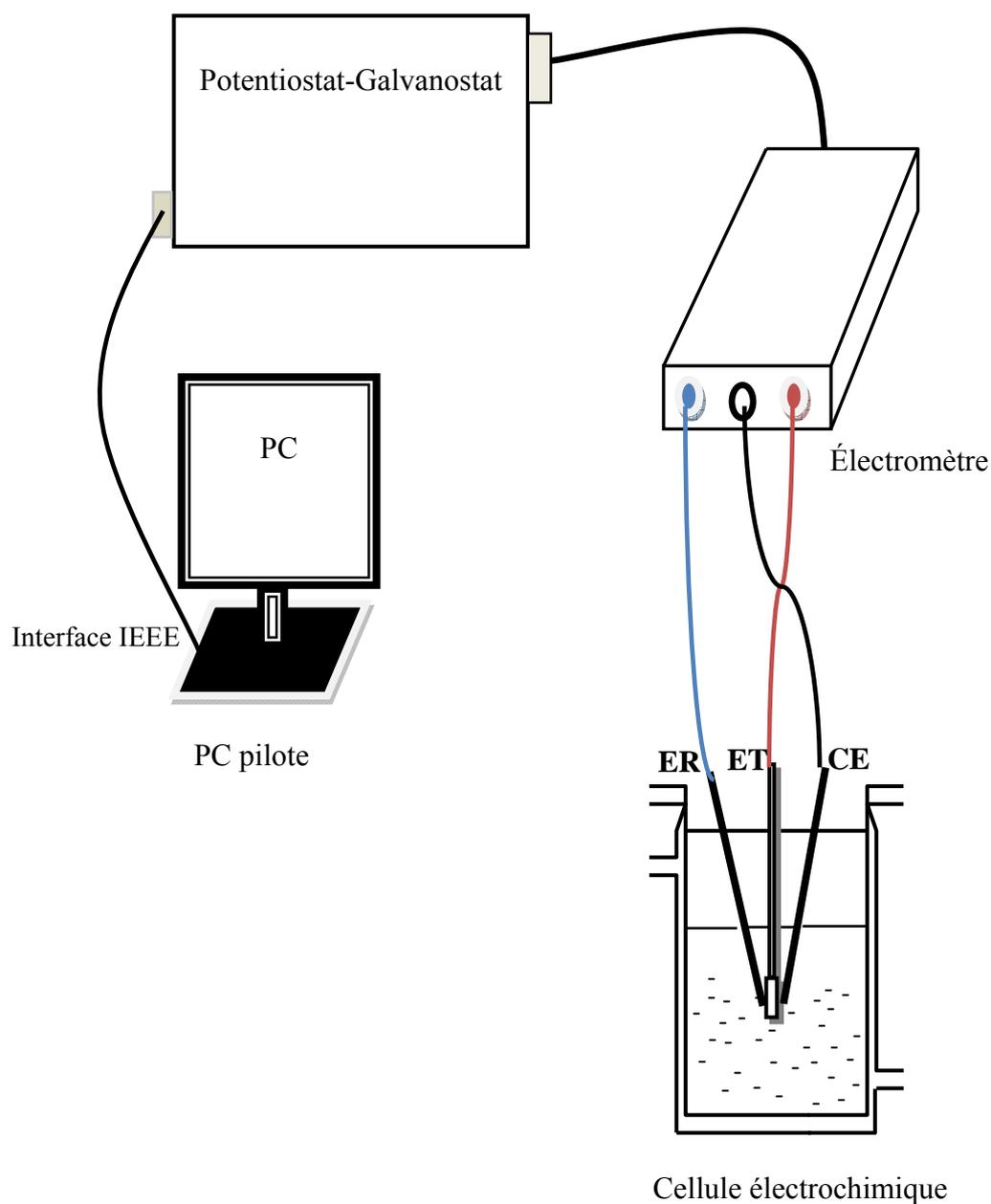


Figure 2. 3 - schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

a- Potentiostat/galvanostat [74]

Un potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel variable (entre 0 à 2 V) entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure également le courant traversant l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail ; il est schématisé sur la figure (2.4).

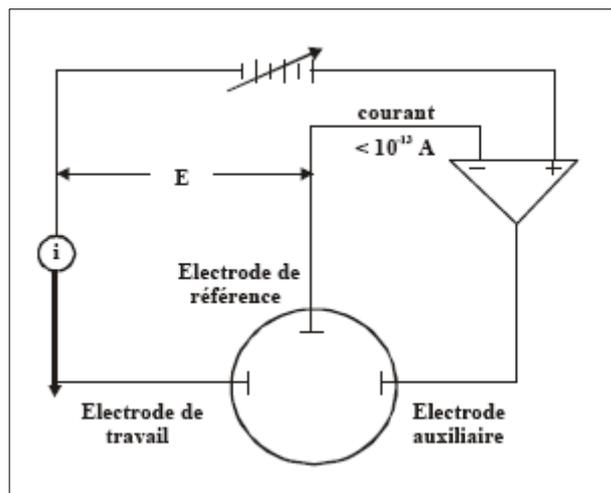


Figure 2.4 - représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

Un galvanostat impose un courant I entre l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail (ET) et mesure le potentiel E entre l'électrode de référence (ER) et l'électrode de travail (ET); il est schématisé sur la figure (2.5)

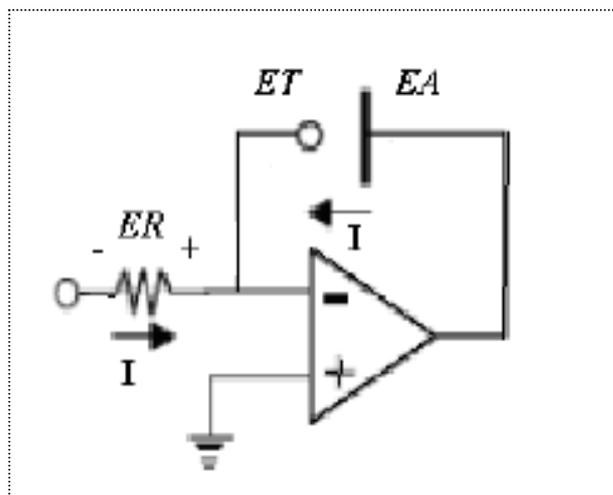


Figure 2.5 - représentation schématique du circuit électronique d'un Galvanostat.

b- Cellule électrochimique

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule à trois électrodes (figure 2.6), une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. La cellule est munie d'une double paroi pour la circulation d'eau ceci nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. Deux entrées supplémentaires réservées à l'entrée et à la sortie du gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux d'un gaz inerte.

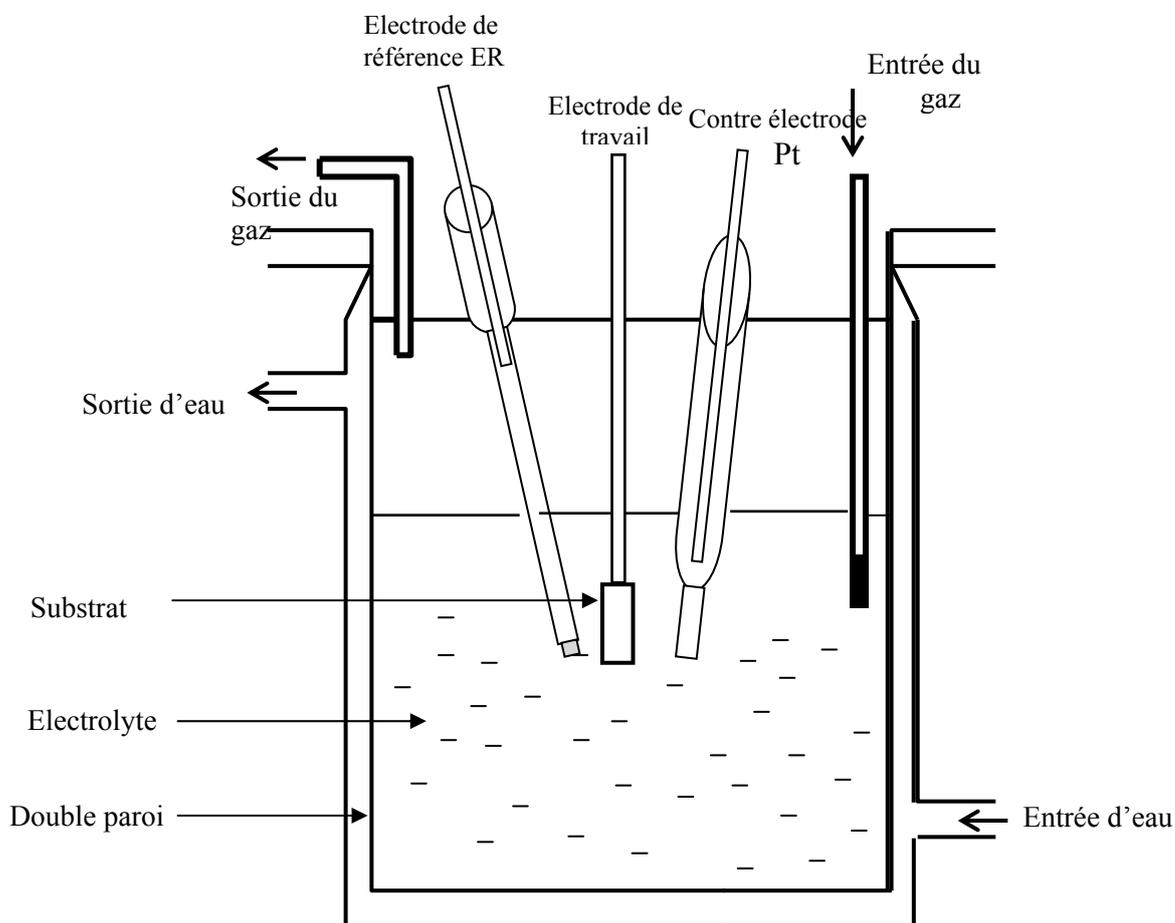


Figure 2.6- schéma de la cellule d'électrolyse

c- Les électrodes

c-1- Electrode de travail (Electrode à disque tournant)

L'électrode à disque tournante EDI 101 peut s'utiliser avec n'importe quel type de potentiostat/galvanostat.

Avec son vaste choix d'embouts facilement interchangeables et disponible en divers matériaux standards ou spécifiques (cuivre, carbone,...), l'EDI 101 convient à de multiples applications avec une vitesse de rotation variant de 100 à 5000 tr/min avec une précision meilleure que ± 0.1 ce qui garantit des conditions expérimentales précises et entièrement reproductibles. La vitesse de rotation de l'électrode est contrôlée grâce à une unité d'asservissement de vitesse CVT 101.

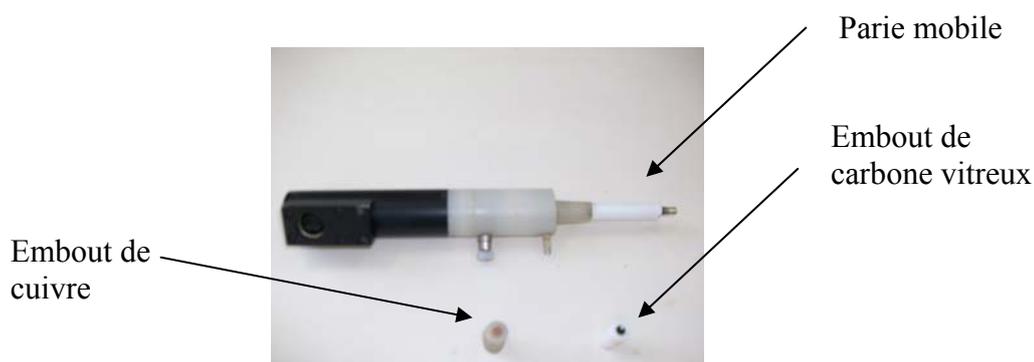


Figure 2.7- photographie d'une électrode tournante à disque EDI 101.

c-2- Contre électrode

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine. Celle-ci est plongée dans un compartiment contenant un électrolyte support, la jonction avec le bain complet est effectuée grâce à un verre fritté permettant le passage du courant.

c- 3- Electrode de référence

Une électrode de référence a un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence.

Il existe plusieurs types d'électrode de référence. La plus couramment employée est celle au calomel saturé qui a été utilisée pendant l'élaboration de notre alliage.

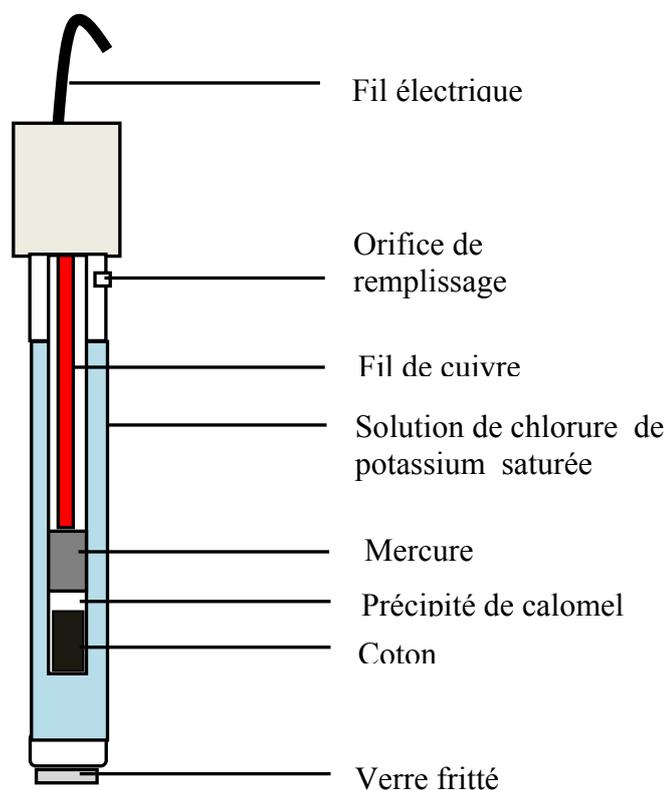


Figure 2.8 - schéma d'une électrode au calomel saturé

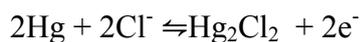
L'électrode au calomel saturée (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée.

Elle est symbolisée par $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ (solution KCl saturée).

Elle fait intervenir les réactions suivantes :



Soit:



Elle fait donc intervenir le couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$.

Dans les conditions normales, son potentiel est égal à 0.241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné en premier temps un aperçu sur les méthodes d'élaboration des couches minces physiques et chimiques. Par la suite nous avons présenté la méthode d'élaboration par voie électrochimique où, on a présenté les différents équipements utilisés au cours de notre travail.

Chapitre III

Techniques de caractérisation

Ce troisième chapitre présentera un aperçu général sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce mémoire.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques que nous avons été amenés à utiliser durant notre travail.

Nous commencerons par la description des techniques de mesures électrochimiques, qui nous ont permis d'étudier la cinétique électrochimique de notre matériau. Ensuite nous présenterons les différentes techniques (diffraction de rayon X, la microscopie électronique à balayage) utilisées pour la caractérisation de nos couches minces.

III-1- Mesures électrochimiques

III-1-1- La voltammétrie cyclique

L'analyse voltampérométrique consiste en un balayage en potentiels $E(t)$ et le relevé de la réponse en courant. La courbe $i(E)$ ainsi obtenu est dite courbe de polarisation. Elle est caractéristique de la cinétique de la réaction en régime stationnaire [75]. La voltammétrie cyclique consiste en balayage linéaire en potentiel de l'électrode de travail de part et d'autre du potentiel à l'équilibre de celle-ci dans la solution. Lors du balayage aller, pour $E < E_{eq}$, 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.

Les paramètres caractéristiques d'une expérience voltammétrique sont :

- La vitesse de balayage
- Le potentiel de 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-1-2- La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui consiste, à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Une analyse des courbes $i(t)$ à différents potentiels nous permet d'avoir

une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt de notre alliage, ainsi que la vitesse de réaction électrochimique.

Les paramètres caractéristiques d'une expérience chronoampérométrique sont :

- Le temps de dépôt.
- Le potentiel de dépôt.

III-2-La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de 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.

Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux.

La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

III-3-la microscopie électronique à balayage (MEB)

III-3-1-Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec

l'échantillon. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon [76].

L'image MEB est une image reconstituée: une sonde (source d'électrons), le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

III-3-2-Instrumentation

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un ensemble de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 \AA). Des bobines de déflexion permettent de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde.

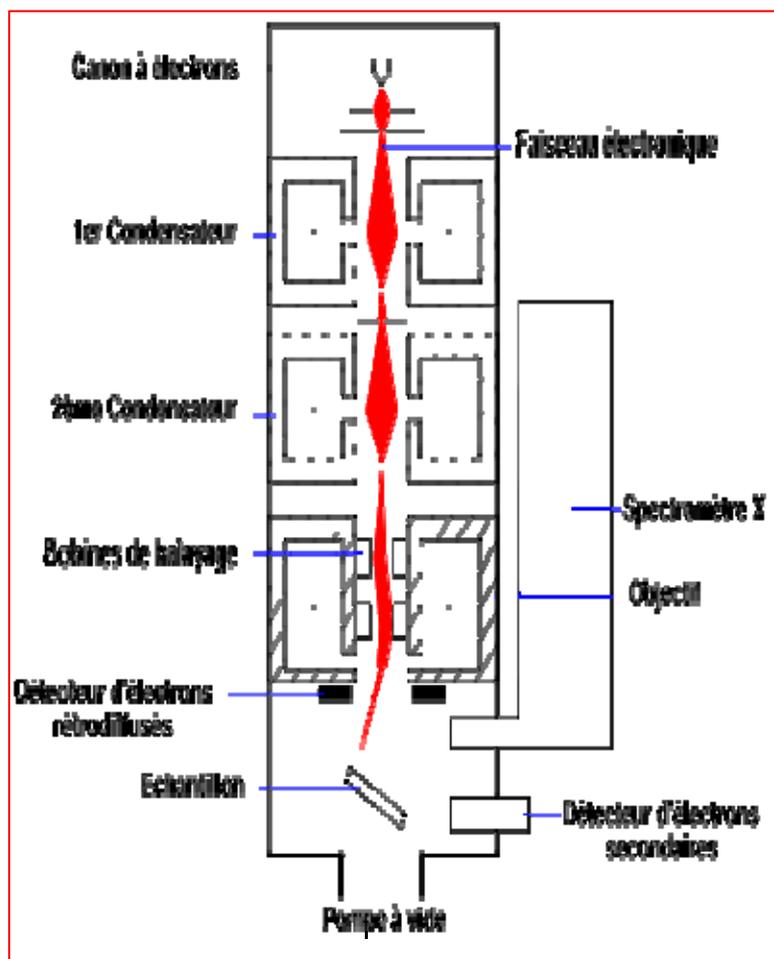


Figure 3.1- schéma simplifié du MEB [76].

III-3-2-1- Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10KV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de diodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6 .

III-3-2-2- Le détecteur d'électrons rétrodiffusés

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes en silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet deux modes de fonctionnement: $A + B$: mode composition ; les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

$A - B$: mode topographique ; les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent

III-3-2-3- Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode en silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de l'énergie des photons X.

III-3-3-Interaction électron-matière

Le faisceau d'électrons pénétrant dans l'échantillon est dispersé par une succession d'interactions élastiques et inélastiques donnant lieu à des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X et des électrons Auger, comme le montre la figure suivante.

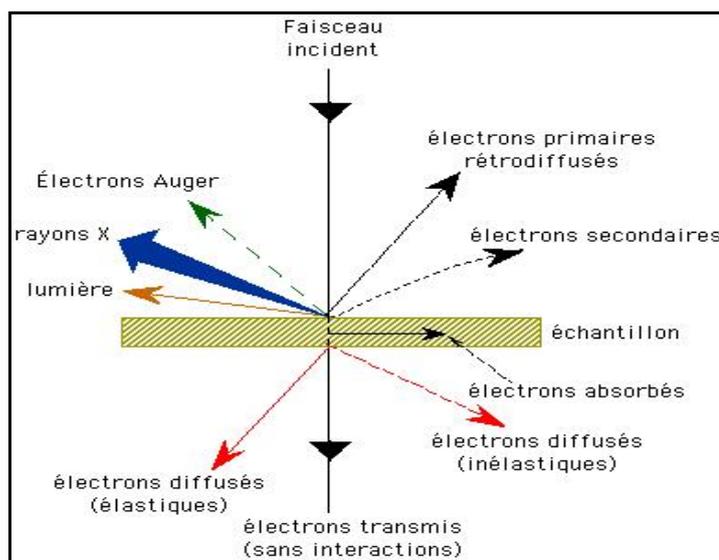


Figure 3.4 - ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et l'échantillon.

- **Les électrons rétrodiffusés (ou élastiques)**: sont des électrons du faisceau incident qui, après plus ou moins d'interactions avec l'échantillon et donc plus ou moins de perte d'énergie, ressortent de l'échantillon. Leur libre parcours moyen (λ) est grand, avec une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion est directement croissant avec le numéro atomique de l'échantillon. Un élément lourd donnera donc un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre).

Les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

- **Les électrons secondaires:** ils proviennent des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils sont de faible énergie (<50 eV par convention). Ils ont en conséquence un libre parcours moyen très faible et une profondeur d'échappement (λ) de 0.5 à quelques nm.

- **Les rayons X et les électrons Auger:** Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes: en émettant un photon X ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur. Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

Le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'université de Tizi-Ouzou de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les techniques de caractérisation utilisées durant notre travail.

Dans le premier temps nous avons donné une description succincte des différentes techniques de mesure électrochimique qui nous a permis d'étudier la cinétique d'électrodéposition de notre matériau et d'avoir le maximum d'informations (le potentiel de dépôt, le pH,..) à différentes conditions.

Dans un second temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées pour connaître les propriétés structurales et morphologiques de nos couches minces.

Chapitre IV

Elaboration électrochimique

Ce chapitre traite de l'élaboration électrochimique de l'alliage Mn-Bi. Il s'agit dans un premier temps d'étudier la cinétique de dépôt des éléments de l'alliage séparément avant le dépôt de Mn-Bi. Plusieurs paramètres interviennent lors du processus d'électrodéposition: le rapport des concentrations des éléments à déposer, le pH, le potentiel de dépôt,..., et beaucoup de savoir faire d'où la difficulté de cette méthode.

Introduction

Pour mieux comprendre et cerner les conditions d'électrodéposition de l'alliage MnBi, nous avons effectué une série de mesures électrochimiques en utilisant différentes techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

IV-1- Choix du bain électrolytique

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux et alliages. Les bains que nous avons utilisés se caractérisent par la présence de quelques additifs tel que le sulfate de potassium pour améliorer la conductivité de la solution et l'acide borique qui joue le rôle d'un tampon, il minimise le dégagement d'hydrogène à la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution [77, 78,79]. Le bismuth étant plus noble que le manganèse c'est-à-dire son potentiel d'équilibre est plus électropositif, il est donc introduit en faible quantité pour éviter un dépôt très riche en bismuth.

Dans notre cas nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique et en régime continu; l'application d'un potentiel de dépôt de manganèse entraîne le dépôt de bismuth donc on aura une co-déposition de l'alliage Mn-Bi. La variation du potentiel de dépôt induira une variation en composition.

A l'heure actuelle plusieurs types de bains sont utilisés pour l'électrodéposition du manganèse, à partir d'un bain sulfate [80,81] et bain chlorure [82]. Pour le bismuth on cite le bain nitrate [83,84], le bain lactate [85] et le bain citrate [86].

Dans cette étude, nous avons tenté d'étudier la cinétique d'électrodéposition de Mn-Bi à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate qui est inconnu pour nous et qui à notre connaissance n'est pas cité dans la littérature. Les compositions utilisées pour ces bains sont résumées dans les tableaux : 4.1 (pour le dépôt de Mn), 4.2 (pour le dépôt de Bi) et 4.3 (pour le dépôt de Mn-Bi).

Composition	Mol.L ⁻¹	g /l
MnSO ₄	0.4	67.60
K ₂ SO ₄	0.6	104.56
H ₃ BO ₃	0.5	30.91
(NH ₄) ₂ SO ₄	Variable	Variable

Tableau 4.1 - bain utilisé pour le dépôt du manganèse (pH=4.33).

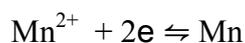
Composition	Mol.L ⁻¹	g /l
Bi(NO ₃) ₃	10 ⁻³	0.48
HNO ₃	1	63.01
H ₃ BO ₃	0.5	30.91

Tableau 4.2 - bain utilisé pour le dépôt du bismuth (pH=0.17).

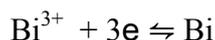
Composition	Mol.L ⁻¹	g /l
MnSO ₄	0.4	67.60
Bi(NO ₃) ₃	10 ⁻³	0.48
H ₃ BO ₃	0.5	30.91

Tableau 4.3 - bain utilisé pour le dépôt du Mn-Bi (pH=2.09).

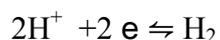
Les espèces électroactives sont Mn²⁺, Bi³⁺. Le manganèse se dépose suivant la réaction



tandis que le bismuth se dépose suivant la réaction



sans oublier la réaction inévitable qui correspond à la réduction des protons (H⁺)



Le potentiel d'équilibre des couples redox étudiés :

Le calcul des potentiels d'équilibres des couples Ox/Red est obtenu, en utilisant la relation de Nernst.

Pour le couple Mn^{2+}/Mn :

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Mn^{2+}]$$

soit :

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0.06}{2} \log[Mn^{2+}]$$

avec

$$E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1.18 V / ESH$$

$$E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1.18 V / ESH = -1.43 V / ECS$$

En ce qui concerne le couple Bi^{3+}/Bi , on aura de la même manière:

$$E_{Bi^{3+}/Bi} = E_{Bi^{3+}/Bi}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Bi^{3+}]$$

soit:

$$E_{Bi^{3+}/Bi} = E_{Bi^{3+}/Bi}^0 + \frac{0.06}{3} \log[Bi^{3+}]$$

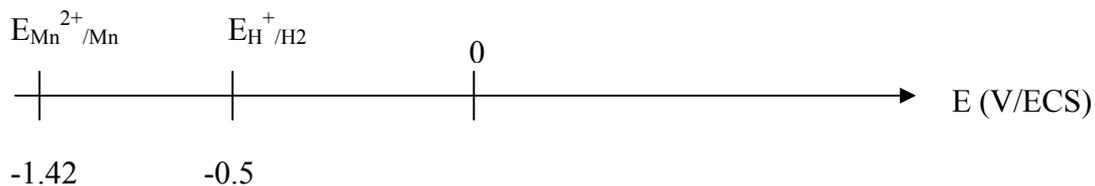
avec

$$E_{Bi^{3+}/Bi}^0 = 0.3 V / ESH$$

$$E_{Bi^{3+}/Bi}^0 = 0.3 V / ESH = 0.06 / ECS$$

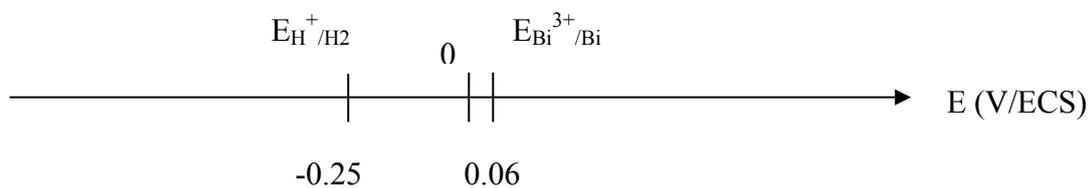
Les potentiels de réduction du manganèse, du bismuth et de l'hydrogène sont donnés sur les diagrammes des potentiels suivants :

Dépôt du Mn



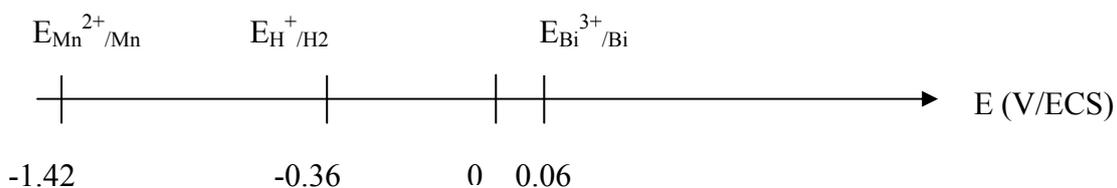
pH=4.33

Dépôt du Bi



pH=0.17

Dépôt du Mn-Bi



pH=2.09

Figure 4.1 - échelle des potentiels pour les différents couples rédox étudiés.

A partir de ces diagrammes on peut noter que le dépôt du manganèse est toujours accompagné par la réduction des ions H^+ , par contre la réduction de l'hydrogène n'interviendra dans le dépôt du bismuth qu'à partir d'une certaine valeur du potentiel.

Pour la codéposition du Mn-Bi, on peut noter que pour une phase riche en bismuth la réduction des ions H^+ n'intervient presque pas. En revanche le dépôt d'une phase riche en manganèse s'effectue avec un dégagement d'hydrogène.

IV-2- Electrolyte support

Tel que nous l'avons mentionné au chapitre II, nous avons travaillé avec une électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode en platine lesquelles sont plongées dans des compartiments contenant un électrolyte support. Pour rendre négligeable le courant de migration des espèces étudiées vers l'électrode de référence et la contre électrode, nous avons préparé un électrolyte support qui se compose de tous les éléments du bain sauf des cations métalliques à déposer, de telle façon que la force ionique de la solution soit égale à celle de l'électrolyte support.

Le calcul des forces ioniques des solutions est donné par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

avec :

C_i : concentration de l'ion i

Z_i : la charge de l'ion i

IV-3- Préparation des substrats

Deux types de substrats ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Les substrats de cuivre sur lesquels on dépose l'alliage et l'embout en carbone vitreux utilisé pour les mesures électrochimiques.

Le cuivre

Afin d'avoir des surfaces planes et propres, nous avons procédé à un polissage mécanique qui consiste à éroder la surface des substrats avec des papiers abrasifs de

granulométrie de plus en plus fine (1000, 2400,4000). La finition est assurée par un polissage à l'alumine (grade 0,5 μm). La surface est ensuite nettoyée dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons avant d'être séchée par un courant d'air chaud. La qualité de cette préparation est importante car les dépôts des couches minces sont sensibles à l'état de surface.

L'embout en carbone vitreux

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant de 0.2 cm^2 de surface. Avant chaque utilisation l'embout en carbone vitreux est nettoyé dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons. Ensuite il est rincé soigneusement à l'eau distillée ce qui nous permet d'avoir une surface propre, donc une meilleure reproductibilité des résultats.

IV-4- Caractérisation électrochimique

Pour déterminer le potentiel de dépôt de chaque métal et caractériser le domaine de l'évolution de l'hydrogène, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique.

IV-4-1- Electrolyte support (réduction des ions H^+)

La réduction des ions H^+ constitue un phénomène secondaire et inévitable lors du processus d'électrodéposition, donc il est intéressant de caractériser l'évolution de cette réaction dans l'électrolyte support (sans les cations métalliques), ce qui nous a permis de mettre en évidence la contribution de ce phénomène sur l'élaboration de l'alliage Mn-Bi.

IV-4-1-1- Effet du sulfate d'ammonium

La figure (4.2) présente la caractéristique courant-tension de la réduction des ions H^+ dans un bain sulfate (pH 4.33), pour différentes concentrations en sulfate d'ammonium et en absence des espèces électroactives (Mn^{2+} , Bi^{3+}). Notons que cette série d'essais est réalisée en fixant la borne cathodique à -1.8 V/ECS et à -1.9 V/ECS. Ces voltammogrammes sont obtenus sur une électrode tournante en carbone vitreux. La vitesse de rotation est fixée à 250 tr/min.

On peut noter que la réduction des ions H^+ commence à partir de -1.3 V/ECS en absence de sulfates d'ammonium et est décalée vers les potentiels les plus cathodique en présence de sulfates d'ammonium, Cet effet est encore plus visible lorsque la borne cathodique est de -1.9 V/ECS. On constate également, une différence de courant de réduction notable selon la concentration en $(NH_4)_2SO_4$ utilisée. En effet on note un courant cathodique assez important en absence du sulfate d ammonium qui est due probablement à une forte décharge des ions H^+ ; par la suite on enregistre une diminution du courant cathodique en présence du sulfate d'ammonium qui peut être expliqué par le fait de la réduction des ions H^+ est inhibée en présence du $(NH_4)_2SO_4$.

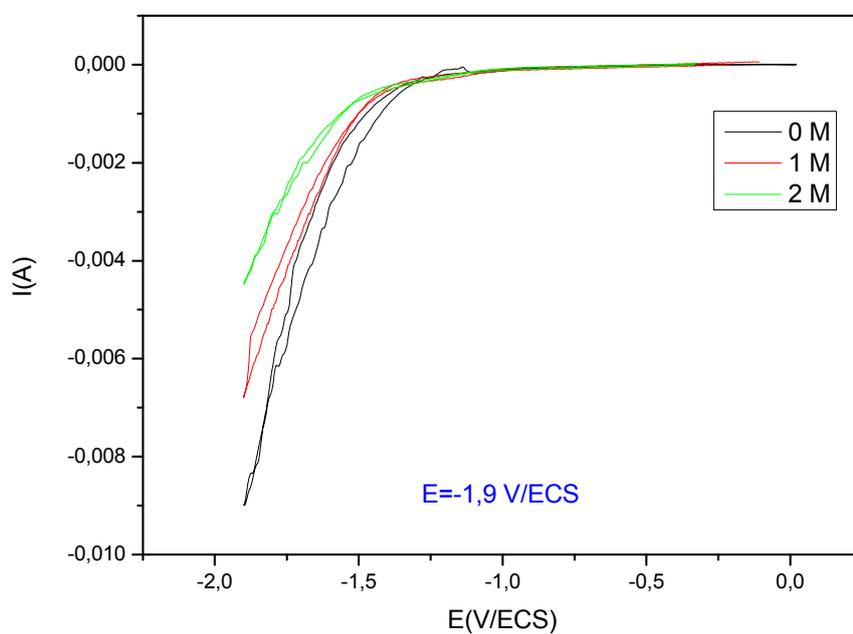
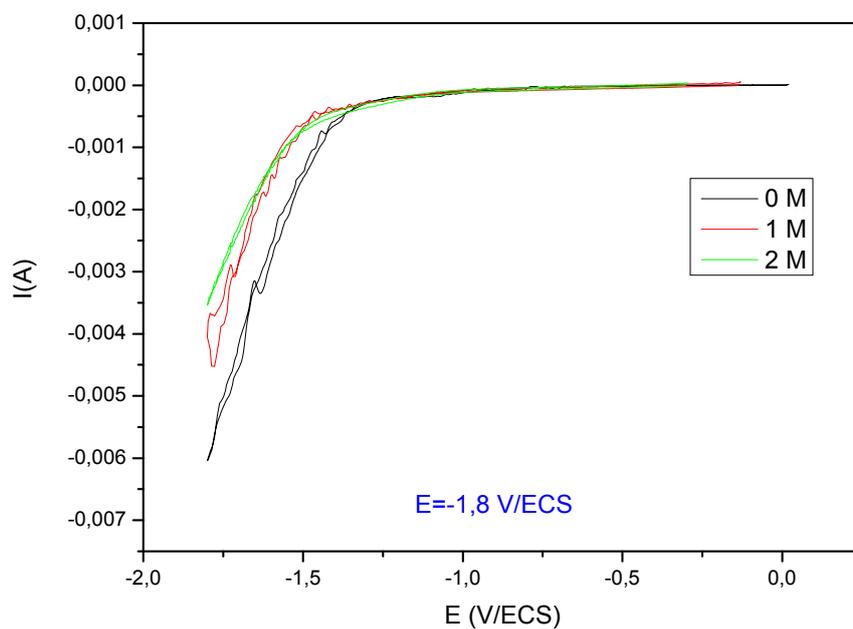


Figure 4.2 - voltampérogrammes cycliques de réduction des protons H^+ à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

$\Omega = 250 \text{ trs/min}$, $V_b = 10 \text{ mV/sec}$, T ambiante, $\text{pH} = 4.33$.

IV-4-1-2- Effet du pH de la solution

La figure ci-dessous présente une voltamétrie cyclique de la réduction des protons H^+ dans un bain sulfate à différentes valeurs de pH. La vitesse de rotation est de 250 tr/min, la vitesse du balayage est de 10 mV/S ; sachant que la borne cathodique est fixée à -1.9 V/ECS.

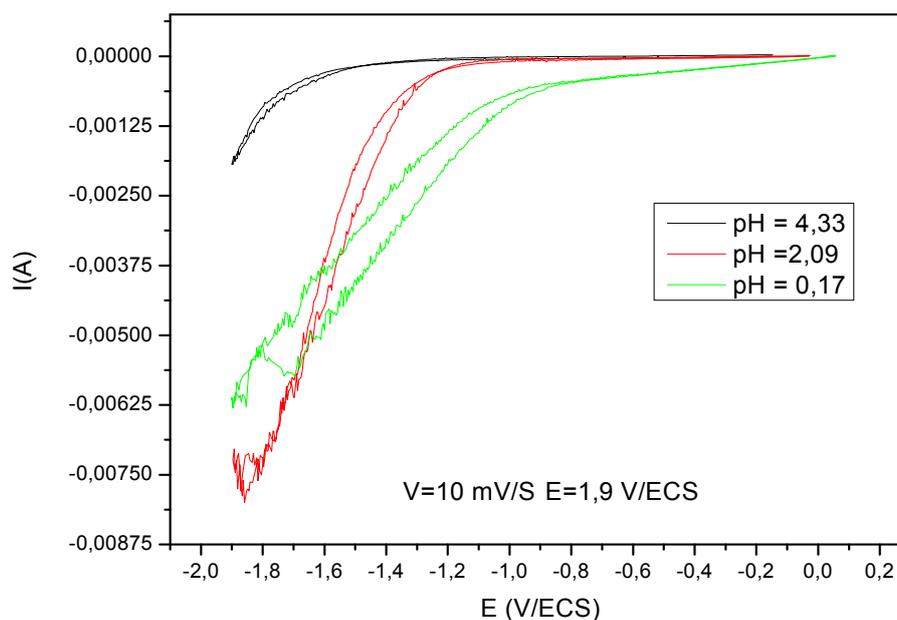


Figure 4.3 - voltampérogrammes cycliques de réduction des protons H^+ à différentes valeurs de pH.

$\Omega = 250 \text{ trs/min}$, $V_b=10 \text{ mV/sec}$, T ambiante

La réduction des protons H^+ commence à partir de valeurs différentes pour chaque valeur de pH ; à un pH de 4.3 la réduction commence à partir de -1.3 V/ECS ; pour un pH égal à 2.09 la réduction des protons H^+ commence à partir de -1V/ECS ; enfin pour un pH= 0.17 on note un courant de réduction des protons H^+ assez proche du potentiel de circuit ouvert ($E_{i=0}$). D'autre part on enregistre l'évolution du palier de réduction de l'hydrogène qui croit avec le pH acide.

IV-4-2- Le manganèse

IV-4-2-1- Analyse de la cinétique de dépôt

L'analyse de la cinétique de dépôt de manganèse est effectuée à partir d'un bain sulfate contenant ces ions. La figure (4.4) présente un voltammogramme de l'oxydoréduction du manganèse sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant, avec différentes vitesses de balayage du potentiel (10, 50 et 100 mV/S).

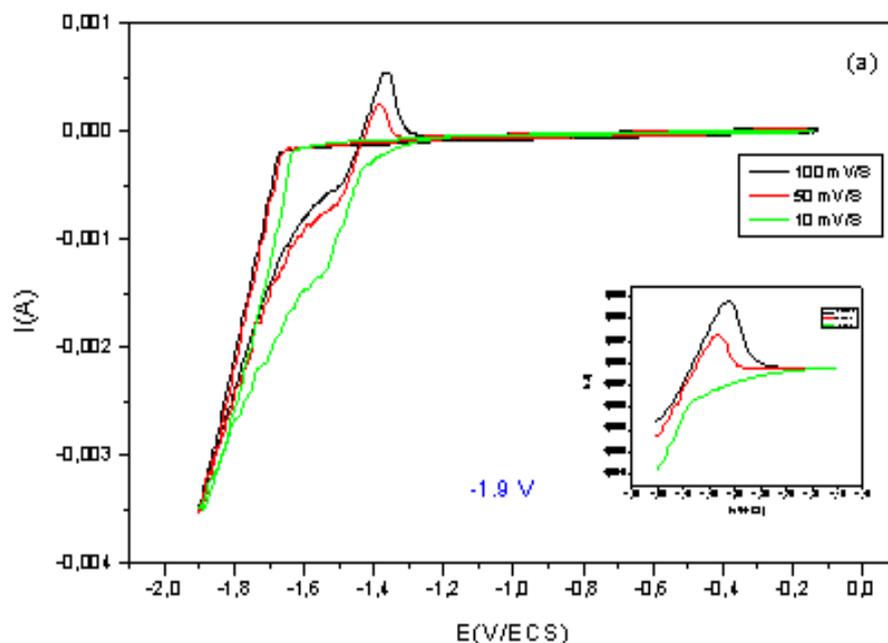


Figure 4.4 - voltampérométrie cyclique de la réaction de réduction du manganèse.
 $\Omega = 250$ tr/min, $V_b = 10$ mV/s, 50 mV/sec et 100 mV/s, $T =$ ambiante,
 $[(NH_4)_2SO_4] = 0$ m/l, $pH = 4.33$.

En partant du potentiel d'équilibre ($E_{i=0} = -0.15$ V/ECS) en direction des potentiels plus négatifs (cathodiques), aucun courant notable n'est enregistré jusqu'à un potentiel de -1.65 V/ECS, où nous notons une augmentation brutale du courant cathodique, correspondant à la décharge des ions Mn^{2+} et H^+ probablement.

Lors du balayage retour, le manganèse continue à se déposer avec une surtension plus faible ce qui est une caractéristique des dépôts métalliques (Mn se dépose plus facilement sur lui-même que sur la surface du carbone vitreux). A -1.4 V/ECS un pic de dissolution apparaît lorsque

la vitesse de balayage est fixée à 50 mV/S et 100 mV/s, mettant en évidence la présence d'un dépôt de manganèse.

Notons que pour une faible vitesse de balayage (10mV/S), aucun pic de dissolution n'est visible sur le voltammogramme cela peut être expliqué de la manière suivante :

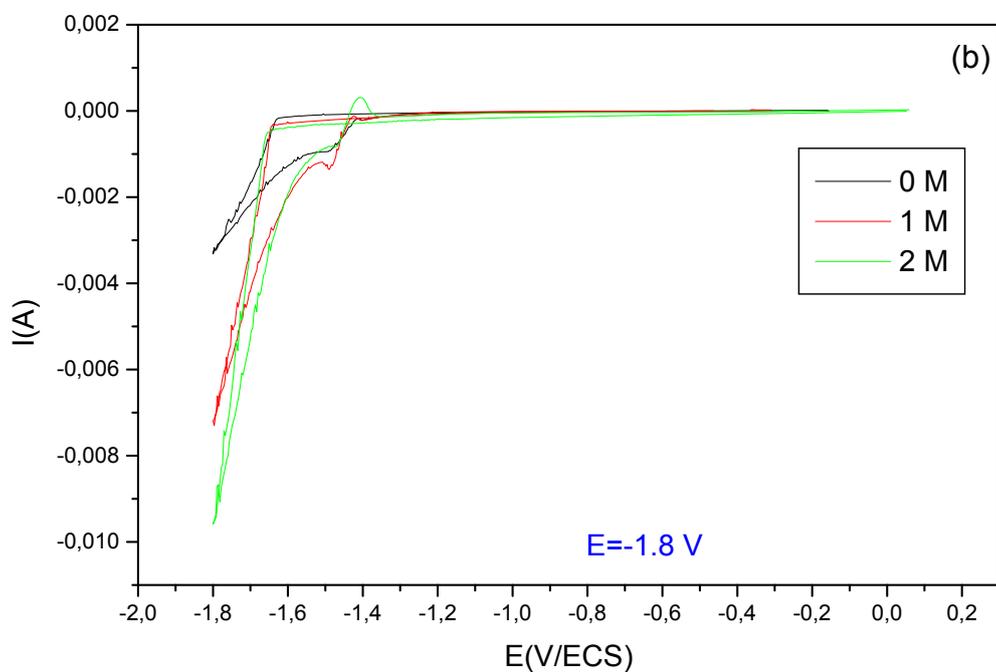
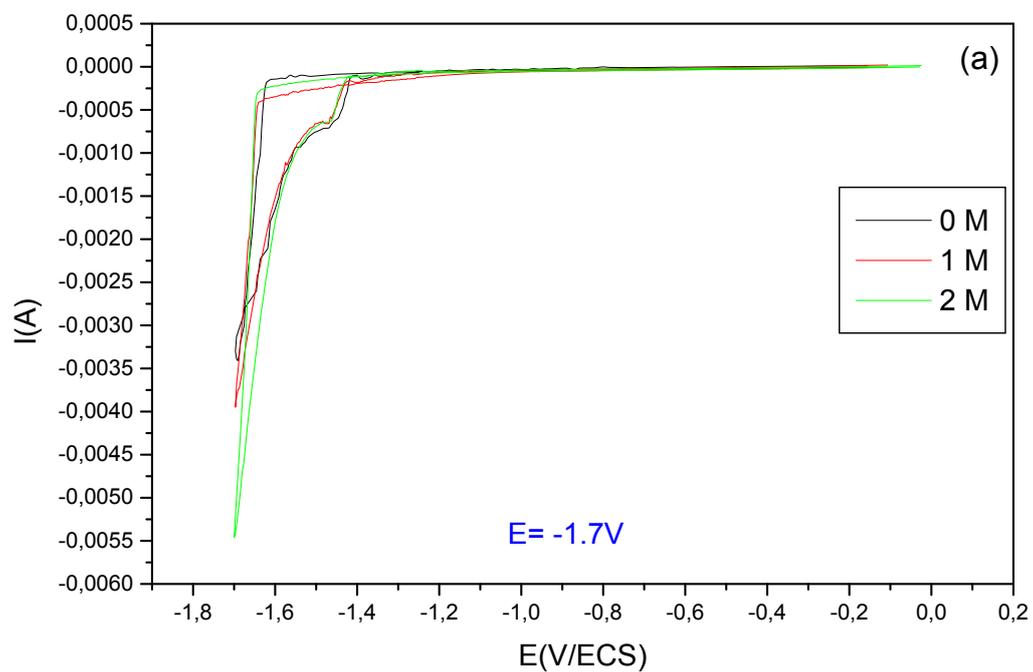
Lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité du pic de dissolution de Mn apparaît plus grande vu que la charge d'électrolyse reste inchangée. Cet effet nous permet donc de mieux mettre en évidence la présence de Mn préalablement électrodéposé sur l'embout en carbone vitreux. Parallèlement cette augmentation du pic de dissolution avec la vitesse du balayage peut également s'expliquer par le fait que la décharge de l'hydrogène est lente par rapport à celle du manganèse ce qui permet de favoriser le dépôt massif de Mn.

On remarque par ailleurs que le courant limite au palier de diffusion, correspondant à la réduction de l'hydrogène diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui confirme l'explication ci-dessus.

IV-4-2-2- Effet de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sur la cinétique d'électrodéposition de manganèse

Pour mettre en évidence l'effet de l'ion NH_4^+ sur la cinétique d'électrodéposition de manganèse, nous avons effectué une série de mesures voltamétriques à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En travaillant à une vitesse de balayage $V_b = 10\text{mV/S}$.

La figure (4.5) présente les voltammogrammes enregistrés pour différentes concentrations de sulfate d'ammonium pour trois valeurs du potentiel de la borne cathodique.



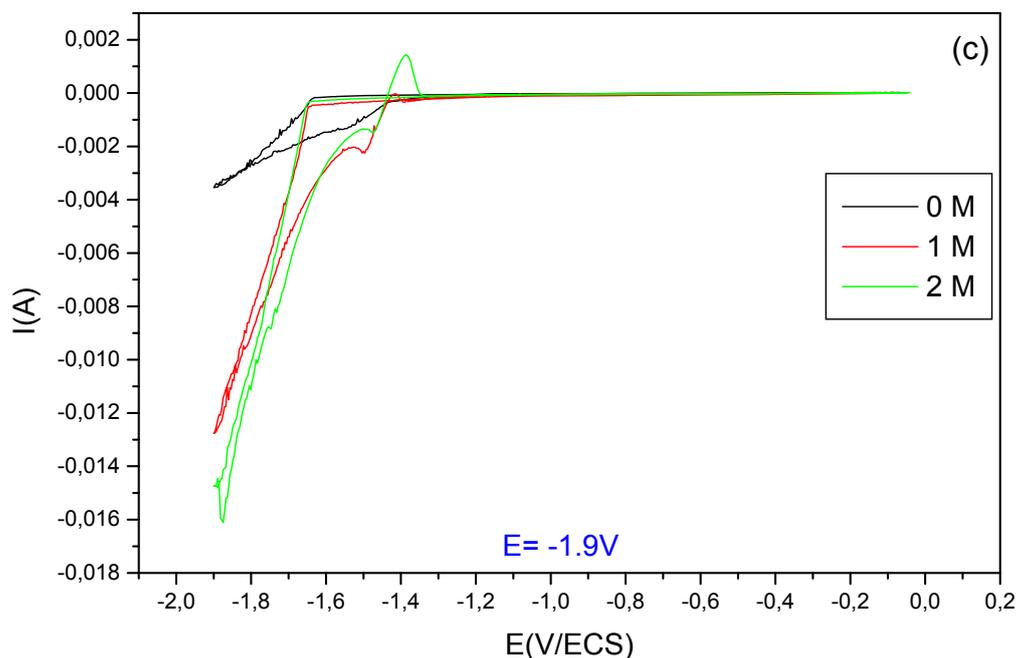


Figure 4.5 - voltampérogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du manganèse à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 $\Omega = 250$ trs/min, $V_b = 10$ mV/sec, T ambiante, pH=4.33.

Lors du balayage cathodique, le potentiel de décharge des ions Mn^{2+} (ou H^+) est légèrement décalé vers les potentiels cathodiques en présence du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. D'autre part, il est intéressant de noter l'augmentation du courant cathodique en présence de cet additif (fig 4.5.(a)). A titre d'exemple pour un potentiel de la borne cathodique égal à -1.9 V/ECS (fig 4.5.(c)) on a un écart non négligeable du courant : en effet sans le sulfate d'ammonium on note un courant cathodique égale à $3,5$ mA et avec une concentration de 2 mol.L^{-1} on a un courant égale à 16 mA, de la même façon pour les deux autres valeurs du potentiels, on observe clairement l'effet de la concentration du sulfate d'ammonium sur le courant cathodique (fig 4.5. (a), (b)).

Lors du balayage retour, on enregistre l'apparition d'un pic de dissolution à -1.4 V dont l'intensité augmente avec la concentration de sulfate d'ammonium ce qui est observé clairement pour chaque valeurs du potentiel. Le pic de dissolution de Mn n'est pas symétrique, ce qui peut s'expliquer par le fait que le manganèse est contaminé par l'hydrogène (présences d'hydroxydes...).

IV-4-2-3- Effet de la borne cathodique

Pour voir l'effet de la borne cathodique sur la cinétique d'électrodéposition de manganèse, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (EDT).

La vitesse de rotation est fixée à 250 tr/min avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/sec. Les figures (4.6,4.7) montrent les tracés voltampérométriques obtenus à différentes concentrations de sulfate d'ammonium.

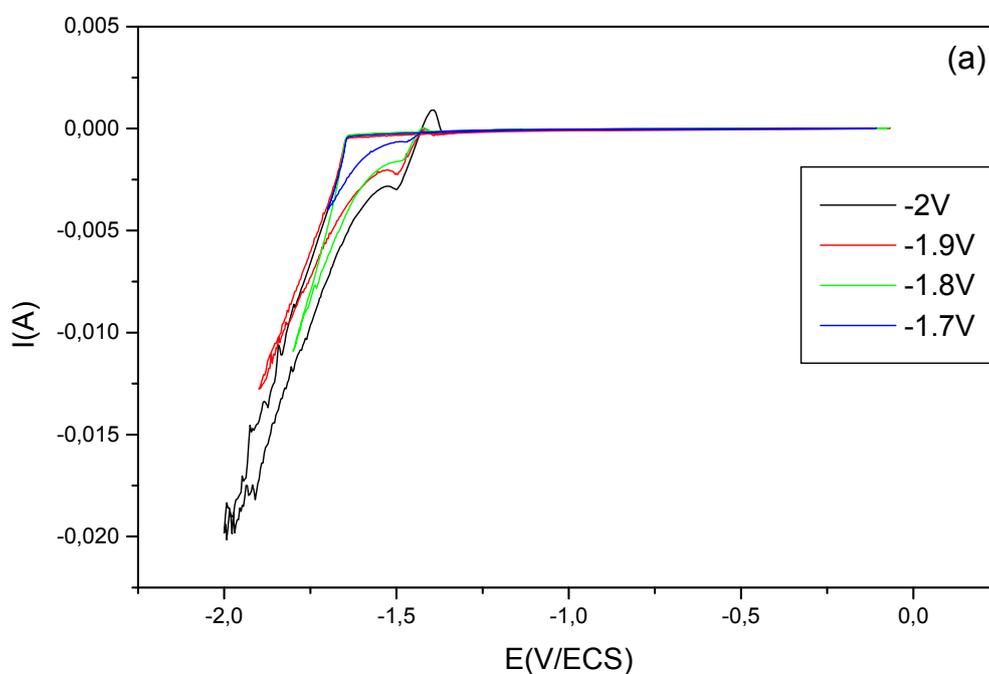


Figure 4.6 - voltampérométrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du manganèse.
Influence de la borne cathodique. $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
. $\Omega = 250 \text{ trs/min}$, $V_b = 10 \text{ mV/Sec}$, T ambiante.

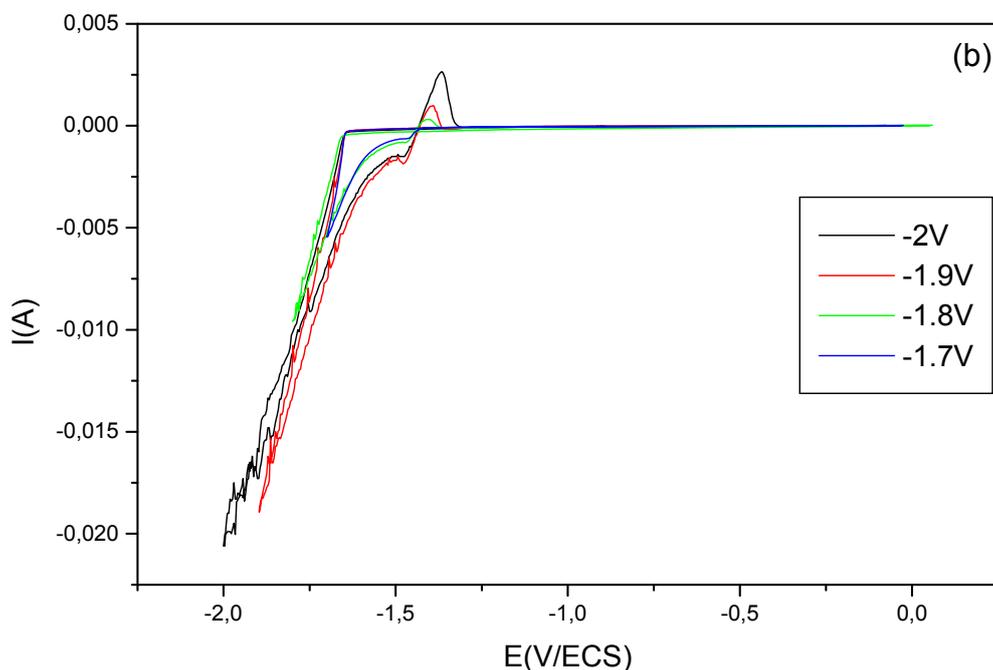


Figure 4.7 - voltampérométrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du manganèse.
Influence de la borne cathodique. $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Omega = 250 \text{ tr/min}$, $V_b = 10 \text{ mV/Sec}$, T ambiante.

Lors du balayage cathodique, le potentiel de décharge des ions Mn^{2+} augmente avec la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. D'autre part on remarque bien l'augmentation de la surtension de cristallisation avec la borne cathodique.

L'effet de la borne cathodique se traduit par une augmentation de la vitesse de dépôt de Mn. On observe en effet des courants cathodiques de plus en plus importants.

Lors du balayage retour, on observe l'apparition d'un pic de dissolution à -1.4 V dont l'intensité augmente avec la borne cathodique ce qui peut confirmer l'hypothèse précédente.

IV-4-2-4- La chronoamperométrie

La figure (4.8) présente une chronoamperométrie de dépôt de manganèse dans un bain sulfate à différentes valeurs du potentiel.

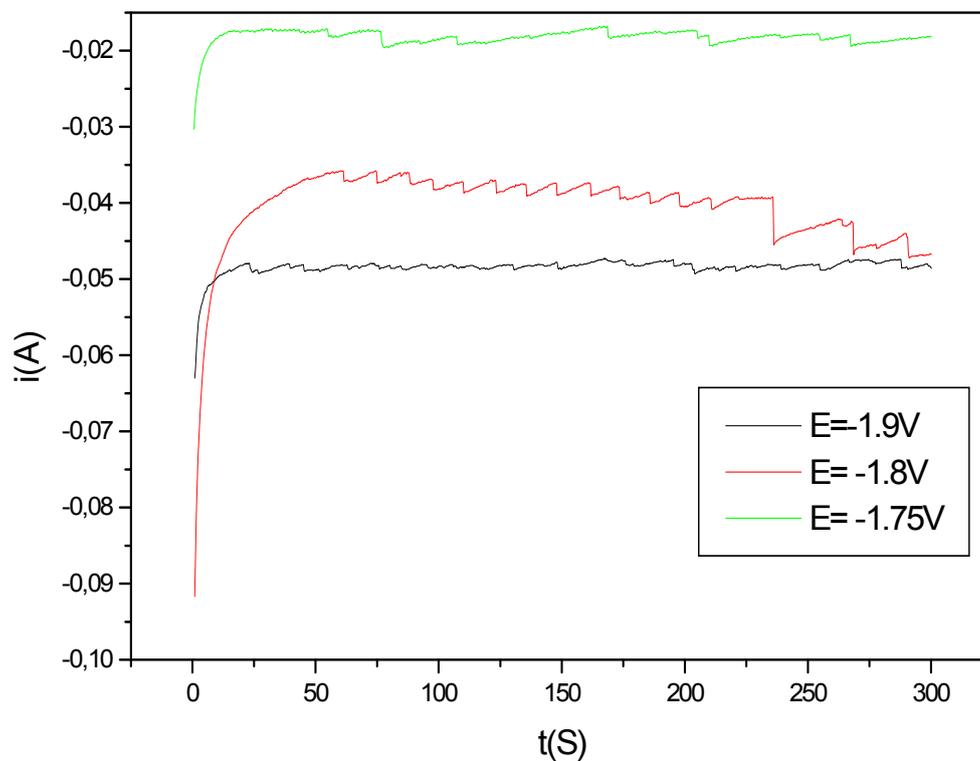


Figure 4.8 - chronoamperometrie du dépôt de manganèse (pH=4.33, T ambiante)

On remarque que le courant devient de plus en plus stable notamment à un potentiel égale à $-1.9V/ECS$, ce qui peut s'expliquer par le fait que la vitesse de dépôt tend de plus en plus à devenir constante lorsque le potentiel de dépôt augmente. D'autre part on observe une augmentation du courant enregistré qui se traduit par une augmentation de la vitesse de dépôt du Mn et une forte décharge des ions H^+ .

IV-4-3- Le bismuth

IV-4-3-1- Analyse de la cinétique de dépôt

La préparation du bain d'électrolyse du Bi a posé un petit problème. Le bismuth se dissout difficilement dans la solution, pour cela la valeur du pH était très critique pour maintenir les ions Bi^{3+} en solution. En effet un environnement très acide est nécessaire pour maintenir les ions Bi^{3+} en solution.

La cinétique électrochimique de bismuth a été étudiée dans un bain nitrate contenant les ions Bi^{3+} .

La figure (4.9) présente un voltampérogramme de l'oxydoréduction du bismuth sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (EDT).

La vitesse de rotation est fixée à 250 trs/min avec une vitesse de balayage du potentiel de 10 mV/sec.

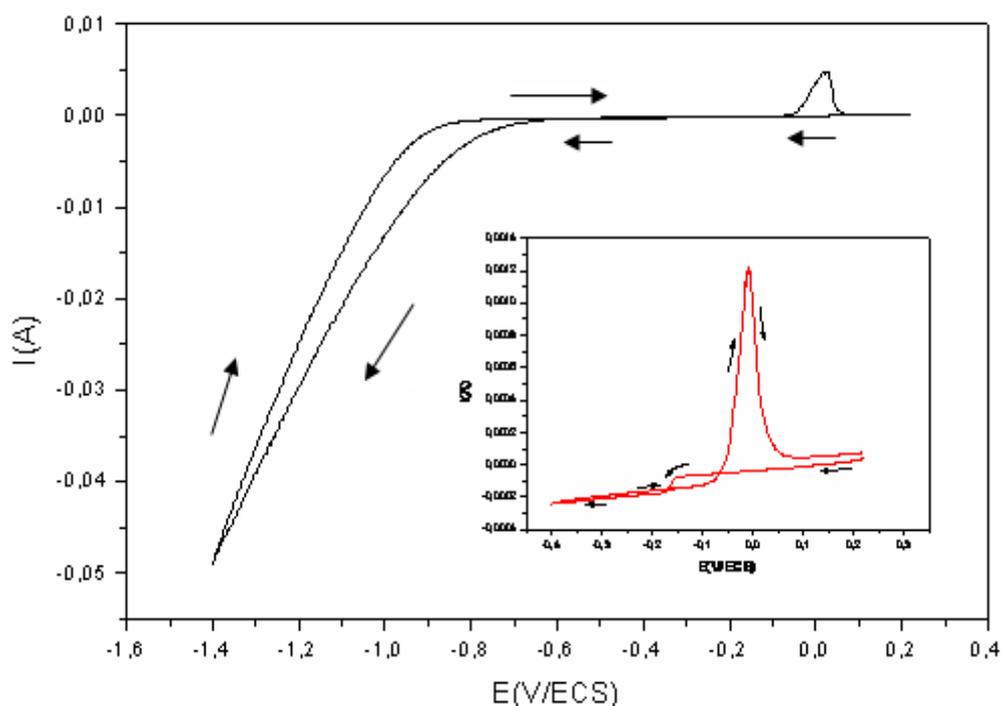


Figure 4.9 - voltampérogramme cyclique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth.
 $\Omega= 250$ tr/min, $V_b=10$ mV/sec, T ambiante, pH= 0.17.

En partant du potentiel de circuit ouvert de l'électrode et en balayant dans le sens des potentiels plus négatifs (potentiels cathodiques), on note un courant cathodique négligeable pouvant être attribué à la décharge des premiers germes de bismuth sur l'embout en carbone vitreux.

Dans l'intervalle de potentiel E [-0.15, -0.3V/ECS] on peut observer un palier traduisant le dépôt de Bi en régime limite de diffusion.

Au-delà de -0.6, on observe une augmentation brutale du courant de réduction traduisant le dépôt massif de Bi. Au balayage retour, on observe un pic de dissolution du Bi à +0.01V/ECS.

IV-4-3-2- Effet de la borne cathodique

Pour voir l'effet de la borne cathodique sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (EDT).

La vitesse de rotation est fixée à 250 tr/min avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/sec. La figure (4.10) montre le tracé voltampérométrique obtenu à différents potentiels.

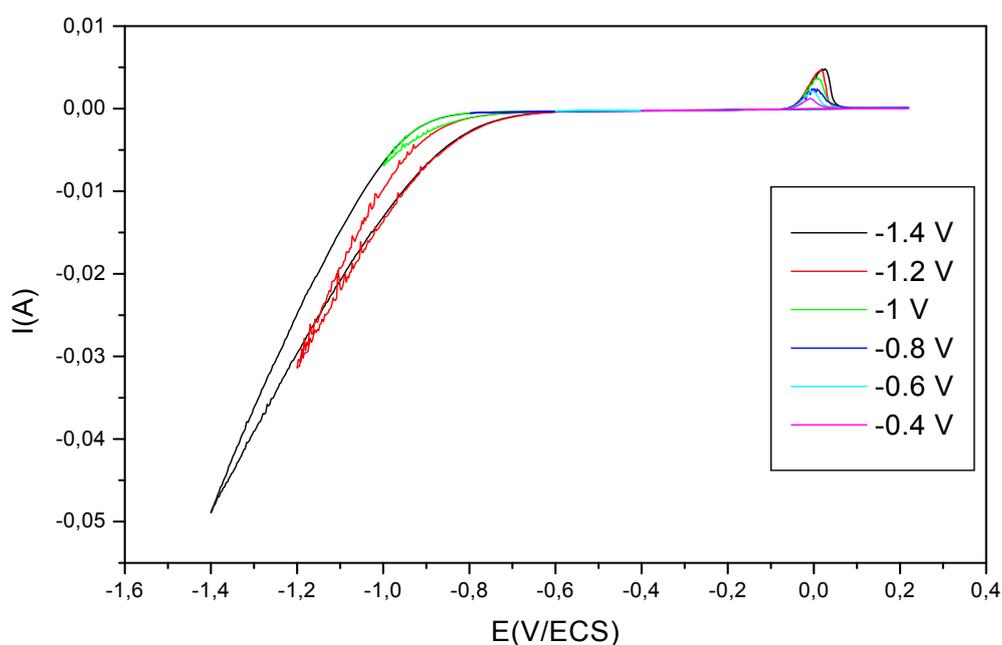


Figure 4.10 - voltampérométrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth.
Effet de la borne cathodique.

$\Omega = 250$ tr/min, $V_b = 10$ mV/sec, T ambiante, pH=0.17

En partant du potentiel du circuit ouvert ($E_{i=0} = 0.22$ V/ECS) dans le sens des potentiels négatifs (cathodiques), on enregistre une augmentation brutale du courant à partir de -0.8 V/ECS ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la décharge des ions H^+ et Bi^{3+} .

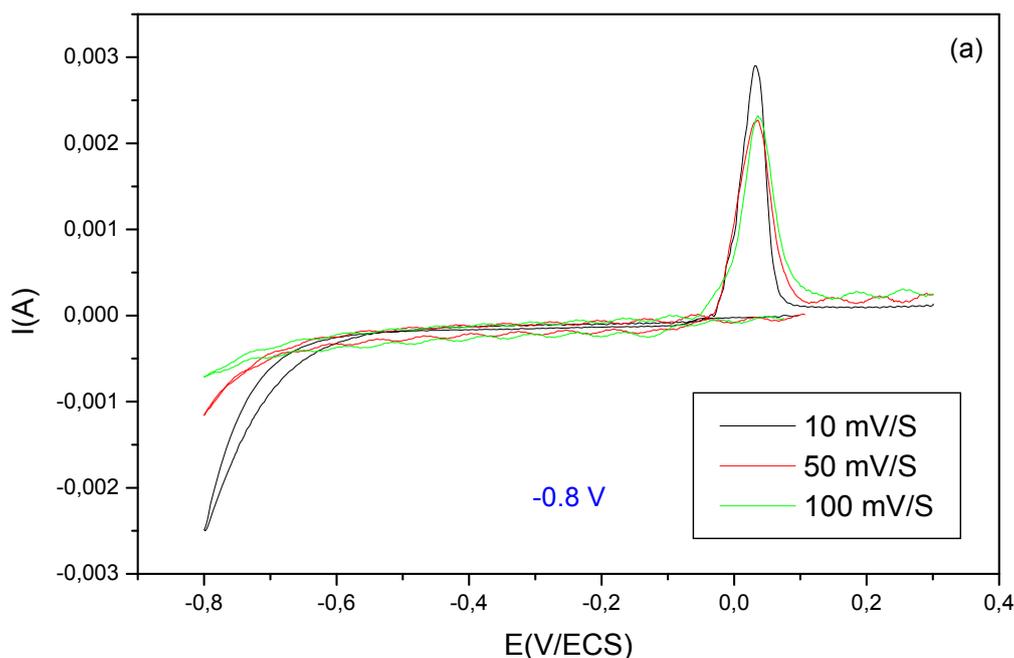
Au balayage retour, on observe un pic de dissolution du Bi à $+0.01$ V/ECS dont l'intensité augmente avec la borne cathodique, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la quantité déposée.

D'autre part une légère surtension qui augmente avec l'augmentation de la borne cathodique. On remarque par la suite une forme symétrique du pic de dissolution de Bi (comparativement à celui de Mn), traduisant probablement la pureté du dépôt (pas d'oxydes et d'hydroxydes).

IV-4-3-3- Effet de la vitesse de balayage

Afin de mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth, nous avons effectué une série de mesures voltammétriques sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (EDT).

La figure (4.11) présente les tracés voltamétriques de l'oxydoréduction de bismuth à différentes valeurs de vitesses de balayage.



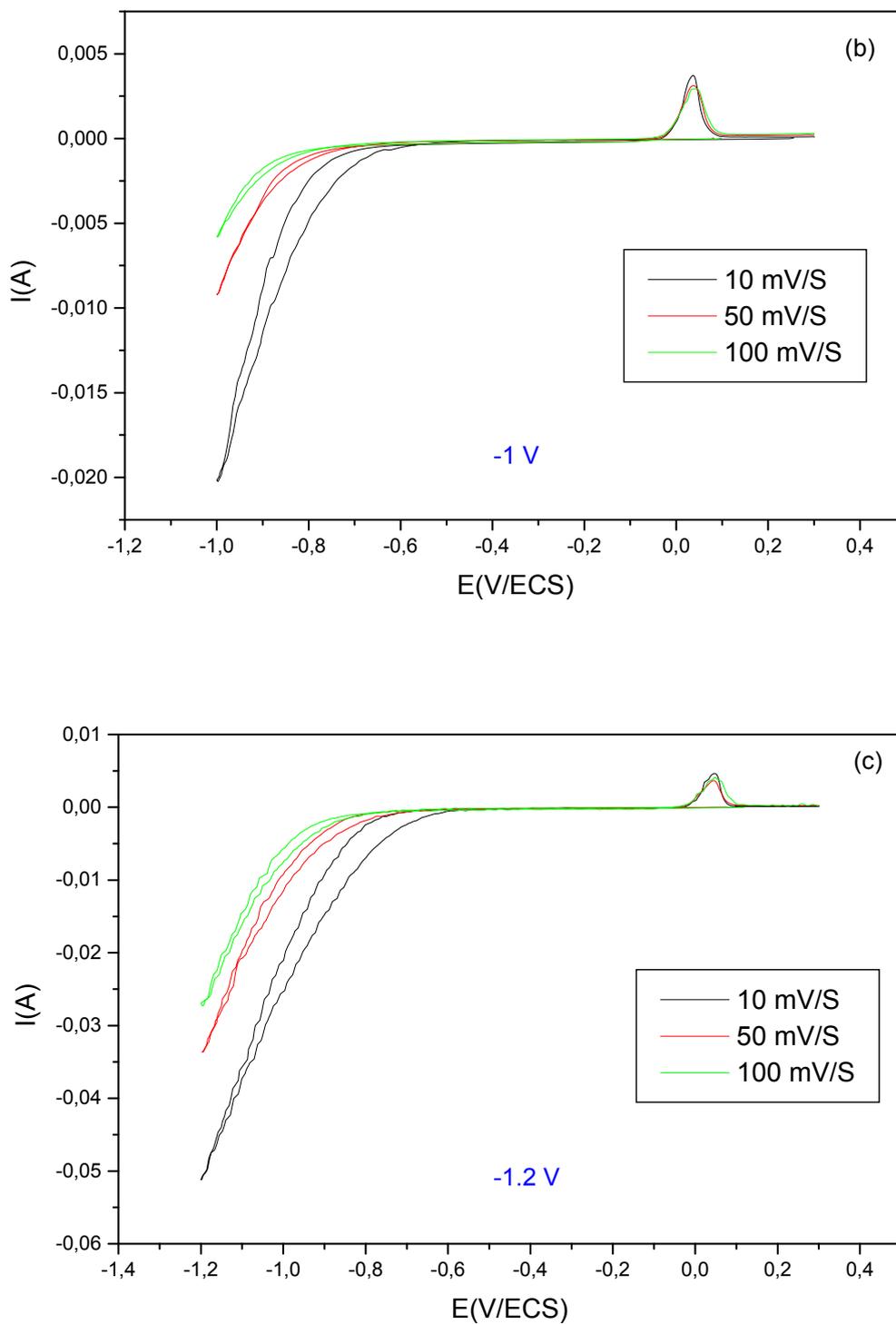


Figure 4.11 - voltampérométrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth.
Effet de la vitesse de balayage.
 $\Omega = 250$ tr/min, T ambiante, pH=0.17

Lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité du pic de dissolution de Bi diminue, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la vitesse de réduction des ions Bi^{3+} est faible et donc le bismuth n'a pas eu le temps nécessaire pour se déposer. Par ailleurs, on observe une diminution de la surtension avec la vitesse de balayage, ce qui pourrait s'interpréter par le fait que l'état de surface de l'électrode n'est pas le même selon la vitesse de balayage imposée. Il faut noter également sur les voltammogrammes le décalage du potentiel de réduction de l'hydrogène vers les bornes les plus cathodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

IV-4-3-4- La chronoamperometrie

La figure (4.12) présente la chronoamperogramme de dépôt de bismuth à différentes valeurs du potentiel.

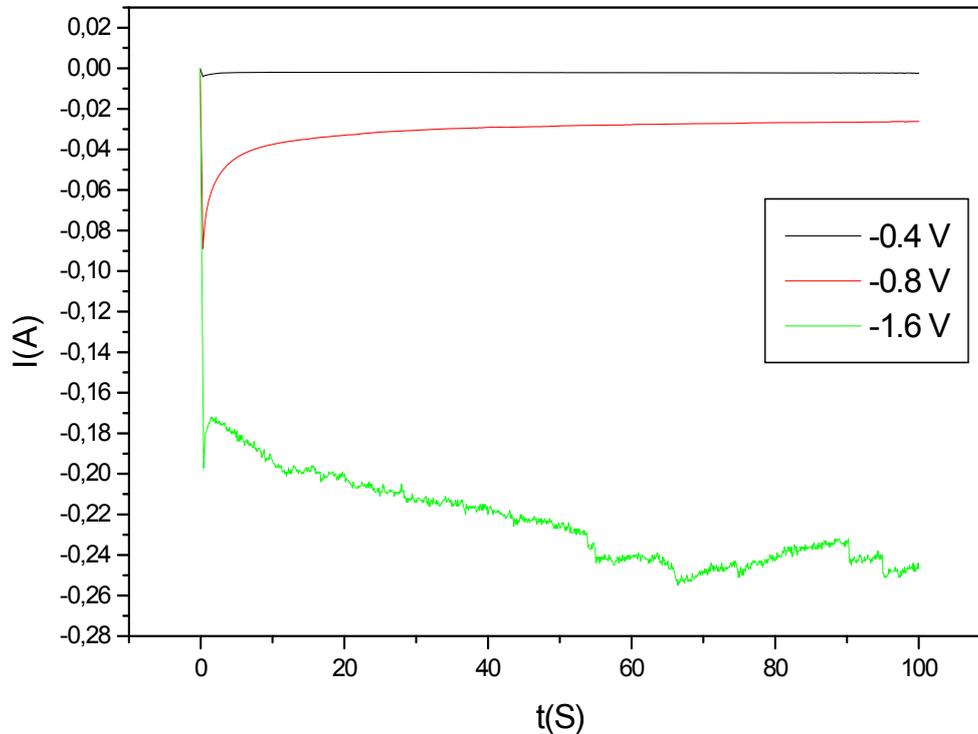


Figure 4.12 - chronoamperometrie du dépôt de bismuth (pH=0.17, T ambiante).

On remarque sur les courbes de la figure (4.12) que le courant est plus stable à faibles potentiels (là où nous sommes en régime limite de diffusion). Au delà de -1.6 V, des fluctuations importantes sont observées sur la courbe, elles sont attribuées à l'évolution de l'hydrogène qui domine à ces potentiels.

IV-4-4- Le système Mn-Bi

L'étude de la cinétique d'électrodéposition du couple Mn-Bi dans un bain mixte contenant les ions Mn^{2+} et Bi^{3+} a mis en évidence certains problèmes liés à la différence de solubilité et de la cinétique d'électrodéposition de chacun des deux éléments. A titre d'exemple le bismuth se dissout à des pH très acides, alors que le manganèse se dissout à des pH plus élevés. D'où la nécessité de commencer par une étude de la cinétique d'électrodéposition du Mn-Bi en fonction du pH.

IV-4-4-1- Analyse de la cinétique de dépôt en fonction du pH

La figure (4.13) présente les voltamogrammes cycliques de l'oxydoréduction du Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-nitrate, de pH variable. Notons que cette série d'essais est réalisée en fixant la borne cathodique à -1.8 V/ECS. Ces voltamogrammes sont obtenus sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant. La vitesse de rotation est fixée à 250 tr/min.

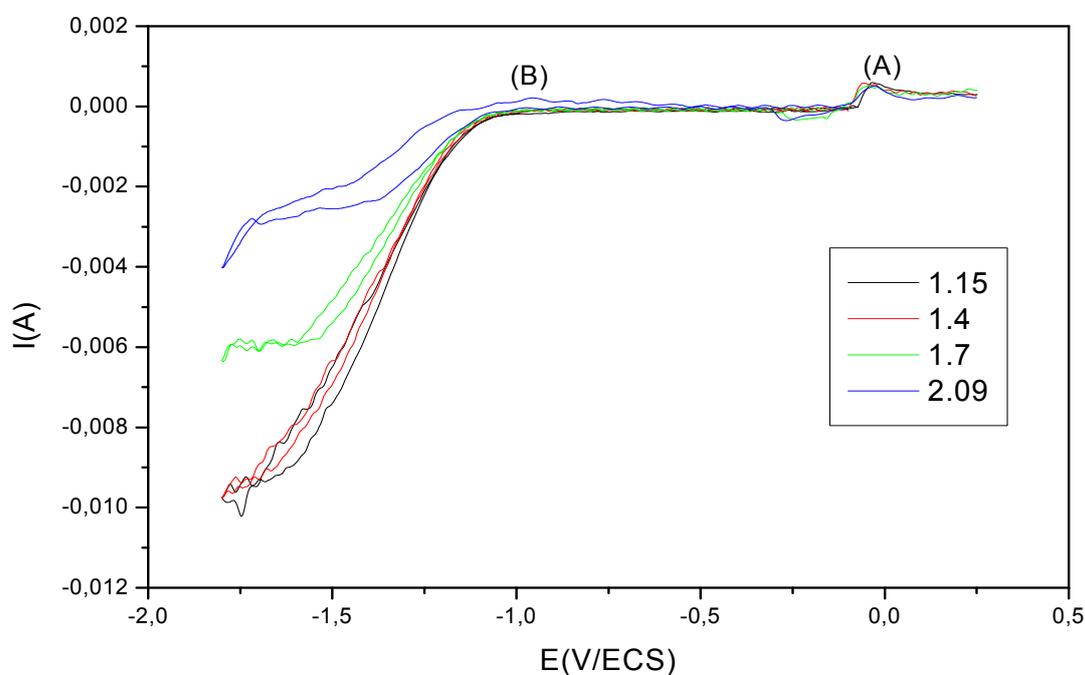


Figure 4.13 - voltampérogramme cyclique de la réaction de réduction du Mn-Bi.

$\Omega = 250$ tr/min, $V_b = 20$ mV/sec, $T =$ ambiante,
 $[(NH_4)_2SO_4] = 0$ mol.L⁻¹, pH variable.

A un pH égal à 1.15 et 1.4, on note un seul pic de dissolution qui correspond au dépôt du bismuth (pic A) à 0.03 V/ECS, notons l'absence totale de manganèse. A un pH un peu plus élevé de 1.7, on constate néanmoins, une différence sur l'allure du voltammogramme enregistré. On augmentant le pH de la solution à 2.09, une diminution du courant cathodique apparaît à -1.65 V/ECS, correspondant à la décharge des ions Mn^{2+} , Bi^{3+} et H^+ probablement, notons ainsi l'apparition de deux pics de dissolution. Le premier pic (pic B) à -0.95 V/ECS peu être attribué à la dissolution des oxydes et hydroxydes du manganèse de fait que dépôt de manganèse n'est pas pur, d'ailleurs la position de ce pic (B) en potentiel -0.95 V/ECS est différente de celle observée dans le bain Mn seul, le second pic présente la dissolution du bismuth.

IV-4-4-2- Analyse de la cinétique de dépôt en présence de $(NH_4)_2SO_4$

L'analyse de la cinétique de dépôt de Mn-Bi est effectuée à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate contenant les ions Mn^{2+} et Bi^{3+} et 1M de $(NH_4)_2SO_4$. La figure (4.14) présente un voltammogramme de l'oxydoréduction du Mn-Bi sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant pour un pH de 2.09. La vitesse de rotation est fixée à 250 tours/min, la vitesse de balayage du potentiel est fixée à 20 mV/S.

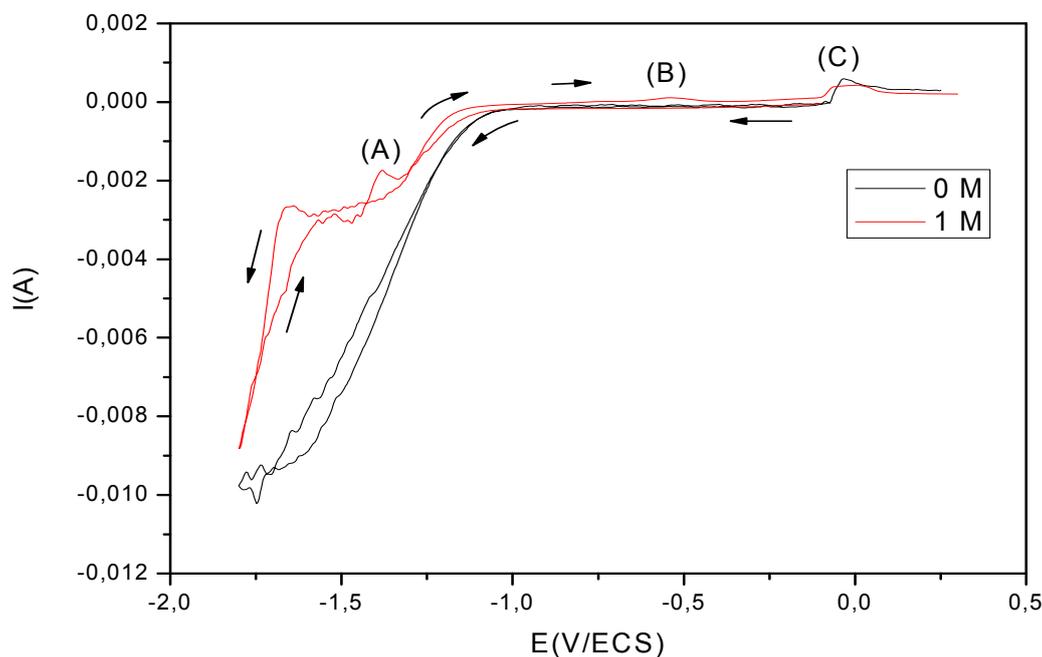


Figure 4.14 - voltampérogramme cyclique de la réaction de réduction du Mn-Bi.
 $\Omega = 250$ tr/min, $V_b = 20$ mV/sec, $T =$ ambiante,
 $[(NH_4)_2SO_4] = 1$ mol.L⁻¹, pH=2.09.

En partant du potentiel de circuit ouvert de -0.11 V/ECS, une variation légère du courant jusqu'à un potentiel de -1 V/ECS, qui correspond à la réduction de bismuth. Au-delà de -1V/ECS une chute importante du courant qui correspond au dépôt massif de Bi. A un potentiel de -1.65 V/ECS, on enregistre une chute brutale du courant cathodique qui correspond à la décharge des ions Mn^{2+} , Bi^{3+} et H^+ probablement.

Lors du balayage retour un pic de dissolution (A) est observé à -1.4 V/ECS qui correspond à la dissolution du manganèse néanmoins, la valeur négative du courant total à ce potentiel est dû à une forte réduction de l'hydrogène, celui-ci a également été observé par d'autres auteurs sur le système Mn-Co [46]. La présence d'un second pic (B) à -0.5 V/ECS peu correspondre au processus de dissolution des oxydes hydroxydes du manganèse, la dissolution de bismuth commence à partir de -0.1V/ECS pic (C).

Notons que pour des pH plus élevés que 2.09 on observe une précipitation du Bi.

Conclusion

L'étude de la cinétique d'électrodéposition que nous avons présentée précédemment, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'analyse voltampérométrique de la cinétique du dépôt des éléments pris séparément nous a permis de cerner leurs domaines de potentiels de dépôt et leurs potentiels d'oxydation.
- L'étude de l'effet du sulfate d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition de manganèse joue un rôle prépondérant, en effet on note une augmentation de l'intensité du pic de dissolution en sulfate d'ammonium.
- La mise au point d'un bain mixte sulfate-nitrate permettant d'électrodeposer les deux éléments Mn et Bi se caractérise par la différence de la cinétique d'électrodéposition de chacun des deux éléments pris séparément. En effet le dépôt du bismuth s'effectue à des pH très acides et le manganèse à des pH un peu plus élevés. Par conséquent, l'étude de la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Mn-Bi en fonction du pH de la solution, nous a permis de cerner le domaine du pH de la solution à partir du quel se fait la codéposition de l'alliage Mn-Bi.

IV-5- Caractérisation physico-chimique et structurale

IV-5-1- La microscopie électronique à balayage (MEB)

IV-5-1-1- Le substrat du cuivre

Avant de commencer le dépôt des couches minces, il est intéressant de caractériser le substrat du cuivre sur lequel se fait le dépôt.

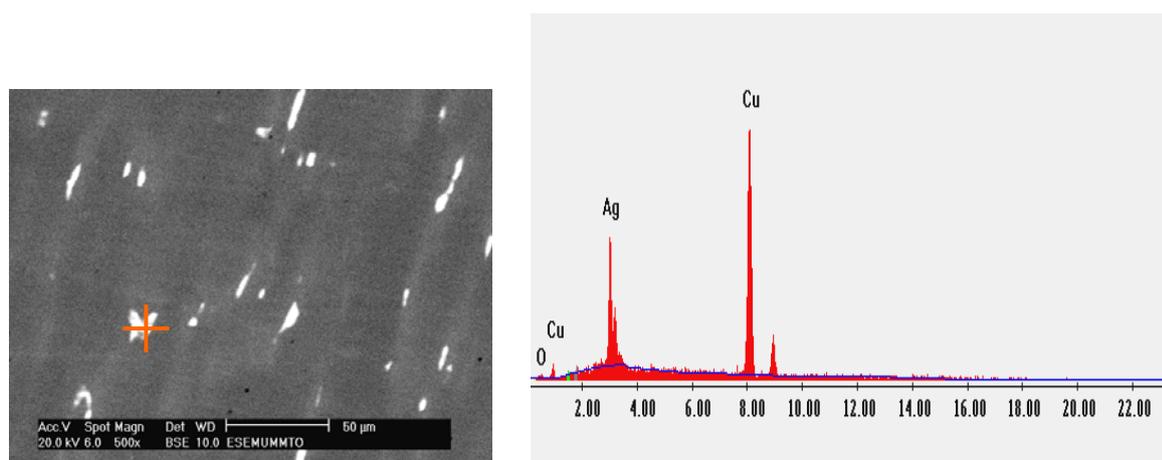


Figure 4.15 - image MEB couplée au spectre EDS du cuivre prise en électrons rétrodiffusés.

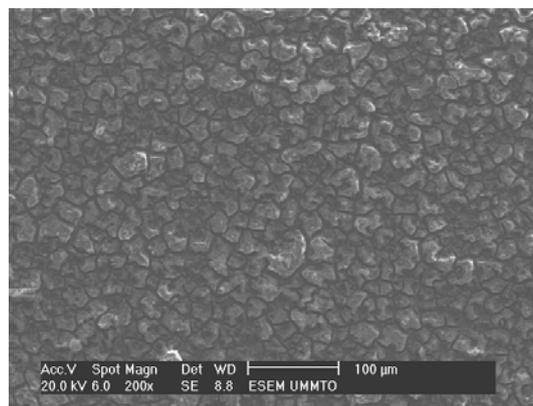
La figure ci-dessus présente une image MEB du substrat de cuivre prise en électrons rétrodiffusés (BSE) qui montre la présence de deux zones de contraste différent, une zone claire et une autre sombre qui correspond à deux éléments différents lourd et léger respectivement, ce qui est confirmé par l'analyse EDS. En effet le spectre EDS montre la présence de deux pics. Un premier pic intense attribué au cuivre et un deuxième pic plus au moins intense qui correspond aux impuretés d'argent.

IV-5-1- 2-Le manganèse

Suite à l'étude électrochimique, nous avons élaboré une série d'échantillons de Mn seul, Bi seul et Mn-Bi déposés sur des substrats du cuivre.

La morphologie des couches minces obtenues a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB).

La figure (4.16) représente la morphologie du manganèse. Celui-ci est constitué de gros grains tridimensionnels dont le diamètre est estimé à 20 µm.

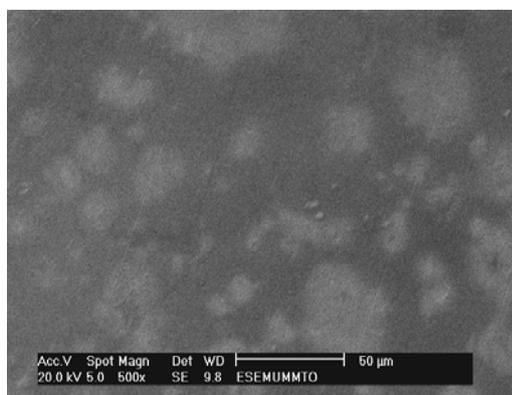


$E=-1.9$ V/ECS

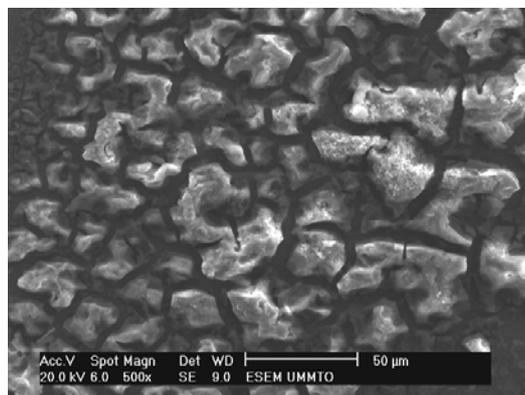
Figure 4.16 - image MEB observée sur la surface de manganèse déposé à $E=-1.9$ V/ECS. Pendant $t=300$ s et sans sulfate d'ammonium.

IV-5-2- Effet de sulfate d'ammonium

Pour voir l'effet du sulfate d'ammonium sur la morphologie des dépôts du manganèse, nous avons préparé des couches minces du manganèse en présence et en absence du sulfate d'ammonium. Le potentiel du dépôt est fixé à -1.9 V/ECS.



avec sulfate d'ammonium (a)



sans sulfate d'ammonium (b)

Figure 4.17 - image MEB de manganèse obtenu dans un bain sulfate, $\text{pH}=4.3$, T ambiante, $E=-1.9$ V/ECS.

La figure (4.17) montre deux images en électrons secondaires prises à la surface d'une couche du manganèse déposée sur un substrat du cuivre en présence et en absence du sulfate d'ammonium.

Le dépôt réalisé en absence du sulfate d'ammonium relève une surface plus au moins homogène et rugueuse. Cette rugosité est signe de taille de grain assez importante.

Par contre le dépôt réalisé en présence du sulfate d'ammonium montre une surface plane un peu plus homogène.

Le dépôt préparé en présence du sulfate d'ammonium montre deux zones différentes blanches et noires. Par conséquent nous avons réalisé une cartographie de dépôt.

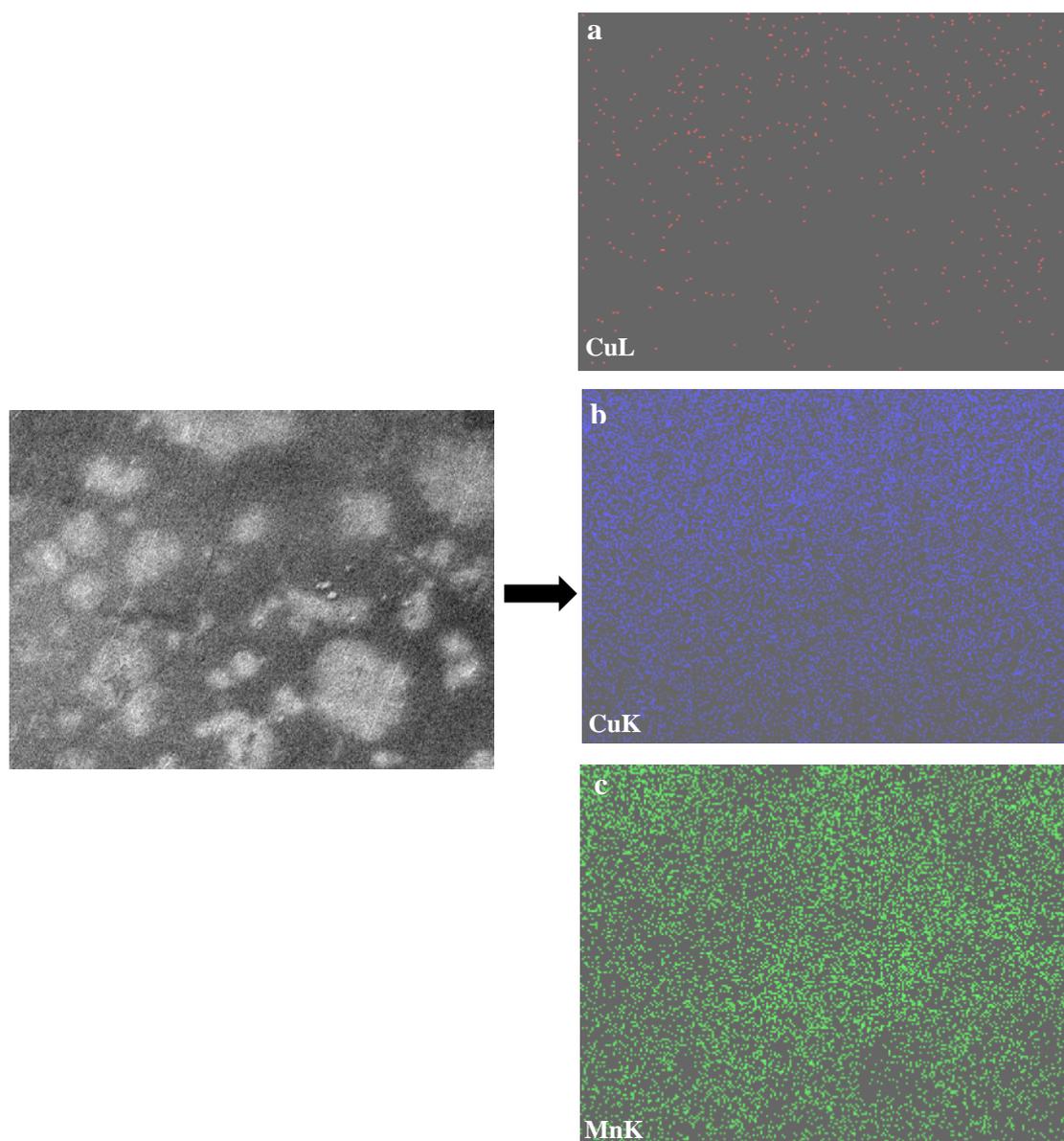


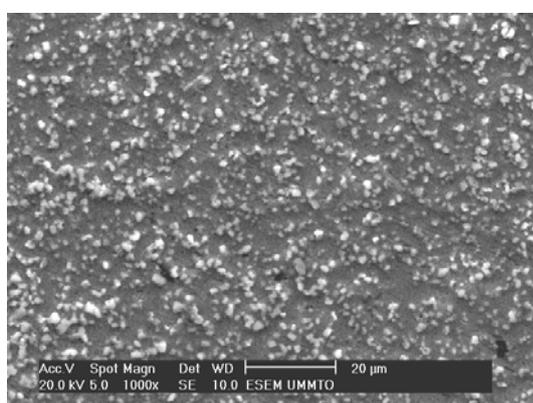
Figure 4.18 - Cartographies de la distribution des éléments sur la surface de manganèse à 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

La figure (4.18) présente une cartographie de la distribution des éléments présents sur la surface de dépôt. Dans notre cas on s'intéresse à la distribution de Manganèse.

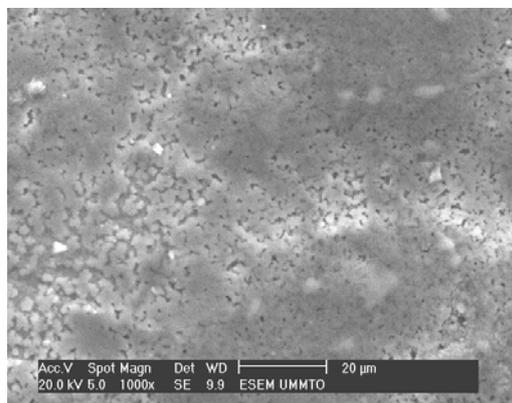
La figure (4.18(c)) montre une distribution plus au moins homogène de manganèse, qui est reparti sur toute la surface. La présence des zones blanches et noirs n'est pas dûe à une différence de composition dans la couche, ces zones ont du apparaître au moment du séchage.

IV-5-1- 3-Le bismuth

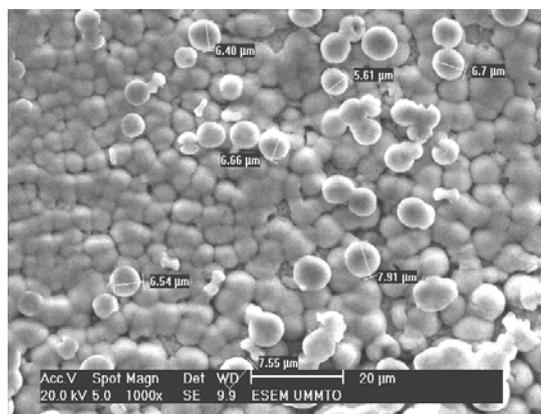
La figure ci-dessous présente les photos MEB de dépôt de bismuth préparé à température ambiante à partir d'un bain nitrate dont le pH est de 0.17. Le temps de dépôt est fixé à $t=100s$



E=-0.4V/ECS



E=-0.8V/ECS



E=-1.6V/ECS

Figure 4.19 - images MEB observées sur la surface de bismuth pour différentes valeurs de potentiels.

La figure (4.19) présente les photos MEB des couches minces de bismuth préparées dans un bain nitrate à $\text{pH}=0.17$, pour différentes valeurs de potentiel.

Les images montrent des états de surfaces différents ou, on observe l'évolution de dépôt, ainsi que la taille des grains en fonction du potentiel appliqué. En effet on observe aussi des tailles de grains qui augmentent avec le potentiel appliqué. D'autre part on remarque bien que le dépôt réalisé à -0.4 V/ECS possède une taille de grain assez petite comparativement à ceux réalisés à -0.8 V/ECS et -1.6 V/ECS , qui peut être expliqué par le fait que nous sommes en régime limite de diffusion.

IV-5-1- 3-Le système Mn-Bi

De la même manière que ci-dessus des couches minces de Mn-Bi ont été élaborées sur un substrat de cuivre à différents potentiels pendant 300 s en présence du sulfate d'ammonium (1M) à un $\text{pH}=2.09$.

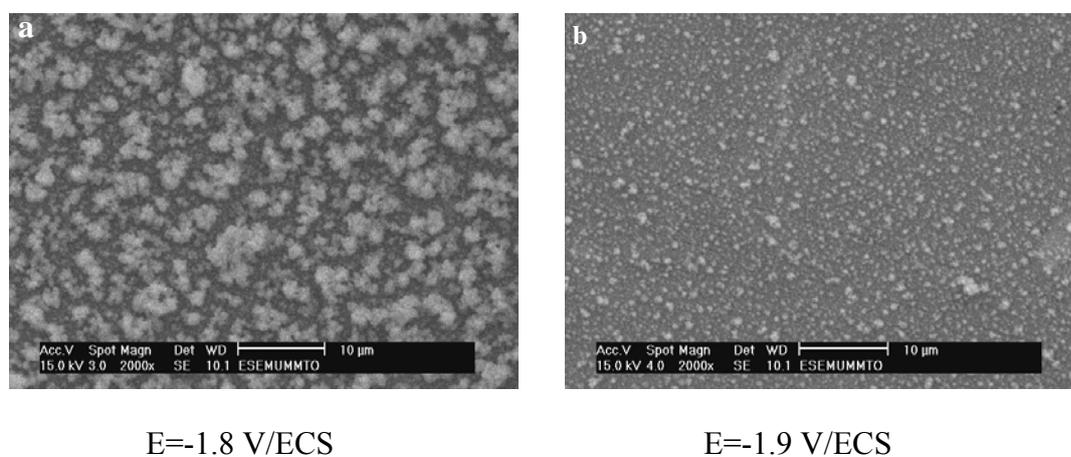


Figure 4.20 - images MEB observées sur la surface de Mn-Bi pour différentes valeurs de potentiels.

La figure (4.20) montre deux images MEB des dépôts Mn-Bi préparé à -1.8 V/ECS (fig a) et $E=-1.9 \text{ V/ECS}$ (fig b).

On remarque sur ces photos l'apparition de deux zones différentes zones claires et sombres. La zone claire serait due au Bi (élément le plus lourd) et la zone sombre au Mn (élément le plus léger).

L'alliage Mn-Bi électrodeposé semble donc se présenter sous forme hétérogène à température ambiante ceci est prévisible vu que ces deux éléments sont caractérisés par leur forte immiscibilité, et des valeurs éloignées de potentiels de dépôt.

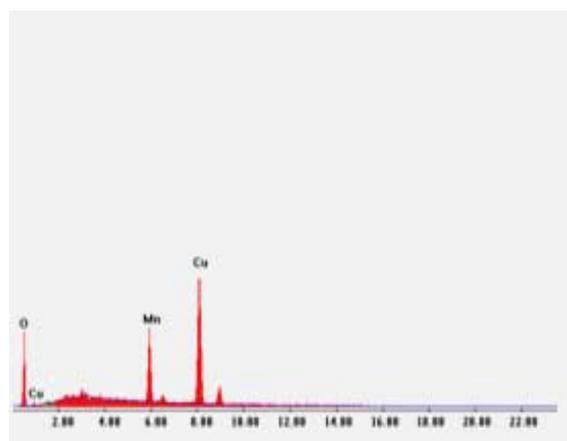
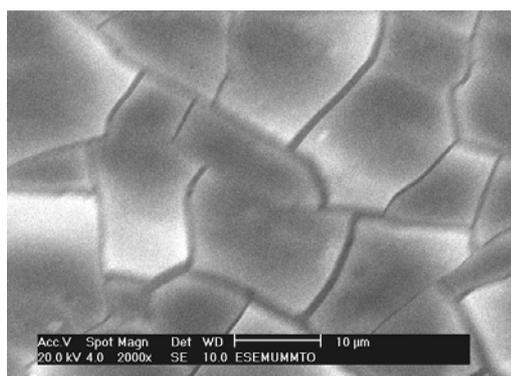
On remarque par ailleurs que la taille des grains (points de vue microscopique) dépend du potentiel de dépôt : les films élaborés à -1.8 V/ECS présente des grains plus large que ceux élaborés à $E=-1.9$ V/ECS. Ceci serait dû à l'influence de la réaction de réduction d'hydrogène à ces potentiels là.

IV-5-3- Analyse EDS couplée à la microscopie électronique à balayage

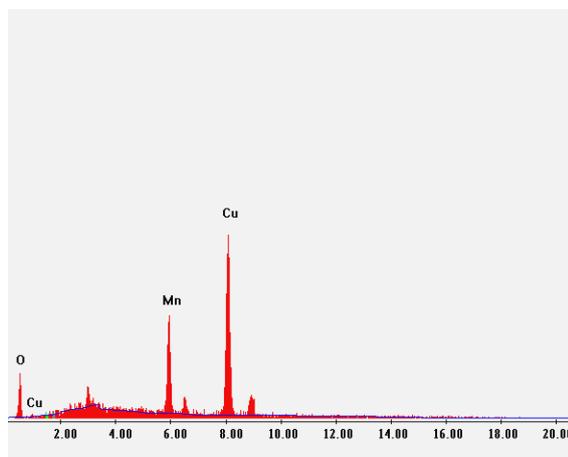
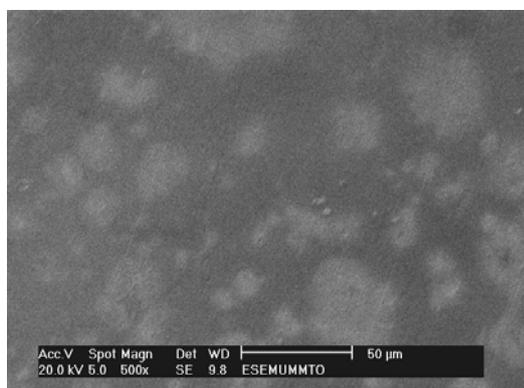
Dans le but de déterminer la nature et la concentration des éléments présents dans nos couches minces, nous avons effectué une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

IV-5-3-1- Le manganèse

La figure (4.21) présente les spectres EDS de manganèse pour deux valeurs de potentiel déposé en présence de sulfate d'ammonium (1M), le pH est fixé à 4.3 et le temps de dépôt est de 300 S.



$E = -1.75\text{V/ECS}$



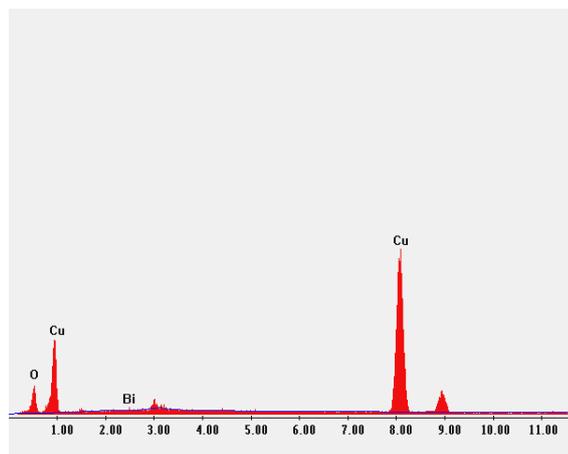
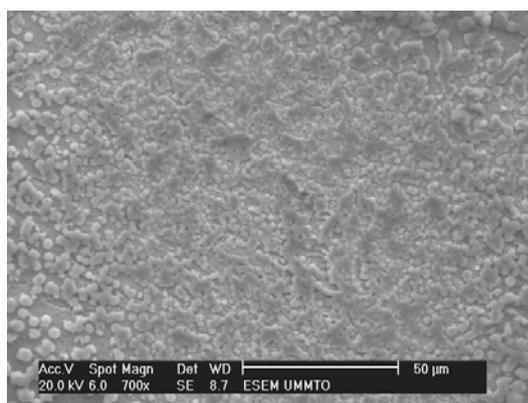
$E = -1.9\text{ V/ECS}$

Figure 4.21 - analyse par EDS de manganèse.

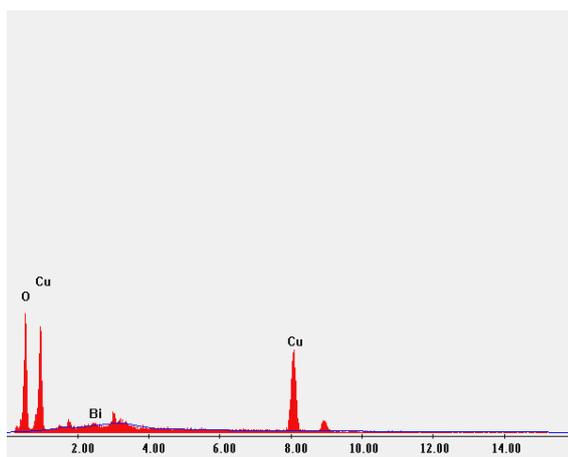
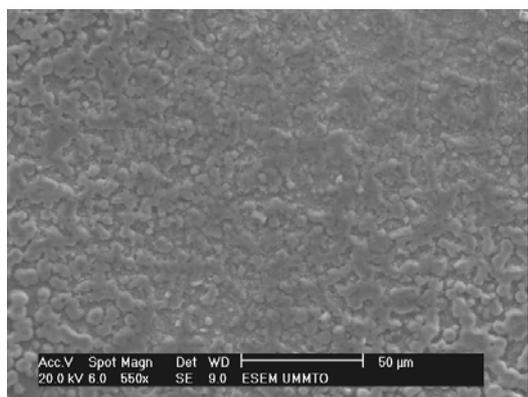
Les spectres EDS de manganèse montrent la présence de trois pics. Le cuivre qui présente le substrat, le manganèse. Un grand pic d'oxygène, ce qui confirme la présence d'oxydes du manganèse déjà envisagé dans la partie caractérisation électrochimique.

IV-5-3-2- Le bismuth

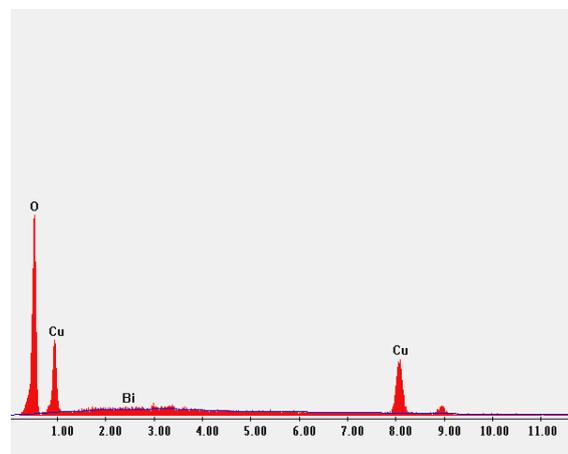
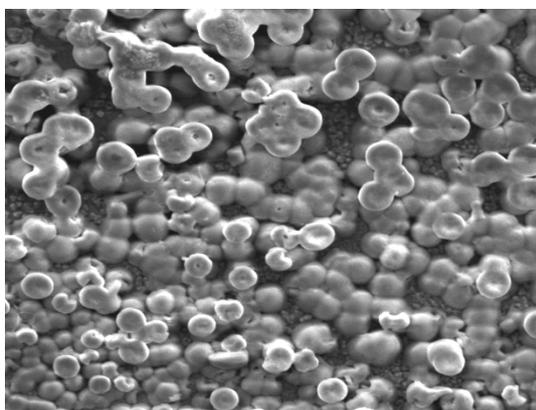
La figure (4.22) illustre un spectre EDS de bismuth, élaboré dans un bain nitrate, pour différentes valeurs de potentiel.



$E = -0.8 \text{ V/ECS}$



$E = -1 \text{ V/ECS}$



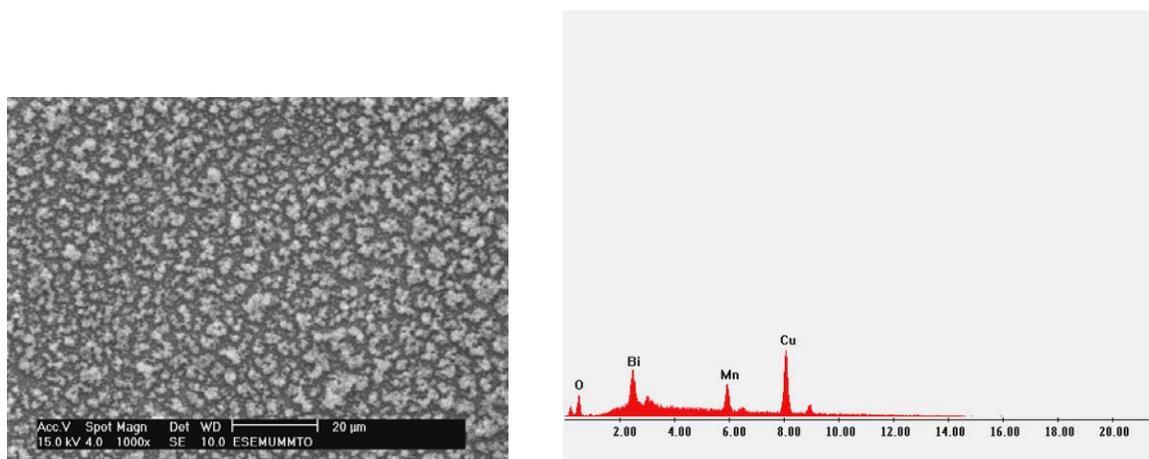
$E = -1.6 \text{ V/ECS}$

Figure 4.22 - analyse par EDS de bismuth.

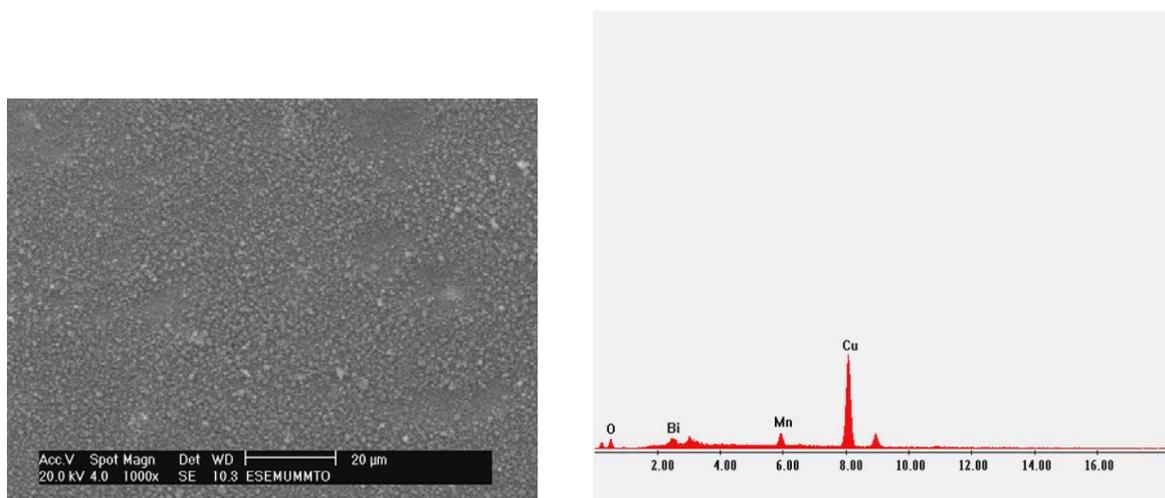
Les spectres révèlent les pics caractéristiques du cuivre, oxygène et du bismuth. De plus, on constate que les dépôts obtenus présentent de faibles quantités de bismuth. Ceci est relatif à la concentration de l'élément dans le bain d'électrolyse et le temps du dépôt. Par ailleurs un pic d'oxygène est observé dont l'intensité augmente avec le potentiel de dépôt, ce qui est constaté lors de la caractérisation électrochimique, en s'éloignant de régime limite de diffusion.

IV-5-3-3- Le système Mn-Bi

La figure (4.23) présente les micrographies MEB couplées à EDS des couches minces du Mn-Bi, qui présentent des surfaces plutôt rugueuse. L'analyse EDS relatif à ces deux échantillons présente quatre pics. Deux pics correspondant au manganèse et le bismuth avec des intensités très proches, un pic d'oxygène en faible intensité et un pic de cuivre (substrat). On remarque également que les intensités respectives de Bi et Mn sont plus faibles pour les dépôts effectués à -1.9 V/ECS ceci pourrait être dû à l'action de réaction de réduction d'hydrogène, plus importante à ce potentiel qu'à $E=-1.8$ V/ECS. En d'autres termes, le rendement des dépôts métalliques est plus important à plus faibles potentiels.



E= -1.8 V/ECS



E= -1.9 V/ECS

Figure 4.23 - analyse par EDS du Mn-Bi.

IV-5-4- Caractérisation structurale

IV-5-4-1- Le bismuth

Nous n'avons pu faire des caractérisations DRX que sur des films de Bi électrodeposés à $E=-1V/ECS$ pendant un temps de 100 S.

La figure (4.24) montre le spectre DRX d'une couche mince de bismuth déposé à un potentiel de $-1V/ECS$. L'indexation des pics à l'aide des fiches ASTM permet d'identifier les différentes raies obtenues.

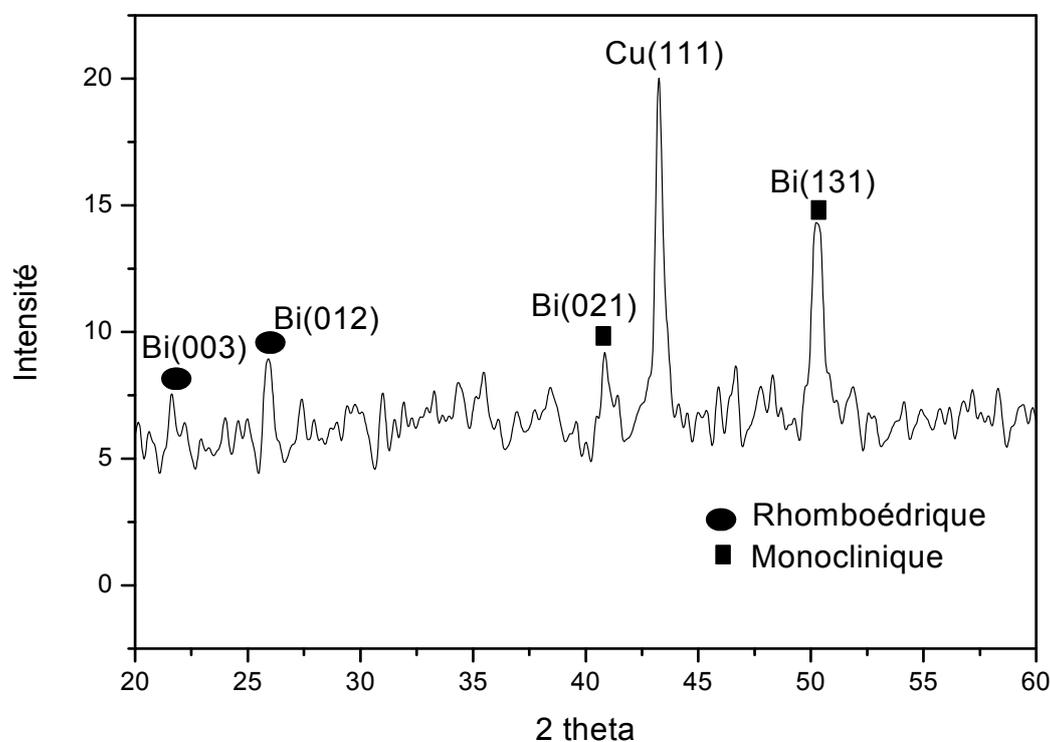


Figure 4.24 - spectre de rayons X de couche mince de bismuth

Ce spectre montre quatre pics caractéristiques de Bi : le (003), (012) qui correspond à la phase rhomboédrique de bismuth, et (021), (131) qui correspond à la phase monoclinique de bismuth.

Nous remarquons que le bismuth pousse de manière polycristalline sur le substrat de cuivre avec une légère texture selon la direction [131] (pic le plus intense).

Conclusion

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), nous a mené à conclure les points suivants :

- Informations sur la morphologie des surfaces et la composition chimique des dépôts.
- L'effet de sulfate d'ammonium sur la morphologie des dépôts. En effet l'addition du sulfate d'ammonium a tendance à améliorer l'aspect morphologique de dépôt et à réduire la taille des grains.
- La composition obtenue par l'analyse EDS nous permettra par la suite de fixer la composition du bain électrolytique et les conditions de dépôt pour obtenir la composition recherchée.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, notre travail consiste à étudier la cinétique d'électrodéposition des films minces de Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-nitrate. Pour cela, nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'électrodéposition de deux éléments séparément. Le manganèse à partir d'un bain sulfate et le bismuth à partir d'un bain nitrate, par la suite le système Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-nitrate.

Dans un premier temps l'étude de la cinétique d'électrodéposition du couple Mn-Bi, nous a permis de déterminer par voltammetrie cyclique la plage de potentiels de dépôt de chacun des deux éléments. Le manganèse commence à se déposer à des potentiels inférieurs à -1.7 V/ECS alors que le bismuth commence à se déposer à des potentiels inférieurs à - 0.15V/ECS. D'autre part nous avons étudié l'influence de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) sur la cinétique d'électrodéposition du manganèse ou, on a observé clairement l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution en fonction du (NH₄)₂SO₄. Par la suite, l'effet de la borne cathodique sur la cinétique d'électrodéposition de manganèse a été étudié, en montrant l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la borne cathodique. La cinétique d'électrodéposition du bismuth également été étudiée (influence de la borne cathodique et de la vitesse du balayage).

L'étude de la cinétique d'électrodéposition de Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-nitrate a mis en évidence un problème lié à la différence de la cinétique d'électrodéposition des deux éléments. Le bismuth se dépose à un pH très acide tandis que le manganèse se dépose à un pH un peu plus élevé. L'étude de la cinétique d'électrodéposition de Mn-Bi en fonction de pH de la solution nous a permis de déterminer le pH à partir du quel se fait la codéposition des deux éléments.

Une série de dépôts du manganèse et du bismuth a été préparée sur des substrats du cuivre à différents potentiels.

L'étude de la morphologie de ces dépôts par la microscopie électronique à balayage (MEB), a montrée des différents états de surface pour chaque potentiel ou, on observe l'évolution des dépôts en fonction du potentiel appliqué.

Conclusion générale.

La composition et la détermination des éléments présents dans les couches minces sont effectuées par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB). D'autre par l'analyse EDS a montrée des pics d'oxygène intenses pour le manganèse du fait que ce dernier s'oxyde rapidement, ainsi que l'augmentation de ce pic avec le potentiel de dépôt pour le bismuth en s'éloignant du régime limite de diffusion ce qui confirme la partie caractérisation électrochimique.

Nous avons donc présenté les premiers résultats obtenus sur l'électrodéposition des films minces de Mn-Bi qui sont très encourageant par rapport à la composition recherchée, ce qui nous permet de fixer par la suite les conditions adéquates pour l'électrodéposition de la phase recherchée.

Perspective

L'étude de la cinétique d'électrodéposition du couple Mn-Bi dans un bain mixte contenant les ions Mn^{2+} et Bi^{3+} a relevée certains problèmes liés à la différence de solubilité et de la cinétique d'électrodéposition de chacun des deux éléments Mn et Bi en fonction du pH de la solution. D'où une étude plus approfondie est indispensable pour cerner les conditions d'électrodéposition de chaque élément en fonction du pH. Des caractérisations structurales (DRX) et magnétiques sont indispensables pour les couches minces électrodeposées afin de mettre en évidence les propriétés du matériau en fonction des conditions d'élaboration.

Bibliographie

- [1] S. Galdeano, thèse de doctorat, Université Paris 7, (2001).
- [2] R. W. Siegel, *Nanostructured Materials*, 3, 1, (1993).
- [3] H. Gleiter, *Materials Science Forum* 67, 189-190, (1995).
- [4] P. Baviera, S. Harel, H. Garem et M. Grosbra, laboratoire de métallurgie physique UMR66305,(1999).
- [5] Hongqi Li, Fereshteh Ebrahimi, *Materials Science and Engineering A347* (2003) 93, 101.
- [6] H.R. Khan, K. Petrikowski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 249 (2002) 458, 461.
- [7] Y. Dahmane, « Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés », Université de Tizi-Ouzou, Thèse de doctorat (2007).
- [8] Y Dahmane, L Cagnon, J Voiron, S Pairis, M Bacia, L Ortega, N Benbrahim and A Kadri, *Journal of Physics D :Applied Physics* . 39 (2006) 4523–4528.
- [9] E.Clifford, M.Venkatesan, J.M.D.Coey, *Journal of Magnetism and magnetic Materials* 272-276 (2004) 1614-1615.
- [10] P.M. Oppeneer, V.N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, *Journal of Applied Physics*. 80 (1996) 1099.
- [11] X.Guo, A.Zaluska, Z.Altounian, and J.O.Strom-Olsen, *J.Mater.res.*5No.11,Nov 1990.
- [12] J Kohler and J Kubler, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 8681–8694.
- [13] Tub Chen and W. Stutius, *IEEE Mag. Trans. MAG-10*, 581 (1974).
- [14] A.F. Andresen, W. Halg, P. Fisher, and E. Stoll, *Acta Chem. Scand.* 21, 1543 (1967).
- [15] Guillaud Thèse 1943.
- [16] E. Duda et M. Marchal, *Journal de Physique, Colloque C I*, supplément au no 2-3, Tome 32, Fkvrier-Mars 1971, page C 1 – 140.
- [17] Seybol (A. U), Hasen (H), Robert (B. W), Yurcin (P), *Journal of Metals, Aim Trans.*, 1956, 206, 606.
- [18] William (HS. J.), Sherwoo (RD. C.), Foster (F. G.), Kelly (E.M.), *Journal of Applied Physics*, 1957, 28, 1181.
- [19] Chen (D), Read (YJ. F.), Aagar (D R. L.), Berna (EL.), *Laser, Focus*, 1968, p. 18-22.
- [20] D. Chen, “Preparation and Stability of MnBi Films”, *Journal of Applied Physics*, 42, 3625-3628

Bibliographie.

(1971).

[21] Yoshiro Iwama, Uichiro Mizutani, and Floyd B. Humphrey, Formation Process of MnBi Thin Films, 1972 InterMag Conference, Kyoto, Japan.

[22] D. Chen and R. L. Aagard, Journal of Applied Physics, vol. 41, 1970, pp. 2530.

[23] R. L. Aagard, F. M. Schmit, W. Walters, and D. Chen, "Experimental Evaluation of an MnBi Optical Memory System", IEEE Trans. Magn., vol. MAG-7, Sept. 1971, pp. 380-383.

[24] Bunjiro Tsujiyama, Shizuka Yoshil, and Katsumi Nishiguchi, 1972, InterMag conference Kyoto, Japan.

[25] X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, and J. O. Stroem-Olsen, Phys. Rev. B 42, 14 578 ~1992.

[26] U. Rudiger, H. Berndt, A. Schirmeisen, P. Fumagalli and G. Guntherodt, Journal of Applied Physics, 78 (9), 1 November 1995.

[27] K.-U. Harder, D. Menzel, T. Widmer, and J. Schoenes, Journal of Applied Physics, volume 84, number 7, 1 October 1998.

[28] Qingqing Fang, Ruiyi Fang, Sheng Zhang, and Daosheng Dai, Journal of Applied Physics; volume 86, number 7, 1 October 1999

[29] J. B. Yang, K. Kamaraju, W. B. Yelon, and W. J. James; Q. Cai; A. Bollero, Applied Physics Letters; volume 79, number 12; 17 September 2001.

[30] S. Saha, R. T. Obermyer, B. J. Zande, V. K. Chandhok, S. Simizu, and S. G. Sankar, J. A. Horton, Journal of Applied Physics, volume 91, number 10, 15 May 2002.

[31] E. Clifford, M. Venkatesan, J.M.D. Coey, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 1614–1615.

[32] U. Deffke, G. Ctistis, J. J. Paggel, and P. Fumagalli, U. Bloeck, M. Giersig, Journal of Applied Physics, 1 October 2004.

[33] Shougo Higashi, Takafumi Ohshima, Seigi Mizuno, Hiroshi Tochihara, Surface Science 600 (2006) 591–597.

[34] Yongsheng Liu, Jincang Zhang, Shixun Cao, Guangqiang Jia, Xiaoyong Zhang, Zhongming Ren, Xi Li, Chao Jing, Kang Deng, Solid State Communications 138 (2006) 104–109.

[35] Yongsheng Liu, Jincang Zhang, Zhongming Ren, Shixun Cao, Xiaoyong Zhang, Guangqiang Jia, Xi Li, Kang Deng, Junxi Zhang, Current Applied Physics 7 (2007) 555–560.

[36] Kyongha Kang and A. R. Moodenbaugh, L. H. Lewis, Applied Physics Letters 90, 153112, 2007.

[37] Xi Li, Yves Fautrelle, Zhongming Ren; Acta Materialia 55 (2007) 5333–5347.

[38] Keiichi Koyama, Yoshifuru Mitsui and Kazuo Watanabe, Science and Technology of Advanced Materials, 9 (2008) 024204.

Bibliographie.

- [39] Xi Li, Zhongming Ren , Yves Fautrelle , Kang Deng , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2694–2700.
- [40] Ping Wei , O.E. Hileman Jr, M.-Reza Bateni , Xiaohua Deng, Anthony Petric, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7739–7745.
- [41] P. Díaz-Arista, G. Trejo, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3359–3367.
- [42] J. H. Jacobs, P.E.Churchward and R.G. Knickerbocker, *Journal of electrochemical society*, 86,(1944).
- [43] Gianfranco Pistoia and Gianfranco Pecci, *J. Electrochem, Electrochemical science*, (1968).
- [44] S.Tajima, N.Baba, T.Midorikawa, *Journal of applied electrochemistry* 6 (1976) 243-250.
- [45] P. Díaz-Arista, Z.I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo ,*Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1167–1175.
- [46] Junwei Wu, Christopher D. Johnson, Yinglu Jiang, Randall S. Gemmen, Xingbo Liu, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 793–800.
- [47] Sean J. Hearne, Jerrold A. Floro, Mark A. Rodriguez, Ralph T. Tissot, Colleen S. Frazer, Luke Brewer, Paul Hlava, and Stephen Foiles, *Journal of applied physics* 99, 053517 (2006).
- [48] P.Arista, R.Antano-Lopez, Y.Meas, R.Ortega, E.Chainet, P.Ozil, G.Trejo, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4393-4404.
- [49] Craig A. Jeffrey, David A. Harrington, Sylvie Morin, *Surface Science* 512 (2002) L367–L372.
- [50] Liang Li, Yong Zhang, Guanghai Li, Xuwei Wang, Lide Zhang, *Materials Letters* 59 (2005) 1223– 1226.
- [51] Dong-Ho Kim, Sung-Hun Lee, Jong-Kuk Kim, Gun-Hwan Lee, *Applied Surface Science* 252 (2006) 3525-3531.
- [52] Keng-Shuo Wu, Ming-Yau Chern, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3808–3812.
- [53] F. Y. Yang, Kai Liu, Kimin Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science* 284, 1335 (1999).
- [54] J.P. Ziegler, *Solar Energy Mater.* 56 (1999) 477.
- [55] Y.M. Lin, X.Z. Sun, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev., B* 62 (2000) 4610.
- [56] T. P. Petrova, K. V. Zelenetskaya, I. F. Rakhmatullina, and M. S. Shapnik, *Protection of metals* Vol. 42 No. 4 2006.
- [57] Yong X. Gan, James Sweetman, Joseph G. Lawrence, *Materials Letters* 64 (2010) 449,452.
- [58] Doriane Del Frari, Sebastien Diliberto, Nicolas Stein, Clotilde Boulanger and Jean-Marie Lecuire, *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) 36:449–454.
- [59] Gao-Ren Li , Qing-Fang Ke, Guan-Kun Liu, Peng Liu, Ye-Xiang Tong, *Materials Letters* 61

Bibliographie.

(2007) 884–888.

[60] M. Nedelcu, M. Sima, G. Aldica, E. Apostol, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 2, No. 5, 2000, p.716-720.

[61] R. Pauthenet, *technique de l'ingénieur*, D175, 9-10, 1979.

[62] *Magnétisme (Fondements)*, Laboratoire Luis Néel, Grenoble, EDP sciences, (2000).

[63] *Handbook of Magnetic Materials*, K.H.J. Buschow, volume 11, (1998) Elsevier Science.

[64] P. Baviera, S. Harel, H. Garem et M. Grosbra, *laboratoire de métallurgie physique*.

[65] Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* 135, 980 (1988).

[66] B. Grolleau, *Le vide, les couches minces* 204 (1980).

[67] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, (1991).

[68] Yan-mei Jiang, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Université de Paris sud centre d'Orsay, Thèse de doctorat (1992).

[69] Y.Dahmane, « Multicouches magnétiques Co/Cu élaboré par voie électrochimique », Université de Tizi-Ouzou, Thèse (2002).

[70] Z.Ait El Hadj Ali « Elaboration du matériau magnétique granulaire cobalt-cuivre par voie électrochimique », université de Tizi-Ouzou, Mémoire de magister (2005).

[71] Quang Anh Nguyen, « Contribution à l'étude de la diffusion et du transfert de spin à une interface ferromagnétique-normal mesurés sur des nanofils électrodéposés », école polytechnique, France, Thèse de doctorat (2009).

[72] M. Lakatos-Varsanyi , A. Miko , L.K. Varga ,E. Kalma, *Electrodeposited magnetic multi-nano-layers*, *Corrosion Science* 47 (2005) 681–693.

[73] L. Cagnon, Y. Dahmane, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia,L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, *Electrodeposited CoPt and FePt alloys nanowires*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006).

[74] Messaadi Saci, Medouer Hadria, Benhafid Rabia, étude des propriétés physicochimiques des alliages électrolytiques Ni₁₀₀-XFeX, rapport final d'un projet de recherche CNEPRU (2008).

[75] H.H.Girault, *Electrochimie physique analytique*, P.P.U.R.2001.

[76] J. Faerber, *Rapport, institut de physique chimie des matériaux de Strasbourg*, 2.

[77] N. Lebbad, J. Voiron, B. Nguyen, E. Chainet, *Thin solid film* 275, 216-219 (1996).

[78] Gangasingh, D,Talbot, J.B; *J.Electrochem.Soc*; 138-3605, (1991).

[79] B. Benfedda, « Influence de l'acide borique et du saccharinate de sodium sur les caractéristiques physicochimiques du dépôt ternaire CoFeCu élaboré par voie électrochimique », Université de Tizi-

Bibliographie.

Ouzou, Mémoire de magister (2003).

[80] Nathalie Larabi-Gruet, Sophie Peulon, Arnaud Lacroix, Annie Chausse, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7281–7287.

[81] A. Stephen, M.V. Ananth, V. Ravichandran and B.R.V. Narashiman, *Journal of Applied Electrochemistry* 30: 1313,1316, 2000.

[82] L. Y. Zhao, A. C. Siu, and K. T. Leung, *Chem. Mater.* 2007, 19, 6414–6420.

[83] Alexandre Zimmer, Nicolas Stein, Luc Johann, Raphael Beck, Clotilde Boulanger *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4760–4766.

[84] T. P. Petrova, K. V. Zelenetskaya, I. F. Rakhmatullina, and M. S. Shapnik, *Protection of Metals*, 2006, Vol. 42, No. 4, pp. 359–364.

[85] Yu. P. Perelygin, S. Yu. Kireev, and A. Yu. Kireev, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, Vol. 79, No. 7, pp. 1200, 1201.

[86] Yong-Jing Wang, Li Xu, *Journal of Inorganic Biochemistry* 102 (2008) 988–991.