

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Sciences**

## **Thèse de Doctorat**

Présentée par

**Mr Boulegane Ala**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en **Sciences** :

Filière : Sciences Physiques

Option : Sciences des matériaux

**Synthèse, structure et propriétés magnétiques des couches minces de Co et CoNi élaborées par électrodéposition**

**Devant le jury composé de :**

Mme	Dokhan	Nahed	Prof	UMBB	Présidente
Mr	Guittoum	Abderrahim	DR	CRNA	Directeur
Mr	Laggoun	Ali	Prof	UMBB	Co-directeur
Mr	Azizi	Amor	Prof	UFAS	Examineur
Mr	Benbrahim	Nassima	Prof	UMMTO	Examinatrice
Mme	Boukherroub	Nadia	MCA	UMBB	Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023

## Remerciements

---

Avant tout développement de cette expérience professionnelle, il apparaît opportun de commencer ce mémoire de thèse par des remerciements à ceux qui m'ont appris au cours de ce travail et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce travail un moment très profitable.

En premier, je remercie Dieu pour m'avoir donné la patience et le courage durant ces longues et dures années de thèse. Dieu Merci.

Je tiens à exprimer tout particulièrement mes remerciements à mon Directeur de thèse Mr Guittoum Abderrahim, directeur de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe. Aussi, j'exprime ma gratitude pour sa gentillesse, ses conseils et son suivi avec beaucoup d'objectivité et d'intention l'évolution de toutes les étapes de ce travail qu'elles soient de près ou de loin.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon Co-encadreur Mr Laggoun Ali, Professeur au Département de Physique de l'Université de Boumerdes, pour avoir assuré le co-encadrement de ce travail de thèse.

Mes remerciements les plus profonds vont à Madame Dokhan Nahed, professeur à l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, pour avoir m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Mr Azizi Amor, professeur à l'université Farhat Abbas de Sétif, pour avoir pris le temps d'examiner cette thèse et de prendre part à ce jury.

A Madame Benbrahim Nassima, professeur à l'université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, je dis merci d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Madame Boukherroub Nadia, maître de conférence A à l'université de M'hamed Bougara Boumerdes, qui a accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr Boudissa Mokhtar, professeur à l'université de Sétif, pour m'avoir permis de réaliser les dépôts CoNi dans le laboratoire d'élaboration de nanomatériaux et leurs caractérisations LENMC. Ma gratitude s'adresse également aux ingénieurs du laboratoire LENMC, pour m'avoir aussi gentiment accueilli au laboratoire et m'avoir aidé à mener les expériences.

Mes grands remerciements à Melle Delloula lakhdari pour son aide dans la réalisation de mes expériences et ses explications sur l'électrodéposition.

Je voudrais remercier également Dr Merabti Halim directeur l'Unité de recherche en fabrication additive URFA de Sétif et tous les membres de l'URFA, en particulier mon collègue Hadjarbi Abderrahim, pour leur gentillesse et leur soutien.

Toutes les caractérisations présentées dans cette thèse ont été effectuées au Centre Recherche en technologie industrielles CRTI à Alger, pour cela je tiens à d'exprimer ma gratitude à Mr Hakem Maamar chef d'atelier de fabrication et de caractérisation au CRTI et l'ensemble des ingénieurs de CRTI pour leur bon accueil et leur dévouement à réaliser les caractérisations de nos dépôts dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'équipe du CRNA, en particulier à Mr Messaoud Hemmous, pour son aide précieuse et sa collaboration tout au long de cette thèse.

Je ne peux oublier ma famille. Tout d'abord je remercie mes parents. Ensuite ma femme pour m'avoir soutenu durant ce long parcours d'étudiant.

Merci à vous tous

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I

### Notions de magnétisme et état de l'art sur les couches minces CoNi

I.1. Notions de magnétisme.....	7
I. 1.1. Moments magnétiques.....	7
I.1.2. L'origine physique de ferromagnétique.....	8
I.1.2. Ferromagnétisme des éléments de transition.....	10
I.1.3.a Théorie classique.....	10
I.1.3.b Théorie quantique.....	11
I.1.3. Interaction d'échange.....	11
I.1.4. Cycles d'hystérésis.....	12
I.1.5. Les domaines magnétiques.....	14
I.1.6. Les parois des domaines.....	15
I.1.6.a. Paroi de Bloch.....	15
I.1.6.b. Paroi de Néel.....	15
I.1.7. Anisotropie magnétique.....	16
I.1.7.a. Anisotropie magnéto-cristalline.....	16
I.1.7.b. Anisotropie de forme.....	18
I.1.7.c. Anisotropie de surface.....	19
I.1.7.d. Anisotropie d'échange.....	19
I.1.7.e. Anisotropie magnéto-élastique.....	20
I.1.7.f. Energie Zeeman.....	20
I.2. Elaboration des couches mince CoNi par voie électrochimique.....	20
I.2.1. Le système CoNi.....	20

I.2.2. Etat de l'art des couches mince CoNi élaboré par voie électrochimiques (électrodéposition).....	23
I.2.3. Problématique .....	31
Références.....	32

## **Chapitre II**

### **Techniques d'élaboration et de caractérisation**

II.1.Introduction .....	36
II.2.Elaboration de couches minces CoNi par électrodéposition.....	36
II.2.1. principe d'électrodéposition.....	36
I.II.3 Mécanismes d'électrodéposition.....	37
1-Transferts de masse.....	37
2- Transfert de charge.....	38
II.2.1.Modes de croissances .....	39
II.2.2.Différents modes de Co-déposition.....	39
II.2.3. Equipements expérimentales .....	40
II.2.4. Préparation des substrats.....	41
II.2.5. Bain utilisé et conditions d'élaboration des dépôts .....	41
II.3.Techniques de caractérisations .....	42
II.3.1 Voltamétrie cyclique .....	42
II. 3.2. Diffraction des Rayons X.....	43
II.3.3.Microscopie Electronique à Balayage(MEB).....	45
II.3.4.Microscope à Force Atomique (AFM).....	48
II.3.5. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).....	50
Références.....	52

## **Chapitre III**

### **Effet du potentiel sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des couches minces de CoNi élaborées par électrodéposition sur un substrat FTO**

III.1. Conditions d'élaboration.....	54
III. 1. 1. Bain d'électrodéposition.....	54
III.2 Etude électrochimique.....	55

III.2.1 Voltammétrie cyclique.....	55
III.2.2 Etude voltampérométrique en absence de Cobalt.....	56
III.2.3 Etude voltampérométrique en absence de Nickel.....	58
III.2.4 Electrodeposition de l'alliage CoNi.....	59
III.3. IV.4. IV.4. Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	60
III.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	61
III.4.1. Evolution de la structure cristalline.....	61
III.4.2. Evolution de la taille des cristallites.....	63
III.4.3. Evolution du paramètre de maille et des contraintes.....	64
III.5 Morphologie des couches minces CoNi .....	66
III.5.2. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	66
III.5.1. Microscope à force atomique (AFM) .....	68
III.6 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) .....	69
III.6.1. Evolution du champ coercitive en fonction du potentiel appliqué .....	71
III.6.2. Evolution de la valeur du Squaresss S .....	71
Conclusion .....	73
Références .....	74

## Chapitre IV

### **Etude de l'effet du rapport $Co^{2+} / Ni^{2+}$ sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des films minces CoNi élaborés par électrodeposition sur un substrat FTO**

IV.1. Introduction.....	78
IV.2. Conditions d'élaboration .....	78
IV.3. Etude électrochimique.....	78
IV.4. IV.4. Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	80
IV.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	83
IV.5.1. Evolution du paramètre de maille.....	84
IV.5.2. Evolution des contraintes .....	86
IV.5.3. Evolution de la taille des cristallites .....	87
IV.6. Microscope électronique à balayage (MEB).....	88
IV.7. Microscope à force atomique (AFM).....	89
IV.8. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	91
IV.8.1. L'évolution du champ coercitive $H_c$ .....	92

IV.8.2. L'évolution du rapport de squareness S.....	92
Conclusion .....	93
Références.....	94
Conclusion générale et perspectives .....	96

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Depuis le début de la production d'aimants artificiels, les matériaux ferromagnétiques ont été largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles telles que les systèmes micro-électromécaniques MEMS, les ferro-fluides, les supports magnétiques, les capteurs magnétiques, les pilotes magnétiques miniaturisés, et les systèmes catalytiques. C'est ce qui a conduit de nombreux chercheurs à se concentrer sur l'étude de ce type de matériau [1-5].

Les alliages à base Cobalt-Nickel font partie des matériaux ferromagnétiques les plus importants, en raison de leurs propriétés uniques, telle que la bonne conductivité thermique, la bonne résistance à la corrosion et l'activité électrocatalytique. De plus, la grande diversité des propriétés magnétiques de ces alliages résultant du changement des propriétés chimiques, structurales et morphologiques a motivé les chercheurs scientifiques à produire des matériaux CoNi et à étudier ces propriétés pour déterminer les applications magnétiques appropriées [6-10].

En particulier, la production des alliages CoNi sous forme de couches minces est un bon modèle pour étudier les propriétés magnétiques de ces matériaux, en raison de la capacité de contrôler le changement de leur propriétés structurales (structure cristalline, texture, taille des cristallites etc.), morphologiques (forme des grains, rugosité etc.) et chimiques. Ces alliages en couches minces sont actuellement élaborées par diverses voies physiques et chimiques telles que la pulvérisation cathodique [8], l'évaporation sous vide [9], le dépôt en phase vapeur (CVD) [10] et l'électrodéposition [11-20].

Par rapport aux techniques d'élaboration des couches minces, l'électrodéposition est une méthode attrayante pour produire des couches minces de CoNi avec des propriétés physiques très intéressantes, car elle offre plusieurs avantages en termes de faible coût et d'une utilisation facile dans des conditions normales de température et de pression. De plus, une variété de paramètres expérimentaux interviennent dans la procédure d'électrodéposition tel que le potentiel appliqué, la densité de courant, le temps de dépôt, la température et les conditions d'électrolyte (composition, concentration, le pH du bain et les additifs) et qui peuvent être utilisés pour contrôler et modifier les propriétés structurales ainsi que la morphologie des couches déposées, ce qui peut également modifier les propriétés magnétiques des films [11-20].

Par ailleurs, il est bien connu que la nature du substrat influe sur la croissance des couches minces. Pour le cas du système CoNi, il a été montré que la nature du substrat peut jouer un rôle important dans le changement des propriétés physiques des films CoNi, où la croissance des couches peut être affectée par l'interaction des métaux (Co, Ni) avec le substrat lors de

l'électro-cristallisation. Aussi, La microstructure et la structure cristalline du substrat peuvent également avoir une influence significative sur la forme, la taille, la rugosité et la distribution de surface de la micro (nanostructure) de la couche mince CoNi [21]. Dans cette perspective et afin d'étudier l'effet du substrat sur les propriétés physiques des couches mince de CoNi, nous avons choisis un type de substrat, qui à notre connaissance, n'a pas été utilisé auparavant pour étudier la croissance de ces couches CoNi. En effet, le FTO (Fluorine Tin Oxide) est un matériau qui possède de bonnes propriétés physiques telles que la bonne conductivité, la stabilité thermique et chimique et a été largement utilisé dans de nombreux domaines d'application tels que les matériaux énergétiques et les cellules solaires. Nous pensons que c'est un bon choix pour le dépôt électrochimique et serait approprié comme substrat pour les dépôts des couches minces CoNi élaborées dans le cadre de ce travail de thèse.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'effet du potentiel et du rapport des concentrations  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  sur les propriétés physiques des couches de CoNi déposées sur un substrat FTO, et voir la possibilité d'obtenir de nouvelles propriétés magnétiques. Ainsi, nous avons élaboré, par électrodéposition, des couches minces de CoNi sur un substrat FTO en changeant certaines conditions d'élaboration tel que le potentiel de dépôt, la concentration des précurseurs, le PH et la nature du bain utilisé. Une étude approfondie sur le mécanisme de formation des couches minces de CoNi a été faite et fut accompagnée par différentes méthodes de caractérisations telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

Cette thèse est structurée en quatre chapitres, avec une introduction et une conclusion générale. Le premier chapitre contient des rappels et des généralités sur le magnétisme et les couches minces. Il rapporte également les travaux antérieurs concernant les couches minces CoNi obtenus par électrodéposition.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des couches minces CoNi ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations électrochimiques (voltamétrie cyclique), morphologiques, structurales et magnétiques.

Le troisième chapitre présente les résultats relatifs à l'étude de l'effet du potentiel de déposition sur les propriétés physiques des couches minces de CoNi sur un substrat du FTO. Nous avons étudié, pour trois différents potentiels, les propriétés structurales, microstructurales, magnétiques et des couches minces CoNi.

Le quatrième chapitre traite des couches minces de CoNi déposées par électrodéposition en fonction de la concentration des ions métalliques dans le bain, sur FTO. Les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques de ces couches minces ont été étudiées.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres précédents.

## Références

- [1] T. Kacel, A. Guittoum, M. Hemmous, E. Dirican, R.M. Öksüzoglu, A. Azizi, A. Laggoun, M. Zergoug, Effect Of Thickness On The Structural, Microstructural, Electrical And Magnetic Properties Of Ni Films Elaborated By Pulsed Electrodeposition On Si Substrate, *Surf. Rev. Lett.* 25 (2018) 1850058.
- [2] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, The Effect Of Different Chemical Compositions Caused By The Variation Of Deposition Potential On Properties Of Ni-Co Films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3632–3635.
- [3] D.M. Dryden, T. Sun, R. McCormick, R. Hickey, R. Vidu, P. Stroeve, Anomalous Deposition Of Co-Ni Alloys In Film And Nanowire Morphologies From Citrate Baths, *Electrochim. Acta.* 220 (2016) 595–600.
- [4] J. Ahmed, S. Sharma, K. V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli, Microemulsion-Mediated Synthesis Of Cobalt (Pure Fcc And Hexagonal Phases) And Cobalt-Nickel Alloy Nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 814–819.
- [5] G. V. Kurlyandskaya, S.M. Bhagat, C. Luna, M. Vazquez, Microwave Absorption Of Nanoscale Coni Powders, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 1–6.
- [6] M. Ranjani, Y. Sathishkumar, Y.S. Lee, D. Jin Yoo, A.R. Kim, G. Gnana Kumar, Ni-Co Alloy Nanostructures Anchored On Mesoporous Silica Nanoparticles For Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications, *Rsc Adv.* 5 (2015) 57804–57814.
- [7] S. Sharmin, E. Kita, M. Kishimoto, H. Latiff, H. Yanagihara, Effect Of Synthesis Method On Particle Size And Magnetic And Structural Properties Of Co-Ni Ferrites, *Ieee Trans. Magn.* 54 (2018) 1–4.
- [8] C.T. Hsieh, J.Q. Liu, J.T. Lue, Magnetic Force Microscopy Studies Of Domain Walls In Nickel And Cobalt Films, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1899–1909.
- [9] E. Miękoś, J. Balcerski, P. Kowalczyk, M. Cichomski, W. Szmaja, Investigation of thermally evaporated nanocrystalline thin cobalt films, *Appl. Phys. A.* 123 (2017).
- [10] F. Doustan, M.A. Pasha, Growth of carbon nanotubes over Fe-Co and Ni-Co catalysts supported on different phases of TiO<sub>2</sub> substrate by thermal CVD, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 24 (2016) 25–33.

- [11] M. Zamani, A. Amadeh, S.M. Lari Baghal, Effect Of Co Content On Electrodeposition Mechanism And Mechanical Properties Of Electrodeposited Ni-Co Alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 484–491.
- [12] F.Z. Bouzit, A. Nemamcha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer, Morphology And Rietveld Analysis Of Nanostructured Co-Ni Electrodeposited Thin Films Obtained At Different Current Densities, *Surf. Coatings Technol.* 315 (2017) 172–180.
- [13] S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, The Influence Of Saccharin On The Electrodeposition And Properties Of Co – Ni Alloy Thin Films, *Int. J. Surf. Eng. Coatings.* 2967 (2015).
- [14] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac, M. Haciismailoglu, Electrodeposited Ni-Co Films From Electrolytes With Different Co Contents, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4005–4010.
- [15] S. Tebbakh, A. Beniaiche, N. Fenineche, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, Electrochemical Nucleation Behaviours And Properties Of Electrodeposited Co–Ni Alloy Thin Films, *Trans. Imf.* 91 (2013) 17–23.
- [16] A. Mukhtar, M. Tan, H. Hu, L. Liu, T. Mehmood, B.S. Khan, Formation Of Metastable Co – Ni Alloy Nanowires In Electrodeposition, 18 (2018) 1296–1302.
- [17] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, Effect Of Electrodeposition Temperature On Grain Orientation And Corrosion Resistance Of Nanocrystalline Pure Nickel, *J. Solid State Chem.* 240 (2016) 109–114.
- [18] J. Vazquez-Arenas, L. Altamirano-Garcia, T. Treeratanaphitak, M. Pritzker, R. Luna-Sánchez, R. Cabrera-Sierra, Co–Ni Alloy Electrodeposition Under Different Conditions Of Ph, Current And Composition, *Electrochim. Acta.* 65 (2012) 234–243.
- [19] L. Tian, J. Xu, S. Xiao, The Influence Of Ph And Bath Composition On The Properties Of Ni–Co Coatings Synthesized By Electrodeposition, *Vacuum.* 86 (2011) 27–33.
- [20] S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, The Influence Of Saccharin On The Electrodeposition And Properties Of Co–Ni Alloy Thin

Films, Trans. Imf. 93 (2015) 196–204.

- [21] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, T. Ahamad, S.M. Alshehri, Role Of Substrate On Film Thickness, Structural, Compositional And Magnetic Properties Of Coni Alloy Thin Films By Low Temperature Electrodeposition Technique, J. Saudi Chem. Soc. 24 (2020) 955–962.

# **Chapitre I**

## **Notions de magnétisme et état de l'art sur les couches minces CoNi**

Dans ce premier chapitre, nous allons donner au début une brève introduction au phénomène du magnétisme, ce qui permet de comprendre quelques notions et définitions théoriques sur le magnétisme que nous utiliserons plus tard dans cette thèse. Ensuite, nous traiterons des alliages CoNi et nous présenterons l'état de l'art des couches minces de CoNi élaborés par électrodéposition qui a servi une base à ce travail.

## I.1. Notions de magnétisme

### I. 1.1. Moments magnétiques

À l'échelle microscopique, le magnétisme d'un matériau est un phénomène lié au comportement des moments magnétiques des atomes résultant aux interactions et au mouvement des électrons de l'atome.

Fondamentalement, il ne peut y avoir que deux types de sources pour les moments magnétiques : moments magnétiques issus du mouvement des électrons autour du noyau (moments orbitales) et des moments magnétiques issus de la rotation de ses électrons sur eux-mêmes (moments de spin). Il existe une troisième contribution beaucoup plus faible, c'est le moment magnétique nucléaire qui intervient dans les techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) ou d'imagerie médicale (IRM).

La formule du moment magnétique totale  $\mu_{\text{atome}}$  pour un atome libre et dans une direction donnée s'écrit :

$$\mu_{\text{atome}} = GJ\mu_B \dots \dots \dots (I. 1)$$

Où g est le facteur de Landé, qui représente le rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique.  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr ( $1\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{J.T}^{-1}$ ) et J le moment cinétique total de l'atome définie par la relation  $J = L \pm S$  avec L le moment cinétique orbital et S le moment cinétique de spin [1].

On définit l'aimantation d'un matériau solide par le rapport entre le moment magnétique total du matériau  $\vec{\mu}$  et son volume total V [2].

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV} \dots \dots \dots (I. 2)$$

Dans certains matériaux, l'aimantation se produit de façon naturelle, sans besoin d'appliquer un champ magnétique extérieur sur le matériau : c'est ce qu'on appelle : aimantation spontanée.

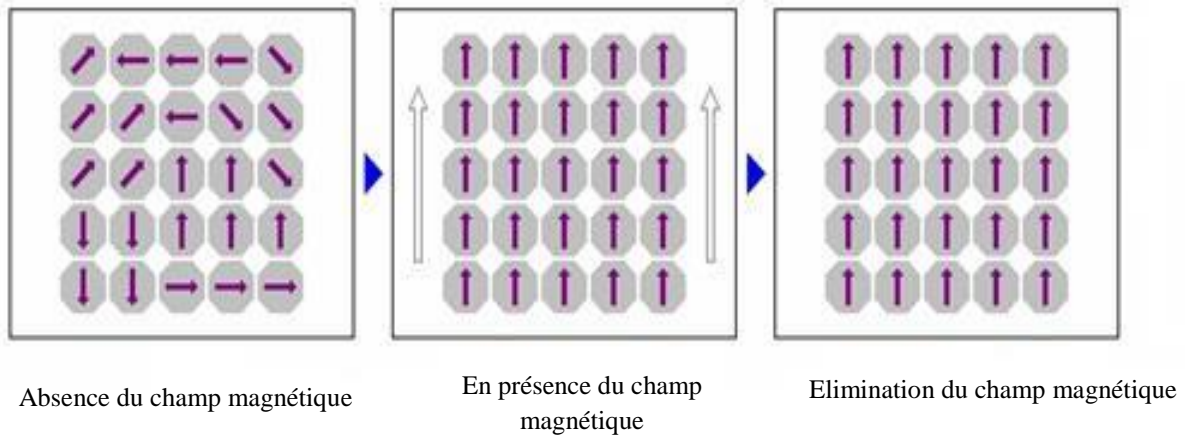
La plupart des matériaux n'ont pas d'aimantation dans leur état naturel (aimantation nul) et ne s'aimantent que sous un champ magnétique externe. C'est ce qu'on appelle ; aimantation induite.

Les matériaux peuvent classer selon leur réponse à un champ magnétique extérieur en trois grandes catégories :

1. Les matériaux diamagnétiques : ce sont des matériaux qui sont faiblement repoussés par un champ magnétique. Ils ont une susceptibilité magnétique négative, ce qui signifie qu'ils génèrent un champ magnétique opposé à celui appliqué. Les matériaux diamagnétiques sont souvent des matériaux non-métalliques tels que l'eau, le cuivre, l'argent et le plomb.
2. Les matériaux paramagnétiques : ce sont des matériaux qui sont faiblement attirés par un champ magnétique. Ils ont une susceptibilité magnétique positive, ce qui signifie qu'ils génèrent un champ magnétique dans la même direction que celui appliqué. Les matériaux paramagnétiques sont souvent des métaux tels que l'aluminium, le titane et le platine.
3. Les matériaux ferromagnétiques : ce sont des matériaux qui sont fortement attirés par un champ magnétique. Ils ont une susceptibilité magnétique très élevée, ce qui signifie qu'ils génèrent un champ magnétique très fort dans la même direction que celui appliqué. Les matériaux ferromagnétiques sont souvent des métaux tels que le fer, le nickel et le cobalt [2].

### **I.1.2. L'origine physique de ferromagnétique**

Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par une forte aimantation (alignement de moments magnétiques) dans le même sens d'un champ magnétique extérieur auquel ils ont été soumis à une température ambiante. Contrairement aux matériaux paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques peuvent garder une certaine aimantation même à l'élimination de ce champ magnétique. L'existence de cette aimantation peut s'expliquer par la disposition des moments magnétiques permanents des atomes voisins qui interagissent entre eux. (Voir la figure I.1).



**Figure I.1.** Schéma illustratif du ferromagnétisme

Avec l'augmentation de la température, ce type de matériaux peut conserver leur magnétisation spontanée jusqu'à ce qu'il atteigne une température particulière appelée température de Curie où ils perdent cette propriété [2].

. La susceptibilité  $\chi_m$  d'un corps ferromagnétique s'écrit [3] :

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_c)} \dots \dots \dots (I.3)$$

Où C'est la constante de Curie

L'explication du phénomène d'aimantation d'un matériau ferromagnétique et sa capacité de garder sa propre aimantation est formulé par Weiss en 1907 qui a émis l'hypothèse que les matériaux ferromagnétiques composés d'un grand nombre de petites régions appelées domaines où les moments magnétiques se regroupent dans des volumes selon leurs différentes orientations de façon que la résultante de ces aimantations est nulle [4].

Selon la distribution électronique à l'intérieur du solide qui détermine son comportement magnétique, les matériaux ferromagnétiques peuvent être classés en deux grandes familles.

- Les métaux de transition : Ce sont des matériaux dans lesquels la couche 3d incomplète est une couche externe. Ce qui conduit à des interactions d'échange directes et importantes. Ces matériaux ont des températures de Curie relativement élevées ( $T_c = 1043$  K pour le Fer et  $T_c = 1382$  pour le cobalt et  $T_c = 627$  K pour le Nickel). Ainsi, les orbitales électroniques sont fortement couplées au réseau cristallin [5].

- Les terre-rares : Ce sont des matériaux dont la couche 4f est incomplète. Cette couche n'est pas la couche externe de l'atome ce qui conduit à des interactions d'échange indirectes. Ces matériaux présentant des températures de Curie relativement faibles par rapport aux métaux de transition (Gd :  $T_c = 293$  K, Tb :  $T_c = 220$  K ; Dy :  $T_c = 85$  K).

Cette thèse a été réalisée autour du Nickel et du Cobalt, qui sont deux métaux de transition. Pour cela nous nous sommes intéressés au magnétisme des métaux de transitions.

### **I. 1. 3. Ferromagnétisme des éléments de transition**

Les métaux de transition sont des éléments chimiques dont les atomes ont une sous-couche électronique  $d$  incomplète, ou des éléments qui peuvent former des cations avec une sous-couche électronique  $d$  incomplète. Ces matériaux sont étudiés depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, néanmoins au cours des dernières décennies, Son utilisation est devenue incontournable dans les applications technologiques modernes. Selon la définition de l'UPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) les métaux de transition sont rangés entre les groupes 3 et 11 du tableau périodique [6].

Plusieurs modèles ont été mis en place pour expliquer le phénomène du ferromagnétisme. Cependant, il n'existe aucune théorie scientifique qui explique de manière satisfaisante et complète l'alignement spontané moments magnétiques de la matière ferromagnétique.

#### **I.1.3.a Théorie classique :**

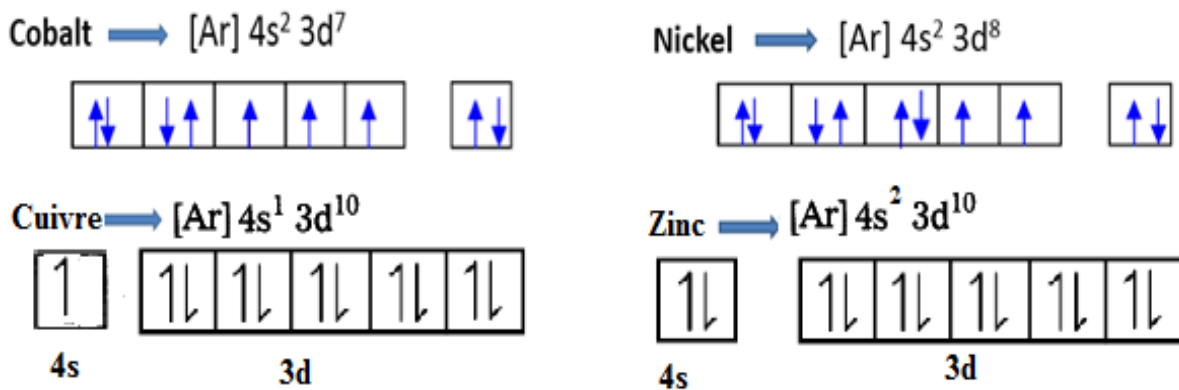
En 1907 Weiss a expliqué l'origine de l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques en considérant que les moments magnétiques des atomes dans un matériau ne sont pas indépendants les uns des autres, mais sont influencés par les moments magnétiques de leurs voisins. Selon cette théorie, les moments magnétiques sont organisés en petits groupes appelés domaines magnétiques, qui sont tous orientés dans la même direction.

Weiss a également supposé qu'il existe un champ magnétique interne qui agit sur chaque moment magnétique atomique, résultant de l'interaction entre les moments magnétiques des atomes voisins. Ce champ magnétique interne est appelé champ moléculaire et est proportionnel à l'aimantation du matériau. Ce champ moléculaire s'ajoute au champ magnétique externe appliqué, créant ainsi l'aimantation globale du matériau.

Le physicien anglais Edmund Stoner a proposé en 1938 une théorie connue sous le nom de "modèle de Stoner" et supposé que le ferromagnétisme est dû à l'interaction entre les électrons de valence dans les atomes magnétiques d'un matériau ferromagnétique. Lorsque ces électrons sont alignés dans la même direction, ils créent un champ magnétique net, produisant ainsi l'aimantation du matériau [7].

### I.1.3.b Théorie quantique :

Heisenberg a proposé une explication pour le phénomène du magnétisme en se basant sur la structure de bande électronique de certains éléments, tels que le cobalt et le nickel, qui ont des sous-couches 3d partiellement remplies situées au niveau de Fermi (**Figure I.2**). Les électrons dans cette sous-couche sont plus localisés et contribuent aux propriétés ferromagnétiques de ces éléments. En revanche, les autres métaux de transition tels que le cuivre et le zinc ont des couches d pleines, ce qui ne permet pas d'avoir des propriétés ferromagnétiques car les niveaux de Fermi ne se situent pas dans la couche 3d [2].



**Figure I.2.** Configuration électronique des éléments Co, Ni, Cu et Zn

Heisenberg 1928 a également proposé que le ferromagnétisme est causé par des interactions d'échange entre les moments magnétiques des atomes dans un matériau. Ces interactions peuvent conduire à l'alignement des spins, créant ainsi un moment magnétique net et donc un matériau ferromagnétique. Pour les métaux de transition, la sous-couche 3d est étroite et possède une densité d'états importante, ce qui facilite le passage d'une bande à l'autre entre atomes voisins. La minimisation de l'énergie du système est expliquée par cette interaction d'échange. La température de Curie est la température à laquelle les moments magnétiques se désalignent, conduisant à une perte de l'aimantation. Donc, Heisenberg est arrivé à une conclusion que ce phénomène est purement Quantique.

### I.1.4. Interaction d'échange

Tant que la théorie classique du ferromagnétisme (modèle du champ moléculaire) ne peut pas expliquer l'orientation parallèle des moments magnétiques voisins. Le comportement du ferromagnétisme a été expliqué par la mécanique quantique. Il a été montré que dans les matériaux ferromagnétiques, l'origine du champ qui assure l'alignement des moments magnétiques est déterminée par l'interaction entre les spins des électrons. Cette interaction est appelée interaction d'échange (**Figure 1.3**).

L'Hamiltonien d'échange de Heisenberg est donnée par la formule :

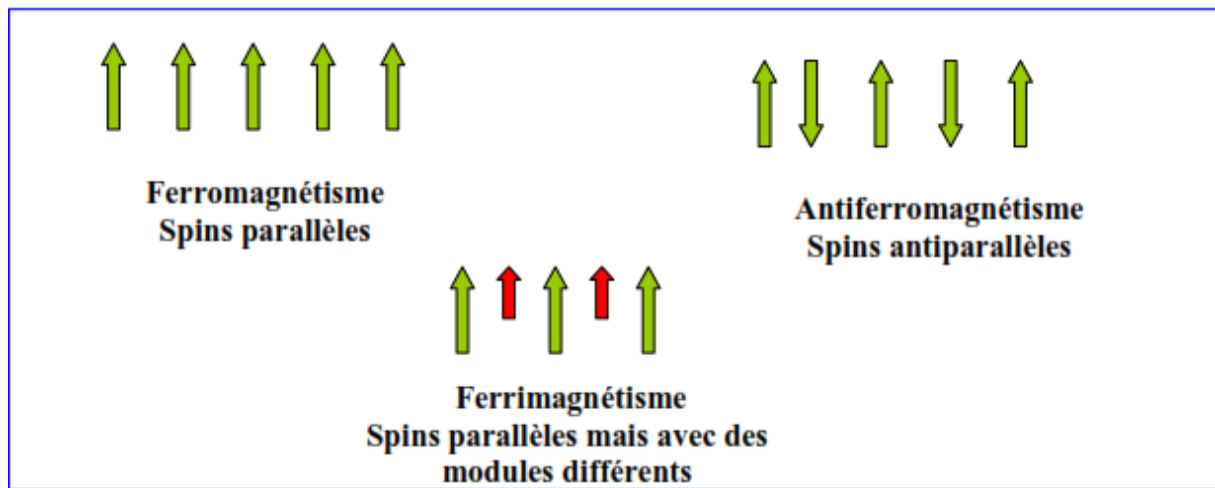
$$H_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j \dots \dots \dots (1.4)$$

Avec  $J_{ex}$  est l'interaction d'échange entre deux atomes 1 et 2 de spin total  $S_i$  et  $S_j$ .

Dans tous les corps ferromagnétiques le  $J_{ex}$  est positif et les spins sont couplés parallèlement.

Dans tous les corps antiferromagnétiques le  $J_{ex}$  est négatif et les spins sont couplés antiparallèlement

Il a également été constaté que les distances interatomiques ont un effet sur l'interaction d'échange, où  $J_{ex}$  diminue rapidement quand de la distance interatomique augmente. [8]



**Figure 1.3.** Différentes configurations des spins dans les matériaux magnétiques

Donc, l'obtention de l'interaction d'échange totale se fait par une sommation limitée aux seules paires les plus proches voisines. L'interaction d'échange totale s'écrit par la relation suivante :

$$H_{ex} = -2\sum_{ij}J_{ij}S_iS_j \dots \dots \dots (I.5)$$

### I.1.5. Cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est une des caractéristiques des matériaux ferromagnétiques qui illustrent l'évolution de l'aimantation  $M$  en fonction de la variation du champ magnétique extérieur. Ce cycle décrit le comportement d'un corps ferromagnétique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur (**Figure 1.4**). Il permet d'avoir tous les paramètres ferromagnétiques relatif à ce corps, y compris le champ de saturation  $H_s$  (tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué), l'aimantation rémanente  $M_r$  (Le matériau garde une certaine aimantation après l'annulation du champ extérieur), le champ coercitif  $H_c$  (valeur

du champ magnétique inverse appliqué dans lesquels le matériaux revient à son état initial(aimantation nul) [9, 10].

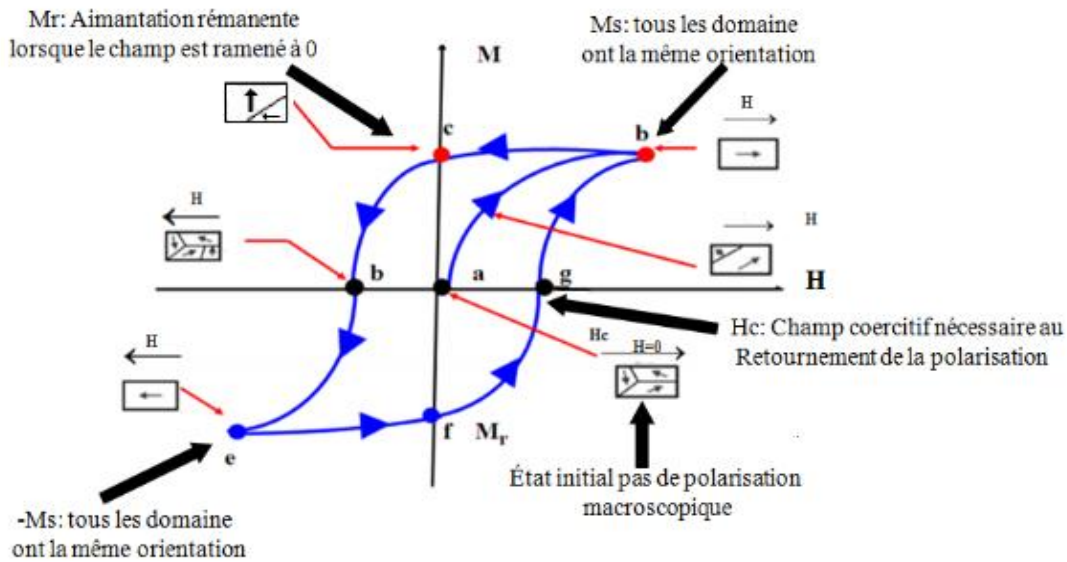
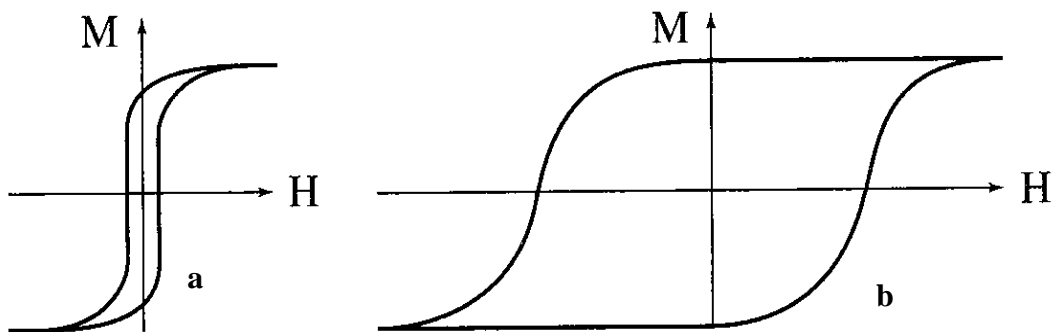


Figure 1.4. Cycle d'hystérésis [11]

Les matériaux ferromagnétiques peuvent être classés selon leur cycle d'hystérésis en deux catégories:

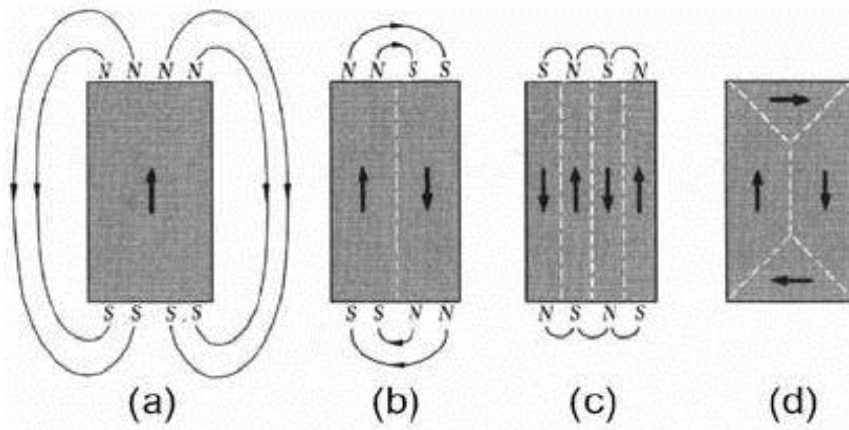
- Les matériaux magnétiques doux : c'est une classe de matériaux magnétiques qui possède un cycle d'hystérésis étroit. Ces matériaux se magnétisent et se démagnétisent facilement, ils possèdent un faible champ coercitif  $H_c$  (magnétisation du matériau peut facilement inverser la direction sans dissiper beaucoup d'énergie) (Figure I.5.a).
- Les matériaux magnétiques durs : c'est une classe de matériaux magnétiques qui possède un cycle d'hystérésis large avec un champ coercitif  $H_c$  grand (Figure I.5.b).



**Figure I.5.** Courbes d'aimantation pour un matériau ferromagnétique a) doux et b) dur [12].

### I.1.6. Les domaines magnétiques

Plusieurs travaux scientifiques ont prouvé que les matériaux magnétiques sont constitués de petits aimants élémentaires, tels que les théories d'Ampère et Langevin " ils considèrent que l'ensemble des moments magnétiques du milieu paramagnétique se comportent selon la thermodynamique statistique de Ludwig Boltzmann sans tenir compte de leurs interactions mutuelles". Puis, Weiss a essayé d'expliquer le comportement des matériaux ferromagnétiques, il a proposé son hypothèse en 1907 et a développé un modèle théorique appelé : théorie des champs moléculaires qui suppose que les matériaux ferromagnétiques sont divisés en domaines à l'intérieur dans lesquels les moments magnétiques sont ordonnés [13]. Par la suite, Landau et Lifshitz ont montré en 1935 qu'au sein de ces domaines magnétiques, l'aimantation s'oriente en suivant des directions imposées par la minimisation des différentes énergies appelées directions d'aimantation facile. A l'absence du champ appliqué et de tout autre contrainte pour un matériau désaimanté. L'équipartition de volumes des domaines magnétiques entre les différentes directions d'aimantation facile entraîne une aimantation macroscopique nulle. Cette Hypothèse donnée lieu plus tard à ce qu'on appelle la structure en domaines magnétiques [14]



**Figure 1.6.** Formation du domaine magnétique

Comme indiqué, la figure 1.6.a montré un seul domaine (mono-domaine) qui avait une haute valeur d'énergie magnétostatique. Les domaines sont créés de manière à réduire l'énergie totale et pour cela la figure 1.6.b montre que deux domaines vont réduire l'énergie magnétostatique à la moitié . La figure 1.6.c montre que dans plus de subdivision l'énergie magnétostatique est encore plus réduite, et enfin comme illustré dans la figure 1.6.d on remarque

la fermeture de la structure en domaines où la magnétostriction résultante du matériau est nulle [15].

### I.1.7. Les parois des domaines

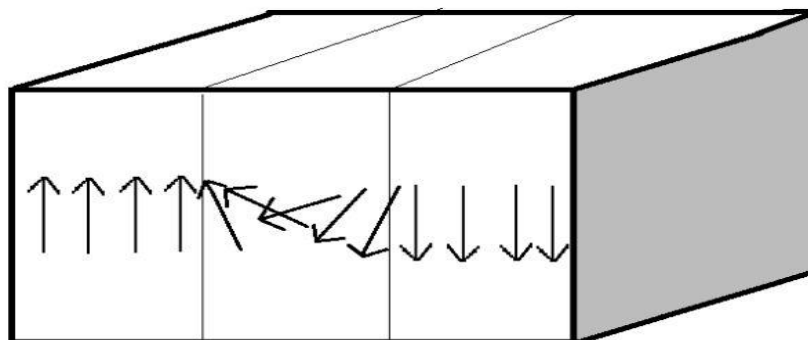
#### I.1.7.a. Paroi de Bloch

Une paroi de Bloch est une zone de transition entre deux domaines de Weiss dans un matériau, où les moments magnétiques changent graduellement d'un domaine de Weiss à l'autre (**Figure 1.7**). Ce type de paroi est favorable dans le cas des matériaux massifs où l'épaisseur est considérablement plus grande que la largeur de la paroi de domaine. Dans ce cas, l'énergie de démagnétisation n'a pas d'impact sur la structure micro-magnétique de la paroi [16].

La largeur de la paroi de Bloch est calculée par la formule :

$$\lambda_B = \pi\sqrt{A/K} \dots \dots \dots (I.6)$$

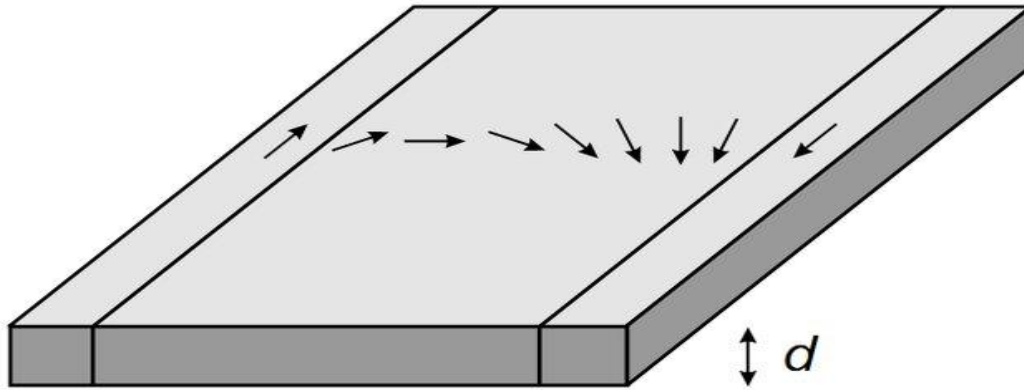
Où, A est la constante qui dépend du couplage ferromagnétique, et K est la constante d'anisotropie,  $\lambda_B$  est de l'ordre de 50 nm pour le fer et excède 100 nm dans matériaux très doux [17]



**Figure 1.7.** Schéma du retournement de l'aimantation dans une paroi de Bloch [18].

#### I.1.7.b Paroi de Néel

De façon similaire à la paroi de Bloch, la paroi de Néel correspond également à un changement de direction de l'aimantation entre deux domaines de Weiss, où la direction du moment magnétique change dans le plan de l'aimantation car l'épaisseur inférieure à la largeur de paroi (**Figure 1.8**). La paroi de Néel est énergétiquement favorable dans les systèmes de couches minces présentant de faible épaisseur [18].



**Figure 1.8.**Schéma du retournement de l'aimantation dans une paroi de Néel [17].

L'épaisseur de la paroi de Néel est donnée par cette formule:

$$\lambda_N = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1} + \frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \dots \dots \dots (I.7)$$

Où :  $K_1$  est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline,  $M_s$  l'aimantation à saturation,  $\mu_0$  la perméabilité du vide, et  $A$  est la constante d'échange.

**I.1.8 Anisotropie magnétique**

L'anisotropie magnétique est une propriété fondamentale des matériaux magnétiques. Ce facteur se produit lorsque l'énergie libre de ces matériaux oriente l'aimantation dans des directions spécifiques appelées axes de facile aimantation [19]. On parle d'une dépendance de l'énergie interne par rapport à l'orientation spontanée de l'aimantation. Il existe plusieurs types d'anisotropie magnétique différents : anisotropie magnéto-cristalline, anisotropie de forme, anisotropie de surface ou d'interface et l'anisotropie d'échange.

**I.1.8.a. Anisotropie magnéto-cristalline**

Par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, l'anisotropie magnéto-cristalline est relatif à la structure cristallographique du matériau où, dans un matériau magnétiquement ordonné, il existe une énergie qui oriente l'aimantation le long de certains axes cristallographiques privilégiés d'un cristal appelés directions d'aimantation facile (**Figure 1.9 et Figure 1.10.**). Cette énergie est appelée énergie magnéto-cristalline  $E_a$ . C'est l'énergie la plus faible pour aimanté un échantillon selon la direction d'aimantation (par exemple, l'axe z est un axe de facile aimantation pour le cobalt hexagonal).

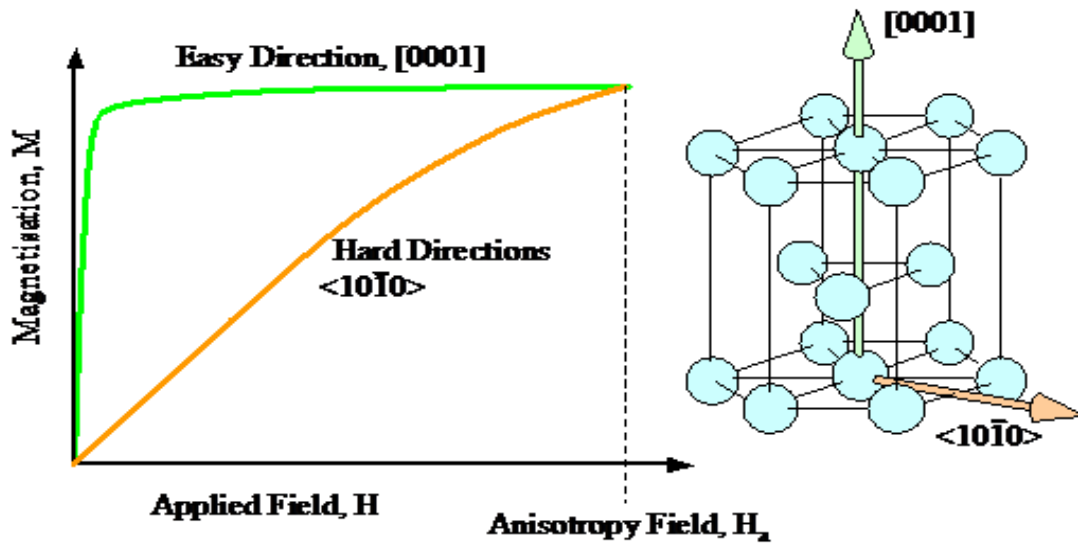


Figure 1.9. Courbes d'aimantation et anisotropie magnéto-cristalline du cobalt [20]

L'énergie magnéto-cristalline peut prendre différentes formes selon la symétrie du cristal. Dans un system hexagonal (faible symétrie) comme le cobalt Co la formule d"énergie magnéto-cristalline s"écrit :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \dots \dots \dots (I.8)$$

Où les constantes  $K_1$  et  $K_2$  sont appelé les constantes d'anisotropie magnéto-cristalline de premier et de deuxième ordre qui dépendent respectivement de la température. Pour le cobalt ( $K_1 = 4.3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  et  $K_2 = 1.2 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ ) pour une température 295 K et  $\theta$  est l'angle de l'aimantation par rapport à l'axe z [11].

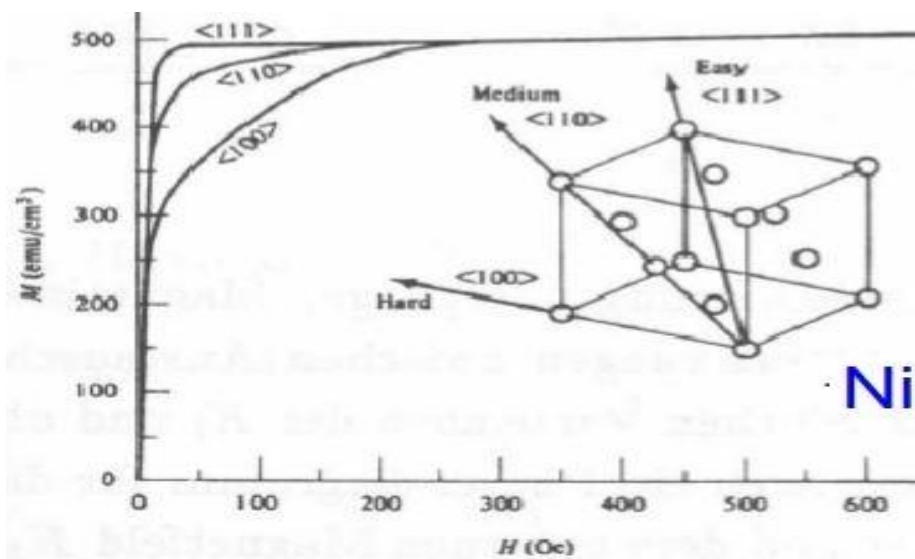
Dans un système cubique (haute degré de symétrie), cette énergie s'exprime :

$$E_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \dots \dots \dots (I.9)$$

Ou

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cristallins d'un cristal cubique

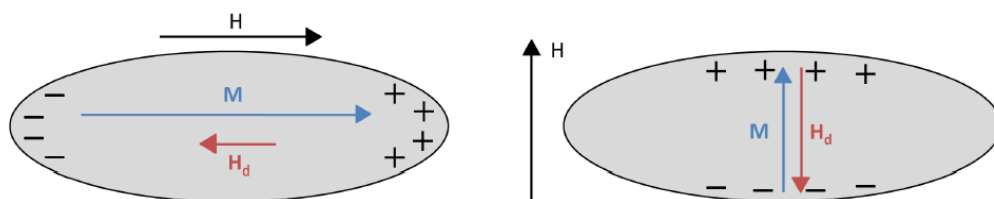
$K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie magnéto-cristalline de premier et de deuxième ordre respectivement pour le nickel ( $K_1 = -5.48 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$  et  $K_2 = 2.47 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ ) a température ambiante [21].



**Figure 1.10.** Courbes d'aimantation et Anisotropie magnéto-cristalline du cobalt et de nickel [22]

**I.1.8.b. Anisotropie de forme**

L'anisotropie de forme fait référence à l'influence de la forme d'un matériau ferromagnétique sur l'orientation de son aimantation. Lorsque l'échantillon est sphérique, il est aimanté de manière uniforme dans toutes les directions sous l'effet d'un champ magnétique appliqué. Cependant, si l'échantillon possède une forme différente de la sphère, il est plus facile de l'aimanter le long de son axe le plus long, car le champ démagnétisant est plus important le long de l'axe le plus court. C'est pourquoi l'aimantation est plus facilement alignée dans cette direction. Un exemple illustratif est fourni dans la figure I.11 avec une ellipse.



**Figure 1.11.** Aimantation et champ démagnétisant d'un ellipsoïde uniformément aimanté [23].

L'énergie d'anisotropie de forme (densité d'énergie dipolaire) est donnée par cette expression :

$$E = -\int K_{eff} \sin^2 \theta dV \dots \dots \dots (I. 10)$$

Avec  $\theta$  définit par l'angle entre la direction l'aimantation et le normal de la couche.  $K_{eff}$  est donné par la formule :

$$K_{eff} = \frac{1}{2} \mu_0 (N_b - N_a) M_s^2 \dots \dots \dots (I. 11)$$

Où : Na et Nb sont des facteurs de désaimantation le long du grand axe et du petit axe respectivement, qui dépendent de la géométrie étudiée.

### 1.1.8.c. Anisotropie de surface

Ce type d'anisotropie magnétique apparaît seulement lorsque l'environnement d'un atome est asymétrique, en cas particulière dans les couches très minces. Cette carence de symétrie peut orienter la direction du moment magnétique perpendiculairement à la surface. Par conséquent, pour le cas des couches très minces il existe une concurrence entre l'anisotropie de forme qui préfère d'orienté l'aimantation dans le plan de la couche et l'anisotropie de surface qui préfère d'orienté l'aimantation perpendiculairement.

Pour le cas des matériaux massifs, l'influence de cette anisotropie sur les propriétés magnétiques est négligeable car ces dernières ont une structure cristalline régulière et uniforme dans toutes les directions de l'espace. Cette structure cristalline uniforme assure une symétrie de rotation et une uniformité de distribution des atomes ou des ions dans le matériau, ce qui permet de minimiser les effets de l'anisotropie de surface [25].

La densité d'énergie de surface  $E_s$  (énergie d'anisotropie de surface) s'écrite comme suit [25] :

$$E_s = \frac{2K_s}{t} \sin^2 \theta \dots \dots \dots (I. 12)$$

Où,

$\theta$  est l'angle entre l'aimantation et le normal de surface.  $t$  l'épaisseur de la couche mince et  $K_s$  est le Coefficient de l'anisotropie de surface.

### 1.1.8.d. Anisotropie d'échange

L'anisotropie d'échange a été observée par Meiklejohn et Bean sur des particules de cobalt oxydées en surface en CoO [26]. Cette anisotropie n'apparait que lorsqu'une couche antiferromagnétique déposée sur une couche ferromagnétique (AF/F). C'est ce qui conduit de décaler les cycles d'hystérésis suivant le champ appliqué lors le refroidissement de l'échantillon [22].

L'énergie d'anisotropie d'échange est unidirectionnelle et elle s'écrit comme suit :

$$E = -K \cos \theta \dots \dots \dots (I. 13)$$

Où :  $K$  est la constante d'anisotropie magnétique et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et la direction du champ appliqué durant le refroidissement.

### I.1.8.e. Anisotropie magnéto-élastique

L'anisotropie magnéto-élastique résulte des contraintes causées par la déformation des mailles ou lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un facteur extérieur (tension, compression) induit une déformation du réseau cristallin. Ces déformations peuvent changer la direction d'aimantation du matériau et causer des modifications sur ses propriétés magnétiques. En générale, dans le cas des couches minces, il existe toujours une différence de la taille du paramètre de maille de la couche et celui du substrat, ce qui peut induire des contraintes à l'interface et des déformations sur la maille lors la croissance .de plus, ces contraintes dépendent aussi de l'épaisseur de la couche déposée. Donc, même à l'absence des facteurs extérieurs, il existe toujours des déformations de la maille cristalline, sa taille ou sa symétrie. [28].

La formule de l'énergie d'anisotropie magnéto-élastique [28] s'exprime par :

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_m \rho \cos^2 \theta \dots \dots \dots (I.14)$$

Où,  $\rho$  est la contrainte,  $\lambda_m$  est la constante de la magnéto-élastique et  $\theta$  est l'angle entre la direction d'aimantation et la direction de la contrainte uniforme.

La contrainte  $\rho$  liée avec la déformation  $\xi$  à travers le module d'élasticité  $E$  par la relation:

$$\rho = \xi E \dots \dots \dots (I.15)$$

Donc, On peut réécrire la formule de l'énergie magnéto-élastique par la formule :

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_m \xi E \cos^2 \theta \dots \dots \dots (I.16)$$

### I.1.8.f. Energie Zeeman

L'énergie Zeeman décrit l'interaction, le champ extérieur applique  $H_{ext}$  et l'aimantation du matériau. L'expression est l'énergie Zeeman est donné par la relation :

$$E_z = -\mu_0 M H_{ext} \dots \dots \dots (I.17)$$

C'est donc l'interaction qui tend à aligner l'aimantation avec le champ extérieur [26].

Pour un champ appliqué dans la direction de facile aimantation considérée :

$$E_z = -M H_{ext} \cos \theta \approx M H_{ext} \left( 1 - \frac{\theta^2}{2} \right) \dots \dots \dots (I.18)$$

## I.2. Elaboration des couches minces Co-Ni par voie électrochimique

### I.2.1. Le système Co-Ni

La procédure de la synthèse des couches minces à base CoNi qui a été suivie au cours de cette thèse est expliquée dans les prochain chapitres III, IV.

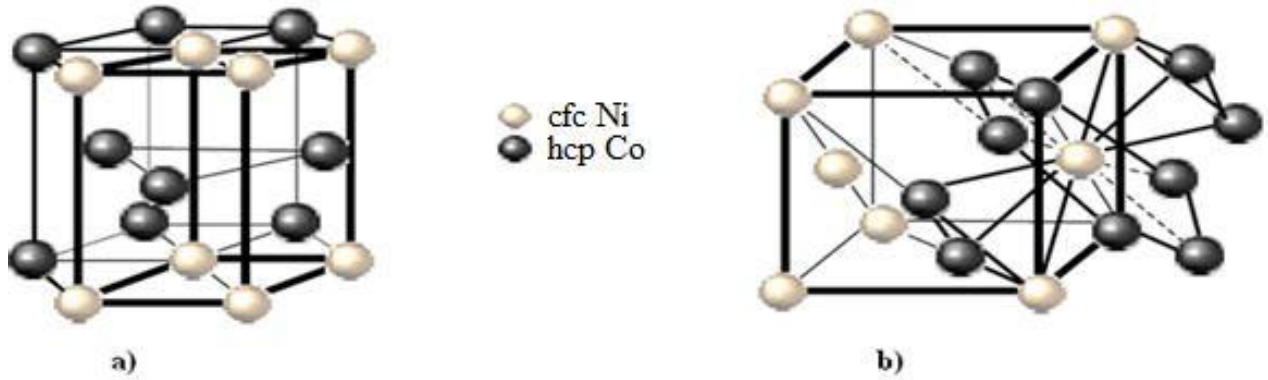
Le Cobalt Co et le Nickel Ni sont deux métaux de transition qui ont un comportement ferromagnétique et leur propriétés physiques et chimiques ressemblantes.

Le tableau suivant présente les grandeurs physiques de chaque élément [29]

Elément	Cobalt Co	Nickel Ni
Masse atomique (A)	59	58.7
Numéro atomique (Z)	27	28
Structure électronique	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Paramètres de maille (Å)	2.5	3.52
Structure cristalline a	Hexagonal compact ou CFC	CFC
Rayon métallique (Å)	1.26	1.24
Point de fusion (°C)	1 495	1455
Résistivité à 20 °C ( $10^8 n\Omega.cm^{-1}$ )	62.4	69.3
Comportement magnétique	ferromagnétiques	Ferromagnétique
Moment magnétique (Bohr magnéton /atome)	1.6–1.7	0.606
Température de Curie (°C )	1,115	350
aimantation à saturation à température ambiante (emu/g)	162	54

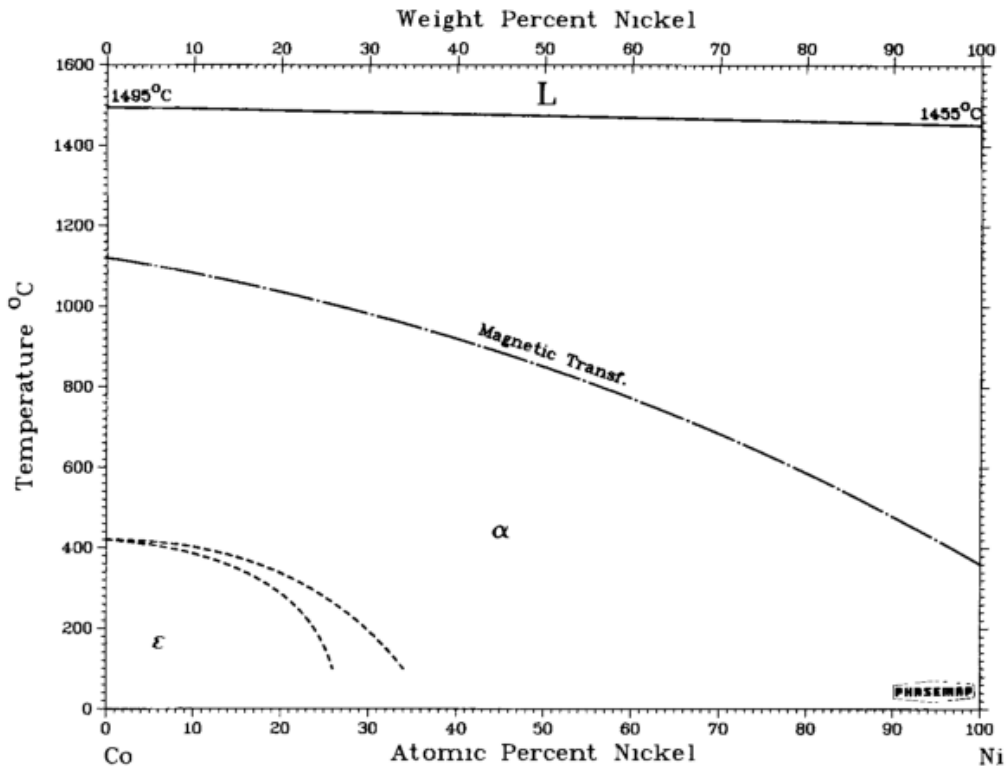
**Tableau 1. 1.** propriétés et caractéristiques physiques du Cobalt et du nickel

D'après les diagrammes de phases de Co et de Ni, et suite à leurs diamètres atomique semblables, la formation d'une structure mixte de l'alliage CoNi est possible. Cette structure mixte peut être obtenue en combinant les structures cristallines du cobalt hexagonal compact (HCP) et du nickel cubique à faces centrées (CFC). Il y a deux façons de former cette structure mixte : soit en construisant le nickel CFC dans la matrice du cobalt HCP, soit en construisant le cobalt CFC dans la matrice du nickel CFC (**voir Figure 1.12**). Cela signifie que l'alliage CoNi peut avoir une structure complexe, où les atomes de cobalt et de nickel sont mélangés dans une structure cristalline unique. [31, 32].



**Figure 1.12.** Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : a) Ni CFC est construit dans le Co HCP et b) Co HCP est construit à partir de Ni CFC [31,32].

Le diagramme d'équilibre de Co-Ni (**Figure 1.13**) montre qu'à basse température, la structure cristalline de CoNi change progressivement de la phase cubique face centré (CFC) à une phase hexagonale compacte (HCP) avec l'augmentation du pourcentage de nickel dans l'alliage (proportions). Si la composition atomique de l'alliage CoNi est riche en nickel (34%-100%), la seule phase qui apparaîtra est la phase CFC (phase  $\alpha$ ) d'un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . A une composition pauvre en nickel ( $Ni\% < 35\%$ ) une transformation phase donne une naissance à la structure hexagonal (phase  $\epsilon$ ) avec group d'espace  $P63/mmc$  [33].



**Figure 1.13.** Diagramme d'équilibre de CoNi [32]

### I.2.2. Etat de l'art des couches mince CoNi élaboré par voie électrochimiques (électrodéposition)

Au cours des dernières décennies, l'étude des films de CoNi n'a cessé d'augmenter, en raison du développement des techniques d'élaboration et des techniques de caractérisation ainsi que de leurs différents domaines d'application dans l'industrie. Dans ce qui suit, nous essayons de citer certains travaux récents qui ont étudié les couches minces de CoNi, de manière à comprendre l'évolution de la synthèse de l'alliage CoNi par voie électrochimique et l'effet des paramètres expérimentaux sur ses propriétés physiques.

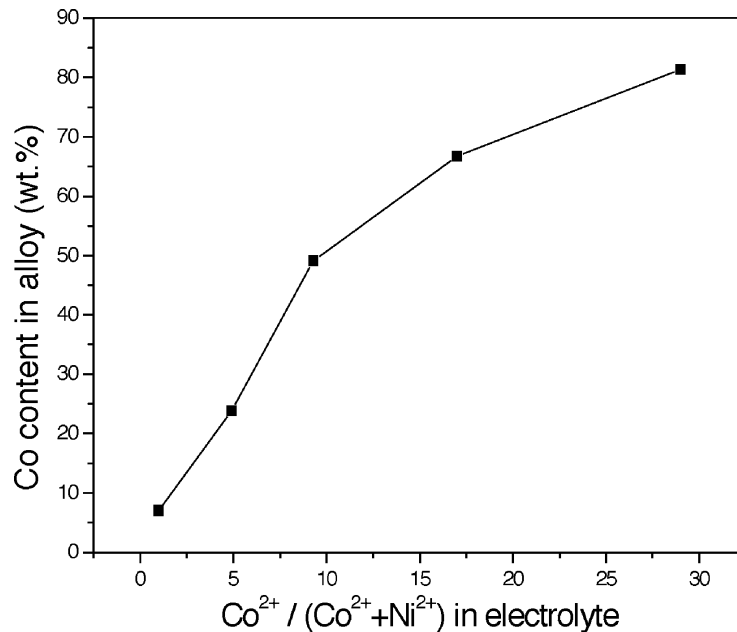
Dans un premier temps, la nature du bain est un paramètre important qui influe sur les propriétés des couches minces préparé par électrodéposition. Selon la littérature, plusieurs bains ont été utilisés pour élaborer des couches minces CoNi par voie électrochimique [34-37]. Le tableau I.2 résume les types d'électrolytes les plus utilisés pour la synthèse des couches mince CoNi par électrodéposition ainsi que les concentrations des sels utilisés et les additifs.

	Bain Chlorure Mol/l	Bain Sulfate Mol/l	Bain Acétate Mol/l	Bain Citrate Mol/l	Bain Watt Mol/l	Bain Sulfamate Mol/l
CoCl <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.1-0.4					
CoCl <sub>2</sub>	0.01-0.16		0.068			
Co sulfamate						0.044-0.07
CoSO <sub>4</sub>		0.01-0.16		0.02	0.09	
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.7-1	0.007-0.02				
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.05-0.2				0.84	
NiCl <sub>2</sub>			1.25			
Ni sulfamate						0.50-1.20
NiSO <sub>4</sub>		0.05	0.17	1		
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		0.20				
Ni acetate			0.17			
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>				0.20		
H <sub>4</sub> Citrate						0.12
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.40-0.50	0.40	0.65		0.40	0.35-0.64
NaAc						0.5
Saccharine	0.0075	0.0075			0.0003	

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.10-0.70				
NaCl	0.10-0.70				0.70	0.70

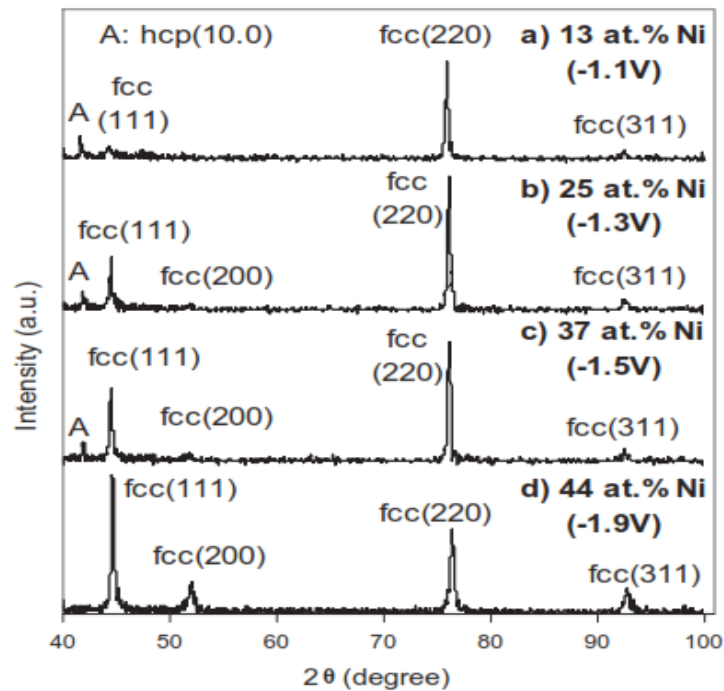
**Tableau 1.2** Composition chimique des différents bains utilisés pour l'élaboration des couches minces à base d'alliage CoNi [38-43].

Plusieurs études liées à la préparation des couches minces CoNi par voie électrochimique s'intéressent à l'investigation de l'effet d'un des paramètres expérimentaux sur les propriétés de ces couches. On peut citer les travaux d'A. Bai et al. en 2002 [39] qui se sont intéressés à l'effet du pH de la solution sur la composition et la morphologie des alliages CoNi élaboré par électrodéposition. Les auteurs ont constaté que l'utilisation d'un bain à pH plus élevé favorisait la formation de  $M(OH)_2 / M(OH)$  et réduisait la dissolution des métaux déjà déposés, ce qui augmente l'anomalie des dépôts. De plus, les morphologies des dépôts de CoNi dépendent fortement de la composition et du pH des bains. On peut aussi citer les travaux de L.Wang et al. [44] qui ont étudié l'effet de la concentration du Co sur les propriétés des couches minces CoNi. Les auteurs ont trouvé que la proportion du Co dans les dépôts CoNi augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en  $Co^{2+}$  dans l'électrolyte (**Figure. 1.14**), au même temps, la proportion du cobalt dans le dépôt est toujours supérieure à celle du Co dans l'électrolyte qui est confirmée par la codéposition anormale du CoNi où le Cobalt (moins noble) se dépose avant Nickel (plus noble).

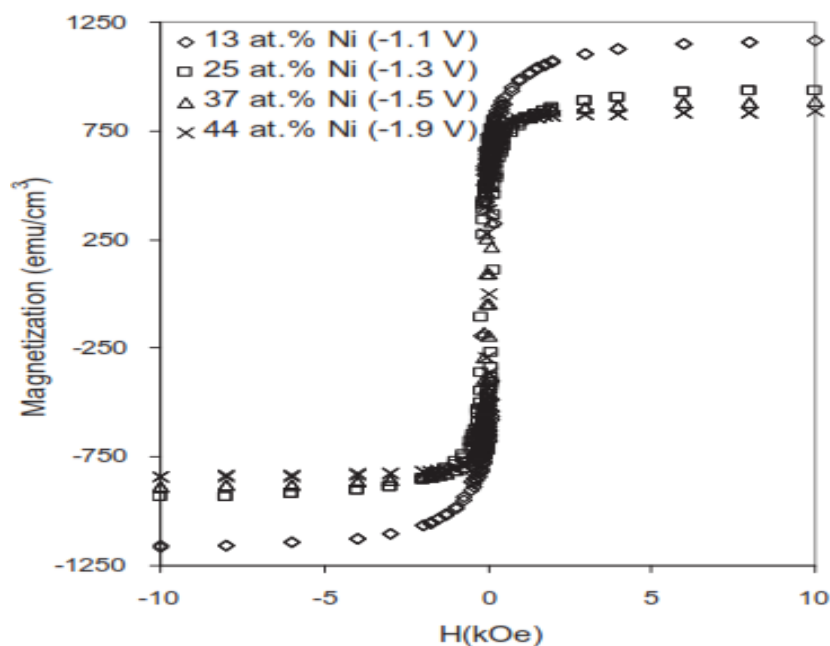


**Figure. 1.14.** Les compositions d'alliage CoNi en fonction des concentrations de  $Co^{2+}$  dans les bains [44].

En 2010, A. Karpuz et al. [45] ont étudié l'effet du potentiel dépôt sur les propriétés des dépôts CoNi. Les auteurs ont trouvé que la teneur de Ni dans les films augmentait progressivement avec le changement du potentiel de de -1,1 V à -1,9 V. Ils ont montré que les films présentaient une mixture de phase FCC et HCP (**Figure 1.15**). De plus, ils ont noté, à partir des cycles d'hystérésis, que  $M_s$  diminuait avec l'augmentation du potentiel (**Figure 1.16**).

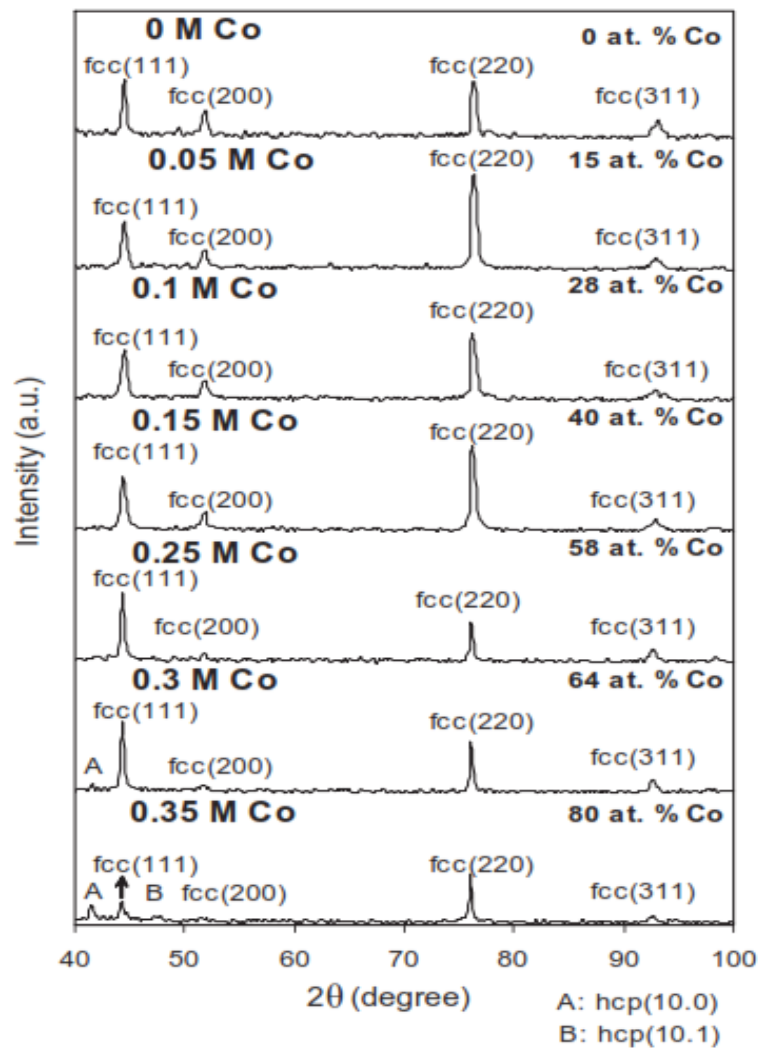


**Figure 1.15.** Diffractogramme DRX des films élaborés aux différents potentiels de dépôt [45].

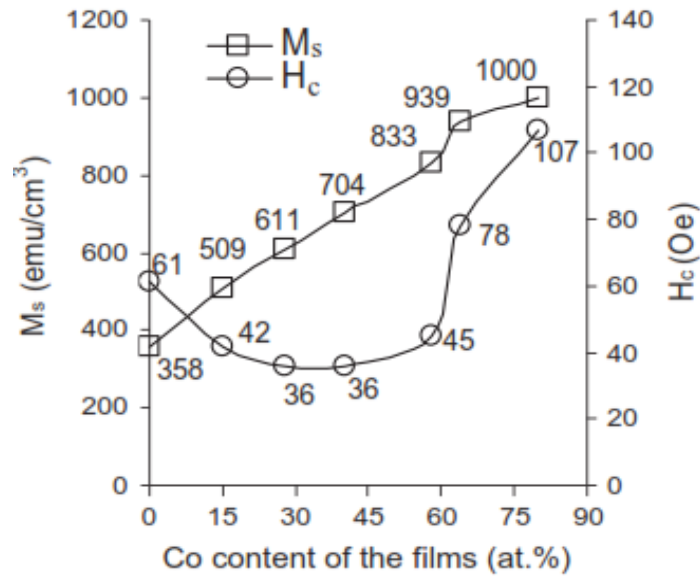


**Figure 1.16.** Les cycles d'hystérésis des films produits aux différents potentiels [45].

En 2012, A. Karpuz et al. [46] ont étudié le comportement des films CoNi électrodéposés à partir de bains avec différentes teneurs en Co. Ils ont montré que la structure de l'alliage CoNi dépend du pourcentage du cobalt et la phase change graduellement de la phase cubique centrée à la phase hexagonale compacte avec l'augmentation du pourcentage cobalt. A partir d'un pourcentage de 64 % en Co la couche présente une structure mixte CFC-HCP. Pour un pourcentage 80 % en Co, la couche présente une phase HCP similaire à celle du cobalt pure (**Figure 1.17**). De l'autre côté, ils ont montré que l'augmentation du teneur en Co change la morphologie des films avec une augmentation de la rugosité de la surface. Les résultats magnétiques ont révélé que  $M_s$  et  $H_c$  étaient fortement affectées par l'augmentation de la teneur en Co. En outre, la direction de l'axe facile de la magnétisation s'est avérée être dans le plan du film pour tous les dépôts (**Figure 1.18**).

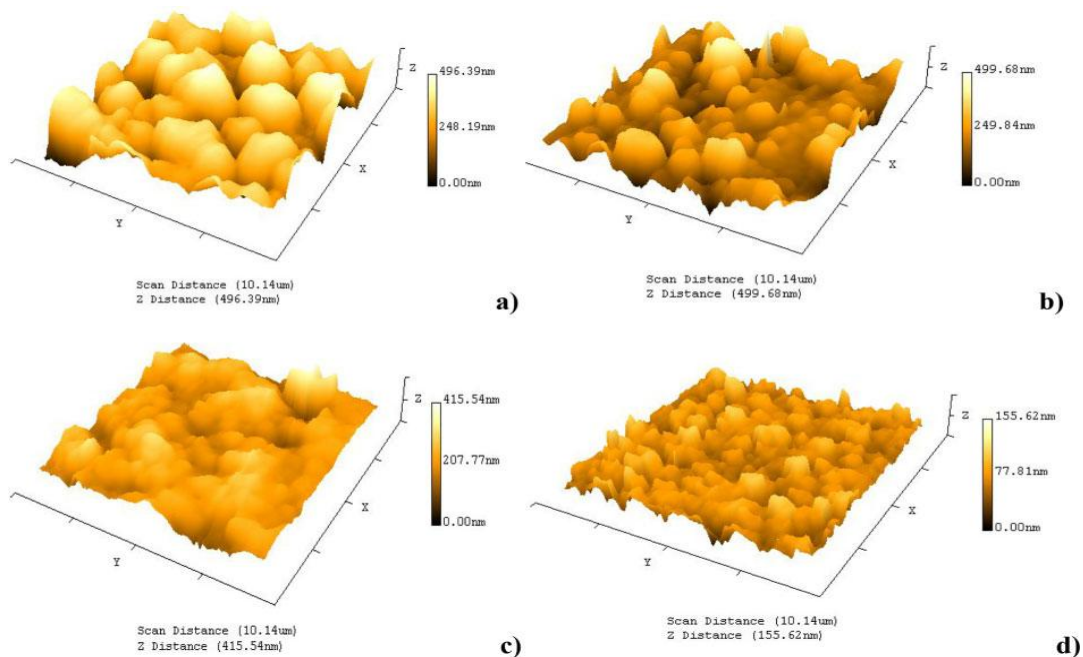


**Figure 1.17** Diagrammes DRX des films CoNi déposés à partir des électrolytes contenant différentes concentrations de Co [46].



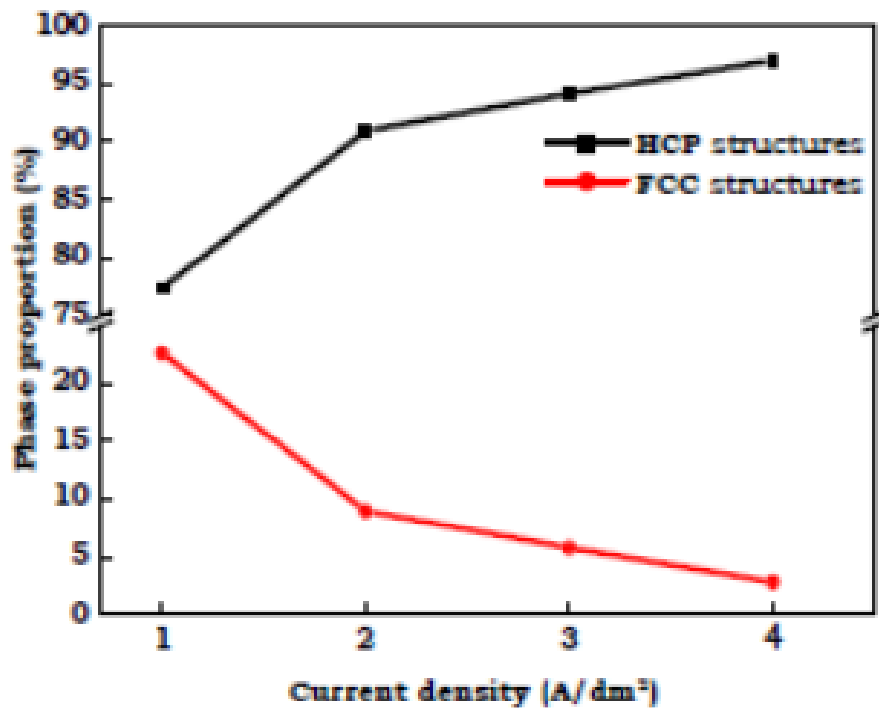
**Figure 1.18.** Variation des valeurs de  $M_s$  et  $H_c$  en fonction de la teneur en Co pour les films CoNi déposés à partir des électrolytes avec différentes concentrations de Co [46].

S. Tebbakh et al. [47] ont étudié l'effet de la saccharine sur les propriétés des couches minces d'alliage CoNi déposées sur des substrats de ruthénium Ru. Les auteurs ont montré que l'ajout de la saccharine dans le bain conduit à un dépôt riche en cobalt et aussi à des tailles des cristallites petites. Ils ont mis en évidence que l'ajout de la saccharin influait sur la taille des cristallites (**Figure 1.19**).



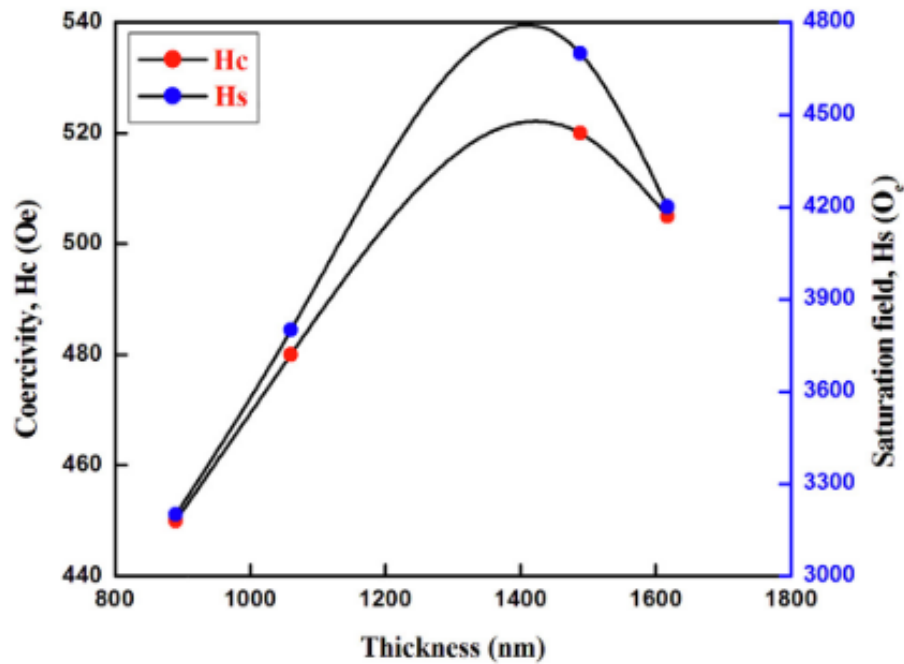
**Figure 1.19.** Images de microscopie à force atomique (AFM) de films minces CoNi obtenus aux différentes concentrations de saccharine: a 0, b 0,003, c 0,004 et d 0,005 M [47].

F.Bouzit et al. [48] ont varié la densité du courant et ont étudié son effet sur la morphologie des dépôts CoNi élaborés par électrodéposition sur un substrat du cuivre (Cu). Ils ont trouvé que l'augmentation de la densité de courant favorise la formation des structures HCP avec une proportion d'environ 97%, avec une provocation d'une distorsion du réseau cristallin HCP Co révélé par l'augmentation du paramètre de la maille et la rugosité de la surface (Figure I.20). [47].



**Figure I.20.** Effet de la densité du courant sur la composition chimique des couches minces CoNi élaborés par électrodéposition[48].

En 2020 S. Thanikaikarasan et al. [49] ont étudié l'effet du changement du substrat sur les propriétés physiques des couches minces CoNi électrodéposés et ils ont montré que le changement du substrat change radicalement la morphologie et les propriétés structurales des couches minces CoNi et par conséquent les propriétés magnétiques de films CoNi (Figure I.21).



**Figure I.21.** l'effet de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques des couches minces CoNi[49].

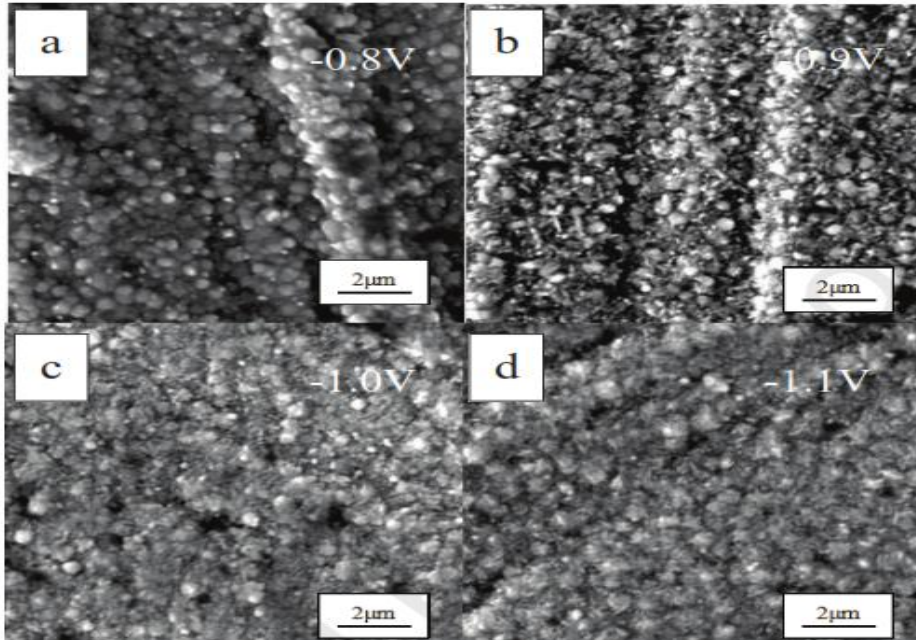
U. Sarac et al. [50] ont étudié l'effet de la température du bain sur les propriétés magnétiques des couches minces CoNi. Les auteurs ont montré la corrélation directe entre la taille moyenne des cristallites et le champ coercitif de ces alliages en fonction du changement de la température du bain (**Tableau I. 3**) [50].

Température du bain (°C)	Taille moyen des cristallites (nm)	Champ coercitive H <sub>c</sub> (Oe)
<b>22</b>	<b>106</b>	<b>95</b>
<b>27</b>	<b>86</b>	<b>84</b>
<b>32</b>	<b>73</b>	<b>76</b>
<b>37</b>	<b>97</b>	<b>91</b>

**Tableau I. 3.** Effet de la température du bain sur la taille des cristallites et le champ coercitif [50]

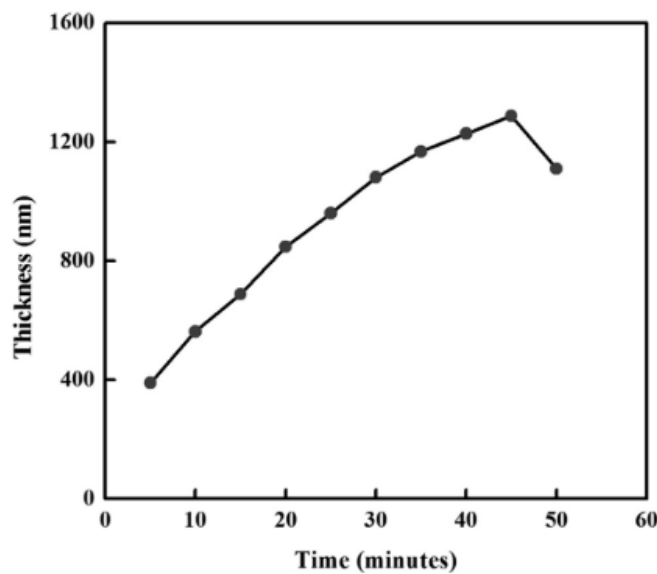
W. li et al. [51] ont étudié le comportement électrochimique de l'alliage Ni-Co à partir d'un solvant eutectique profond chlorure de choline-éthylène glycol. Ils ont obtenus des films minces Co-Ni ayant une morphologie composée de petits grains de forme sphérique. Ils ont également

découvert que la nucléation de l'alliage CoNi se faisait en 3d. De plus, ils ont découvert que le potentiel de dépôt appliqué peut contrôler la composition chimique de la couche mince CoNi (Figure I.22).



**Figure I.22.** Images MEB des couches minces CoNi sous différent potentiel de dépôt [51].

Enfin, en 2021, S Thanikaikarasan et al. [52] ont élaboré des couches mince CoNi sur un substrat de cuivre Cu à temps de dépôt différents, ils ont révélé que la durée du dépôt a un effet sur l'épaisseur ce qui change le comportement magnétique des couches (Figure I.23).



**Figure I.23.** Effet du temps de la durée du dépôt sur l'épaisseur des couches minces CoNi[52]

### I.2.3. Problématique

Par rapport aux techniques d'élaboration de couches minces, l'électrodéposition demeure une méthode attrayante pour produire des couches minces de CoNi avec des propriétés physiques très intéressantes.

Il ressort de l'état de l'art que plusieurs paramètres entrant dans la procédure d'électrodéposition (potentiel appliqué, densité de courant, temps de dépôt, température) et les conditions d'électrolyte (composition, concentration, le pH du bain et les additifs) peuvent être utilisés pour contrôler et modifier les propriétés structurales, la composition chimique, et la morphologie des couches déposées, ce qui peut également modifier les propriétés magnétiques des films. De plus et en se référant au même état de l'art, la nature du substrat est un paramètre qui peut jouer un rôle important pour le changement des propriétés physiques des films CoNi. Par conséquent, nous avons décidé d'orienter notre recherche sur l'étude des propriétés physiques des couches minces de CoNi en choisissant un substrat semi-conducteur SnO<sub>2</sub>: F, FTO, qui à notre connaissance, n'a pas été utilisé, auparavant, pour la croissance de ces couches. Dans cette perspective, l'objectif de nos recherches est d'étudier l'effet de potentiel appliqué et le rapport des concentrations Co<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> sur les propriétés physiques des couches CoNi déposés sur FTO et voir la possibilité d'obtenir de nouvelles propriétés magnétiques.

## Références

- [1] C. Kittel, « Physique de l'état Solide », 7<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris (1998) 415-483.
- [2] Rahal A.: Matériaux diélectriques et magnétiques1, cours master1, U.S.T.H.B, (2013).
- [3] M. Cyrot et J. P. Yonnet, « Magnétisme I-Fondements », édition EDP Sciences (2000) 40110
- [4] P. Bruno, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, 1989.
- [5] Carmen-Gabriela Stefanita, "Magnetism: Basics and Applications", Springer (2012).
- [6] Gerloch M., and Constable E-C.: An Introduction to Transition-Metal Chemistry, The Valence Shell in d-Block Chemistry, Edit. Wiley-VCH Verlag, (1995).
- [7] E.C. Stoner, Collective electron ferromagnetism, Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 165 (1938) 372–414.
- [8] A. Bollero, Thèse de doctorat, Université de technologie de Dresden (2003) 4-13.
- [9] Z. B. J. Hujan, Mémoire master, université de York (2013) 8-20 .
- [10] Couderchou.G , "Technique de l'ingénieur " MAGNII,M350, 1-24(1995).
- [11] N.Ammouchi , 'Thèse de doctorat ', université 20 aout 1955 Skikda (2014).
- [12] Céline D'Orléans, Thèse de doctorat de l'université Luis Pasteur Strasbourg I(2003).
- [13] P..Brissonneau," magnétique et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique", Edition Herme, 1997.
- [14] A. Hubert, R. Schäfer, «Magnetic Domains, The analysis of magnetic micro structures», Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG (1999) 230-427.
- [15] L. D. Landau and E. Lifshitz, «On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies», Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion 8 (1935) 153-169.
- [16] R. Thompson, Environmental magnetism, Springer, 2012.
- [17] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction. Journal de Physique IV, 02 (1992) C3-1-C3-13
- [18] C. Stefanita, Magnetism Basics and Applications, Springer, 2012.
- [19] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, 1992.
- [20] P.Braford, 'PHD doctorate thesis ', University of Birmingham 2010.

- [21] F. OTT ' thèse de doctorat' Université Paris XI (1998).
- [22] A. H. Morrish ; The physical principal of magnetism. New York (1965) P110.
- [23] G. Kumar, Thèse de doctorat, Université de technologie de Dresden (2005), P6-13
- [24] J. Kertest, T. Vicsek ; diffusion limitedaggragation and regular patterns : fluctuations versus anisotropy, J. Phy. A 19(5) (1986) L 257-L 262.
- [25] I.Djouada, thèse de doctorat Université Ferhat Abbas Sétif (2012), P 21
- [26] ]D. Mauri et al. J. Appl. Phys 62, 3047(1987).
- [27] Houmed M. GARAD , thèse de doctorat, université de Grenoble (2012) P20.
- [28] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, J. J. de Vries ; Magnetic anisotropy in metallic multilayer, RepProgr Phys. 59 (11) (1996)1409-1458.
- [29] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., 2804 p., Relié ([ISBN 978-1-420-09084-0](#))
- [30] M. Hansen Editor, "Constitution of Binary Alloys", Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, USA (1958) p. 485.
- [31] C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Editors, Introduction to Nanotechnology, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002) p. 78.
- [32] W. Schatt, H. Worch, Editors, Werkstoffwissenschaft, 8th edition, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart (1996) p. 39.
- [33] Nishizawa.T ,Ishidak,: The cobalt-nickel system ,Bull,alloy,phase diagram.,4,387-390 , (1983).
- [34] D.M. Dryden, T. Sun, R. McCormick, R. Hickey, R. Vidu, P. Stroeve, Anomalous Deposition of Co-Ni Alloys in Film and Nanowire Morphologies from Citrate Baths, Electrochim. Acta. 220 (2016) 595–600.
- [35] M. Zamani, A. Amadeh, S.M. Lari Baghal, Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 26 (2016) 484–491.
- [36] P. Cojocar, L. Magagnin, E. Gómez, E. Vallés, Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes, J. Alloys compd. 503 (2010) 454–459

- [37] S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films, *Trans. IMF*. 93 (2015) 196–204.
- [38] C.Fan, & D. L. Piron, Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities. *Electrochimica Acta*, (1996) , 41(10), 1713-1719.
- [39] A Bai, & Hu, C.C. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica acta*, 47(21) (2002)., 3447-3456.
- [40] V.D. Jovic, N. Tomic, M. Stojanovich, Characterization of Electrodeposited Co+ Ni Alloys by Application of the Alsv Technique-Professor Despice, Aleksandar to Commemorate His 70th Birthday. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1997), 420(1-2), 43-51.
- [41] A.N. Correia, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1733.
- [42] N.V. Myung, K. Nobe, Electrodeposited iron group thin-film alloys: structure-property relationships. *Journal of the Electrochemical Society*, (2001), 148(3); C316.
- [43] A.N. Correia, S.A.S. Anodic linear sweep voltammetric analysis of Ni–Co alloys electrodeposited from dilute sulfate baths. *Journal of applied electrochemistry*, (2003), 33(5), 367-372.
- [44] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits. *Applied Surface Science*, (2005), 242(3-4), 326-332.
- [45] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper ,The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co film, *Applied Surface Science* 257(2011), 3632-3635
- [46] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac, M. Hacıismailoglu, Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4005–4010.
- [47] S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films, *Trans. IMF*. 93 (2015) 196–204.
- [48] F.Z. Bouzit, A. Nemamcha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer, Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities, *Surf. Coatings Technol.* 315 (2017) 172–180.

- [49] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, TansirAhamad, Saad M Alshehri, Role of substrate on film thickness, structural, compositional and magnetic properties of CoNi alloy thin films by low temperature electrodeposition technique, *Journal of Saudi Chemical Society*, 24 (2020) 955-962, 11319-6103,
- [50] Sarac, U., Kaya, M., & Baykul, M. C. (2020). Bath temperature-dependent structural properties, coercive force, surface morphology and surface texture of electrochemically grown nanostructured Ni–Co/ITO thin films. *Applied Physics A*, 126(3), 1-11.
- [51] Li, W., Hao, J., Mu, S., & Liu, W . Electrochemical behavior and electrodeposition of Ni-Co alloy from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent. *Applied Surface Science*, 507(2020), 144889.
- [52] Thanikaikarasan, S., Kanimozhi, R., Saravannan, M., & Perumal, R. . Electrochemical deposition and characterization of CoNi alloy thin films. *Materials Today: Proceedings*, 46(2021), 10248-10251.

# **Chapitre II**

## **Techniques d'élaborations et de caractérisations**

### II.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la description de l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés et les conditions d'élaboration durant la réalisation de cette thèse afin d'obtenir une meilleure compréhension des comportements structuraux, morphologiques et magnétiques des couches minces CoNi déposées. Au début, nous allons commencer par une description sur la technique et le dispositif utilisé pour élaborer nos dépôts. Dans la deuxième partie, nous allons décrire les différents dispositifs de caractérisation utilisés lors la réalisation de cette thèse avec une brève définition du principe de fonctionnement de chaque appareil à savoir la Voltamétrie cyclique (CV), la diffraction des rayons X(DRX), microanalyse X par dispersion d'énergie es RX (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

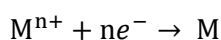
### II.2. Elaboration de couches minces CoNi par électrodéposition

#### II.2.1. principe d'électrodéposition

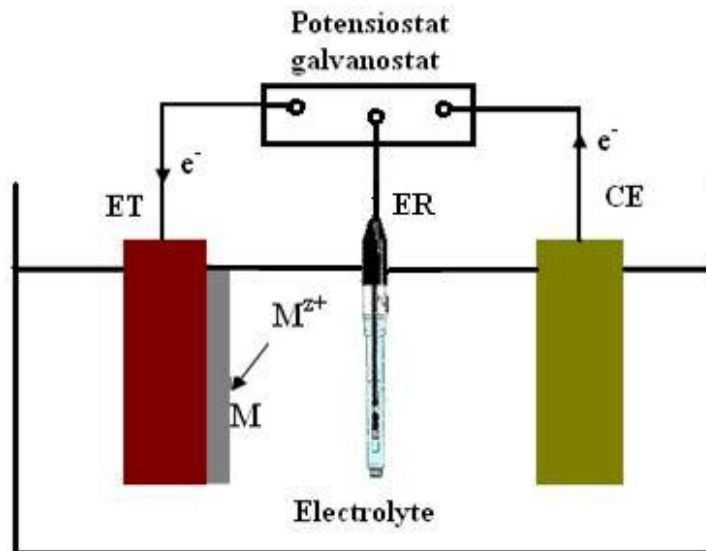
L'électrodéposition est une technique électrochimique qui nécessite une cellule électrochimique contenant une solution (électrolyte) contenant des ions métalliques chargés positivement  $M^{n+}$  et trois électrodes immergées dans ce dernier.

L'électrode de travail ET (cathode) : C'est un matériau conducteur ou semi-conducteur sur lequel les couches minces se déposent (substrat). L'électrode de référence ER : le rôle de cette électrode est de contrôler le potentiel appliqué de l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire ou la Contre électrode CE : C'est un métal noble (qui ne réagit pas) utilisé comme une anode. Toutes les électrodes sont reliés à un potentiostat-galvanostat .L'ensemble de ces éléments laisse le courant circuler entre l'ET et le CE (circuit électrique) (Figure II.1).

Le dépôt d'un matériau sur un substrat par électrodéposition est une opération qui s'effectue selon plusieurs étapes élémentaires de cristallisation électrolytique. Ces étapes mènent à la réduction des ions métalliques dissous  $M^{n+}$  en atomes métalliques M selon la réaction de réduction suivante : [1]



Les atomes résultants vont se positionner sur le réseau cristallin du substrat.



**Figure II. 1.** Schéma d'une cellule électrochimique avec ses trois électrodes

Thermodynamiquement, ce processus traduit un équilibre électrochimique entre les électrodes. Cet équilibre se traduit par une différence de potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  déterminé par une expression qui a été établie au début de 20<sup>ème</sup> siècle appelé l'équation de Nernst. Cette dernière est défini par la relation [2-3] suivante :

$$E = E_{0+} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) \dots \dots \dots (II. 1)$$

Avec

$E_0$  le potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré,

$F$  est la constante de faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

$n$  est le nombre d'électrons échangés

$R$  est la constante des gaz parfaits (8.315 J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>)

$T$  est la température absolue en Kelvin

$C_{Ox}$  et  $C_{Red}$ , concentrations des espèces Ox et Red.

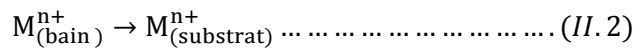
### I.II.3 Mécanismes d'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Le processus d'électrodéposition se déroule en deux étapes fondamentales (Figure II.2.).

#### 1-Transferts de masse

Ce transfert est correspondent au déplacement des espèces métalliques (ions) d'un point à un autre au sein de l'électrolyte sous l'effet de la différence de potentiel résultante entre ces points. Ce phénomène est déterminé par trois modes :

- La migration des ions métalliques causés par le champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'ET et le CE [4]
- La diffusion des ions métalliques  $M^{n+}$  sous l'effet de gradient de concentration au voisinage la surface de ET (substrat)



- La convection de la solution : C'est le mouvement hydrodynamique d'un fluide sous l'effet d'une agitation mécanique ou thermique

## 2- Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme par lequel les charges se déplacent de la double couche électrique (zone très proche de l'électrode) vers l'interface de l'électrode. Il peut se divisé en plusieurs étapes réactionnelles :

- Adsorption de l'ion dissous sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation des ions, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.
- Diffusion des ions adsorbés et fixation sur la surface de l'électrode [5].

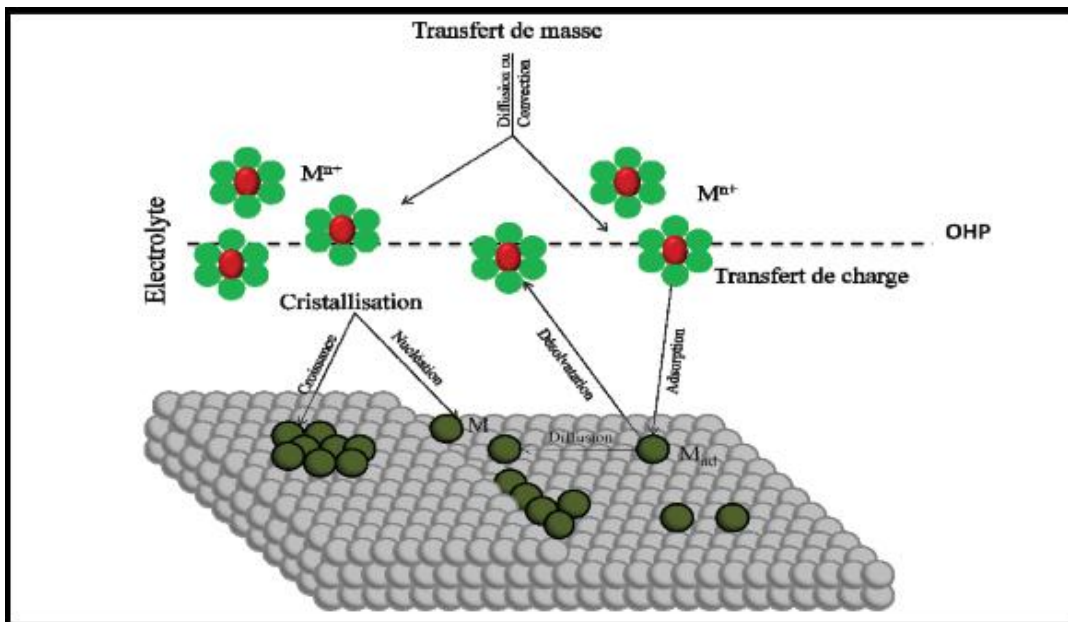


Figure II. 2 Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique.

### II.2.1. Modes de croissances

La croissance et la nucléation sont des paramètres très importants dans l'électrodéposition des métaux.

La nucléation est le dépôt des premiers germes cristallins grâce aux ions chargés sur la surface d'un substrat conducteur. On distingue deux types de nucléation : instantanée et Progressive.

La croissance est la superposition de nouveaux atomes métalliques dans le réseau en tenant compte de la structure cristalline initiale. Ce phénomène est régi par deux processus successifs, l'adsorption des ions active à la surface, et l'insertion dans le réseau cristallin.

Expérimentalement, la déposition d'un matériau métallique sur un substrat peut s'effectuer selon trois modes de croissance

**Le mode de croissance de Volmer-Weber** : Ce mode est également appelé aussi le mode de croissance tridimensionnel (3D). Dans ce mode, le matériau croît en îlots 3D sur le substrat et cela se produit lorsque l'énergie d'adsorption des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures [6-7].

**Le mode de croissance de Frank-Van der Merwe** : Ce mode est également appelé le mode de croissance bidimensionnel (2D). Dans ce mode, le matériau se dépose couche par couche [8], et cela se produit lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal [2]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique,

**Le mode mixte de Stranski-Krastanov** : C'est une croissance qui commence par une croissance 2D puis se transforme en croissance 3D au bout d'une certaine épaisseur [9].

### II.2.2. Différents modes de Co-déposition

Selon Brenner [10] qui s'est basé sur les valeurs des potentielles thermodynamiques des éléments entrant à la codéposition, il existe cinq modes de codéposition :

#### a-Codéposition régulière

Ce type de codéposition se produit lorsque les potentiels thermodynamiques (potentiels de réduction) des espèces déposées sont éloignées.

#### b-Codéposition irrégulière

Contrairement au type de codeposition précédent, la codéposition irrégulière se produit lorsque les potentielles thermodynamiques (potentiels de réduction) des éléments participants à la

déposition sont très rapprochées les uns des autres où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides.

Pour ce mode de codeposition, les facteurs cinétiques et thermodynamiques influencent fortement la composition de l'alliage.

### c- Codéposition à l'équilibre

Ce type de codéposition n'est possible que par l'application des très petits courants d'électrolyse qui laissent le système proches de son état d'équilibre. Pour ce type, le rapport des concentrations des éléments dans le dépôt est identique à celui présent dans l'électrolyte.

### d- Codéposition anormale

Ce type de codéposition se retrouve dans la plupart des cas dans les éléments du groupe du fer (fer, cobalt, nickel), ou le métal le moins noble se dépose préférentiellement avant le métal plus noble et la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution [11]. C'est le cas, de l'électrodéposition d'alliages Co-Ni.

### e- Codéposition induite

Dans ce type de codeposition, certains éléments métalliques ne peuvent généralement pas être déposés seuls en solution mais peuvent être déposés facilement comme élément dans une forme alliage en présence d'un autre élément métallique « inducteur ou la présence d'une nouvelle espèce métallique dans la solution [12-13]. Par exemples : le germanium, le molybdène ou le tungstène peuvent se déposer facilement en présence du fer, de cobalt ou de nickel.

## II.2.3. Equipements expérimentales

Pour l'élaboration des couches minces CoNi, nous avons utilisé un Potentiostat/ Galvanostat de type VERSASTAT4, piloté par le logiciel VersaStudio disponible au niveau du laboratoire d'élaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations ENMC à l'Université de Ferhat Abbas de Sétif (UFAS1).

L'élaboration a été faite en utilisant une cellule électrochimique en verre PYREX à trois électrodes. L'électrode de travail, contre électrode et électrode de référence.

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX d'une capacité de 75 ml munie d'un couvercle à trois trous qui permettent le passage des électrodes nécessaires :

**Electrode de travail :** C'est une électrode dans le système électrochimique sur laquelle se produisent les réactions électrochimiques. Selon que les réactions soient des réactions de

réductions métallique ou d'oxydation, l'électrode de travail est appelée cathode. Dans notre cas on a utilisé le FTO (Fluorine Tin Oxide) comme électrode un de travail. La surface choisie pour cette électrode est environ 0.5 cm par échantillon.

**Le Contre électrode :** C'est une électrode auxiliaire constituée d'un métal inerte (pas de réaction) placée en parallèle à l'électrode de travail, elle sert simplement à transporter le courant traversant la cellule. À la surface de cette électrode, aucun processus intéressant ne se produit. Dans notre cas, on a utilisé un fil de platine Pt pure comme contre électrode.

**L'électrode de référence :** C'est une électrode qui a un potentiel pratiquement constant dans les conditions prévalant dans une mesure électrochimique, ce qui permet de mesurer, ou contrôler le potentiel de l'électrode de travail par rapport à cette référence. Dans notre travail, on a choisi une électrode de référence de type Ag/AgCl. Cette électrode se termine par un verre fritté et immergée dans une allonge contenant l'électrolyte support. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.210V/ENH.

### II.2.4. Préparation des substrats

Avant chaque expérience, l'électrode de travail (substrat) est soumis à un prétraitement avant d'être plongé dans la cellule électrochimique. Après rinçage à l'eau distillée, les substrats ont été immergés dans des solutions d'acétone et d'éthanol placés dans un bain ultrasons durant une période de 15 minutes afin de les dégraisser et d'éliminer les impuretés organiques. Puis, les substrats ont été encore bien rincés avec l'eau distillée.

### II.2.5. Bain utilisé et conditions d'élaboration des dépôts

L'élaboration des couches minces métalliques par électrodéposition dépend intimement de plusieurs paramètres expérimentaux tels que le potentiel appliqué, la densité courant imposé, le type du bain, le rapport des proportions entre les ions métalliques, la concentration des éléments entrant dans la déposition, types des additifs, le pH du milieu, la température de la solution, et la nature du substrat...etc.

L'ajout de l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) dans le bain électrolytique est nécessaire pour la méthode d'électrodéposition. C'est un agent tampon qui influe sur la limitation de l'alcalinisation de l'électrolyte près de la cathode et aussi joue un rôle important à stabilisation du pH du milieu [14].

L'étude de l'influence d'un paramètre expérimentale peut être prédit, mais avec la variation de deux paramètres ou plus simultanément, il est difficile d'estimer l'ampleur des variations qui pourraient survenir. Dans notre étude, nous essayons de faire une étude sur l'effet de certains paramètres d'électrodéposition sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des couche minces CoNi obtenus par la technique d'électrodéposition en variant un paramètre ciblé et en fixant les autres paramètres.

### II.3. Techniques de caractérisations

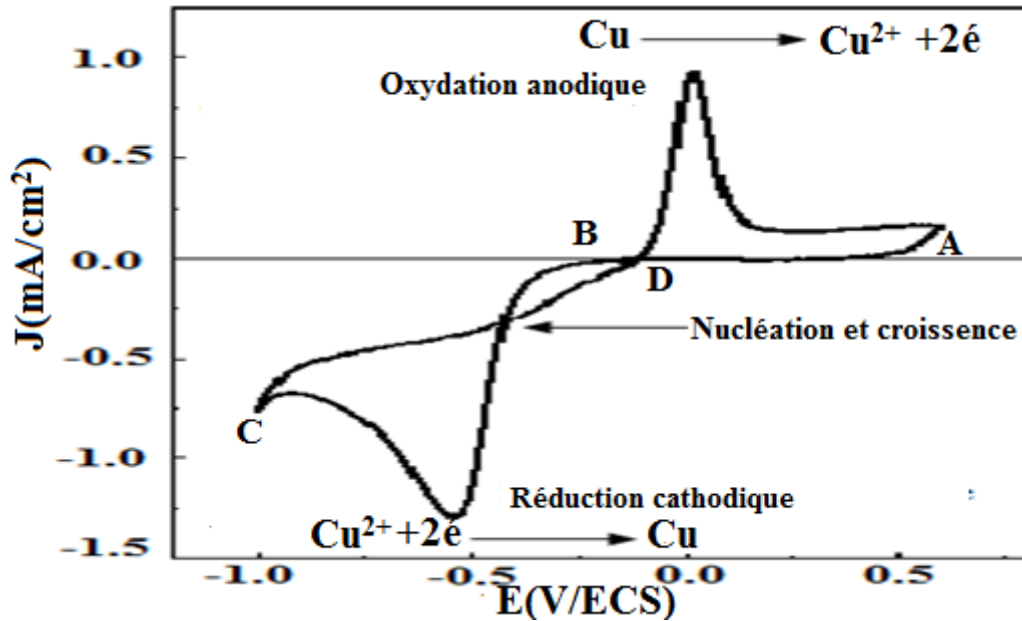
#### II.3.1. Voltamétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique qui permet d'enregistrer la réponse du courant produit traversant la cathode (substrat) lors l'apparition d'un potentiel avec une vitesse de balayage. Pour de tracer ce cycle (CV), il est nécessaire d'effectuer un balayage en deux étapes : tout d'abord, un balayage généralement dirigé vers les potentiels négatifs à l'aller, suivi d'un balayage inverse généralement dirigé vers les potentiels positifs au retour. Ce balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électro-actives. La courbe finale obtenue qui présente la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué est appelé voltamogramme.

Un cycle voltamogramme simple qui présente cinétique de dépôt/dissolution d'un métal peut diviser en plusieurs régions

- Région (A-B) : C'est la région linéaire ou l'intensité du courant est généralement nulle.
- Région (B-C) : C'est la région du nucléation où on trouve l'apparition d'un pic de réduction
- Région (C-D) : C'est la région de la surtension de nucléation.
- Region (D-A) : C'est la région de la dissolution où on trouve l'apparition d'un pic d'oxydation [15.16]

La figure II.3 représente un cycle voltamogramme pour le cuivre (Cu) déposé sur un substrat FTO



**Figure II.3.** Voltampérogramme cyclique relative au dépôt des ions de cuivre sur une Électrode de FTO [17].

### II.3.2. Diffraction des Rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse non destructive des matériaux cristallisés qui permet de déterminer et de mesurer plusieurs paramètres structuraux tels que les phases, les orientations cristallines des matériaux, les dimensions du paramètre de maille, la taille des cristallites, les contraintes, etc.

#### Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement de la DRX est basé sur l'interaction des rayons X avec les atomes dans la structure cristalline du matériau.

Lorsque les rayons X sont dirigés vers un échantillon cristallin, ils interagissent avec les électrons des atomes qui le composent. Cette interaction provoque une diffraction des rayons X, ce qui signifie que les rayons X sont déviés de leur trajectoire initiale. Les rayons X qui sont déviés par l'échantillon cristallin interagissent ensuite avec un détecteur placé de l'autre côté de l'échantillon.

Le modèle de diffraction qui en résulte est une carte de points qui indique les positions et les intensités des taches de diffraction. Ces taches de diffraction sont en fait le résultat de la réflexion constructive des rayons X à l'intérieur du cristal, où les plans atomiques de la structure cristalline agissent comme des miroirs.

En mesurant l'angle et l'intensité des taches de diffraction, les scientifiques peuvent déterminer la disposition des atomes dans la structure cristalline et calculer les paramètres de maille, les

distances interatomiques et les angles de liaison. Cette information est essentielle pour comprendre la structure des matériaux, ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques.

(Figure II.4).

Dans les solides, les atomes sont rangés sous forme de plans (hkl) (Figure II.4). Afin d'obtenir la distance entre ces plans, on utilise la relation de Bragg [20].

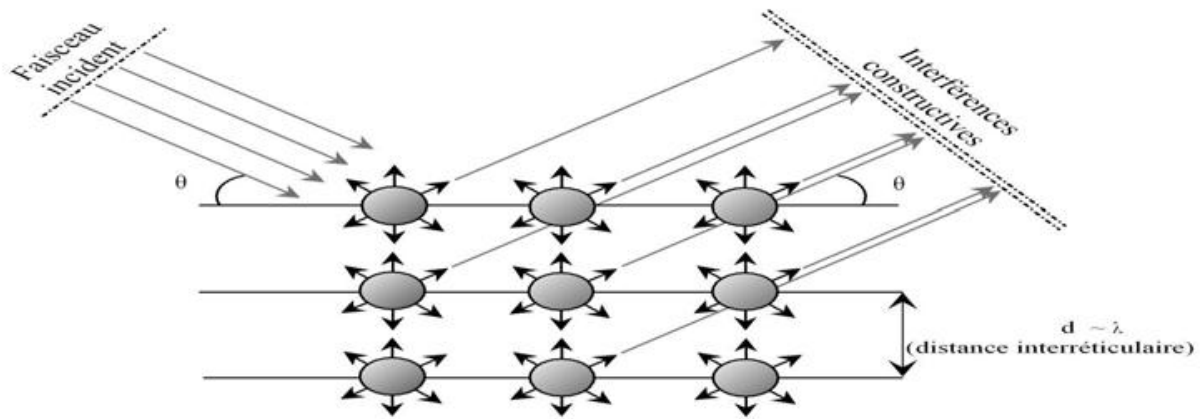
$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta \dots \dots \dots (II.3)$$

$n$  : C'est un nombre entier appelé l'ordre de diffraction ;

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X incident ;

$d_{h,k,l}$  : Distance interréticulaire entre les plans cristallin correspondante à une famille de plans désignés par les indices de Miller (h k l);

$\theta$ : Angle d'incidence des rayons X par rapport au plan (h,k,l) , appelé angle de Bragg



**Figure II.4.** Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X par les plans cristallins.

On peut mesurer la taille moyenne des cristallites (D) selon l'axe de croissance à partir de la technique DRX par l'application de la relation classique de Scherrer [21]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (II.4)$$

Ou

$\theta$  est l'angle de Bragg

$\lambda$  est la longueur d'onde utilisée en Å,

$\beta$  est la largeur angulaire à mi-hauteur du pic (exprimée en radian).

Les expériences de DRX de nos travaux ont été réalisées pour un mode normal au Centre Recherche en Technologies Industrielles CRTI à Alger (Figure II.5)

Les expériences ont été réalisées par un diffractomètre BRUKER D2 PHASER 2G utilisant une anticathode du cobalt Co K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78901\text{\AA}$ ) avec un intervalle de l'angle  $2\theta$  choisi est entre  $40^\circ$  et  $95^\circ$ . Les spectres obtenus ont été traité par le logiciel Panalytical Xpert Highscore plus.



**Figure II.5** Diffractomètre utilisé : BRUKER D2 PHASER 2G

### II.3.3. Microscopie Electronique à Balayage(MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique de caractérisation des matériaux utilisée pour observer la morphologie des surfaces en produisant des images à haute résolution et en fournissant des informations sur les propriétés microstructurales des échantillons tel que la structure, la textures et même la forme des agglomérats obtenus selon une agrandissement choisi.

#### Principe de fonctionnement

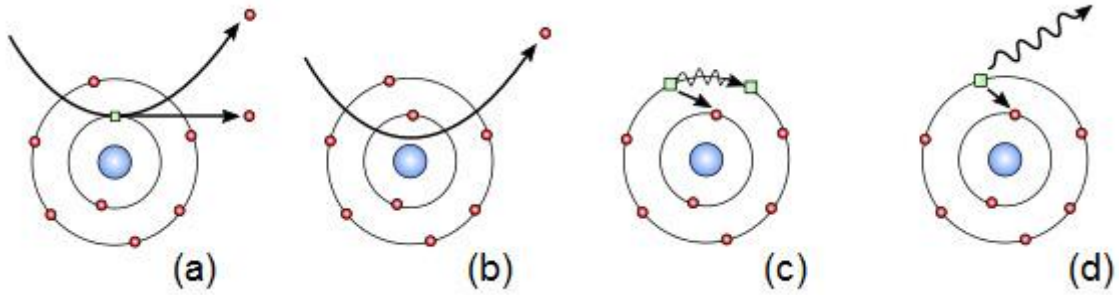
Le principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage MEB est basé sur le principe des interactions électron-matière, dans lequel une fine sonde électronique (canon à électrons) émet un faisceau des électrons focalisé (dans le vide). Ce faisceau est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction du faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon donne naissance à d'autres électrons d'énergies différentes. Ces électrons peuvent être détectés à l'aide de plusieurs détecteurs appropriés qui amplifient le signal. En balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, une cartographie est formée sur l'écran de la zone balayé. Ainsi, en

peut distinguer trois types d'images produites par le MEB selon la nature des électrons détectés [22] :

- **Les images formées par les électrons secondaires** : Lors de l'interaction inélastique entre les électrons incidents (primaires) du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut transférer une partie de son énergie sous l'effet du choc à un autre électron de l'échantillon qui sera éjecté et provoquera une ionisation, cet électron éjecté s'appelle électron secondaire (Figure II.6.a.). L'énergie de ces électrons est faible (environ 50eV). Ces derniers sont sensibles à la topographie de l'échantillon et peuvent être recueillis par les détecteurs et sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres [23-24].

- **Les images formées par les électrons rétrodiffusés** : Ce sont des électrons résultant de l'interaction élastique des électrons primaires (faisceau d'électrons) avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons gardent une direction et une énergie proches des électrons primaires permettant à ces électrons d'avoir une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV (Figure II.6.b.). Ces électrons possèdent une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. De plus, ces derniers sont sensibles au nombre atomique  $Z$  des atomes constituant l'échantillon, où les atomes les plus lourds ( $Z$  élevée) qui réémettront plus d'électrons donneront donc un signal intense (clair), et les atomes plus légers donneront un signal faible (sombre). Cette propriété permettra de faire une analyse qualitative de l'échantillon et de mesurer l'homogénéité chimique de la surface [23-24].

**Les rayons X et les électrons Auger** : Lorsque l'atome de l'échantillon entre en collision avec un électron primaire, l'atome peut entrer dans un état excité sous l'effet de l'éjection d'un électron d'une couche profonde. La désexcitation de cet atome peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) (Figure II.6.c.), ou en émettant un électron Auger (effet Auger) (Figure II.6.d.). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure comble 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 la forme d'un photon X qui peut ensuite être transmis à un électron dans une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique est à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur [23-24].



**Figure II.6.** Types d'interactions électron-matière [25], (a) électron secondaire, (b) électron diffusé, (c) électron Auger, (d) rayon X

La détection du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface se fait selon deux méthodes, soit en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de ces rayons X (la technique WDX), soit en fonction de l'énergie des rayons X (technique EDX). Cette dernière (EDX) est une technique d'analyse qui est intégrée dans la plupart des MEB permet de déterminer les concentrations d'éléments contenus dans un volume très petit de l'échantillon. Le principe de cette technique est basée sur l'ensemble des rayons X exploités permettant de faire une analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons.

Les observations par MEB et l'analyse qualitative, quantitative par EDX des échantillons ont été effectuées au Centre De Recherche En Technologies Industrielles(CRTI) à Alger en utilisant le microscope Electroniques à Balayage est de marque ZEISS Gemini SEM 300 (Fig. II.7), l'émetteur d'électrons est du type à émission de champ thermique. Ce microscope est couplé à détecteur des rayons X pour les analyses EDX (Figure II.7).



**Figure II.7.** Microscope électronique à balayage ZEISS Gemini SEM 300

### II.3.4. Microscope à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope en anglais) est un microscope inventé par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber en 1986 pour analyser la morphologie et la topographie des surfaces. Ce type de microscope basé principalement sur l'analyse d'un objet par un balayage point par point à une distance de quelques angströms au moyen d'une sonde locale qui permet de réaliser la cartographie locale de l'échantillon étudié [26].

#### Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique d'analyse est de mesurer les forces d'interaction entre les atomes d'une pointe et ceux de la surface d'un matériau. Un faisceau laser est dirigé vers une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, qui peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. Lors du déplacement de l'échantillon, la hauteur de la pointe varie suivant la topographie de l'échantillon ce qui provoque le mouvement du faisceau réfléchi du laser. Le mouvement de ce faisceau est dirigé vers une photodiode qui enregistre le signal lumineux. Selon la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée, on distingue deux modes d'utilisation du microscope à force atomique (Figure II.8).

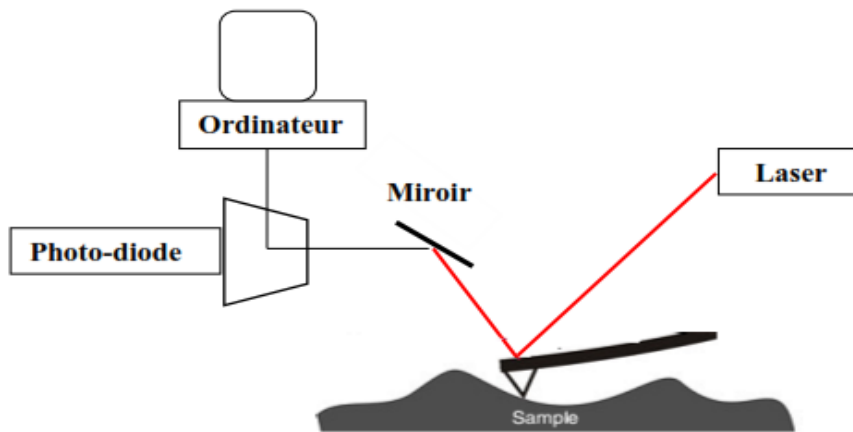


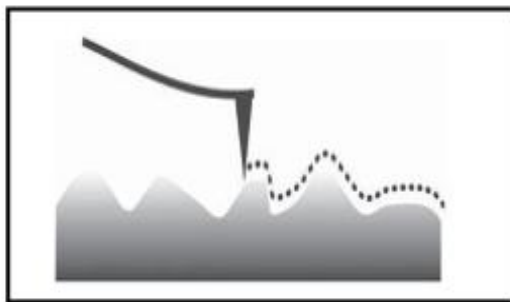
Figure II.8. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [27].

#### a. Le mode contact

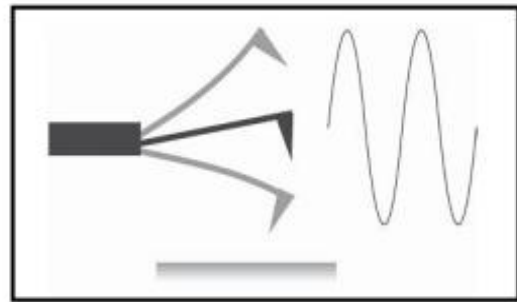
Ce mode est basé sur la force répulsive créée à partir du contact de la pointe et de la surface de l'échantillon, ou les nuages électroniques des atomes de la pointe repoussent les nuages électroniques des atomes de la zone analysée de l'échantillon (Figure II.9.a)

**b. Le mode vibrant (Tapping)**

Ce mode est basé sur les forces d'attraction très faibles (l'ordre de  $10^{-12}$  N) exercées entre la surface de l'échantillon et le levier. Donc, ce mode est caractérisé par la vibration du levier (cantilever) à sa propre fréquence de résonance (de l'ordre de la centaine de kHz selon le type de levier), avec une certaine amplitude d'oscillation (de l'ordre du nm). Lorsque la pointe interagit avec la surface sans contact, l'amplitude du cantilever décroît ou la fréquence de résonance change. Ce changement peut être utilisé pour mesurer l'évolution du gradient de la force qui reflète les changements dans l'image topographique (Figure II.9.b) [27-29].



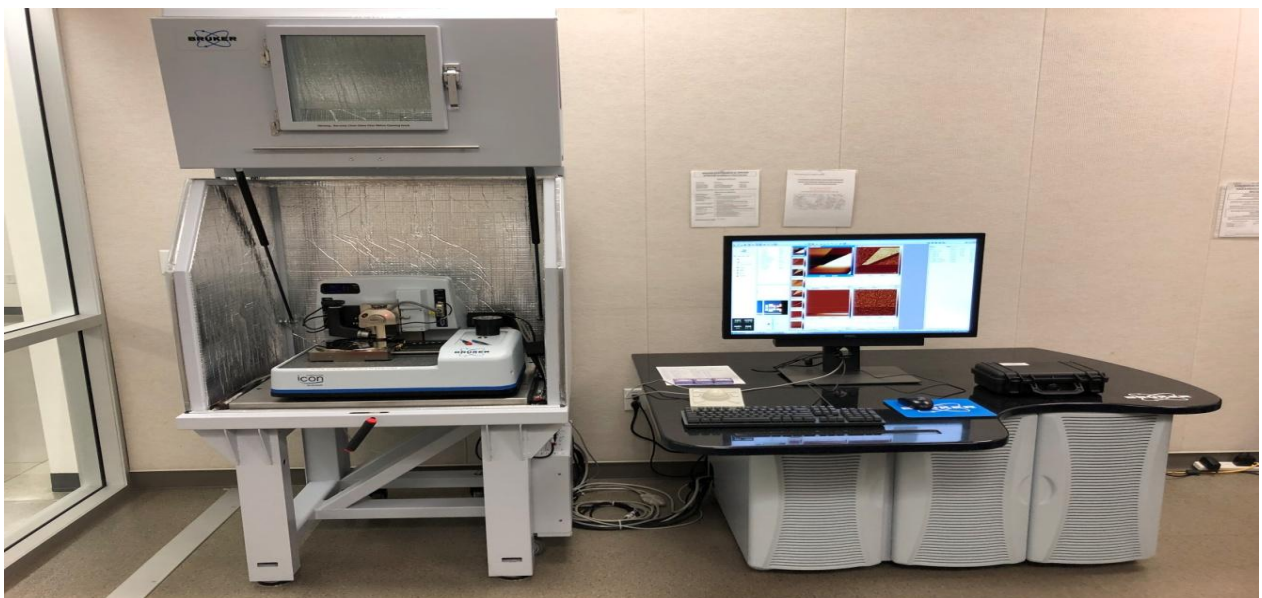
**a: Le mode contact**



**b: Le mode vibrant**

**Figure II.9.** modes d'utilisation du microscope à force atomique

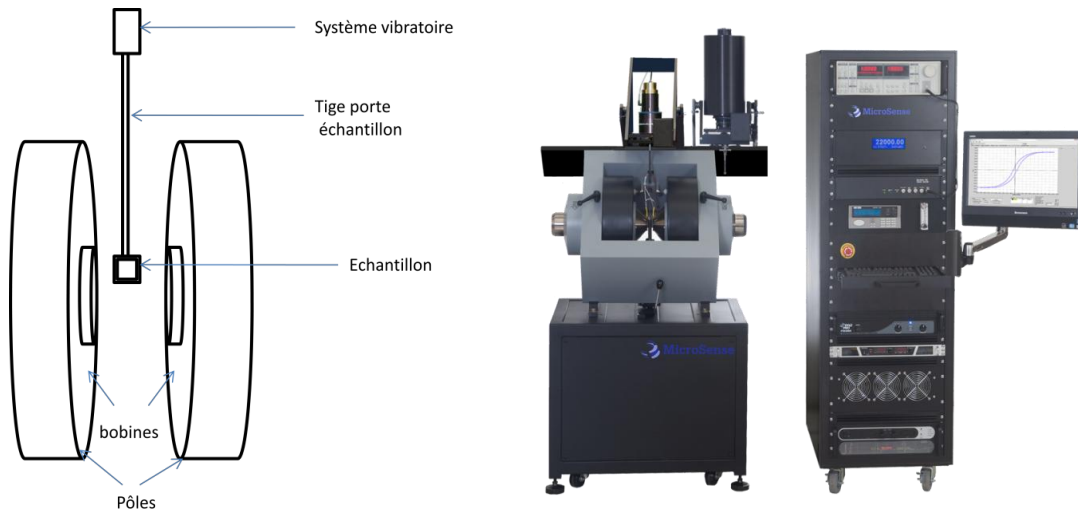
Dans cette travail les analyses par AFM ont été effectuées en utilisant le microscope à force atomique de marque BRUKER ICON DIMENSION disponible au centre De Recherche En Technologies Industrielles CRTI à Alger (Figure II.10).



**Figure II.11** Microscope à force atomique de marque BRUKER ICON DIMENSION

### II.3.5. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Le VSM (Vibrating Sample Magnetometer) est un magnétomètre qui permet de mesurer les propriétés magnétiques d'un échantillon, ou il mesure directement l'aimantation d'un échantillon en fonction d'un champ magnétique appliqué permettant d'obtenir des cycles d'hystérésis (voir Figure II.12.a).



**Figure II.12 :** (a) : Principe de fonctionnement d'un VSM. (b) : VSM utilisé Modèle MICROSENCE

#### Principe de fonctionnement

Le principe de cet appareil est de faire vibrer verticalement d'une fréquence  $f$  et une amplitude constante un échantillon placé dans un bobinage contenant un champ magnétique ce qui va produire un flux  $\phi$  et induire une tension  $V_{\text{Bobine}}$  dans les bobines de détection. Cette dernière est donnée en fonction du temps par la formule :

$$V_{\text{Bobine}} = \frac{d\phi}{dt} = \left(\frac{d\phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \dots \dots \dots (II.5)$$

Ou:

$\phi$  et le flux magnétique,  $t$  est le temps,  $z$  est la position vertical de l'échantillon par rapport à la bobine

$$\frac{d\phi}{dt} = m \cdot d \left(\frac{B/I}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \dots \dots \dots (II.6)$$

Avec :  $m$  est le moment magnétique de l'échantillon, et  $B$  le champ magnétique réduit par un électrique circuler  $I$ .

Dans le cas de VSM, le champ magnétique appliqué est modulé sinusoïdalement avec une amplitude  $\omega$  et une fréquence  $f$ . ainsi le flux magnétique à travers la bobine est donné par :

$$\varphi(t) = \omega \sin(2\pi ft) \dots \dots \dots (II.7)$$

En dérivant cette équation par rapport au temps, on obtient :

$$V_{\text{Bobine}} = 2\pi f \omega \cos(2\pi ft) \dots \dots \dots (II.8)$$

$$V_{\text{Bobine}} = 2\pi f m C A \sin(2\pi ft) \dots \dots \dots (II.9)$$

Où :  $f$  est la fréquence d'oscillation,  $A$  est l'amplitude des oscillations  $C$  est une constante de couplage et  $m$  le moment magnétique de l'échantillon [30].

L'un des avantages de cette méthode d'analyse est sa rapidité, car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo continus qui peuvent être facilement éliminés par la détection synchrone [31-32].

Dans le magnétomètre VSM, l'application du champ magnétique extérieur peut être effectuée dans le plan du film (parallèle) ou perpendiculairement au film.

Dans cette thèse, les mesures par VSM ont été effectuées au Centre De Recherche En Technologies Industrielles CRTI à Alger (Figure II.12.b).

Pour se faire, nous avons utilisé un VSM de marque MICROSENCE. Ce dispositif nécessite que les échantillons aient une taille  $8\text{mm} \times 8\text{mm}$  ou moins. Donc nos échantillons CoNi ont été découpés en utilisant un stylo à tête diamantée.

## Références

- [1] F. Hamadach, « Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique ». Thèse de doctorat, USTHB, Alger, (2005).
- [2] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley VCH, New York, p. 192, 1998.
- [3] P.-A. Gaulier, Phénomène de diffusion à l'interface Métal- Polymère : le cas du polyéthylène téréphtalate), Thèse, UCL de luovain (1998).
- [4] A. J. Bard et L. R. Faulkner, « Electrochimie : Principes, méthodes et applications», édition Masson (1983) 137
- [5] W. Plieth, « Electrochemistry for Materials Science », Elsevier Linacre house, Jordan Hill, Oxford (2008) 71-193.
- [6] A. Reitzle, F.U. Renner, T.L. Lee, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, *Surf. Sci.*576 (2005) 19.
- [7] M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, *Surf. Sci.*537 (2003) 95.
- [8] Frank, Van Der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London*, A198, (1949), 205
- [9] Petrova, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21 (2003) 5
- [10] Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic", 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [11] Á. Llavona, L. Péreza, M. C. Sánchez, V. de Manuel, *Electrochim. Acta.* 106 (2013) 392397
- [12] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 137.
- [13] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 29.
- [14] W. Schmickler, "Interfacial Electrochemistry" Oxford University y Press, UK (1996).
- [15] M. R. Khelladi, Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2012) 50
- [16] S. Boudinar, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2010) 39
- [17] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Beniaiche, A. Azizi, *International Journal of Nanoscience.* 12 (2013) 1250038.
- [18] P. Zhang, P.S. Kim and T.K. Sham, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6038.
- [19] Nutan Gupta, A. Verma, Subhash C. Kashyap, D.C. Dube, *Solid State Communications* 134, 689–694 (2005).

- [20] C. Kittel, « Physique de l'état Solide », 7<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris (1998) 28-50
- [21] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second ed., Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [22] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [23] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, « Encyclopedia of materials characterization »,
- [24] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis : Third Edition, Springer Verlag, 1992, 689 p.
- [25] M. P. Bassez, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.
- [26] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930-934
- [27] F. Kreith, Mechanical engineering handbook, CRC press CLL, 1999.
- [28] Z. Wang, Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2006.
- [29] I. Bensehil, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2016.
- [30] Quantum Design PPMS VSM Option User's Manual, Rev. A3 (2008) 2
- [31] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, IEEE press, 2009.
- [32] L. Nzoghe Mendomee, Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2007.

## **Chapitre III**

**Effet du potentiel sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des couches minces de CoNi élaborées par électrodéposition sur un substrat FTO**

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'un des paramètres expérimentaux de la méthode d'électrodéposition sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des couches minces CoNi sur un substrat FTO. Ce paramètre est le potentiel appliqué V, où il a été prouvé dans la littérature que le changement du potentiel de déposition a un effet important sur le rapport final Co/Ni dans la couche déposée. Cette corrélation entre le potentiel et le rapport Co/Ni nous a motivé à élaborer des couches minces CoNi sur un substrat FTO en changeant le potentiel du dépôt. Dans cette perspective, trois échantillons ont été élaborés sur un substrat FTO en appliquant trois potentiels différents à partir d'un bain chlorure comme électrolyte avec un rapport de la concentration choisi égale à  $Co^{2+}/Ni^{2+} = [1/1]$ . Une étude attentive sur le mécanisme de formation de nos couches minces de CoNi a été réalisée par voltamétrie cyclique, accompagnée d'une étude approfondie sur les propriétés structurelles, morphologiques et magnétiques des dépôts obtenus sur la base des techniques DRX, AFM, MEB, EDX et VSM, respectivement.

### **III. 1. Conditions d'élaboration**

#### **III. 1. 1. Bain d'électrodéposition**

Comme il a été mentionné dans l'introduction de ce chapitre, des solutions contenant des ions de cobalt et de nickel avec un rapport de concentration  $Co^{2+}/Ni^{2+} = [1/1]$  ont été préparées pour déposer l'alliage CoNi sur des substrats de FTO en dissolvant le chlorure de cobalt hexa-hydrate ( $CoCl_2, 6 H_2O$ ) et le chlorure de nickel hexa-hydraté ( $NiCl_2, 6 H_2O$ ) dans l'eau distillée respectivement comme des sels sources. Ces solutions ont été fraîchement préparées avant chaque expérience de déposition. Les concentrations des différents sels utilisés et les additifs sont récapitulés dans le tableau.III.1.

<b>Nature de produit</b>	<b>Masse molaire (g/mole)</b>	<b>Concentration (mol/l)</b>
<b>CoCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O</b>	<b>237.95</b>	<b>0.1</b>
<b>NiCl<sub>2</sub>, 7H<sub>2</sub>O</b>	<b>237.69</b>	<b>0.1</b>
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>		<b>0.5</b>
<b>KCl</b>		<b>0.5</b>

**Tableau III. 1.** La composition chimique du bain électrolytique utilisé lors cette étude

Les sels utilisés ont été pesés à l'aide d'une microbalance en respectant les concentrations typiques du rapport  $Co^{2+}/Ni^{2+} = [1/1]$ . Le pH a été fixé à 3.15 en utilisant des gouttes d' HCl dilué. L'acide borique  $H_3BO_3$  est un additif qui va minimiser le dégagement d'hydrogène et empêcher la formation d'hydroxyde. On a ajouté le chlorure de potassium KCl comme électrolyte support.

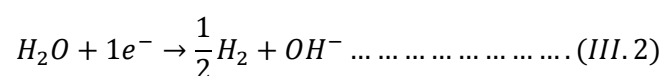
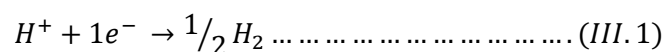
Les expériences ont été effectuées à l'aide de trois électrodes relié a un Potentiostat-Galvanostat (VERSASTRAT4) contrôlé par l'ordinateur. Un contre électrode (CE) constituée d'un fil de Platine, une électrode de référence (RE) est de type Ag/AgCl et l'électrode travail (WE) est constituée d'un substrat FTO. Ces électrodes ont été placées dans des positions parallèles avec une distance de deux centimètres entre chaque deux électrode. Les expériences ont été réalisées à une température ambiante  $25\pm 2^\circ C$ . Avant chaque expérience, les substrats ont été nettoyés dans un bain ultrason par l'acétone et l'éthanol pour éliminer la graisse sur la surface pendant 15 minutes et rincés à l'eau distillée.

### III.2. Etude électrochimique

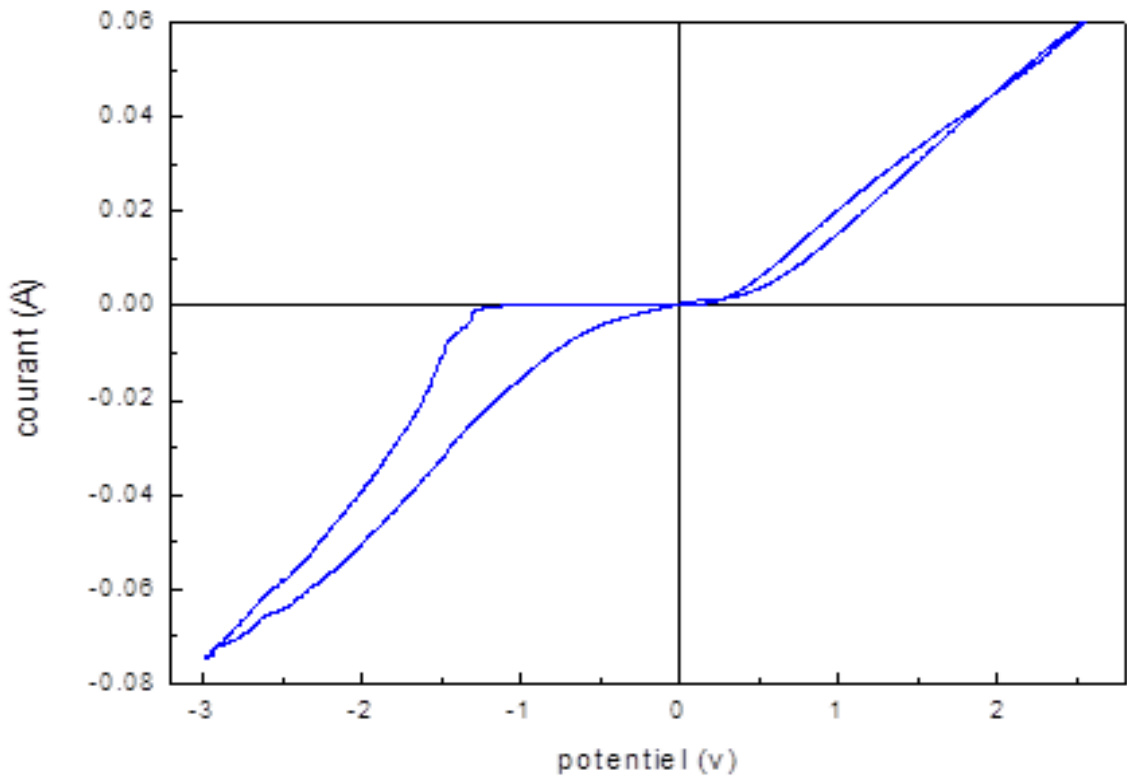
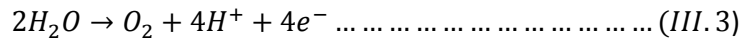
#### III.2.1. Voltammétrie cyclique

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, la voltammétrie cyclique vise à étudier l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. Ainsi, les voltammogrammes obtenus nous permettent de déterminer l'intervalle du potentiel de réduction dans laquelle l'électrodéposition des dépôts CoNi est possible.

Avant de procéder aux couches minces de CoNi, nous nous sommes intéressés à l'étude par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique du substrat d'FTO. La figure III.1 représente un spectre voltammogramme du verre FTO immergé dans la solution sans ions de cobalt et de nickel. Effectivement, la figure III.1. montre un cycle voltamétrique typique de l'FTO dans une solution contenant 0.5 M de l'acide borique  $H_3BO_3$ , 0.5 M du chlorure du potassium KCl. Vu à l'absence des ions de cobalt  $Co^{2+}$  et de nickel  $Ni^{2+}$ , on remarque qu'il existe deux types de courants. Le premier courant apparaît dans le côté des potentiels négatifs et est appelé courant cathodique. Ce dernier est attribué à la réduction de l'hydrogène et de l'eau selon les réactions suivantes :



Le deuxième courant apparaît dans le côté des potentiels positifs s'appelle courant anodique. Ce courant est attribué à l'oxydation de l'eau selon la réaction suivante :



**Figure III.1.** Voltamogramme cyclique d’une électrode d’FTO dans un électrolyte sans ions  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$

Ceci indique clairement la présence inévitable de ces réactions concurrentes lors de l’électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1].

Pour déterminer le potentiel de réduction des ions  $H^+$  à un pH de 3.15, nous avons utilisé la formule de Nernst (Voir chapitre II):

Pour un milieu de température ambiante ( $25\text{ }^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ ) on peut réécrire l’équation de Nernst comme suit :

$$E_{H^+/H_2} = E_{0\ H^+/H_2} - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]} \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec  $E_{0\ H^+/H_2} = 0\text{V}$  et  $n=1$

Donc :  $E_{H^+/H_2} = -0.422\text{ V}$

Le potentiel de réduction des ions de  $H^+$  est confirmé expérimentalement sur la figure III.1.

### III.2.2. Etude voltampérométrique en absence de Cobalt

Pour déterminer la gamme optimale de potentiels pour la déposition du nickel, nous avons effectué un balayage des potentiels en utilisant la technique de voltamétrie cyclique. Pour ce

faire, nous avons utilisé un électrolyte qui ne contient pas les ions de cobalt  $\text{Co}^{2+}$ . Cette solution aqueuse contient 0.1 M de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , et 0.5 M de KCl.

A partir de l'équation de Nernst nous avons déterminé les potentiels thermodynamiques de réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  à un pH de 3.15.

Pour un milieu de température ambiante ( $25\text{ }^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ ), on peut réécrire l'équation de Nernst comme suit :

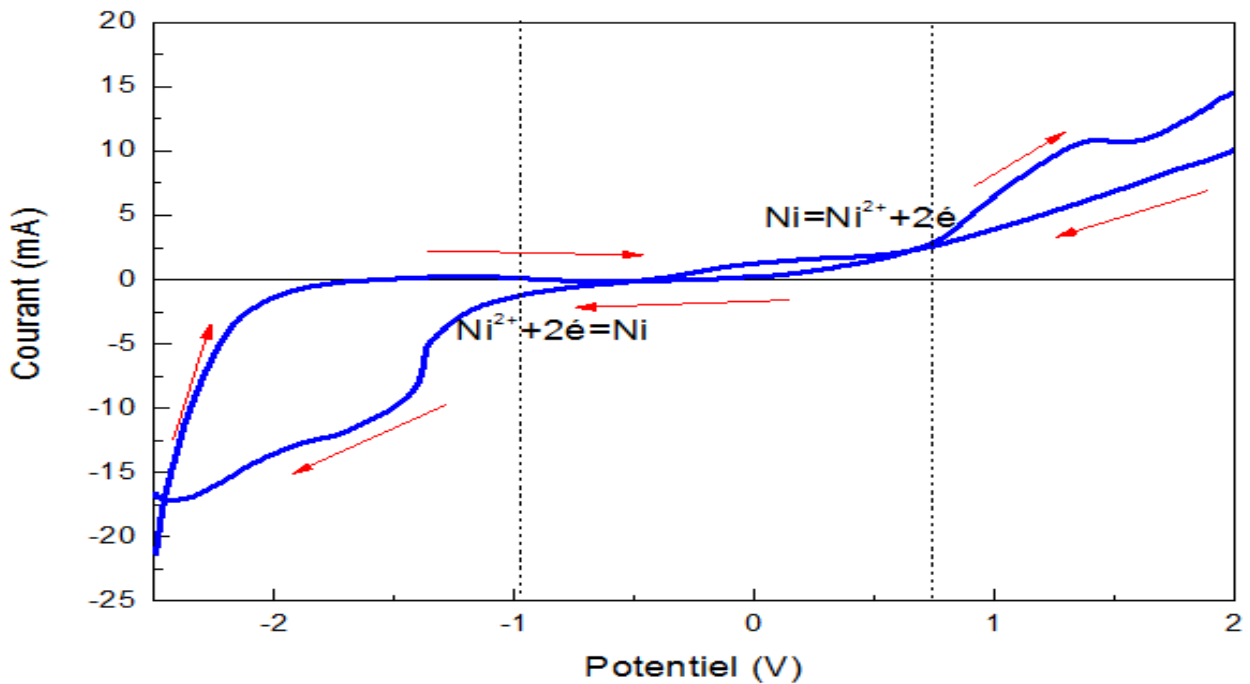
Pour le couple oxydant-réducteur  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  :

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{0\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]} \dots \dots \dots (III.5)$$

Avec  $E_{0\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.257\text{ V}$  et  $n=2$

Donc :  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.325\text{ V}$

La figure III. 2 représente le voltamogramme obtenu pour cet électrolyte. En plus des pics observés dans voltamogramme précédent, nous avons observé de nouveaux pics de réduction et d'oxydation dus à la présence des ions de nickel. Le pic qui correspond à la réduction du nickel se situe à un potentiel de  $-0.8\text{V}$  / (Ag/AgCl). Au-delà de ce potentiel, il y a une diminution massive du courant et cela est dû à la réduction de l'hydrogène. La réduction des ions de nickel a conduit à l'apparition d'un pic dans la région anodique (potentiels plus positifs) qui signifie l'oxydation du nickel déposé dans le substrat auparavant, suivi par une autre augmentation du courant. Cette augmentation attribuée à l'oxydation de l'eau.



**Figure III. 2.** Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO lors de l'électrodéposition du nickel.

### III.2.3. Etude voltampérométrique en absence de Nickel

Afin de déterminer l'intervalle des potentiels où le cobalt est déposé, nous avons tracé un voltamogramme cyclique, où le bain d'électrodéposition ne contient pas des ions de nickel Ni<sup>2+</sup>. La solution aqueuse que nous avons utilisé cette fois contient 0.1M de CoCl<sub>2</sub> 6 H<sub>2</sub>O, 0.5 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, et 0.5 M de KCl.

A partir de l'équation de Nernst nous avons déterminé les potentiels thermodynamiques de réduction des ions Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> à un pH de 3.15.

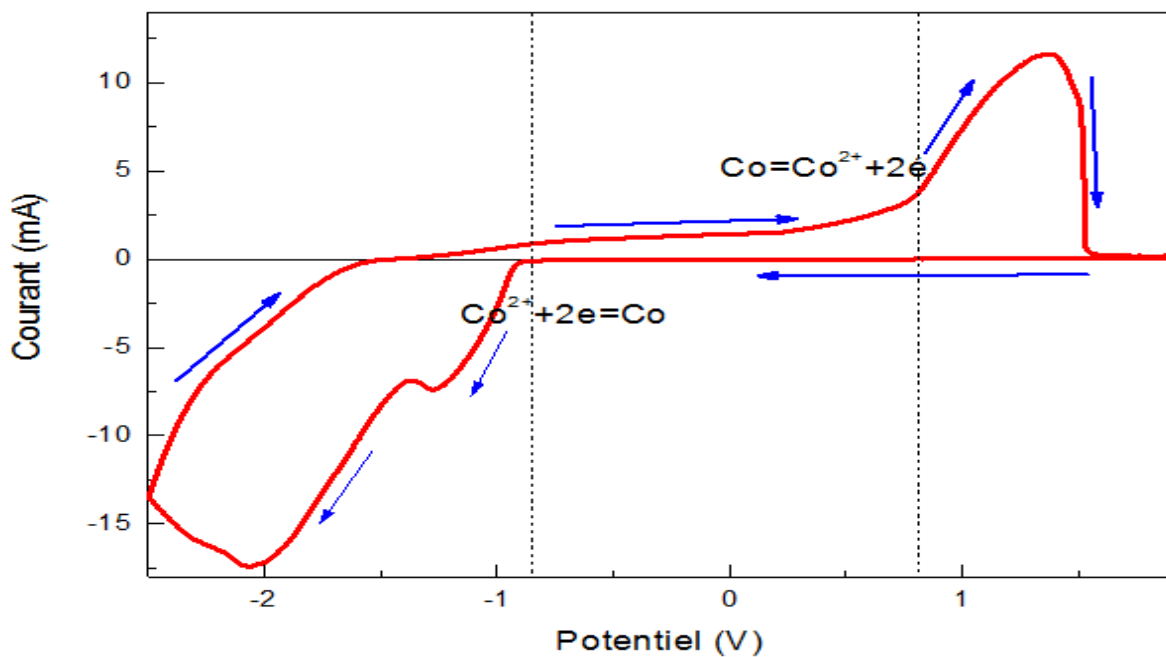
Pour un milieu de température ambiante (25 °C = 298,15 K), on peut réécrire l'équation de Nernst comme suit :

Pour le couple oxydant-réducteur Co<sup>2+</sup>/Co :

$$E_{Co^{2+}/Co} = E_{0\ Co^{2+}/Co} - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Co]} \dots \dots \dots (III.7)$$

Avec  $E_{0\ Co^{2+}/Co} = -0.28V$  et  $n=2$

Donc :  $E_{Co^{2+}/Co} = -0.334 V$



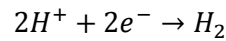
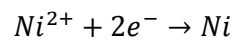
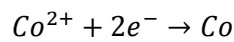
**Figure III.3.** Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO lors de l'électrodéposition du cobalt

La figure III.3 montre le voltamogramme obtenu pour cet électrolyte. Comme dans le cas précédent, la présence d'ions de cobalt dans la solution a conduit à l'apparition des pics correspondant aux réactions d'oxydo-réduction du Cobalt. Le pic de réduction des ions de cobalt est situé à la tension de -0.95 V/ (Ag/AgCl), ce qui va induire la formation de la couche de cobalt. Tandis que, la réaction d'oxydation des ions de cobalt se traduit par la présence d'un

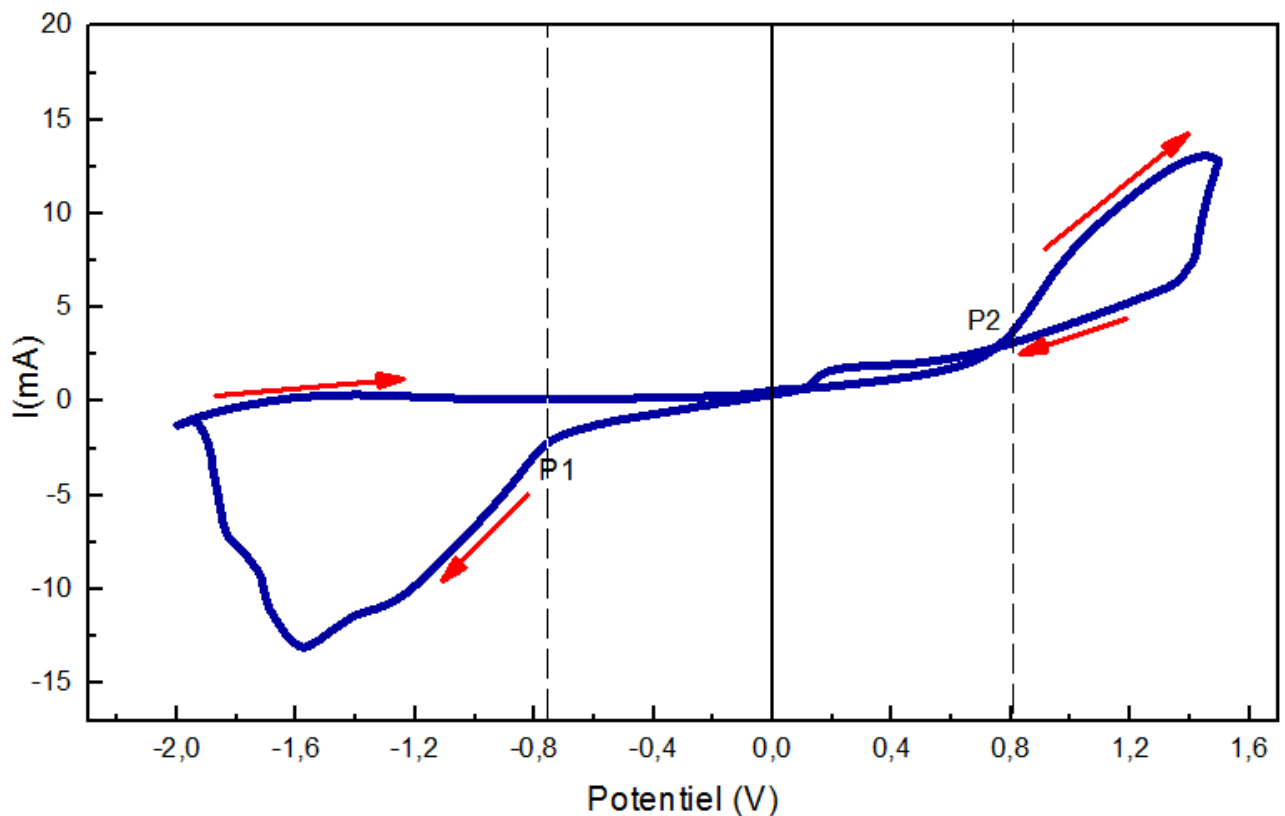
pic dans la région des tensions positives (région anodique) qui représente la dissolution de la couche précédemment déposée.

### III.2.4. Electrodeposition de l'alliage CoNi

Pour l'électrodéposition de l'alliage CoNi, nous avons utilisé un bain contenant bien des ions de cobalt Co et des ions de nickel Ni. En effet, l'électrolyte utilisé pour cette expérience contient 0.1 M de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.1 M de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.5 M de  $H_3BO_3$  et 0.5 M de KCl. Ainsi, les ions présents dans la solution sont :  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $K^+$  et  $Cl^-$ . Les réactions chimiques qui conduisent à la formation des dépôts CoNi sont les suivantes :



On voit clairement que les potentiels thermodynamiques de réduction des ions de  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sont très proches, ceci indique que les deux espèces sont déposées au même temps.



**Figure III. 4.** Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO dans un électrolyte lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNi

La figure III.4 représente un voltamogramme cyclique pour la déposition des films minces de CoNi. Dans la région cathodique, on observe une chute du courant autour du -0.8/ (Ag/AgCl). Cette chute indique la première étape de la déposition. Ensuite, on remarque l'apparition d'un pic P1 autour de -0.8 V/ (Ag/AgCl) correspond à la réaction de la réduction des ions de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et la déposition de l'alliage du CoNi [2,3].

Lors du balayage retour, dans la région anodique, on observe un autre pic P2 correspond à la réaction d'oxydation (dissolution) des ions de cobalt et de nickel. Ce pic indique la dissolution de l'alliage CoNi précédemment déposé. Il faut noter aussi qu'il existe d'autres pics cathodiques et anodiques, qui correspondent au dégagement l'hydrogène  $\text{H}_2$ .

A partir de ce voltamogramme nous avons choisi la gamme des potentiels pour le dépôt des couches minces CoNi par la méthode d'électrodéposition. Nous avons donc utilisé le mode potentiostatique en appliquant des potentiels de -1.5V, -1.55V, et -1.6V par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl). Le temps de dépôt a été fixé à 45 secondes pour tous les échantillons. Les couches minces obtenues se présentent sous forme rectangulaire, d'une longueur de 0.8 cm et d'une largeur de 0.5 cm. Les dépôts de CoNi obtenus sont rincés, puis séchés sous un jet air. La suite de ce chapitre rapporte l'effet du potentiel de dépôt sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des couches minces de CoNi obtenues.

### III.3. Microanalyse par dispersive d'énergie des rayons X (EDX).

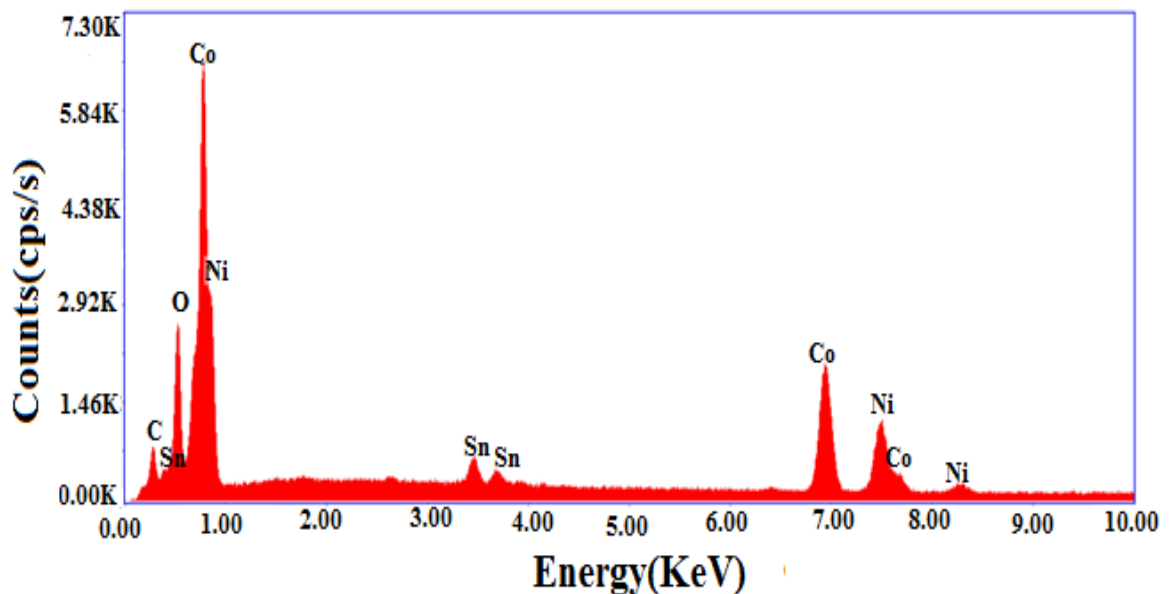


Figure III.5. Exemple de spectre EDX de la couche mince CoNi déposé à un potentiel -1.5V

La Figure III.5 représente un spectre EDX d'une couche mince Co-Ni électrodéposé pour un potentiel de -1,5V. D'après ce spectre EDX, nous observons clairement la présence des pics caractéristiques du Co et Ni confirmant, ainsi, la réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  et du  $\text{Ni}^{2+}$  et la déposition Co et le Ni sur le substrat FTO. De plus, nous observons d'autres petits pics de Sn et O en provenance du substrat FTO ( $\text{SnO}_2$ :F).

Le tableau III.2 montre le pourcentage atomique de cobalt et de nickel dans les couches minces CoNi élaborées à différents potentiels appliqués.

<b>Potentiel(V)</b>	<b>Co% (<math>\pm 0.5</math> %)</b>	<b>Ni% (<math>\pm 0.5</math> %)</b>
<b>-1.5</b>	<b>60</b>	<b>40</b>
<b>-1.55</b>	<b>58</b>	<b>42</b>
<b>-1.6</b>	<b>68</b>	<b>32.0</b>

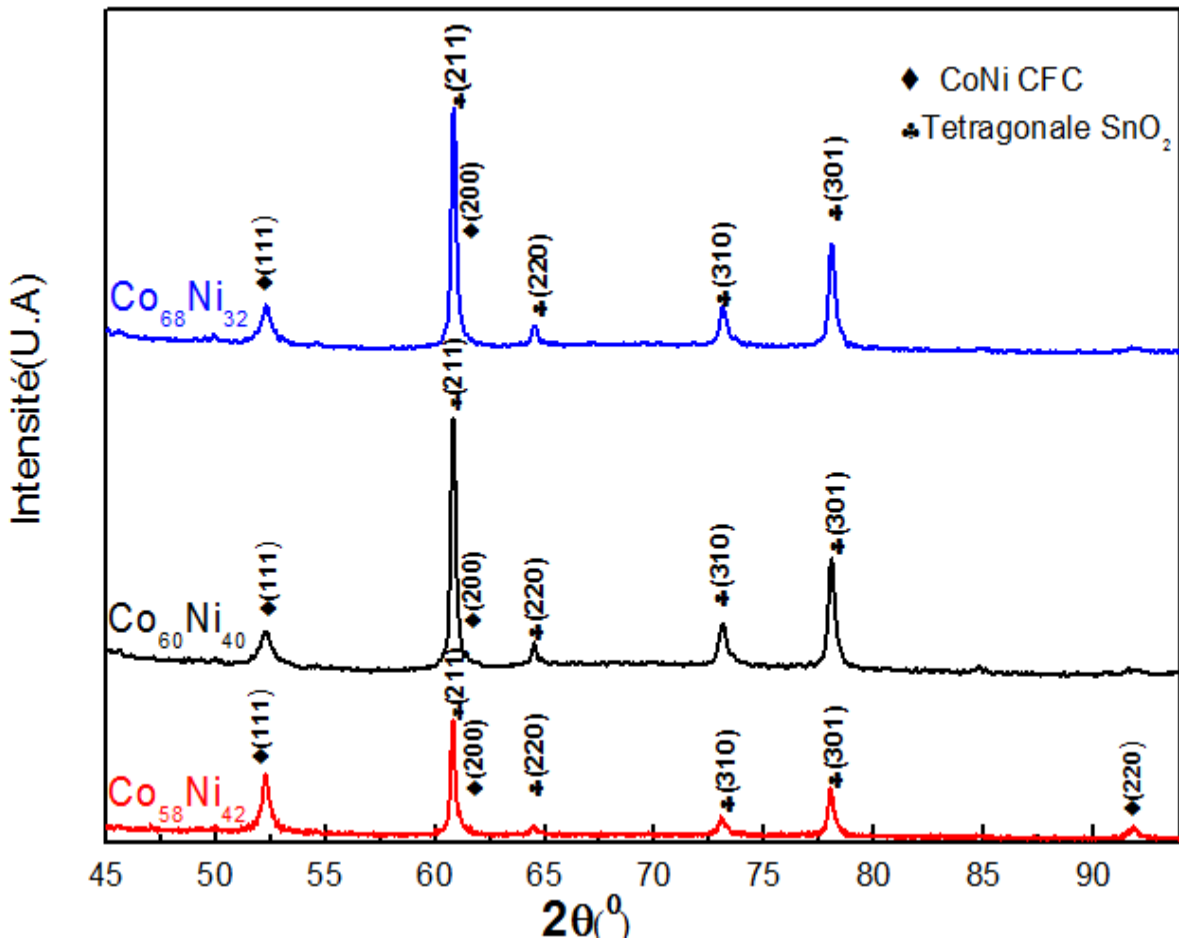
**Tableau III.2.** Composition chimique des dépôts d'alliages CoNi

Nous avons remarqué que le rapport Co/Ni dans la couche mince est légèrement supérieur au rapport  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  dans le bain. Ce phénomène peut être dû aux effets concomitants de la réduction plus rapide des ions  $\text{Co}^{2+}$  par rapport à la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à la surface l'électrode de travail. Ce phénomène est appelé la codeposition anormal, où le métal le moins noble Co est préférentiellement déposé avant le métal le plus noble Ni. En effet, la codeposition anormale est un comportement bien connu dans l'électrodéposition des alliages CoNi. Ainsi, selon des études réalisées par C.chung et al [4]. et Hansal et al [5], ce phénomène peut être expliqué par le fait que la capacité d'adsorption de  $\text{Co}(\text{OH})^+$  sur la surface de la cathode est supérieure à celle de  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ . De ce fait et comme le Co et le Ni possèdent des potentiels de réduction différents, un comportement d'électrodéposition anormal peut se produire.

### **III.4. Diffraction des rayons X (DRX)**

#### **III.4.1. Evolution de la structure cristalline**

Les diffractogrammes obtenus de couches minces CoNi électrodéposées pour les trois compositions chimiques différentes ( $\text{Co}_{58.5}\text{Ni}_{42}$ ,  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ , et  $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ ) sont illustrés à la figure III.6



**Figure III.6.** Spectres de DRX des couches minces CoNi électrodéposées

Tous les spectres DRX obtenus ont été traités par un ordinateur à l'aide du logiciel Panalytical High-Score Plus. Il est clair que les spectres DRX présentent deux pics clairs apparus à des positions angulaires  $2\theta = 52.25^\circ$  et  $91.7^\circ$ . De plus, par l'utilisation de la méthode de déconvolution des pics intégrée dans Highscore, un autre pic convolué (chevauchant un autre pic) a été identifié à  $2\theta = 61^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans de diffraction (111), (220) et (200) de la structure cubique à faces centrées (CFC) de l'alliage CoNi [JCPDS Card Ref. code : 01-082-3064]. Selon le diagramme d'équilibre du système binaire CoNi, l'alliage CoNi peut présenter deux phases différentes en fonction de la composition chimique de l'alliage. Ces phases sont la phase cubique à faces centrées (CFC) et la phase hexagonale compacte (HCP). Selon la littérature, la transition de la structure CFC à hexagonal compacte se fait lorsque l'alliage CoNi est très riche en Cobalt (dans la gamme de 72 % et 78 %) [6-8]. Dans notre cas, le pourcentage de cobalt dans nos alliages varie entre 58 % et 68 %, ce qui confirme l'existence d'une seule phase CFC. Pour ce qui est des pics apparus à  $2\theta = 60.80^\circ$ ,  $2\theta = 64.5^\circ$ ,

73.1° et 78.05°, ils ont été identifiés comme étant les plans (211), (220), (310), (301) de la structure tétragonale du SnO<sub>2</sub>.

De plus, dans notre cas, la croissance des couches se fait selon la direction préférentielle <111>. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux [9-10] mais est différent de ceux obtenus dans d'autres travaux [11, 12] où la texture était <200>. Il a été prouvé que la texture des films minces produits par électrodéposition dépend de l'énergie de surface des plans cristallographiques croissants, où dans le processus de cristallisation normal, les atomes préfèrent cristalliser dans la direction qui a l'énergie de surface la plus faible [13]. Pour l'alliage CoNi, il est bien connu que dans la phase cubique à faces centrées (CFC), le plan (111) possède une énergie de surface la plus faible [14].

**III.4.2. Evolution de la taille des cristallites**

A partir des spectres DRX, nous avons estimé la taille des cristallites <D> et le paramètre de maille, a (Å). Pour la taille des cristallites, nous avons utilisé la formule de Scherrer donnée par la relation suivante [15] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (III.8)$$

Avec <D> est la taille moyenne des cristallites, λ est la longueur d'onde du rayonnement X , β représente la largeur intégrale du pic et θ est l'angle de Bragg.

Le tableau III.3 montre les valeurs de la taille moyenne des cristallites et du paramètre de maille des couches minces CoNi pour les différentes compositions chimiques.

Potentiel V	Percentage du cobalt %	2θ(°)	Taille des cristallites (nm)	Paramètre de maille ±0.0003 a(Å)
-1.50	60	52.2738	18	3,5170
-1.55	58	52.2767	20	3,5165
-1.60	68	52.2525	13	3,5148

**Tableau III.3.** Evolution de la taille moyenne des cristallites <D> et du paramètre de maille a(Å) des couches minces de CoNi.

Il est clair que lorsque le potentiel augmente, la taille des cristallites prend des valeurs entre  $13 \pm 0.2$  nm (-1,6V) et  $20 \pm 0.2$  nm (-1,55V). Ces valeurs obtenues confirment le caractère nanostructuré des couches minces de CoNi électrodéposées et indiquent que le potentiel a un effet significatif sur la taille des cristallites. Comme il est bien connu que dans le cas de l'électrodéposition des métaux, la taille des grains des films minces électrodéposés peut être déterminée par la compétition entre nucléation et croissance [16]. Il a été démontré qu'un changement du potentiel provoque une variation de la densité de nucléation [17-19]. Pour cela, dans notre cas, nous pensons que, dans cette étude, l'évolution de la taille des cristallites des couches minces de CoNi est probablement causée par le faible taux de nucléation par rapport au taux de croissance qui est dû aux valeurs élevées du potentiel appliqué et de la concentration. Il est bien de noter, à titre de comparaison, que les valeurs de la taille des cristallites,  $\langle D \text{(nm)} \rangle$ , obtenues dans notre cas sont inférieures à ceux obtenues dans d'autres travaux. En effet, A. Karupz et al. [11] ont obtenu des valeurs de  $\langle D \text{(nm)} \rangle$  comprises entre 29 nm et 39 nm pour des films de CoNi déposés sur un substrat de Titane (Ti). Y. Sknar et al. [20] ont également trouvé un changement de  $\langle D \text{(nm)} \rangle$  avec des valeurs allant de 50 nm à 130 nm pour des films de CoNi électrodéposés à différents pH. Tandis que M. Salehi et al. [21] ont trouvé des valeurs de  $\langle D \text{(nm)} \rangle$  entre 24 nm et 38 nm pour des alliages CoNi déposés sur l'acier inoxydable. En revenant aux résultats de l'étude de S. Thanikaikarasan et al [22], qui ont concentré autour du rôle du substrat sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des alliages de CoNi, ces auteurs ont mis en évidence que le changement du substrat peut causer un changement de la taille des cristallites. Dans notre cas, les petites valeurs de  $\langle D \text{(nm)} \rangle$  peuvent être attribuées à l'utilisation du FTO comme substrat.

### **III.4.3. Evolution du paramètre de maille et des contraintes**

Concernant le paramètre de maille  $a$  (Å), nous avons utilisé la relation donnée pour la structure cubique à faces centrées (CFC) exprimée par l'équation suivante :

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots \dots \dots (III.9)$$

Où (h, k, l) sont les indices de Miller et d est la distance interréticulaire

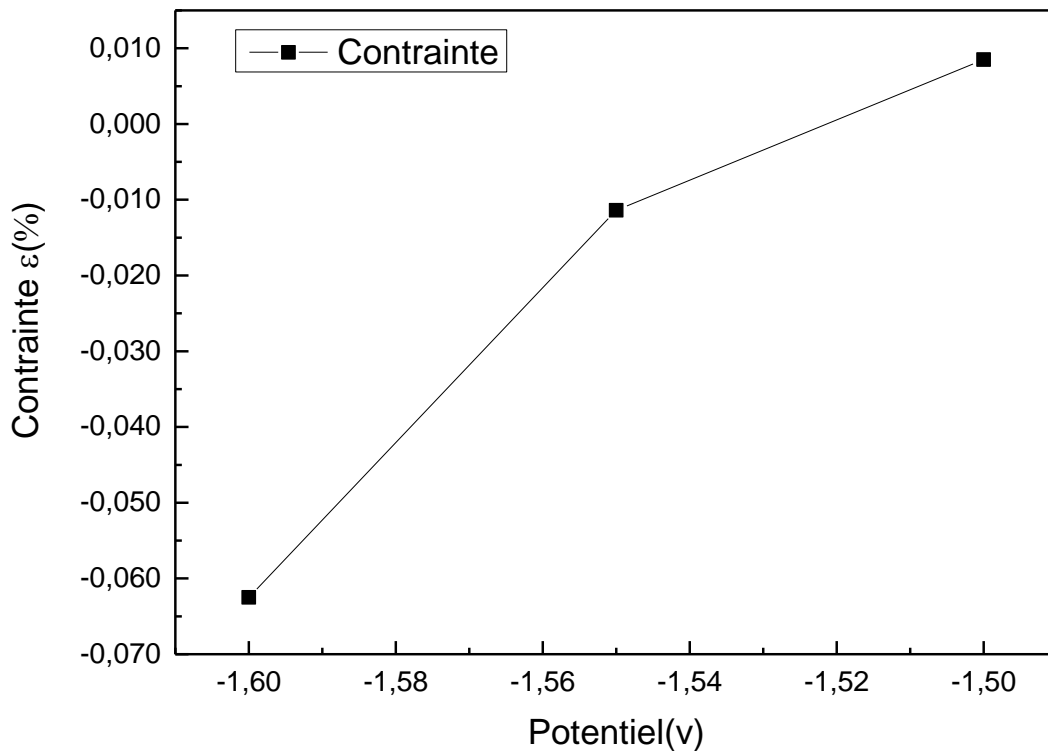
Avec :  $\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Cu}) = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $n=1$

Le calcul du paramètre de maille  $a$  (Å) a été fait pour tous les échantillons à partir du pic le plus intense (111). Les valeurs obtenues de  $a$  (Å) sont présentées dans le tableau III.3. A partir de ce tableau, nous avons remarqué qu'en augmentant le potentiel de -1,6 V à -1,5 V, le paramètre de maille  $a$  (Å) augmente de façon monotone de  $3.515 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  (une tension de -1.6 V) à  $3.517$

$\pm 0,0003 \text{ \AA}$  (pour une tension de  $-1.5 \text{ V}$ ). Aussi, ces valeurs de  $a(\text{\AA})$  sont plus ou moins faibles par rapport à la valeur du CoNi massif qui est de  $3.517 \text{ \AA}$  [23], à l'exception de l'échantillon  $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ , ou la valeur de  $a(\text{\AA})$  est inférieure à celle du bulk. Cette différence de valeur peut être attribuée aux contraintes résiduelles [24].

La détermination des contraintes se fait par la mesure des déformations  $\varepsilon$  (%) par l'utilisation des valeurs des paramètres de maille  $a(\text{\AA})$  à partir de l'équation suivante [25] :

$$\varepsilon (\%) = \frac{a - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} * 100 \dots \dots \dots (III. 10)$$



**Figure. III.7.** Evolution de la valeur des contraintes des films minces de CoNi en fonction du potentiel de déposition.

La figure III. 7 représente l'évolution des contraintes  $\varepsilon$  (%) pour les alliages de CoNi. en fonction du potentiel appliqué. Nous avons remarqué que les valeurs les contraintes trouvés  $\varepsilon = -0.0625, - 0.01\%$  et  $0.008 \%$  pour des potentiel appliqués  $-1.6 \text{ V}, -1.55\text{V}$  et  $-1.5 \text{ V}$ , respectivement. Ces valeurs sont relativement faibles de l'ordre  $0.01 \%$  et augmente avec l'augmentation du potentiel. De plus, les valeurs négatives de la déformation des échantillons -

1.6V et -1.55V signifie que les couches minces CoNi sont sous des contraintes compressives. Par contre, la valeur positive de la déformation de l'échantillon -1.5 V indique que la couche mince est sous contrainte de dilatation. Nous pensons que le changement la valeur des contraintes ainsi de son comportement est dû au changement de la composition chimique de nos couches mince CoNi

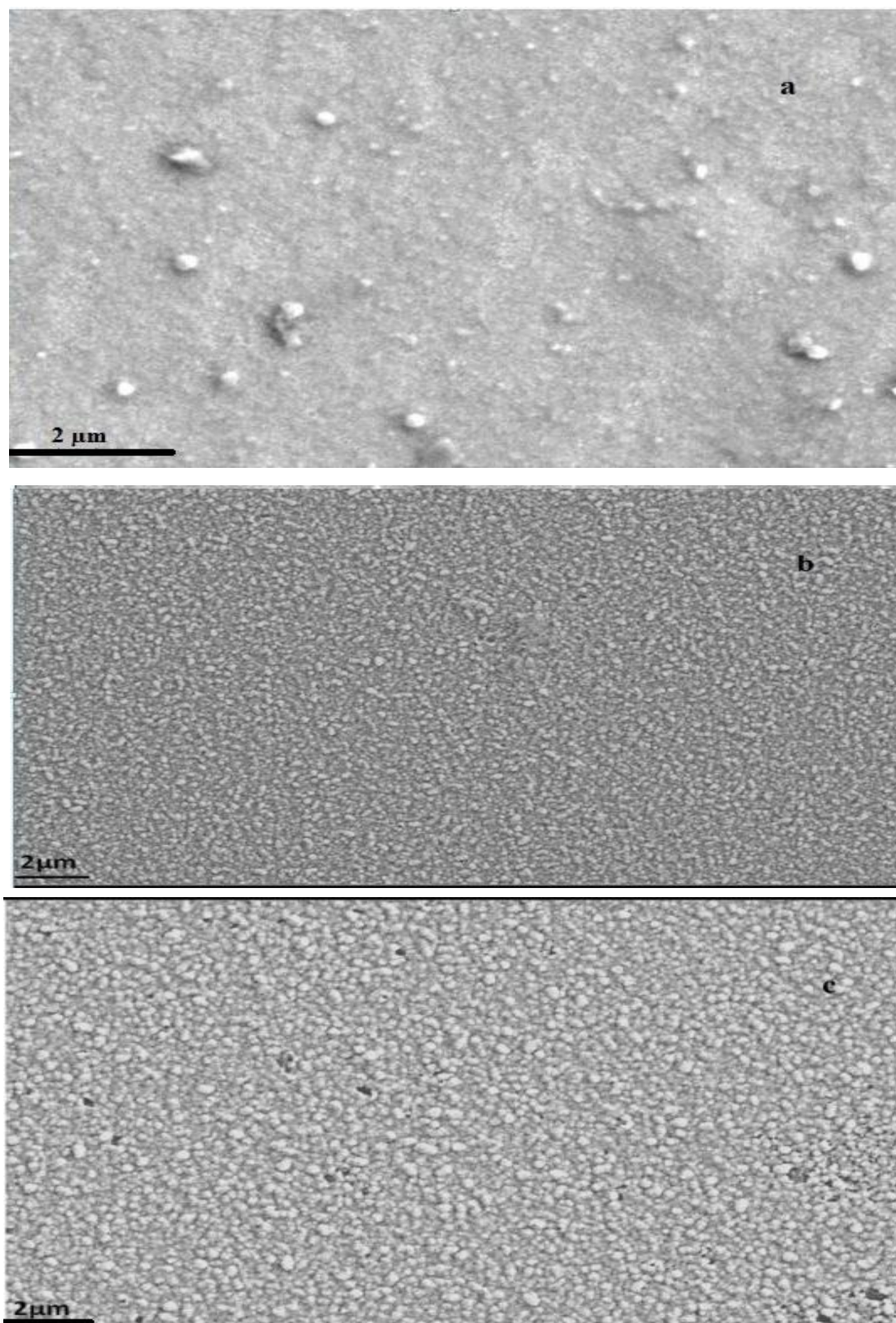
### **III.5. Morphologie des couches minces CoNi**

Il est important d'observer la morphologie de nos couches électro-déposées et d'examiner les modifications engendrées par le changement du potentiel appliqué. Pour cela, l'observation des propriétés microstructurales des couches minces de CoNi élaborées par électrodéposition, pour différents potentiels a été faite par l'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) et de la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### **III.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)**

La Figure III.9 présente des images MEB montrant la morphologie des couches minces de CoNi pour des dépôts électrodéposés de Co-Ni à différents potentiels.

Les images MEB ont montré que la morphologie des films minces de CoNi électrodéposés constitués de petits grains possédants une forme sphérique. Lorsque le potentiel augmente, la taille des grains augmente et la surface devient plus dense, ce qui est un signe du changement de la rugosité. Nous concluons que le potentiel est un paramètre déterminant dans la forme et la taille des grains.



**Figure III.9.** Images MEB de la surface des dépôts Co-Ni électrodéposés à différent potentiels : a) 1.5V, b) -1.55V et c)-1.6

### III.5.2. Microscope à force atomique (AFM)

Afin de compléter l'étude morphologique faite par MEB, nous avons effectué des observations par microscopie à force atomique (AFM). La figure III.8 montre les images topographiques de CoNi électrodéposé en mode contact obtenues en 2D et 3D avec un agrandissement de 1  $\mu\text{m}$ .

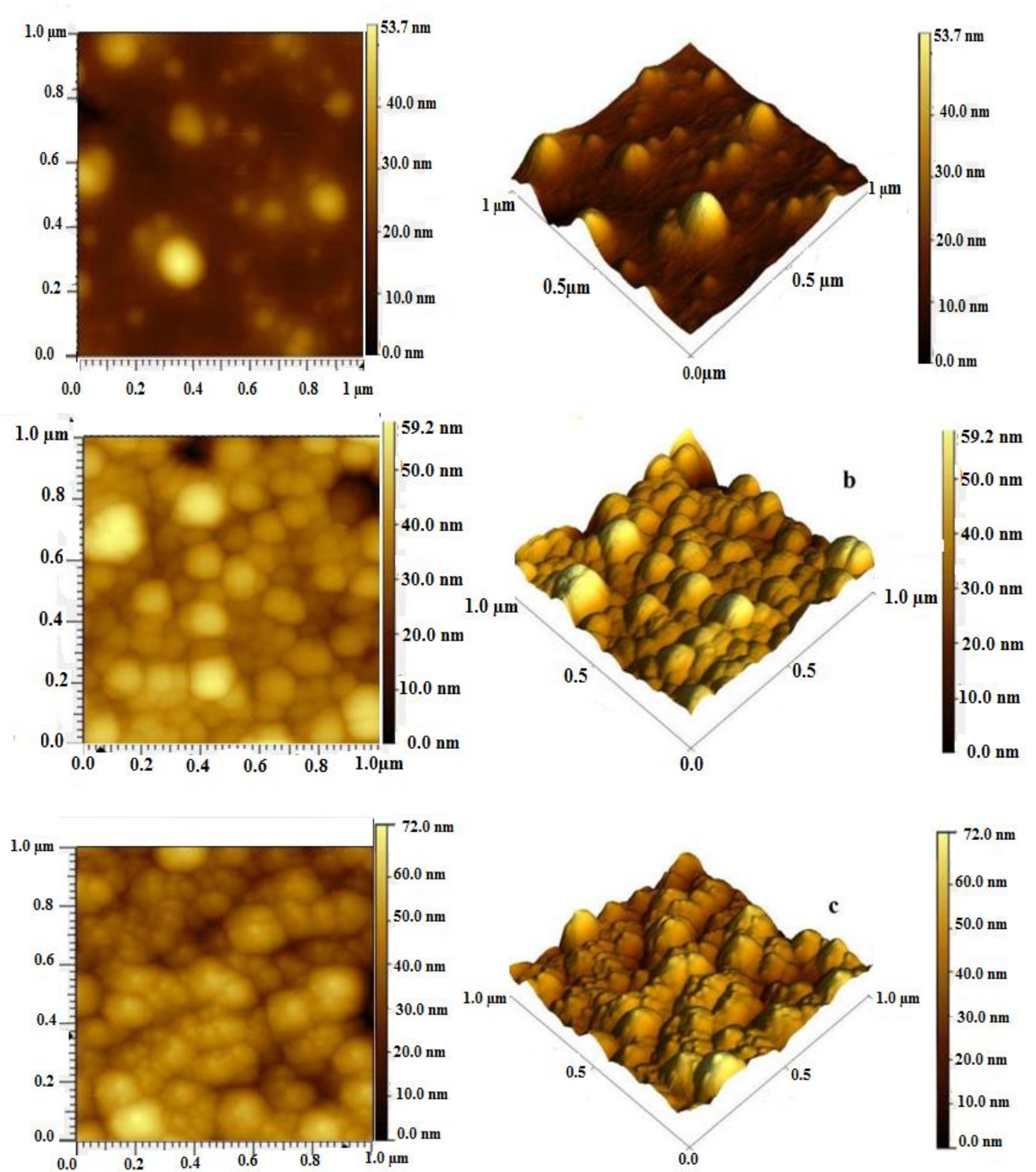


Figure III. 8. Images AFM en 2D et 3D des couches minces CoNi en fonction du potentiel

a ) -1.5V , b ) -1.55V et c ) -1.6V

Nous voyons clairement que la morphologie des films est constituée de grains possédant une distribution homogène, régulière avec un ordre nanométrique. De plus, ces images montrent que la morphologie des films électrodéposés change avec le changement du potentiel, où le nombre de grains augmente et leur forme ainsi que leur forme devient plus pointu ce qui donne des surfaces plus rugueuses.

La rugosité de la surface des couches minces fait partie des paramètres topographiques essentiels pour de nombreuses applications magnétiques qui sont être extraits de l'analyse des informations obtenues à partir des images AFM [26-27]. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de rugosité moyenne ( $R_m$ ) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (Root Mean Square) qui est l'espacement moyen des pics de rugosité de surface [28].

Le tableau III.4 présente les valeurs de la rugosité RMS mesurés à l'aide du logiciel Gwyddion [29] pour les films minces de CoNi déposés à différents potentiels (1-5 V, 1.55 V et, -1.60 V).

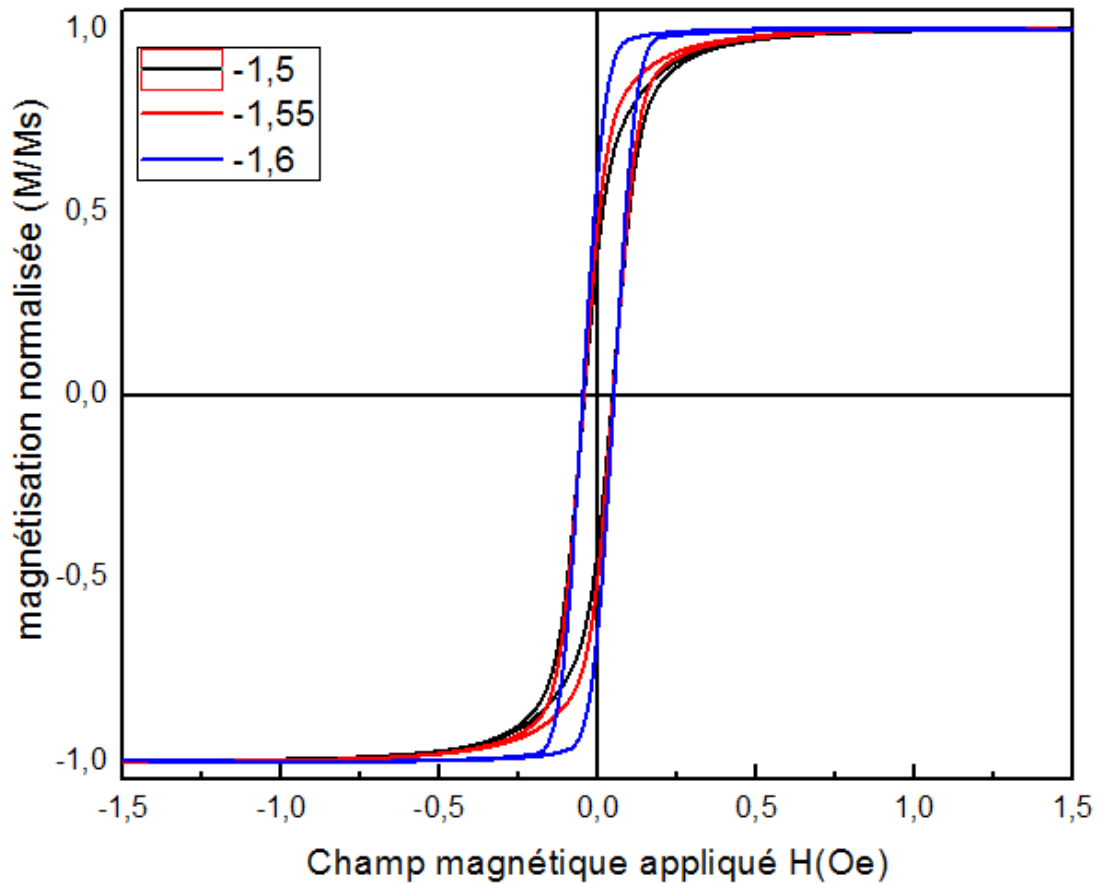
Potentiel(V)	RMS ( $\pm 0.1$ ) nm
<b>-1.5</b>	<b>5.9</b>
<b>-1.55</b>	<b>7.8</b>
<b>-1.6</b>	<b>9.0</b>

**Tableau III.4.** Valeurs de Root Mean Square (RMS) des couches minces CoNi en fonction du potentiel

Nous avons remarqué l'existence d'une corrélation inverse entre la rugosité RMS et le potentiel. Cela signifie que les films Co-Ni deviennent moins rugueux à mesure que le potentiel appliqué augmente. Nous concluons ainsi que, dans notre cas, le potentiel est un paramètre important pour le contrôle de la forme, la taille ainsi que la rugosité des couches CoNi.

### **III.6. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).**

La figure III.10 illustre des cycles d'hystérésis obtenus par un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour tous les échantillons de CoNi en appliquant un champ magnétique dans la direction parallèle (l'angle est  $0^\circ$ ) et en traçant la magnétisation normalisée ( $M/M_s$ ) en fonction du champ magnétique appliqué ( $H$ ).



**Figure III.10.** Cycles d’hystérésis mesurés sous un champ parallèle pour des couches minces de CoNi obtenus à différents potentiels

A partir des cycles d’hystérésis, nous avons extraits le champ coercitif,  $H_c$ , et le squarness,  $S$  ( $M_r/M_s$ ) et qui seront discutés en fonction du potentiel de dépôt des couches CoNi. Les valeurs de  $H_c$  et  $S$  sont récapitulées sur le tableau III. 5

Potentiel V	Champ Coercitif $H_c$ $\pm 0.5(Oe)$	Squarness S
-1.5	45	0.70
-1.55	47	0.60
-1.6	49	0.93

**Tableau III.5.** Evolution des paramètres magnétiques de l’alliage Co-Ni électrodéposé à

### III.6.1. Evolution du champ coercitif en fonction du potentiel appliqué

A partir du tableau III.5, nous avons observé un léger changement des valeurs du champ coercitif  $H_c$ , où  $H_c$  change de  $45 \pm 1$  Oe à  $49 \pm 1$  Oe. Ces valeurs obtenues de  $H_c$  sont inférieures à celles trouvées dans d'autres travaux. Par exemple, S. Thanikaikarasan et al. [22] ont trouvé que les valeurs de  $H_c$  varient entre 450 Oe et 520 Oe pour le CoNi déposé sur différents substrats. A. Karpuz et al [11] qui ont déposé des films de CoNi sur le Titane (Ti) ont obtenu des valeurs de  $H_c$  qui changent de 46 Oe à 151 Oe. Tandis que, S. Tebbakh et al. [30]. qui ont utilisé le Ruthinium (Ru) comme substrat pour déposer des couches de CoNi ont trouvé une valeur 56 Oe pour l'échantillon qui ne contient pas de saccharine sur le bain lors du processus d'électrodéposition. U.Sarac et al. [31] ont trouvé des valeurs de  $H_c$  entre 76 Oe et 95 Oe. Il a été démontré que pour de taille des cristallites nanométriques, la valeur de la coercivité  $H_c$  dépend fortement du changement de la taille moyenne des cristallites  $D$  où  $H_c$  augmente (diminue) en augmentant (diminuant) la taille des gains [32]. Nous pouvons conclure que, dans notre cas, les faibles valeurs de  $H_c$  obtenus (en utilisant FTO comme substrat) sont dues aux faibles valeurs de la taille des cristallites.

Il est noté que l'épaisseur de la couche mince peut également affecter  $H_c$ , ou que lorsque l'épaisseur des couches minces CoNi est réduite, les interactions interraciales entre elles peuvent être plus faibles. Cela peut entraîner une réduction du champ magnétique coercitif car les moments magnétiques ont moins de contrainte pour se réorienter.

Dans notre étude, nous pensons que l'épaisseur de nos couches minces CoNi est constante, car le temps de dépôt, les concentrations ainsi que le pH du bain sont fixes pendant l'électrocristallisation.

### III.6.2. Evolution de la valeur du Squareness S

La rémanence ou bien l'aimantation rémanente  $M_r$ , est l'une des propriétés importantes dans les matériaux ferromagnétiques. C'est l'aimantation à champ magnétique égale à 0. Ce paramètre est l'un des paramètres essentiels dans certaines applications telles que l'enregistrement magnétique. En générale, dans la littérature, pour parler de la rémanence  $M_r$  on utilise une valeur normalisé spécifique qui s'appelle le rapport  $S = M_r/M_s$  appelé en anglais « Squareness ». La valeur du Squareness  $S$  varie entre 0 et 1 et indique à quel point le cycle d'hystérésis est carré et peut également confirmer si les films sont dans le mono-domaine magnétique (domaine unique) en  $S \geq 0,5$  ou dans les multi-domaines magnétiques si  $S < 0.5$  [33-34]. Cependant si le squareness est proche de 1, cela signifierait que le matériau a une

capacité de mémoire très intéressante et peut donc servir pour l'enregistrement magnétique ou il augmente l'efficacité de lecture des champs magnétiques émis par les bits.

Le tableau III.5 montre les valeurs du rapport S des couches mince CoNi obtenus pour différents potentiels. On voit clairement que S présente des valeurs élevées (supérieures à 0.5) où S varie entre 0.6 et 0.93 ce qui indique que nos échantillons CoNi présente, probablement, une structure en mono-domaine.

Par ailleurs, il a été mentionné dans la littérature que plusieurs paramètres peuvent affecter le rapport S comme la composition chimique, la texture et l'épaisseur de la couche [35-36]. La figure III.11 montre l'évolution du rapport S en fonction du pourcentage de cobalt et révèle clairement l'existence d'une corrélation directe entre le rapport S et les teneurs du cobalt, où l'échantillon ayant des valeurs élevées (faibles) de S correspond au pourcentage supérieur (inférieur) de Co. Dans notre étude, nous pensons que l'augmentation de S ainsi que ses valeurs élevées est attribuée à l'augmentation du pourcentage du cobalt dans l'alliage CoNi.

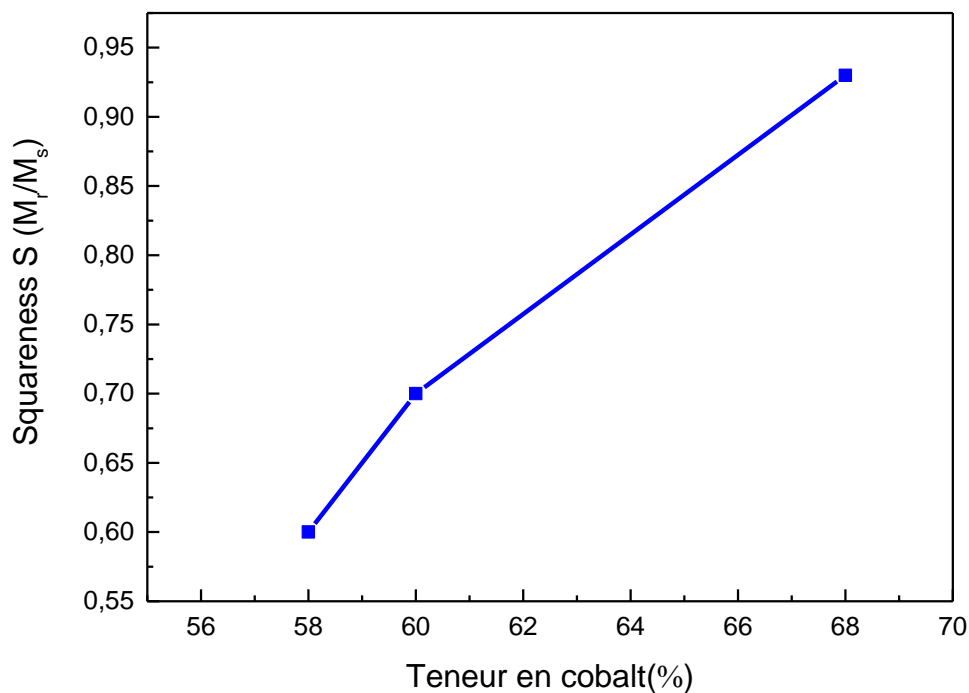


Figure III.10. Evolution du rapport S en fonction du pourcentage du cobalt

### III.7. Conclusion

Des couches minces de CoNi ont été déposées, à partir d'un bain de chlorure à  $\text{pH} = 3,15$ , sur un substrat FTO pour différents potentiels. Pour les différents dépôts obtenus aux différents potentiels, les propriétés structurales (DRX), morphologiques (MEB et AFM) et magnétiques (VSM) ont été étudiées.

Les spectres EDX ont confirmé la déposition de l'alliage CoNi avec différentes compositions riches en Cobalt.

Les diffractogrammes DRX ont montré l'existence d'une seule structure CFC et que la texture est selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . Nous avons remarqué une forte corrélation entre le potentiel et la taille des cristallites. Nous pensons que l'utilisation du substrat FTO est la cause des faibles tailles des cristallites.

Le paramètre de maille  $a$  (Å) est proche de celui du massif. De plus, le calcul des contraintes a montré que les échantillons sont sous des contraintes compressives pour les potentiels  $-1.6\text{V}$  et  $1.55\text{V}$  et de dilatation pour le potentiel de  $-1.5\text{V}$ .

Les images AFM et MEB ont montré la morphologie granulaire des films CoNi élaborés et ont affirmé la forte dépendance entre la taille des grains et le potentiel.

Enfin, les cycles d'hystérésis obtenus par VSM ont confirmé le comportement ferromagnétique des dépôts CoNi. Les faibles valeurs du champ coercitif  $H_c$ , qui variaient de  $45\text{Oe}$  à  $49\text{Oe}$ , pourraient s'expliquer par la faible taille des cristallites des couches minces de CoNi résultant de l'utilisation du FTO comme substrat. D'un autre côté, tous les échantillons ont présenté un rapport de squareness  $S$  élevé (supérieur à  $0,5$ ), ce qui confirme la formation d'un seul domaine magnétique avec une forte dépendance entre la squareness et la composition chimique des couches minces de CoNi.

**Références:**

- [1] O'M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993) 833
- [2] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang, *Electrochim Acta* 51 (2005) 85.
- [3] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 242 (2005) 326.
- [4] C.K. Chung, W.T. Chang, Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni-Co films, *Thin Solid Films*.
- [5] W.E.G. Hansal, B. Tury, M. Halmdienst, M.L. Varsanyi, W. Kautek, Pulse reverse plating of Ni-Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 1145–1151.
- [6] A. Bensouilah, A. Guittoum, M. Hemmous, A. Bouremana, B. Rahal, C. Yavru, R.M. Öksüzoglu, M. Kechouane, Structure, Microstructure And Magnetic Properties Of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$  powders Synthesized By Hydrothermal Method, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017) 2219– 2225.
- [7] T. Nishizawa, K. Ishida, The Co– Ni (Cobalt-Nickel) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 4 (1983) 390–395.
- [8 ] Tebbakh, S. and Mentar, Loubna and Messaoudi, Yazid and mohamed redha, Khelladi and Belhadj, Hamza and Amor, Azizi , Effect of cobalt content on electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 12 (2021) 796-1802.
- [9] F.Z. Bouzit, A. Nemamcha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer, Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities, *Surf. Coatings Technol.* 315 (2017) 172–180.
- [10] S.Yi, C.Yin, H.Lin, & X.Leng,. (2022). Study on Electrochemical and Magnetic Properties of CoNi Alloy Coating Electrodeposited on Semiconductor Silicon. *Int. J. Electrochem. Sci.* 17(220837), 2.
- [11] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni-Co films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3632–3635.

- [12] S. Tebbakh, A. Beniaiche, N. Fenineche, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, Electrochemical nucleation behaviours and properties of electrodeposited Co–Ni alloy thin films, *91*,1(2013), 17-23.
- [13] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrocrystallization: nucleation and growth phenomena, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559–2574.
- [14] Porter, D. A. "KE Easterling Phase transformations in metals and alloys." (1992): 233-236.
- [15] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
- [16] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrocrystallization: nucleation and growth phenomena, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559–2574.
- [17] U. Sarac, M.C. Baykul, Properties of electrodeposited Fe–Cu films grown on ITO coated glass substrates at different electrolyte temperatures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24, 952–957 (2013)
- [18] S. Armyanov, S. Vitkova, O. Blajiev, Internal stress and magnetic properties of electrodeposited amorphous Fe–P alloys. *J. Appl. Electrochem.* 27, 185–191 (1997)
- [19] A.M. Rashidi, A. Amadeh, The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings. *Surf. Coat. Technol.* 204, 353–358 (2009)
- [20] Y.E. Sknar, I. V. Sknar, O.O. Savchuk, F.I. Danilov, Electrodeposition of Ni-Co alloy from methansulfonate electrolyte. The role of the electrolyte pH in the anomalous codeposition of nickel and cobalt, *Surf. Coatings Technol.* 387 (2020) 125542..
- [21] M. Salehi, A. Saidi, M. Ahmadian, K. Raeissi, Characterization of nanocrystalline nickel-cobalt alloys synthesized by direct and pulse electrodeposition, *Int. J. Mod. Phys. B.* 28 (2014) 1–14.
- [22] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, T. Ahamad, S.M. Alshehri, Role of substrate on film thickness, structural, compositional and magnetic properties of CoNi alloy thin films by low temperature electrodeposition technique, *J. Saudi Chem. Soc.* 24 (2020) 955–962.
- [23] T. Omori, K.Oikawa, J.Sato, I.Ohnuma, U.Kattner, R.Kainuma, K.Ishida, Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co–Al–W-base quaternary systems. *Intermetallic*, 32(2013), 274-283.

- [24] S. Kotapati, A. Javed, N. Reeves-McLaren, M. R. J. Gibbs, N. A. Morley, J. MagnMagn. Mater. 331(2013) 67-71
- [25] H. P. Klug, L. E. Alexander; "X-ray diffraction procedures for polycrystallite and amorphous materials", 2<sup>nd</sup> edit ion. John Wiley and Sons, New York (1974).
- [26] E. Barrera, M.P. Pardavé, N. Batina, I. González, Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1787.
- [27] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, Effect of additives on electrodeposition of tin and its structural and corrosion behaviour, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 49–57.
- [28] W. Plieth, Electrochemistry for materials science, Elsevier, 2008.
- [29] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, Open Phys. 10 (2012) 181–188.
- [30] S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co-Ni alloy thin films, Trans. Inst. Met. Finish. 93 (2015) 196–204.
- [31] U. Sarac, M. Kaya, M.C. Baykul, Bath temperature-dependent structural properties, coercive force, surface morphology and surface texture of electrochemically grown nanostructured Ni–Co/ITO thin films, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 126 (2020) 1–11.
- [32] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, IEEE Trans. Magn. 26 (1990) 1397–1402.
- [33] K. Praveena, K. Sadhana, H.S. Virk, Structural and magnetic properties of MN-ZN ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process, Solid State Phenom. 232 (2015) 45–64.
- [34] I. Ali, M.U. Islam, M.S. Awan, M. Ahmad, M.N. Ashiq, S. Naseem, Effect of Tb<sup>3+</sup> substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol–gel auto-combustion technique, J. Alloys Compd. 550 (2013) 564–572.
- [35] U. Admon, M.P. Dariel, E. Grunbaum, J.C. Lodder, Magnetic properties of electrodeposited Co-W thin films, J. Appl. Phys. 62 (1987) 1943–1947.

- [36] Z. Li, X. Sun, Y. Zheng, H. Zhang, Microstructure and magnetic properties of micro NiFe alloy arrays for MEMS application, *J. Micromechanics Microengineering*. 23 (2013) 85013.

## **Chapitre IV**

**Etude de l'effet du rapport  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des films minces CoNi élaborés par électrodéposition sur un substrat FTO**

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre il s'agira d'étudier l'effet du changement de la proportion  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  sur la structure, la morphologie et les propriétés magnétiques des couches minces de CoNi électrodéposées sur un substrat FTO. Une série de trois échantillons a été élaborée à partir d'un bain de chlorure comme électrolyte avec trois proportions différentes de  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  (1/5, 1/1, 5/1). Les caractérisations structurales, morphologiques et magnétiques ont été faites par DRX, MEB &EDX et VSM.

### IV.2. Conditions d'élaboration

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de CoNi par électrodéposition à température ambiante ( $25^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ ) à partir d'un bain de chlorure. Le chlorure de cobalt hexahydraté ( $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) et chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) ont été choisis comme sources d'ions cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) et des ions nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), respectivement. De l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) a été ajouté dans la solution afin de minimiser l'émission d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) dans la solution et empêcher la formation d'hydroxyde pendant le dépôt [1]. Le pH du bain a été fixé à  $\text{pH} = 3,15$ , où des gouttes d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+, \text{OH}^-$ ) ont été utilisées pour ajuster les valeurs du pH. Le chlorure de potassium (KCl) a été inséré comme un électrolyte support. On note que tous les sels utilisés lors de ce travail sont des sels purs 99.9%. Ainsi, pour cette étude, trois types de bains contenant trois rapports de concentration en ions métalliques différents ( $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ ) ont été sélectionnés [1/5], [1/1], [5/1], respectivement. Les conditions expérimentales et toutes les compositions chimiques des bains sont présentées dans le tableau IV.1.

$\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ Mol/l	$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ Mol/l	$\text{HBO}_3$ Mol/l	KCl Mol/l	Conditions expérimentales
[1/5]	0.1	0.02	0.5	0.5	T=25°C±2°C PH=3.15
[1/1]	0.1	0.1			
[5/1]	0.02	0.1			

**Tableau IV.1.** Compositions des bains d'électrodéposition utilisées dans cette étude.

### IV.3. Etude électrochimique

Pour déterminer la meilleure région du potentiel pour une meilleure élaboration des couches minces CoNi sur un substrat FTO, il est d'abord nécessaire de réaliser une étude

électrochimique par voltamétrie cyclique de nos échantillons CoNi. Au début, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement électrochimique du substrat FTO. L'électrode de travail (FTO) est testée dans une solution support sans les ions du Cobalt et les ions du Nickel (voir la figure III.1).

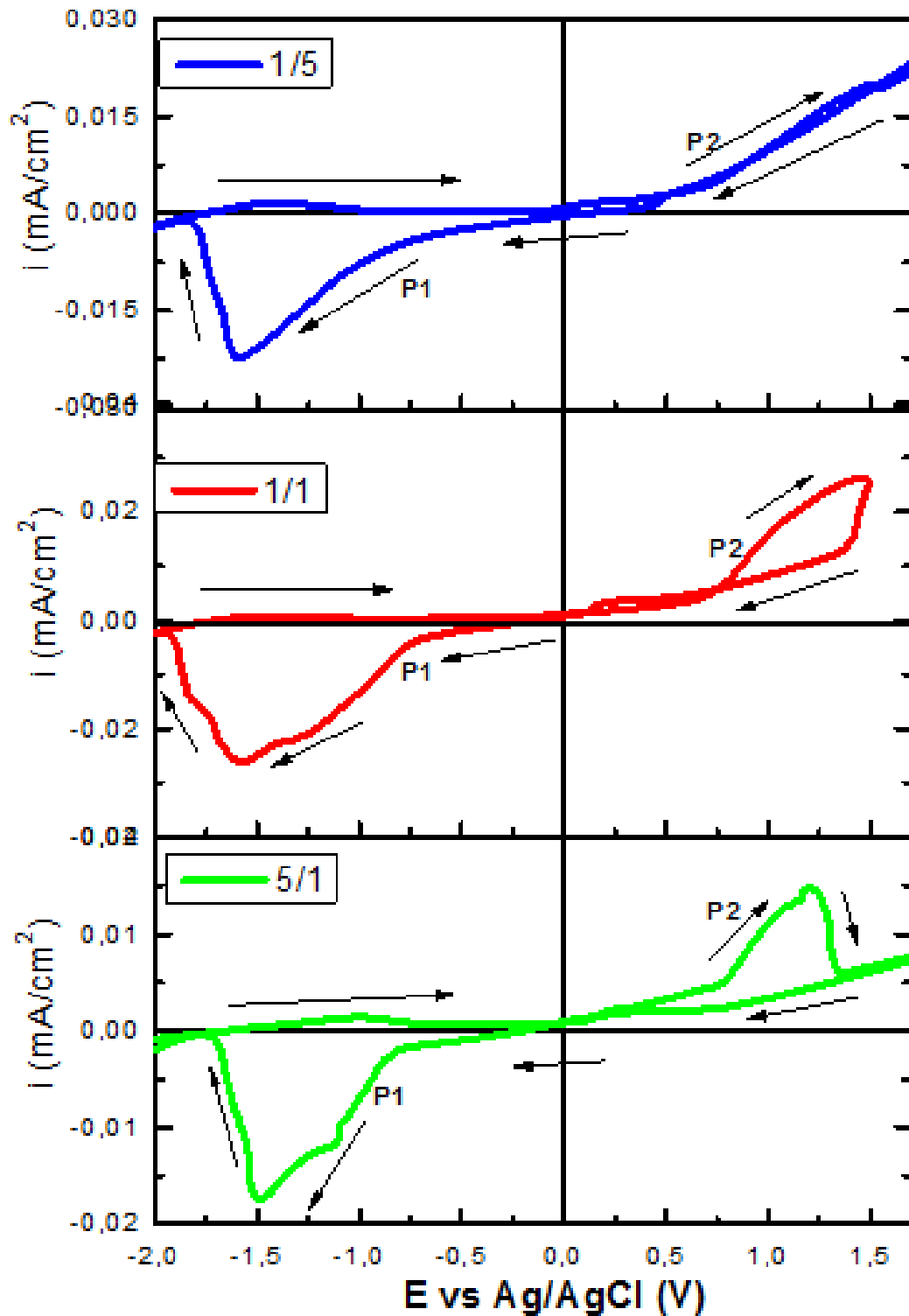
Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, qu'en absence des ions de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de la réaction cathodique attribuée à la réduction de l'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses selon les équations :  $(\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2)$  et  $(\text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-)$  et la réaction anodique attribuée à l'oxydation de l'eau selon la réaction  $(2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-)$  [2].

Afin de déterminer la région de potentiel appropriée pour le dépôt de CoNi, une technique voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique de nos alliages CoNi. L'expérience CV a été effectuée en choisissant un intervalle de potentiel de balayage de 1,8 V à -2 V, avec une vitesse de balayage égale à 20 mV /s. La figure IV.1. montre les courbes CV de trois électrolytes à trois rapports molaires différents  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  (1/5, 1/1, 5 /1) utilisés pour le dépôt des couches de CoNi.

Dans la région cathodique, on voit clairement qu'il existe un seul pic cathodique apparaît au potentiel d'environ -0.8 V, ce qui indique la réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  ainsi la formation de la couche CoNi sur le substrat (FTO).

Par ailleurs, lorsqu'on inverse le balayage, chaque cycle présente un seul pic apparaissant autour de la région anodique environ au potentiel -0.9 V, indiquant la dissolution de la couche CoNi déposée précédemment.

Nous avons également remarqué que l'augmentation de ions  $\text{Co}^{2+}$  dans l'électrolyte provoque un déplacement des pics anodiques vers les potentiels les plus positifs dans l'ordre de 5/1, 1/1, 1/5. Il a été démontré que le comportement électrochimique des couches minces est corrélé à la fois à la composition chimique des films électrodéposés [3]. Nous pensons que ce déplacement des pics a probablement été causé par le changement de la composition des films de CoNi. Selon les résultats obtenus à partir des courbes C-V et pour l'élaboration de cette série d'échantillons, nous avons choisi le potentiel -1,5V où le Cobalt et le Nickel se déposent en même temps.

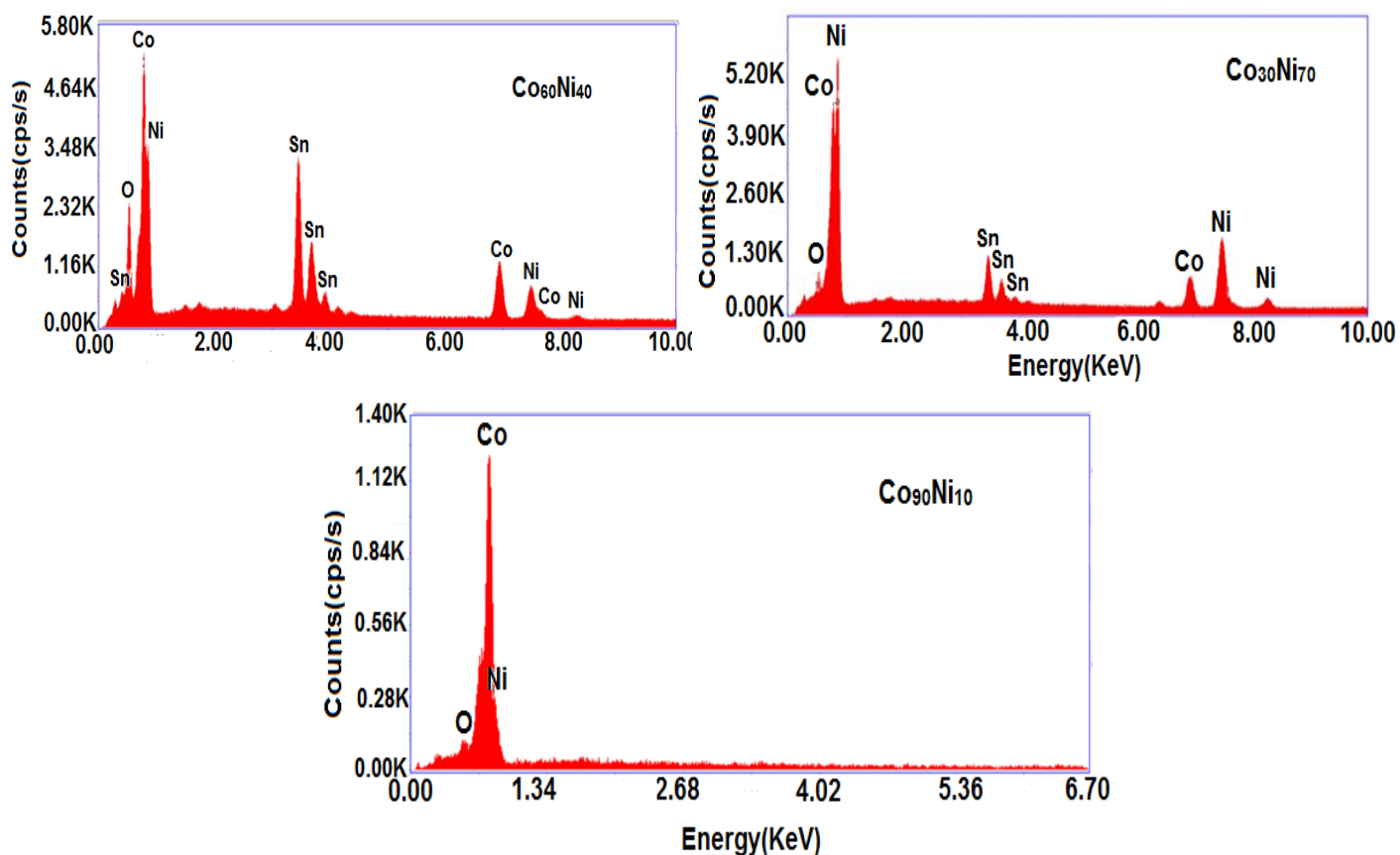


**Figure IV.1.** Voltampérogrammes réalisés à différents rapports de concentration dans la solution électrolyte lors de l'électrodéposition du Co-Ni.

#### IV.4. Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Nous avons effectué une étude quantitative pour tous les échantillons de CoNi par la technique EDX à l'aide du logiciel (ZAF) intégré dans le système du MEB. La figure IV.2 montre les

spectres d'analyses des rayons X à dispersion d'énergie pour les films minces CoNi élaborés à un potentiel  $V = -1.5\text{V}$ .



**Figure IV.2.** Spectre EDX pour des couches minces CoNi élaborées pour différents rapports  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  à un potentiel  $V = -1.5\text{ V}$ .

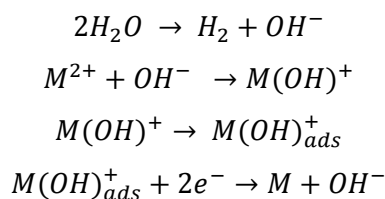
D'après les spectres, on voit clairement l'apparition de deux pics intenses suivis de nombreux autres pics faibles. Ces pics correspondent à la déposition du Cobalt et du Nickel, ce qui confirme la déposition de l'alliage CoNi. D'autre part, nous avons également remarqué la présence de quelques autres pics d'étain (Sn) et d'oxygène (O) liés au substrat (FTO).

Le tableau IV.2. montre les proportions atomiques Co/Ni obtenues à partir des spectres EDX des couches minces CoNi.

$[\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}]$	Co% ( $\pm 0.5\%$ )	Ni% ( $\pm 0.5\%$ )
[1/5]	30	60
[1/1]	60	40
[5/1]	93	7

**Tableau IV.2.** Compositions chimiques de tous les échantillons obtenus par spectres EDX.

On constate que l'augmentation de la teneur en ions  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution provoque une augmentation du pourcentage de cobalt dans la couche mince déposée (corrélation directe). En effet, la teneur en Co dans les couches augmente de 30% à 93 % avec la variation du rapport molaire  $\text{Ni}^{2+} / \text{Co}^{2+}$  dans l'ordre 1/5, 1/1, et 5/1. De plus, nous avons remarqué que la proportion de Cobalt dans les couches minces est légèrement plus élevée que les proportions de  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain, ce qui indique que le phénomène de codéposition de l'alliage de CoNi est de type anormale, où le cobalt Co, le métal moins noble, est préférentiellement déposé avant le nickel Ni, le métal le plus noble. Cette caractéristique se retrouve notamment dans le dépôt des alliages binaires de métaux du groupe du fer [4.5]. Plusieurs études basées sur l'électrodéposition d'alliages CoNi soutiennent le type de codéposition anormale du Ni et Co comme dans notre étude [6-8]. Le mécanisme par lequel la codéposition anormale se produit a été expliquée par Hessami et al. [9] qui ont mentionné que le mécanisme de la codeposition anormale est basé sur l'adsorption des ions métalliques sur le substrat qui peut être exprimé comme suit :



Il est bien connue que la capacité d'adsorption du  $\text{Co}(\text{OH})^+$  sur la surface de la cathode est supérieure à celle de  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  et donc la réduction du cobalt est favorisée.

Le degré de la codéposition anormale, DCA, est donné par le rapport  $\frac{X_{\text{Co couche}}}{X_{\text{Co bain}}}$  [10].

$X_{\text{Co couche}}$  : le pourcentage du Co dans la couche mince déposée,

$X_{\text{Co bain}}$  : le pourcentage des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain correspondant

En se basant sur la quantification faite par EDX, nous avons calculé les différentes valeurs de ce rapport qui sont présentées sur le tableau IV.3.

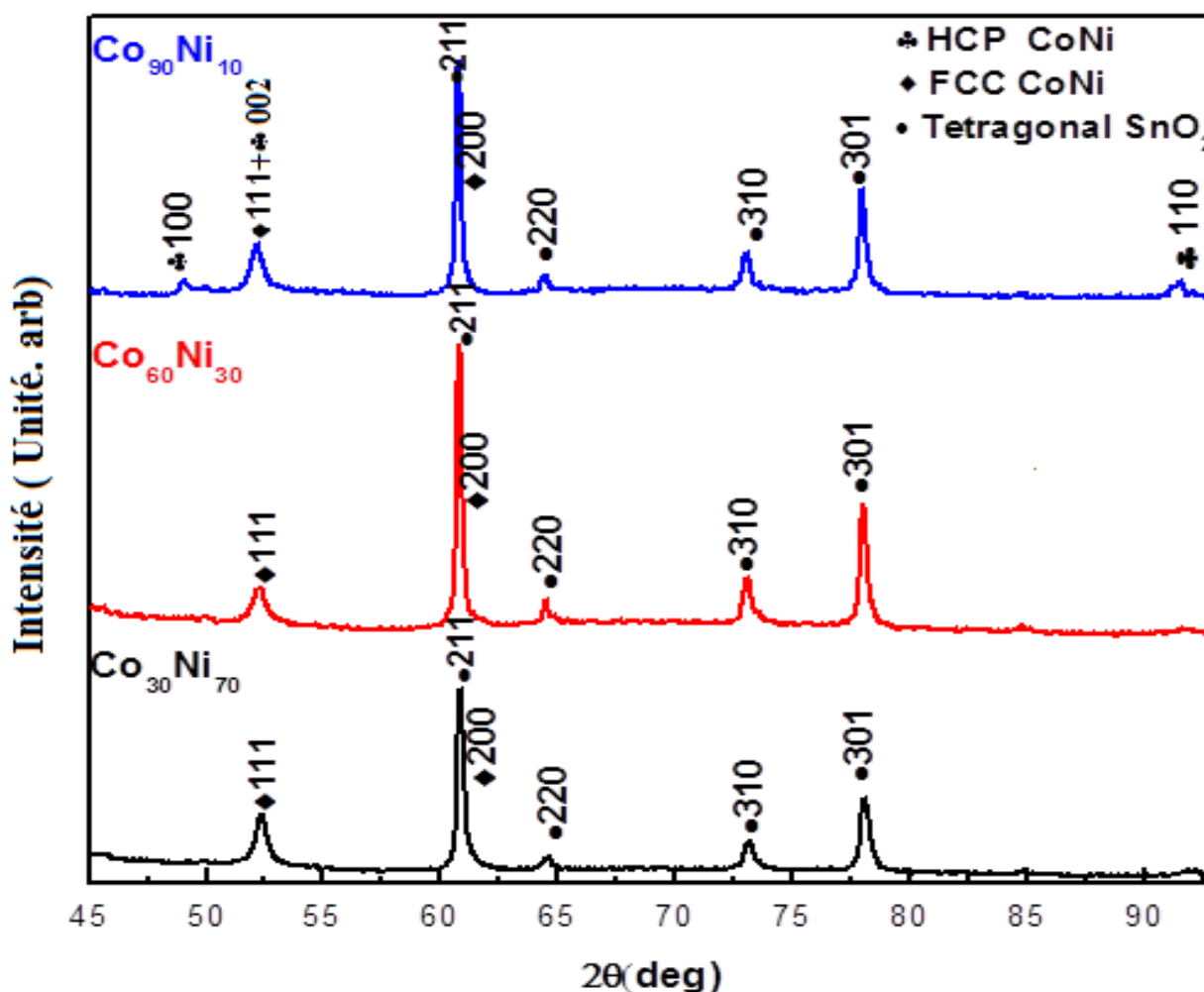
Rapport $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$	$X_{\text{Co couche}}$ (%)	$X_{\text{Co bain}}$ (%)	Degré de la codéposition anormale DCA
1/5	30	16.6	1.8
1/1	60	50	1.2
5/1	93.3	83.6	1.11

**Tableau IV.3.** Le degré de la codéposition anormale pour les films minces CoNi

Le tableau IV.3. représente l'évolution du degré de la codéposition anormale, DCA, en fonction du pourcentage du  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain. On observe que le CDA des films CoNi diminue avec l'augmentation du pourcentage de  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain. Ce comportement est similaire à celui trouvé dans autres études pour des couches minces CoNi élaborés à partir des bains à différentes concentrations de  $\text{Co}^{2+}$  [10-13].

#### IV.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.3 montre les diffractogrammes DRX de couches minces de CoNi pour les trois pourcentages en cobalt  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ ,  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ , et  $\text{Co}_{93}\text{Ni}_7$ .



**Figure IV.3.** Diffractogrammes obtenus des couches mince CoNi électrodéposé sur un substrat FTO pour différent teneurs en cobalt : a (30%), b (60%) , et c (93%)

Pour l'échantillon riche en nickel  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$  et  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ , la déconvolution a montré l'existence de deux pics de diffraction situés à  $2\theta = 52.2^\circ$  et  $61^\circ$  correspondants respectivement aux plans (111), (200) de la structure cubique à faces centrées (CFC) de l'alliage Co-Ni [JCPDS Card ,

PDF: 01-082-3064]. Les autres pics situés à  $60.7^\circ$ ,  $64.5^\circ$ ,  $73.1^\circ$  et  $78.06^\circ$  correspondent aux plans (211),(200),(310),et (301) de la structure tétragonale de l'oxyde de l'étain  $\text{SnO}_2$  (substrat FTO) [JCPDS Card PDF: 01-072-1147].

En ce qui concerne l'échantillon  $\text{Co}_{93}\text{Ni}_7$ , le diffractogramme illustré dans la figure IV.3.c montre qu'en plus des pics déjà identifiés de la phase CFC, deux nouveaux pic sont également apparus à des positions  $2\theta = 49.1^\circ$  et  $91.21^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (100) et (110) de la phase hexagonale compacte (HCP) de l'alliage CoNi. [JCPDS Card, PDF: 6-152-5375].

L'apparition d'une mixture de phase CFC-HCP est liée à la richesse de cet échantillon en cobalt (93%), et cela est en bon accord avec le diagramme d'équilibre du système CoNi [14].

D'autre part et pour la structure HCP le pic le plus intense est situé à  $2\theta = 49.1^\circ$ , ce qui indique que la croissance se fait préférentiellement selon la direction  $\langle 100 \rangle$ . Ce résultat est différent de celui trouvé dans la littérature, où l'alliage CoNi possède une texture  $\langle 101 \rangle$  [12, 15].

#### IV.5.1. Evolution du paramètre de maille.

Le calcul de paramètre de maille pour chaque type de structure cristalline exige la connaissance de la position exacte de chaque pic et les indices (h, k, l) des plans diffractants associés.

Pour un système cubique, le paramètre de maille est donné par la relation suivante [16] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \dots \dots \dots (IV. 1)$$

Où, d est la distance interréticulaire, et (h, k, l) sont les plans interréticulaires.

Pour un système hexagonal, le paramètre de maille est donné par la relation suivante [17,18] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (IV. 2)$$

En cas particulier du system hexagonale, le paramètre de maille pour system hexagonale compacte (HCP) est donné par la relation suivante [16] :

$$a^2 = d^2 \left( h^2 + k^2 + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right) \dots \dots \dots (IV. 3)$$

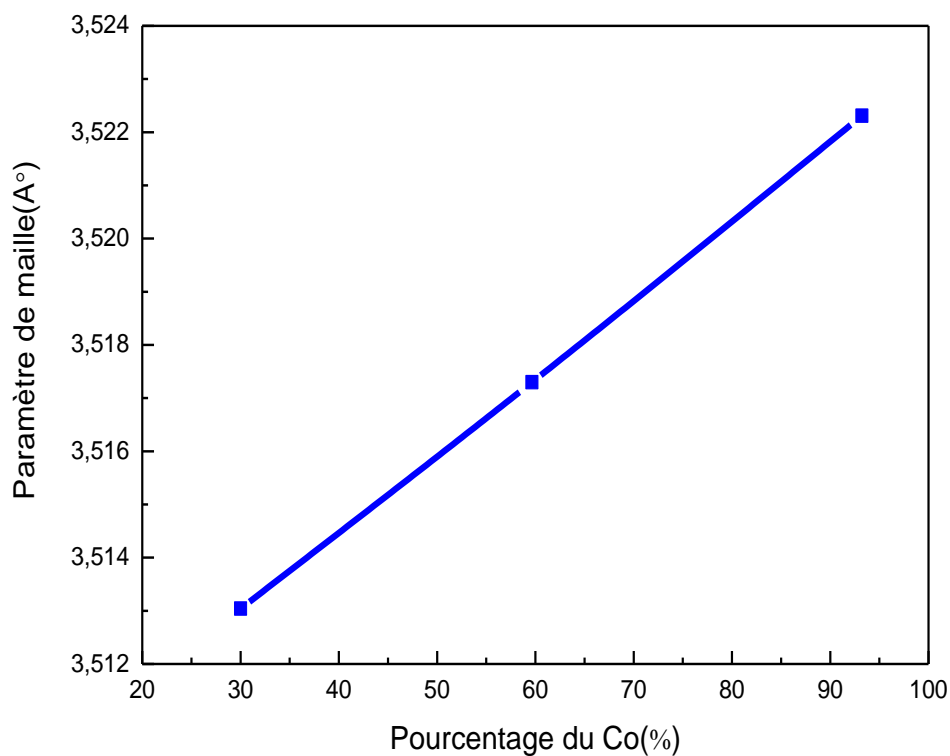
Avec :

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \dots \dots \dots (IV. 4)$$

Les valeurs des paramètres de mailles des différentes structures obtenues (CFC et HCP) en fonction de la teneur en Co dans les films sont représentées dans le tableau IV.3.

Co%	Taille des cristallites, D (nm)		Paramètre de mail, a(Å)		Contraintes (%)
	FCC	HCP	FCC	HCP	
			a	c/a	
30	20		3.513		-0.113
60	18		3.517		0.00
93	21	25	3.524	1.63854	0.145

**Tableau IV.3.** Evolution des paramètres structuraux et microstructuraux de l'alliage CoNi



**Figure IV.4.** Evolution de la valeur du paramètre de maille « a » de la structure CFC des couches minces CoNi en fonction de l'augmentation de la proportion du cobalt

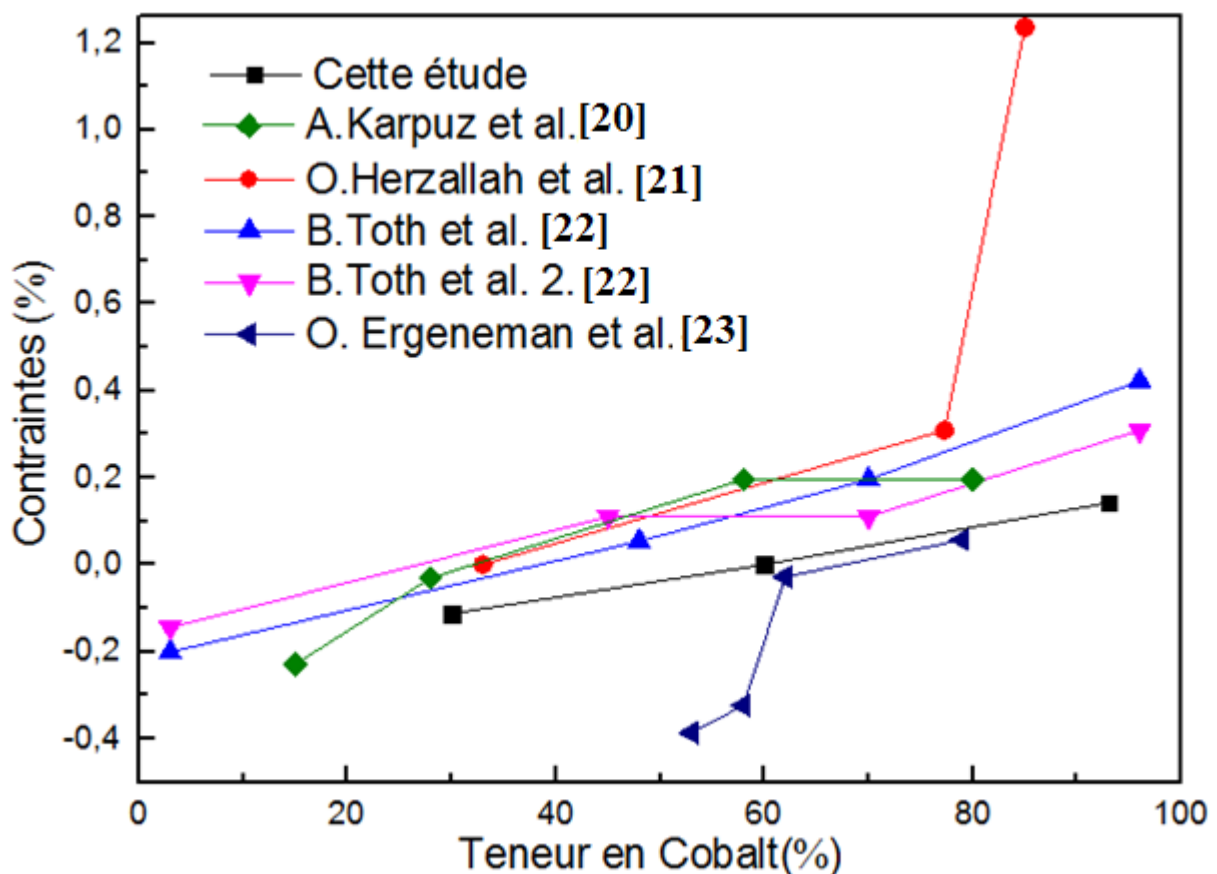
Pour la structure CFC, on observe que l'augmentation du pourcentage du cobalt dans le film est accompagnée par une augmentation simultanée du paramètre de maille (a), où pour un

pourcentage de Co dans le film variant de 30%, 60% et 93 %, les valeurs du paramètre de la maille obtenus sont de 3.513 Å, 3.317Å et 3.524 Å, respectivement. Cette augmentation peut être assignée à l'enrichissement du film par le cobalt, où selon la loi de Vegard [19], une teneur plus élevée en Co dans l'alliage peut augmenter la constante du réseau. En se basant sur cette loi, une relation linéaire entre le paramètre de maille et la teneur en Co a été établie (figureIV.4), ce qui confirme la substitution des atomes de nickel par ceux du Cobalt.

D'autre part, pour la structure hexagonale, la valeur du rapport  $c/a$  est égale à 1.6385. Cette valeur est proche de celle du massif HCP ( $c/a = 2\sqrt{2/3}$ ), ce qui confirme que le réseau n'est pas sous contraintes. Ce confirme la formation de la phase Hexagonale compact.

#### IV.5.2. Evolution des contraintes

A partir de valeurs obtenues du paramètre de maille ( $a$ ), nous avons calculé la contrainte (déformation) à l'aide de la formule donnée au chapitre 3.



**Figure IV.5** Evolution des contraintes en fonction du changement des teneurs du cobalt dans la couche mince CoNi sur un substrat FTO

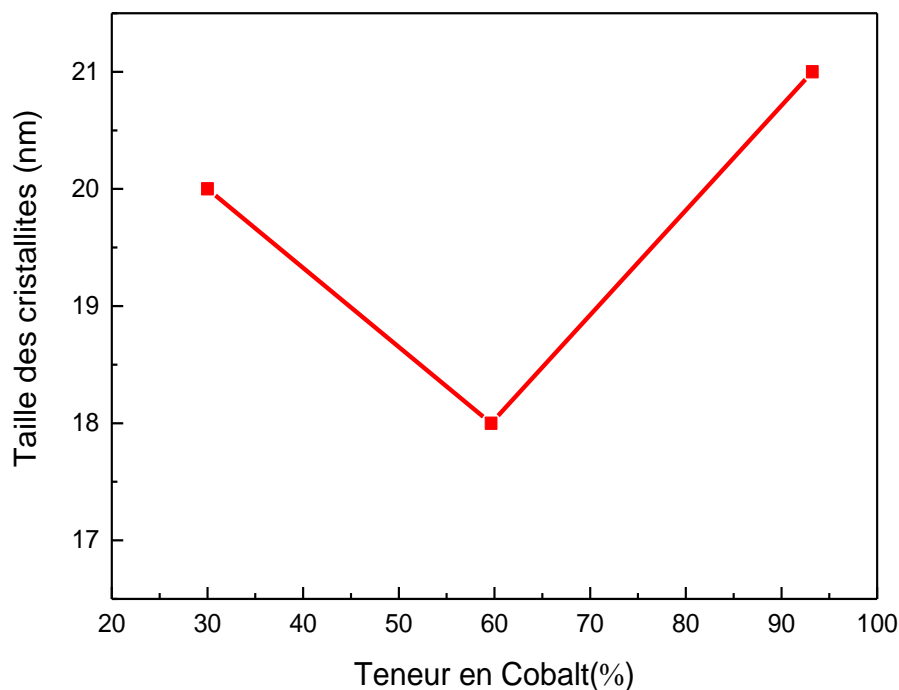
La figure IV.5 illustre l'évolution des contraintes en fonction du changement de la teneur en cobalt. Sur cette même courbe, les valeurs trouvées dans la littérature [20-23], pour les dépôts CoNi élaborés par électrodéposition, sont données à titre de comparaison. On voit clairement que la variation de la composition dans l'alliage CoNi induit un changement remarquable dans la valeur des contraintes  $\epsilon$  qui augmentent avec l'augmentation du pourcentage du cobalt avec un changement de sa nature d'une contrainte de compression dans l'échantillon avec un faible pourcentage de cobalt à une contrainte de dilatation pour celui possédant un pourcentage élevé du cobalt.

### IV.5.3. Evolution de la taille des cristallites

Les valeurs de la taille des cristallites  $D$  (nm) de nos échantillons ont été calculées à partir des spectres de diffraction par l'utilisation de la relation classique de Scherrer [24].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (IV.5)$$

Où  $D$  est la taille moyenne des cristallites (nm),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisé  $\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Co}) = 1.798 \text{ \AA}$ , et  $\theta$  est l'angle du pic de diffraction. L'affinement des diffractogrammes obtenus ont été effectué à l'aide du logiciel High Score Plus.



**Figure IV.6.** Evolution de la taille des cristallites des couches minces CoNi en fonction de l'augmentation de la proportion du cobalt

La figure IV.6 montre la variation de la taille moyenne de cristallite  $\langle D \rangle$  en fonction du rapport au changement de la teneur en Co dans le film mince. Pour la phase FCC pure, nous remarquons que l'augmentation du pourcentage du cobalt de 30%, 60 % et 93%, les valeurs de  $\langle D \rangle$  sont de 20 nm, 18 nm et 21 nm, respectivement. Tandis que pour de la phase HCP, la valeur de  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$  est de 25 nm. Toutes ces valeurs sont de l'échelle nanométrique ce qui confirme le caractère nanostructuré des couches de CoNi.

#### IV.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.7 présente les morphologies obtenues par MEB des couches minces CoNi électrodéposées pour différent pourcentage de cobalt.

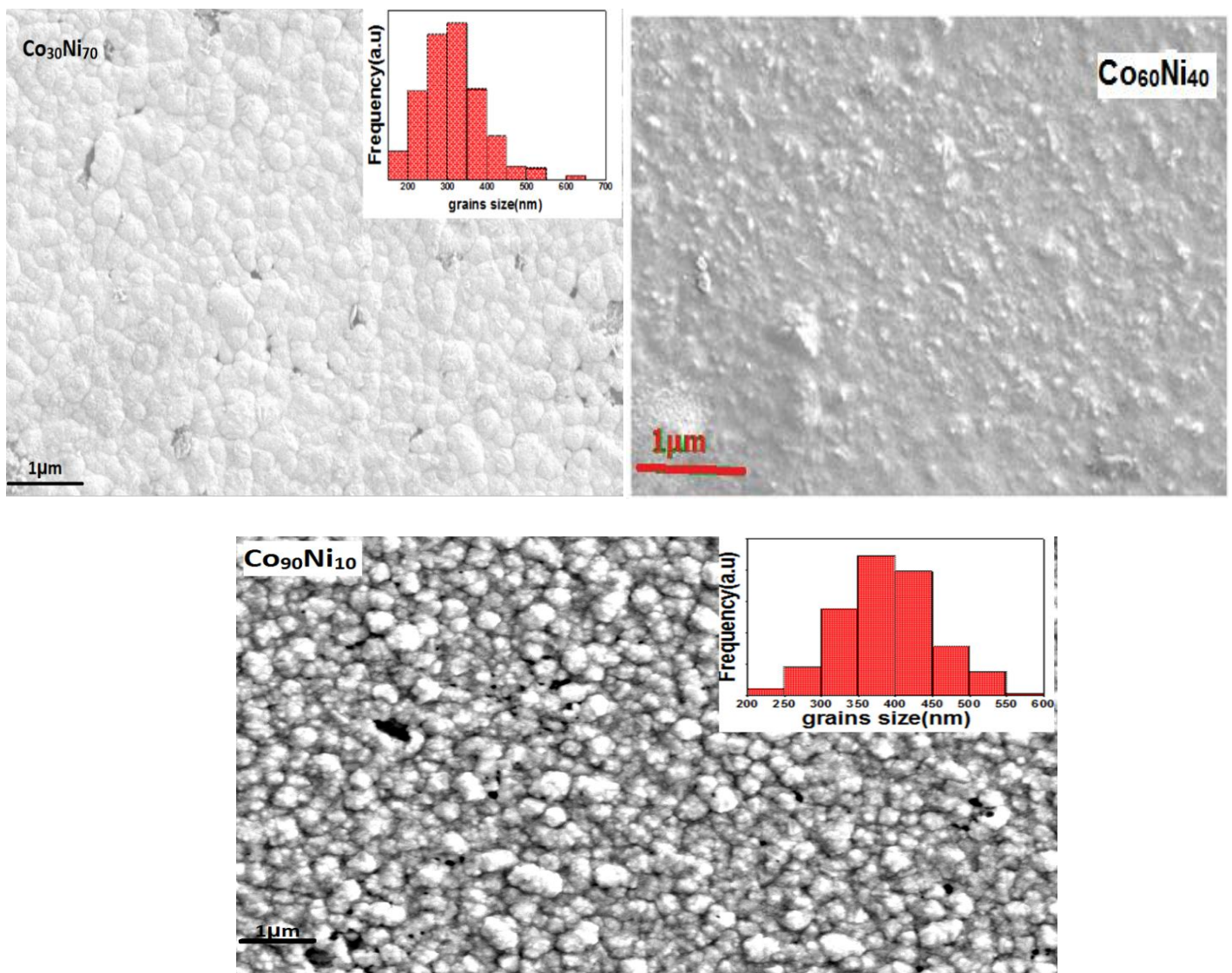


Figure IV.7. Images MEB des couches de Co-Ni pour les différents pourcentages de Co

Pour l'échantillon à faible pourcentage de Co (Co% = 30%), on observe une morphologie homogène composée de grains de formes sphériques ayant des tailles variant de 200 nm à 500 nm. Nous avons également observé certains pores dans ce film causés par des bulles d'hydrogène adsorbées en surface lors du dépôt.

Pour le deuxième échantillon (Co= 60%), la surface devient plus homogène et est composée de petits grains. Cependant, pour le pourcentage élevé de Co (Co% = 93%), la surface devient un petit peu rugueuse et la taille des grains augmentent de nouveau pour atteindre environ 550 nm. Ce changement de la morphologie est peut être provoqué par l'apparition de la phase HCP dans la couche mince de CoNi. Généralement, cette alternance de changement dans la morphologie : granulaire (Co= 30% échantillon) à lisse (Co = 60% échantillon) à granulaire (Co= 93%) est peut-être liée au changement de proportion de Co dans les films de CoNi électrodéposés

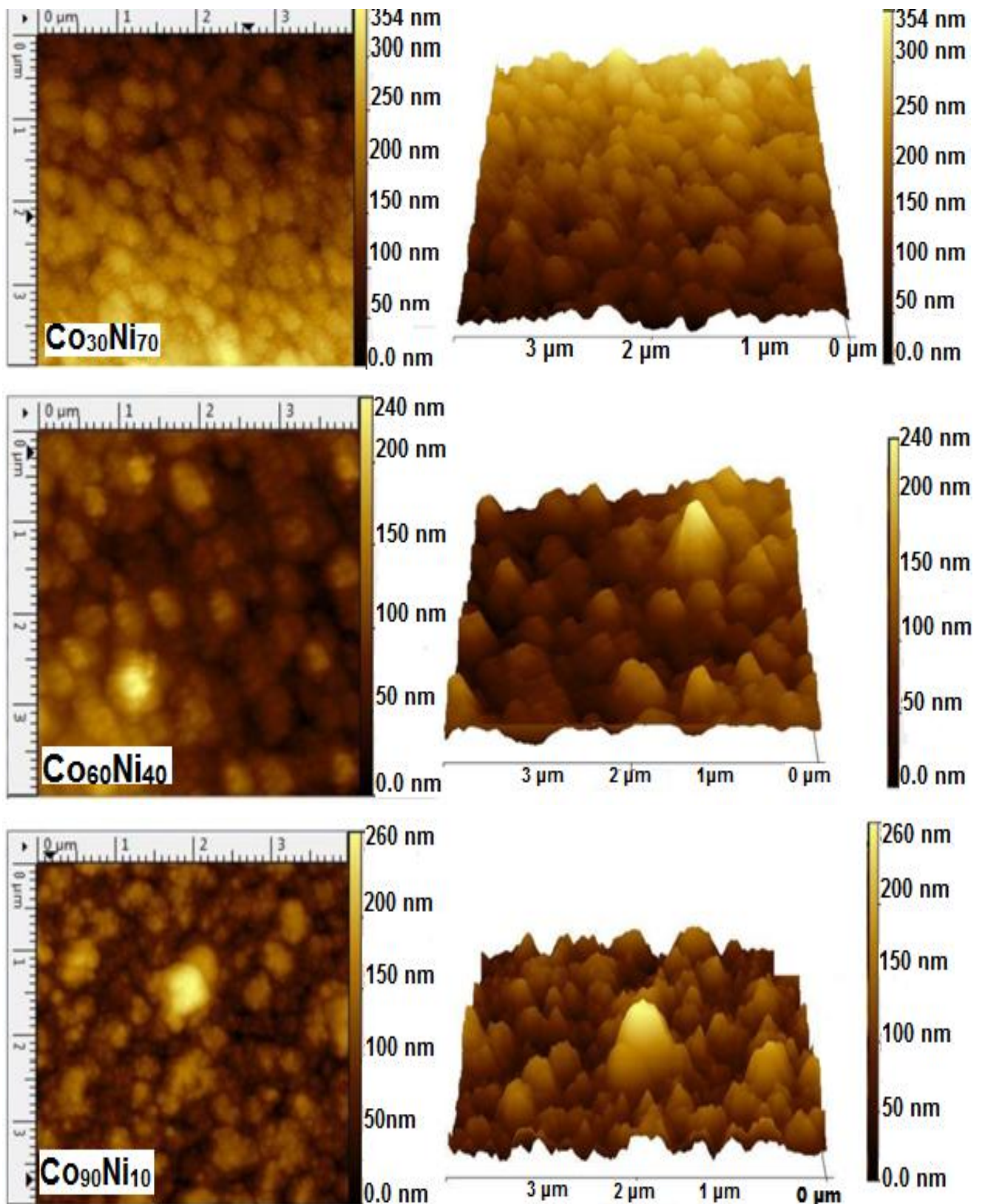
L'effet de la teneur en cobalt sur la morphologie des couches minces CoNi a été étudié par plusieurs auteurs [11, 16, 25, 26]. Ces travaux ont montré l'existence de différentes morphologies : forme sphérique, forme pyramidale, forme chou de fleur et formes de plaques. Nous concluons que le changement du rapport Co/Ni (teneur en Co) est un paramètre déterminant dans la morphologie des couches minces CoNi.

#### **IV.7. Microscope à force atomique (AFM)**

La figure IV.8 représente les images en 2D et 3D sur une zone de balayage de  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  obtenues par AFM.

Il est clair qu'avec l'augmentation de la teneur en cobalt dans les films, les images AFM montrent des dépôts CoNi avec des morphologies granulaires constituées de grains homogènes, sphériques, d'ordre nanométrique avec des tailles différentes. Ces grains sont uniformément distribués et recouvrent la totalité de la surface du substrat FTO, ce qui confirme les observations obtenues par MEB.

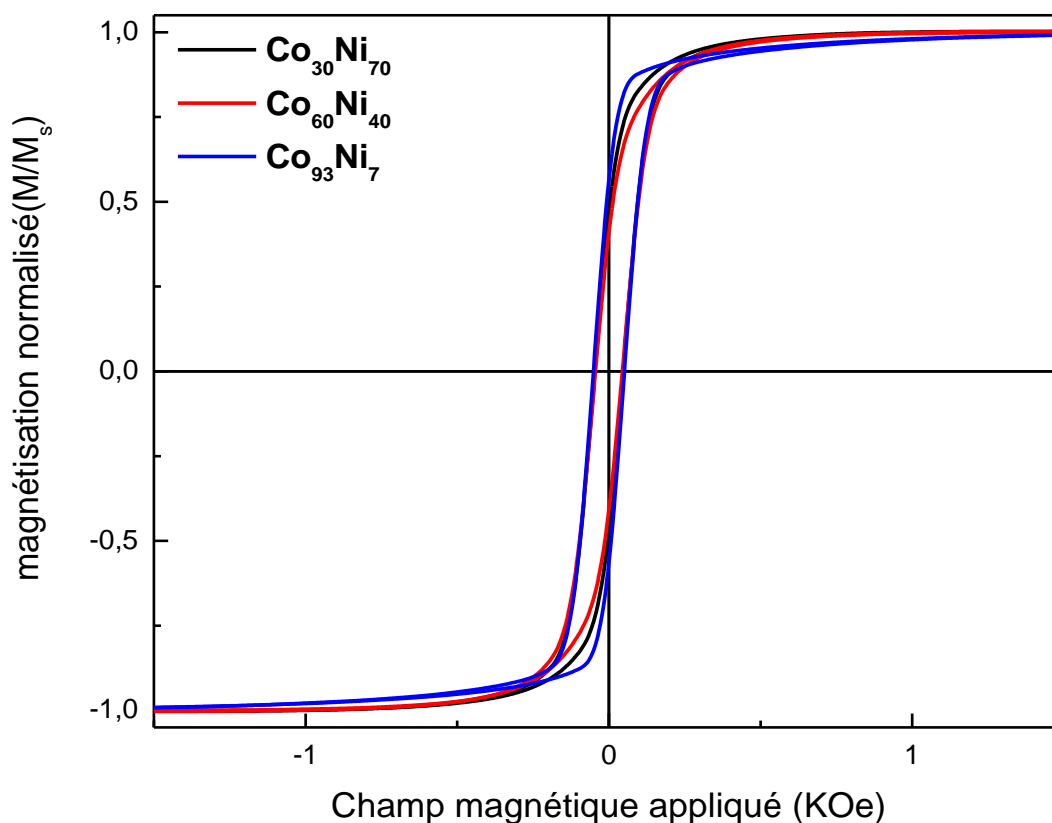
D'autre part, La rugosité de la surface des dépôts a été significativement influencée par le teneur en Co, ou la rugosité de la surface RMS prend les valeurs 67.06 nm, 33.8 nm et 35.6 nm pour les pourcentages de Co de 30 %, 60 %, et 93% respectivement. Ces changements sont liés aux propriétés structurales et à la proportion de Co et Ni dans les dépôts.



**Figure IV.8** Les images AFM des échantillons CoNi en 2D et 3D déposés à -1,5 V pour trois teneurs en cobalt différents  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ ,  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ , et  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$ .

#### IV.8. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

La figure IV.10 montre les courbes d'hystérésis des couches minces CoNi électrodéposés pour différents pourcentages de cobalt. A partir de ces courbes, nous avons extrait les valeurs du champ coercitif,  $H_c$ , ainsi que le squareness  $S$ . Ces valeurs sont résumées dans le tableau IV.4.



**Figure IV.10.** Cycles d'hystérésis des couches minces CoNi électrodéposés sur substrat FTO pour trois teneurs en cobalt différents

Co%	Champ Coercitive $H_c$ (Oe) $\pm 0.5$ Oe	Squareness $S$ (Mr/Ms)
30	47	0.68
60	45	0.70
93	51	0.83

**Tableau IV.4.** Paramètres magnétiques pour les films CoNi sur substrat FTO pour différents contenus de bain.

#### IV.8.1. Evolution du champ coercitive $H_c$

Avec l'augmentation du pourcentage de Co dans la couche de CoNi, nous voyons l'existence d'un petit changement dans les valeurs du champ coercitive, ou  $H_c$  diminue légèrement de 47 Oe pour l'échantillon  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$  à 45 Oe pour l'échantillon  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$  puis augmente de nouveau pour atteindre une valeur de 51 Oe pour l'échantillon  $\text{Co}_{93}\text{Ni}_7$ .

Les valeurs de  $H_c$  obtenues dans cette étude sont relativement inférieures à celles trouvées dans d'autres travaux pour les couches minces de CoNi élaborées par électrodéposition avec les mêmes compositions. Citons par exemple, A. Karpuz et al. [20] qui ont obtenus des valeurs  $H_c$  variant de 36 Oe à 107 Oe pour des films CoNi avec différentes teneurs en cobalt. Aussi, G. Elvira et al. [27] ont trouvé des valeurs de  $H_c$  comprises entre 70 Oe et 100 Oe. Tandis que, Y. Shuli et al. [28] ont observé une variation de  $H_c$  de 102 Oe à 314 Oe pour un pourcentage de cobalt allant de 13% à 53%. Nous pensons que les faibles valeurs de  $H_c$  sont dues aux faibles valeurs de  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$  obtenues suite à l'utilisation d'un substrat de type FTO.

#### IV.8.2. Evolution du squareness S

Le tableau IV.4 montre les valeurs de S obtenues pour les trois différentes compositions chimiques dans la configuration parallèle. On voit clairement que tous les échantillons prennent des valeurs de S relativement élevées (plus de 0.5), ce qui indique l'existence probable d'une configuration monodomaine magnétique. Ces valeurs changent de façon progressive de 0.68 à 0.83 avec le changement de la teneur en cobalt de 30% à 93%. Cette corrélation entre le facteur S et la composition chimique de la couche mince a été mentionné dans certain travaux [29, 30]. D'autre part, la valeur élevée de S nous conduit de conclure que nos alliages CoNi et en particulièrement l'échantillon riche en cobalt peuvent trouver leurs application dans le domaine d'enregistrement magnétique [31].

#### IV.9. Conclusion

Des films minces de CoNi sur un substrat FTO ont été électrodéposés à partir des bains de chlorure pour trois différents rapports molaires  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ .

Les spectres EDX confirment le dépôt de l'alliage CoNi et montrent la corrélation direct entre le rapport molaire  $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  dans l'électrolyte et la teneur en cobalt dans les films minces. Les compositions chimiques obtenues des films minces révèlent que la codéposition de Co et de Ni est de type anormal.

Les diffractogrammes DRX ont montré un changement de la structure cristalline de l'alliage CoNi en fonction du changement de la composition, d'une structure FCC pour les films à faible teneur en Co à une structure mixte FCC- HCP pour les films à forte teneur en Co.

Les valeurs du paramètre de maille obtenue sont en accord avec celle du bulk avec une augmentation d'une manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Co. Le calcul des contraintes montre une corrélation directe entre ce dernier et la composition avec un changement de sa nature d'une contrainte compressive vers une contrainte de dilatation. La taille moyenne des cristallites calculés sont de l'ordre nanométrique varie de 18 nm à 21 nm pour la phase FCC et égale à 25,3 nm pour la phase HCP. Cela confirme l'élaboration des nanostructures.

Les images MEB et AFM présentent une morphologie granulaire pour tous les échantillons avec un changement important de la surface et de la rugosité.

Les résultats magnétiques extraits à partir des cycles d'hystérésis ont révélé que le champ coercitif  $H_c$  varie entre 45 Oe et 50 Oe, et cette variation lié au changement de la taille des cristallites provoqués par le changement de la composition chimiques de l'alliage CoNi.

La valeur du rapport  $S$  et  $H_S$  de tous les échantillons présentent des valeurs relativement élevés qui changent avec le changement de la teneur en cobalt.

## Références

- [1] S. Tebbakh, A. Beniaiche, N. Fenineche, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, Electrochemical nucleation behaviours and properties of electrodeposited Co–Ni alloy thin films, *Trans. IMF*. 91 (2013) 17–23.
- [2] R. Trethewey, J. Chamberlain, "Corrosion for Science and Engineering". Longman Scientific & Technical, Harlow, England (1995) 75.
- [3] L. Tian, J. Xu, C. Qiang, The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni-Co films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4689–4694.
- [4] H. Hu, M. Tan, L. Liu, Anomalous codeposition mechanism of Co-Ni alloy nanowires, *J. Alloys Compd.* (2017).
- [5] Brenner, "*Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*," Academic Press, New York, Vol. II (1963).
- [6] D.M. Dryden, T. Sun, R. McCormick, R. Hickey, R. Vidu, P. Stroeve, Anomalous Deposition of Co-Ni Alloys in Film and Nanowire Morphologies from Citrate Baths, *Electrochim. Acta.* 220 (2016) 595–600.
- [7] Y. Yu, G. Wei, H. Ge, L. Jiang, L. Sun, Study on Anomalous Codeposition Phenomenon of CoNi Magnetic Films, *J. Magn.* 22 (2017) 175–180.
- [8] Y.E. Sknar, I. V. Sknar, O.O. Savchuk, F.I. Danilov, Electrodeposition of Ni[ $\text{Co}$ ] alloy from methansulfonate electrolyte. The role of the electrolyte pH in the anomalous codeposition of nickel and cobalt, *Surf. Coatings Technol.* 387 (2020) 125542.
- [9] Hessami, Sholeh. On the role of mass transport in the electrodeposition of nickel-iron alloys. Thèse de doctorat, University of California, Berkeley, 1990.
- [10] L. Tian, J. Xu, C. Qiang, The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni-Co films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4689–4694.
- [11] M. Zamani, A. Amadeh, S.M. Lari Baghal, Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 484–491.
- [12] S. Tebbakh, L. Mentar, Y. Messaoudi, M.R. Khelladi, H. Belhadj, A. Azizi, Effect of cobalt content on electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 51 (2021) 1796–1802.
- [13] S. Yi, C. Yin, H. Lin, X. Leng, Study on Electrochemical and Magnetic Properties of CoNi Alloy Coating Electrodeposited on Semiconductor Silicon, *Int. J. Electrochem. Sci.* 17 (2022) 2.

- [14] T. Nishizawa, K. Ishida, The Co– Ni (Cobalt-Nickel) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 4 (1983) 390–395.
- [15] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits, Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 326–332.
- [16] S. Ravy, "Structure de la Matière Condensée", <http://www.lps.upsud.fr/Utilisateurs/ravy/> (2006).
- [17] A.R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [18] M.F.C. Ladd, R.A. Palmer, Structure Determination by X-ray Crystallography 3rd ed, (Plenum Press, New York, 1993).
- [19] C.P. Kempter, Vegard's "law," Phys. Status Solidi. 18 (1966) K117–K118.
- [20] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac, M. Haciismailoglu, Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 4005–4010.
- [21] Herzallah Ouahiba, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites électrodéposés à Matrice Métallique Renforcée, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2021).
- [22] G. Tóth, L. Péter, Á. Révész, J. Pádár, I. Bakonyi, Temperature dependence of the electrical resistivity and the anisotropic magnetoresistance (AMR) of electrodeposited Ni-Co alloys, Eur. Phys. J. B. 75 (2010) 167–177.
- [23] O. Ergeneman, K.M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A.M. Hirt, M.D. Baró, B.J. Nelson, Morphology, structure and magnetic properties of cobalt–nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine, Electrochim. Acta. 56 (2011) 1399–1408.
- [24] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, Phys. Rev. 56 (1939) 978.
- [25] F.Z. Bouzit, A. Nemamcha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer, Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities, Surf. Coatings Technol. 315 (2017) 172–180.
- [26] L.D. Rafailović, D.M. Minić, Deposition and characterisation of nanostructured nickel-cobalt alloys, Hem. Ind. 63 (2009) 557–569
- [27] G. Elvira, S. Pan, E. Vall, Electrodeposition of Co – Ni and Co – Ni – Cu systems in sulphate – citrate medium, Electrochim. Acta. 51 (2005) 146–153.

- [28] S. Yi, C. Yin, H. Lin, X. Leng, Study on Electrochemical and Magnetic Properties of CoNi Alloy Coating Electrodeposited on Semiconductor Silicon, *Int. J. Electrochem. Sci.* 17 (2022) 1–13.
- [29] U. Admon, M.P. Dariel, E. Grunbaum, J.C. Lodder, Magnetic properties of electrodeposited CoW thin films Magnetic properties of electrodeposited Co-W thin films, 1943 (2012).
- [30] Z. Li, X. Sun, Y. Zheng, H. Zhang, Microstructure and magnetic properties of micro NiFe alloy arrays for MEMS application, *J. Micromechanics Microengineering.* 23 (2013) 85013.
- [31] L. Cagnon, A. Gundel, T. Devolder, A. Morrone, C. Chappert, J.E. Schmidt, P. Allongue, Anion effect in Co/Au (111) electrodeposition: structure and magnetic behavior, *Appl. Surf. Sci.* 164 (2013) 22–28.

## **Conclusion générale et perspectives**

## Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé l'électrodéposition pour synthétiser des couches minces de CoNi sur un substrat FTO. Nous avons étudié l'effet de deux différents paramètres expérimentaux, à savoir le potentiel appliqué et le rapport des concentrations des ions métalliques dans le bain  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ , sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques de ces couches minces. Les échantillons obtenus des deux séries ont été caractérisés par plusieurs techniques : EDX, DRX, MEB, AFM et VSM).

En premier, une série des couches minces CoNi a été élaborée pour différents potentiels appliqués. Les spectres EDX ont confirmé le phénomène de la codéposition anormale avec une dépendance claire de la composition chimique des couches de CoNi avec le potentiel. L'étude structurale par DRX a montré l'existence d'une seule phase CFC et que la texture est selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . La taille moyenne des cristallites,  $\langle D(\text{nm}) \rangle$ , a confirmé le caractère nanométrique des films déposés. Le paramètre de maille  $a$  (Å) est proche de celui du massif. De plus, le calcul des contraintes a montré que les échantillons sont sous des contraintes compressives pour les potentiels -1.5V et 1.55 V et de dilatation pour le potentiel de -1.6V.

Les images MEB et AFM ont montré une morphologie granulaire des films CoNi élaborés et ont affirmé la forte dépendance entre la taille des grains et le potentiel appliqué. Enfin, les cycles d'hystérésis obtenus par VSM ont confirmé le comportement ferromagnétique des dépôts CoNi. Les faibles valeurs du champ coercitif  $H_c$ , qui variaient de 45 Oe à 49 Oe, pourraient s'expliquer par la faible taille des cristallites des couches minces de CoNi résultant de l'utilisation du FTO comme substrat. Tous les échantillons ont présenté un rapport de squareness  $S$  élevé (plus de 0,5) ce qui confirme la formation d'un seul domaine magnétique avec une forte dépendance entre le squareness et la composition chimique des couches minces de CoNi.

Par la suite, une autre série des échantillons des films minces CoNi sur FTO a été synthétisée en variant le rapport des concentrations des ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain. L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique a révélé un décalage des pics de d'oxydation vers les potentiels plus positifs qui est attribué à l'augmentation des concentrations des ions du Cobalt. L'analyse des spectres EDX a montré une augmentation de la teneur en cobalt dans les films avec l'augmentation de la concentration du  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain et a confirmé le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage CoNi. Les diffractogrammes de DRX ont montré un passage d'une structure cubique à faces centrées (pour l'échantillon riche en nickel) à une phase mixte CFC-HCP (pour l'échantillon riche en cobalt). De plus, un changement de texture a été observé pour les deux phases CFC et HCP. La taille moyenne des cristallites de la phase CFC est de

l'ordre nanométrique et confirme l'obtention des couches minces nanostructurées. Le paramètre de maille augmente de manière monotone avec l'augmentation de la teneur du Co. Les images MEB et AFM ont présenté des morphologies granulaires qui changent de manière manifeste d'un échantillon à un autre avec l'augmentation de la teneur en cobalt dans les films. A partir des cycles d'hystéries, nous avons noté que les valeurs du champ coercitif  $H_c$  varient entre 45 Oe et 50 Oe et que cette variation est attribuée au changement du pourcentage de cobalt. D'autre part, la forte corrélation entre la valeur du squarness  $S$  et la teneur en cobalt dans l'alliage CoNi a été confirmée, où  $S$  augmente avec l'augmentation du pourcentage du Co indiquant l'amélioration du ferromagnétisme des couches minces CoNi.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de mener d'autres études sur les couches minces de CoNi électrodéposées sur un substrat de FTO en changeant la nature du bain et aussi son pH. Une caractérisation par microscopie à transmission serait d'un apport considérable pour identifier avec précision la coexistence des deux phases CFC et HCP dans les couches minces CoNi. De plus, des caractérisations par microscopie à force magnétique MFM et par microscopie à effet Kerr magnéto-optique seraient souhaitables pour étudier l'évolution de l'aimantation et des domaines magnétiques en fonction du potentiel appliqué et du rapport des concentrations des ions métalliques dans le bain  $Co^{2+}/Ni^{2+}$ .

## Valorisations dans le cadre de la thèse

### Publication Internationale dans une revue de rang A:

- **A. Boulegane**, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Boudissa, M. Hemmous, Structural, morphological, and magnetic properties of electrodeposited CoNi thin films on the FTO substrate, J. Supercond. Nov. Magn. 35 (2022) 2583–2593.

### Communications Internationales

- **A. Boulegane**, A. Guittoum, D. Lakhdari, "**Structure and morphology of electrodeposited CoNi Thin film on FTO substrate**", 2<sup>nd</sup> International Workshop on magnetic material and nonmagnetic material (MMN18), du 01-04 October 2018, Boumerdes.
- **A. Boulegane**, A. Guittoum -D. Lakhdari. "**Effect Of Bath Content on The Structural And Morphological Properties Of Electrodeposited CoNi Thin Films Onto FTO Substrate**" 5th International Conference On Advances In Mechanical Engineering" 17-19 Décembre 2019. Istanbul, Turkey.
- **A. Boulegane**, A. Guittoum -D. Lakhdari "**The role of the nature of bath in changing of the structural and microstructural of electrodeposited conical thin films elaborated onto FTO**" The 2<sup>nd</sup> International Conference on Materials Science and Engineering and their Impacts on the Environment (ICMSE-21) du 03-05 Juillet 2022, Sidi-bel-Abbes.



# Structural, Morphological, and Magnetic Properties of Electrodeposited CoNi Thin Films on the FTO Substrate

Ala Boulegane<sup>1,2</sup> · Abderrahim Guittoum<sup>3</sup> · Ali Laggoun<sup>1</sup> · Mokhtar Boudissa<sup>4</sup> · Messaoud Hemmous<sup>3</sup>

Received: 2 March 2022 / Accepted: 3 June 2022 / Published online: 16 June 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

## Abstract

CoNi films were elaborated by electrodeposition onto FTO substrates using a chloride bath with a metallic ion molar ratio  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  equals 1/1. Three samples were elaborated for different potentials ranging from  $-1.6$  to  $-1.5$  V. The structure and the morphology of CoNi films were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). The chemical compositions are obtained using energy dispersive X-ray (EDX) and the magnetic properties were studied using a vibrating sample magnetometer (VSM). From X-ray diffraction, we have shown the presence of the FCC phase of CoNi binary alloy with a well-pronounced texture along the  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$ , and  $\langle 220 \rangle$  planes for all samples. We have found that the applied potential has an influence on crystallite sizes. Besides, a moderate change in the lattice parameter has been observed with increasing applied potential. The AFM images show that the applied potential changes the morphology and the surface roughness of CoNi films. In addition, the SEM images confirm the granular morphology of CoNi deposits and show a good relationship between voltage and grain size. The EDX spectrums confirm the deposition of the cobalt and the nickel on the FTO substrate and show the precedence deposition of Co compared with Ni. The extracted coercive field  $H_c$  and squareness from the hysteresis loops explained the good correlation between the magnetic and structural properties of CoNi thin films.

**Keywords** CoNi thin films · FTO · Potential · Structural properties · Morphology · Magnetic properties

## 1 Introduction

Recently, the study of magnetic alloy thin films has grown considerably. This renewed field of research is motivated by the discovery of new physical properties of these artificial structures due to the rapid progress of deposition and characterization techniques [1, 2]. In particular, CoNi magnetic alloy thin films have gained increasing interest in various fields of modern technological applications such as micro-electro-mechanical systems (MEMS) [3], catalytic systems [4], microwave absorbance [5], magnetic-based sensors [6], and ferrofluid [7]. This interest is due to the diversity of its physical properties, especially for the wide range of changes in its magnetic parameters such as coercivity  $H_c$ , saturation magnetization  $M_s$ , and remanence  $M_r$  [8–10].

In fact, CoNi thin films are currently prepared by a variety of physical and chemical techniques, such as sputtering [11] and vacuum evaporation [12]. These are good and recognized methods but remain often restrictive and expensive. The use of CoNi materials in the industrial fields requires economically efficient elaboration methods. Therefore, it is necessary

✉ Ala Boulegane  
a.boulegane@univ-boumerdes.dz

Abderrahim Guittoum  
aguittoum@gmail.com

Ali Laggoun  
a\_laggoun@yahoo.fr

Mokhtar Boudissa  
boudi44@yahoo.fr

Messaoud Hemmous  
hemmousmessaoud@yahoo.fr

<sup>1</sup> Materials, Processes and Environment Research Unit URMPE, M'hamed Bougara University, Avenue de l'Indépendance, 35000 Boumerdes, Algeria

<sup>2</sup> Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, 16004 Cheraga, Algiers, Algeria

<sup>3</sup> Nuclear Research Centre of Algiers, 2 Bd Frantz Fanon, Bp 399, Alger-Gare, Algiers, Algeria

<sup>4</sup> Laboratory for Elaboration of New Materials and Characterization, Physics Department, University of Sétif, 19000 Sétif, Algeria

to use an elaboration technique based on normal experimental conditions. Today, electroplating offers the advantages of great flexibility, ease, fast, economy, and a successful way to produce elegant thin films with very interesting properties [13–16]. Moreover, a vast assortment of parameter conditions related to the electrodeposition process, such as applied potential [17], current density [14], deposition time [18], temperature [19], and aqueous solution conditions [16, 20–22], can be employed to control and change the structural properties and the morphology of the deposited layers and thus the change in the magnetic characteristics of the films.

On the other hand, the nature of the substrate is an important factor that can play a role in changing the physical properties of CoNi films. S. Thanikaikarasan et al. focused on studying the effect of substrates on CoNi physical properties using a sulfate bath. They concluded that changing the substrates affects the structural, the morphological, and also the magnetic properties of CoNi thin films [23]. In addition, there are other research studies based on electrodeposited CoNi films, and each study chooses a specific substrate to study the effect of experimental parameters on the properties of the CoNi layers. The comparison between the obtained results from these studies led us to conclude that different natures of substrate give different properties to CoNi thin films [24–27]. Therefore, the use of a substrate that had not been utilized before can give new properties to the electrodeposited CoNi films.

The FTO (fluorine tin oxide) is a material that has excellent physical properties such as higher conductivity, thermal, and chemical stability. It has been widely used in many application areas such as energy materials and solar cells. It is a better choice for electrochemical deposition and would be suitable to be selected as a substrate for CoNi deposits [28].

To the best of our knowledge, the FTO material had not been utilized yet as a substrate. From this perspective, we investigated the existence of new magnetic properties of electrodeposited CoNi thin films choosing the FTO as substrate in different applied potentials. A careful study of CoNi thin film formation mechanisms has been performed, accompanied by a deep investigation of the structural, morphological, and magnetic properties of the obtained deposits, based on XRD analysis EDX, SEM, AFM, and VSM, respectively. These analyses allow us to follow the changes in phase, crystallite sizes, texture, chemical composition, surface morphology, and roughness in function with applied potentials. As well, the concomitant influence of potential and the use of FTO as a substrate on the magnetic properties of the CoNi films will be presented in detail.

## 2 Experimental Methods

For the deposition of CoNi alloy, we use a chloride bath containing  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  molar ratio equal to [1/1] with 0.5 M of potassium chloride (KCl) as electrolyte support [17] and

0.5 of boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) to decrease hydrogen emission and to control the pH of the bath. The pH value of the bath was adjusted at  $\text{pH}=3.15$  by using dilute HCl and NaOH drops when needed. All the chemicals were dissolved in distilled water. The experiments were carried out using VERSAS-TRAT4 (potentiostat–galvanostat) controlled by a computer equipped with three electrodes. The counter electrode (CE) was a platinum wire, the reference electrode (RE) was an Ag/AgCl, and the working electrode (WE) was the substrate (FTO glass). The electrodes were placed in a parallel position with a gap of 2 cm between them. The experiments were maintained at room temperature ( $25 \pm 2$  °C). Before performing the experiments, the substrates were cleaned ultrasonically with acetone and ethanol for 15 min to remove the grease on the surfaces of the substrates and rinsed with distilled water.

To verify the electrochemical process and define the potential region, where CoNi alloy can deposit onto FTO substrate, the cyclic voltammetry (CV) method was used with a scan rate of 20 mV/s. To verify the nucleation process and the deposition time, the chronoamperometry technique was performed.

The structural investigation of CoNi alloys was carried out by X-ray diffraction method using Bruker D2 PHASER 2G diffractometer with Co  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.78901$  Å) and  $2\theta$  ranging from 40 to 95° with steps of 0.02°. All obtained spectra were treated by a computer with Panalytical HighScore Plus software. The surface morphology of CoNi films was observed by AFM (Bruker Dimension Icon) and SEM (ZEISS Gemini SEM 300) equipped with EDX. The magnetic properties were studied using a VSM (MicroSense).

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Electrochemical Study

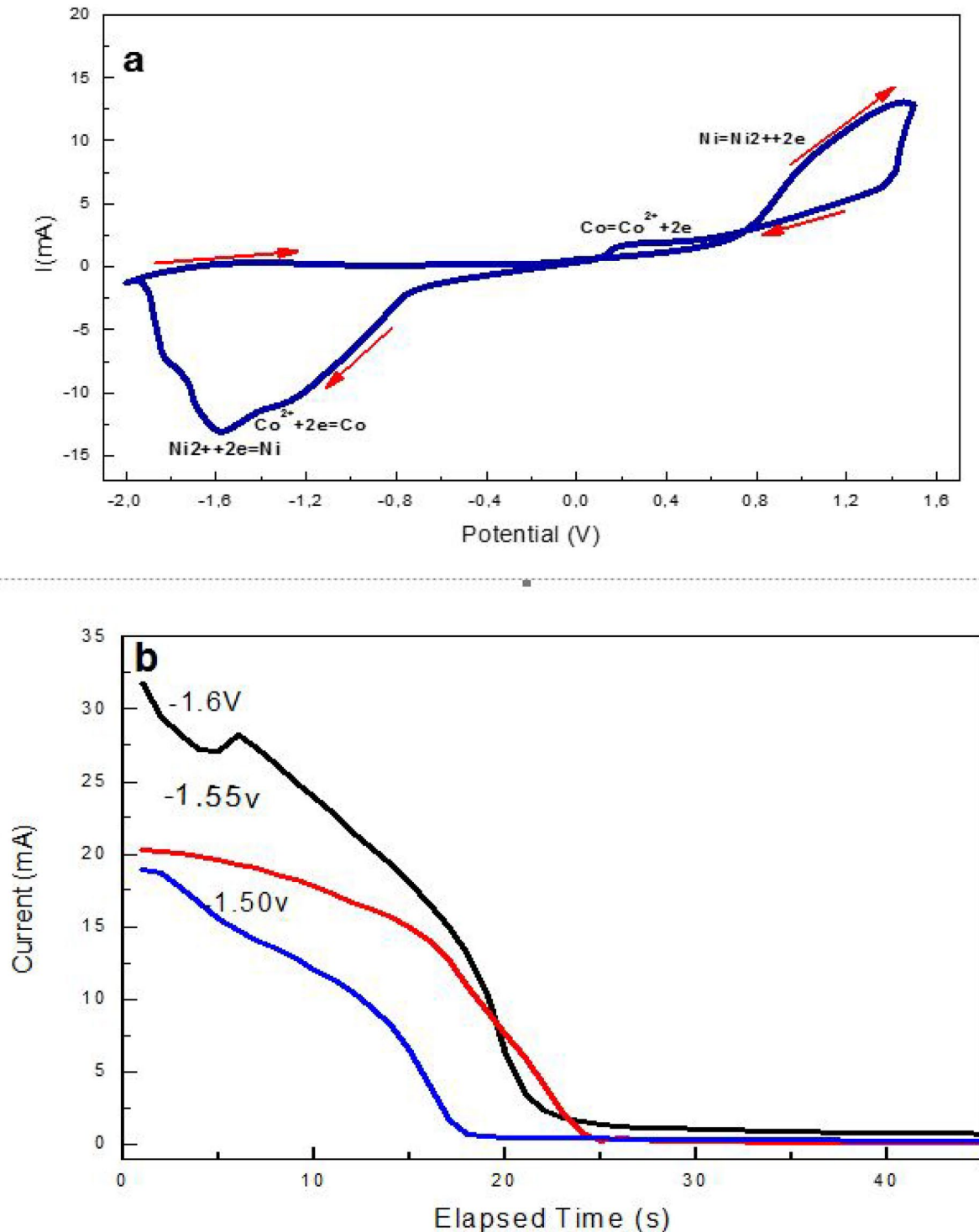
The CoNi alloy deposition experiments were carried out from a chloride bath with a selected molar ratio of concentrations  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  equal to [1/1]. The experimental conditions and all chemical compositions of baths are shown in Table 1.

**Table 1** Bath composition and deposition conditions for the CoNi binary coatings

Bath composition	1/1
[CoCl <sub>2</sub> ]	0.1 M
[NiCl <sub>2</sub> ]	0.1 M
[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	0.5 M
[KCl]	0.5 M
Working conditions	pH 3.15 T (°C)=25 Anode: Pt Cathode FTO/0.5 Cm <sup>2</sup>

Before investigating the effect of the applied potential on the physical properties of Co–Ni deposits, we used a cyclic voltammetry technique to find the optimized region of potential for the deposition of CoNi films. The CV curve for

the FTO substrate in Co–Ni electrolyte is shown in Fig. 1a. The potential scan was started from 1.8 V versus Ag/AgCl, reversed to  $-2$  V, and terminated at 1.8 V at a scan rate of 20 mV/s.



**Fig. 1** **a** Cyclic voltammograms scan for FTO substrate in  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  electrolyte. **b** Current–time response of Co–Ni alloy deposition for different potentials

In the cathodic scan, toward the region of the negative potentials, we observe the appearance of two reduction peaks located at  $-1.2$  V and  $-1.6$  V; those peaks are consistent with the deposition of the  $\text{Co}^{2+}$  ions and  $\text{Ni}^{2+}$  ions, respectively. This feature indicates that the deposition behavior of the CoNi alloy on the FTO substrate is an anomalous type, where the nickel (the nobler metal) is deposited after the cobalt (less noble metal) [15, 16, 29]. By reversing the scanning direction, toward the region of the positive potentials, the cycle exhibits two other peaks around 0.2 V and 1.2 V; those peaks correspond to the dissolution peaks of Co and Ni, respectively.

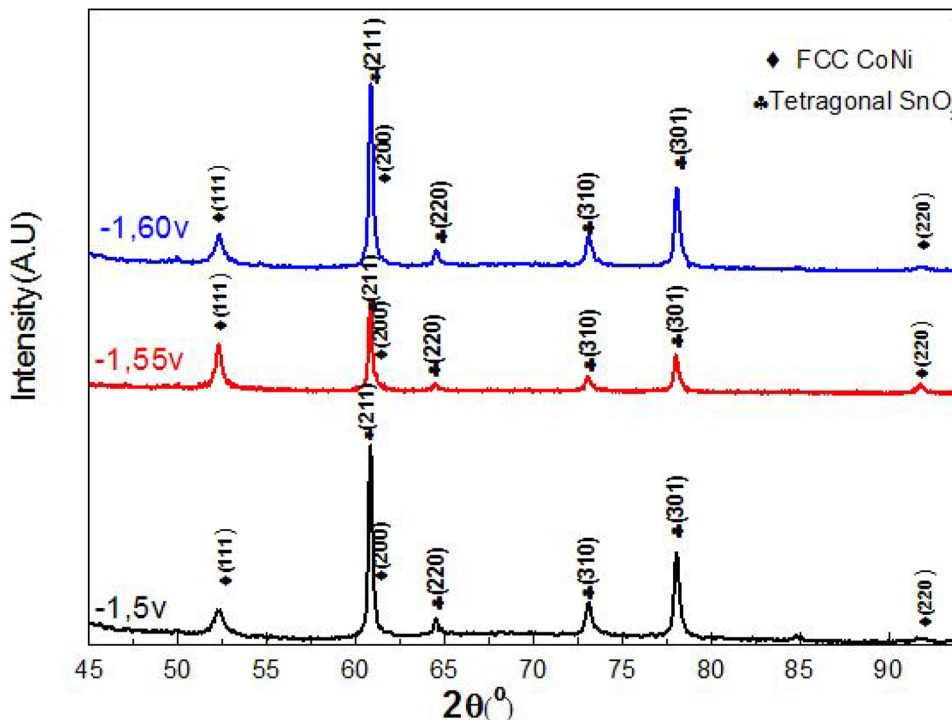
Based on the previous cyclic voltammetry study, the electrodeposition of CoNi films was carried out under different chosen potentials taking into account the optimal potential region for the cobalt and the nickel formation and also reducing the hydrogen evolution. Figure 1b show the transient curves  $i(t)$  obtained at different applied potentials ( $-1.6$  V,  $-1.55$  V, and  $-1.5$  V) for a Co–Ni alloy deposition at [1/1] molar ratio onto the FTO substrate.

The curves start with a jump of the current, which corresponds to the charge of the double electric layer and the formation of the first nucleation germs. Then the currents reach a maximum  $I_{\text{max}}$ , this part corresponding to the growth of germs [30, 31]. Subsequently, the currents decrease to a limit, which is imposed by the diffusion of ions through the solution toward the surface of the electrode and arrives at stability. This feature is described by the Cottrell equation [32].

### 3.2 XRD and EDX Characterizations

The obtained XRD patterns of electrodeposited Co–Ni samples onto FTO substrate from a chloride bath with three different applied potentials ( $-1.5$  V,  $-1.55$  V, and  $-1.6$  V) are shown in Fig. 2. We remark the presence of two clear peaks appeared at  $2\theta = 52.25^\circ$  and  $91.7^\circ$ . Moreover, by using the peak deconvolution method in HighScore, another hidden peak was discovered at  $2\theta = 61^\circ$ , which overlaps another peak. Those peaks correspond, respectively, to the orientations (111), (220), and (200) diffraction plane of face-centered cubic (FCC) of CoNi alloy, respectively [33]. These orientations show the presence of only one phase of CoNi in the films. According to the equilibrium diagram of CoNi, the FCC phase of Co–Ni alloy appears at room temperature when the proportion of cobalt in Co–Ni alloy is less than 67% [12, 34]. The remaining peaks located at  $2\theta = 60.8^\circ$ ,  $64.5^\circ$ ,  $73.1^\circ$ , and  $78.05^\circ$  correspond respectively to the (211), (220), (310), and (301) planes of the tetragonal structure of  $\text{SnO}_2$  (our substrate) [35]. In this study, it was found that the preferential orientation of the elaborated CoNi alloy is (111) for all samples. These results are in accordance with some works [14, 23] but in contrast to others. For example, Karpuz et al. elaborated on CoNi thin film on titanium (Ti) substrate and found that the preferential texture is (220) plan of FCC structure [2]. However, Tebbakh et al. produced CoNi thin film on ruthenium (Ru) substrate and found that the preferential texture is (200) plane of FCC structure [32]. It has been proven that the texture of thin

**Fig. 2** X-ray diffraction pattern of Co–Ni thin film deposited at different applied potentials on the FTO substrate [Co/Ni]



films produced by electrodeposition relies on the crystallographic plane surface energy growth, where the atoms prefer to crystallize in the direction that has the lowest surface energy in the normal crystallization process [36]. For the CoNi alloy, the atomic density of the orientation (111) of the FCC structure is higher than (200) and (220) orientations. Therefore, the surface energy of the orientation (111) is lower than in other orientations. This is what led the CoNi alloy to crystallize toward the orientation (111).

From the XRD patterns, we can extract and calculate many structural properties such as the mean values of crystallite size “*D*” and the lattice parameter “*a*” using specific formulas. To calculate the average crystallite sizes of our thin films, we used the Scherrer formula [37]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

with *D* is the crystallite size value,  $\lambda$  is the wavelength of X radiation,  $\beta$  is the FWHM of the peak, and  $\theta$  is the Bragg angle.

Table 2 shows the calculated crystallite sizes and the lattice parameter values for (111) plane of face-centered cubic (FCC) structure, which is the most intense peak corresponding to the preferential texture of CoNi alloy at different applied potentials on the FTO substrate with  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 1/1$ .

By increasing the potential from  $-1.6$  to  $-1.5$  V, the crystallite sizes vary approximately between 13 ( $-1.6$  V) and 20 nm ( $-1.55$  V). This result confirms the nanostructured character of the electrodeposited CoNi thin films and indicates that the potential has a significant effect on crystallite sizes. In addition, these obtained values of crystallite sizes seem to be smaller than the values obtained in other works. A. Karupz et al. got crystallite size values between 29 and 39 nm for CoNi films deposited on titanium (Ti) substrate [2]. Also, S. Thanikaikarasan et al. observed a change in crystallite sizes from  $\sim 25$  to  $\sim 41$  nm for CoNi films electrodeposited on different substrates [23]. As is well-known for the electrodeposition of metals, the grain sizes of coating can be determined by the competition between nucleation and growth [38, 39]. For that, we think that the small average of the crystallite sizes of CoNi deposits obtained in this case

is probably caused by the low rate of nucleation compared with the rate of growth, which is due to the higher values of applied potential and the concentrations of the active ions [40]. However, the small crystallite sizes obtained in the present work compared with those obtained in other work can be attributed to the use of FTO material as a substrate.

Concerning the lattice parameter *a* (Å), we have extracted and calculated the values of *a* (Å) of the FCC phase from XRD spectra. The obtained values of *a* (Å) for all samples are presented in Table 2. We remark that all samples gave lattice parameter values close to the bulk with a slight increase in their values from  $3515 \pm 0.0003$  to  $3517 \pm 0.0003$  Å [33]. This variation can be attributed to the change in the chemical composition of CoNi films caused by the increase in the applied potential from  $-1.6$  to  $-1.5$  V [2]. This hypothesis can be justified later by EDX.

The EDX spectrum of electrodeposited Co–Ni for the sample of  $-1.5$  V is shown in Fig. 3. From the spectra, we clearly see the appearance of many peaks related to the cobalt and the nickel confirming the reduction of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  and the deposition of CoNi on the FTO substrate. We observe some small peaks of Sn and O related to the FTO substrate ( $\text{SnO}_2$ ).

By decreasing the potential from  $-1.5$  to  $-1.6$  V, the percentage of Co on the film augmented from 58.78 to 67.93% (Table 3). These percentages justify the results obtained from the XRD spectrum for the appearance of face-centered cubic structures (FCC) and the decrease in the lattice parameter values. Moreover, we remark that the proportion of Co to Ni in the thin film is a little higher than the initial  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  ratio in the bath, which is equal to 1/1. This behavior can be explained by the faster reduction of  $\text{Co}^{2+}$  compared to the reduction of  $\text{Ni}^{2+}$  on the working electrode during the experiment, which confirms the anomalous co-deposition phenomena of CoNi, where the less noble metal is preferentially deposited.

### 3.3 Morphology of CoNi Films

Figure 4 shows the topography images of electrodeposited Co–Ni in contact mode obtained by AFM in 2D and 3D in different applied potentials with a scan area of  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . It is clear that the morphology of the films consists of grains with a homogenous distribution toward the surface of the substrate. Moreover, the change of potential from  $-1.5$  to  $-1.6$  V drastically changed the topography of the films, where the number of grains increased and became more pointed, which makes the surface of CoNi films rougher.

The surface roughness is among the essential topographical parameters for many magnetic applications [41]. This parameter can be extracted from the analysis of the information obtained from the AFM images [42, 43]. The obtained results are expressed in the form of average roughness ( $R_m$ ),

**Table 2** Lattice parameters values “*a*” and crystallite sizes “*D*” of electrodeposited Co–Ni deposited on FTO at different potentials

Applied potential (V)	$2\theta$ (°)	Crystallite sizes (nm)	Lattice parameter <i>a</i> (Å)
$-1.5$	52.2738	18	3517
$-1.55$	52.2767	20	3516
$-1.6$	52.2525	13	3515

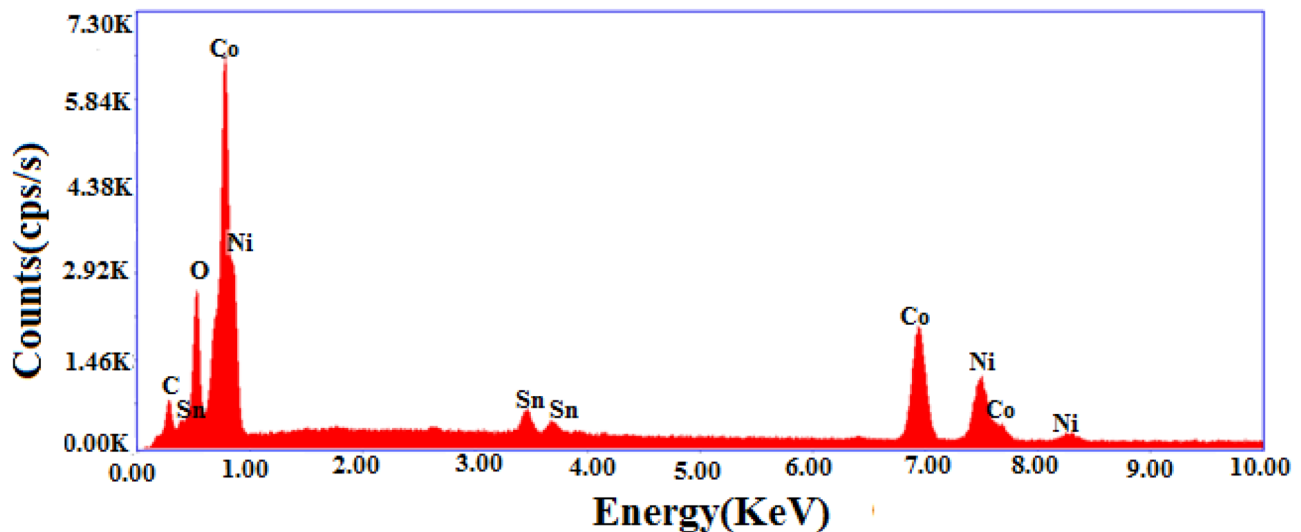


Fig. 3 Obtained EDX spectra of electrodeposited Co–Ni thin films at a:  $-1.55$  V

which represents the arithmetic mean of the differences in heights of the roughness formations, as well as the RMS (root mean square), which is the average spacing of the surface roughness peaks [44]. The variation of these parameters is expressed in nanometer.

For this work, Table 4 shows the measured RMS roughness values of electrodeposited CoNi thin films obtained at different potentials ( $-1.5$  V,  $-1.55$  V, and  $-1.60$  V) using Gwyddion software [45]. It was found that the RMS roughness is highly dependent on the variation of the applied potential V, where the decreasing of V from  $-1.5$  to  $-1.6$  V increases the RMS from  $5.9 \pm 0.1$  to  $9 \pm 0.1$  nm.

To complete the microstructural study initiated in the previous paragraph, it is necessary to perform another morphological characterization by SEM for our samples.

Figure 5 shows the obtained SEM images for the electrodeposited Co–Ni alloy in different potentials ( $-1.5$  V,  $-1.55$  V, and  $-1.6$  V) at  $2 \mu\text{m}$  of enlargement. The SEM images displayed that the surface morphology of the electrodeposited CoNi thin films made by grains in spherical forms with the existence of a significant change in its sizes and distributions which is caused by the change in the potential. This confirms the results observed previously by AFM regarding the increase in surface roughness. In addition, we note the appearance of some holes on the  $1.6$  V's surface due to the effect of the hydrogen adsorption during deposition.

**Table 3** Chemical composition obtained by EDX of electrodeposited CoNi at different potentials

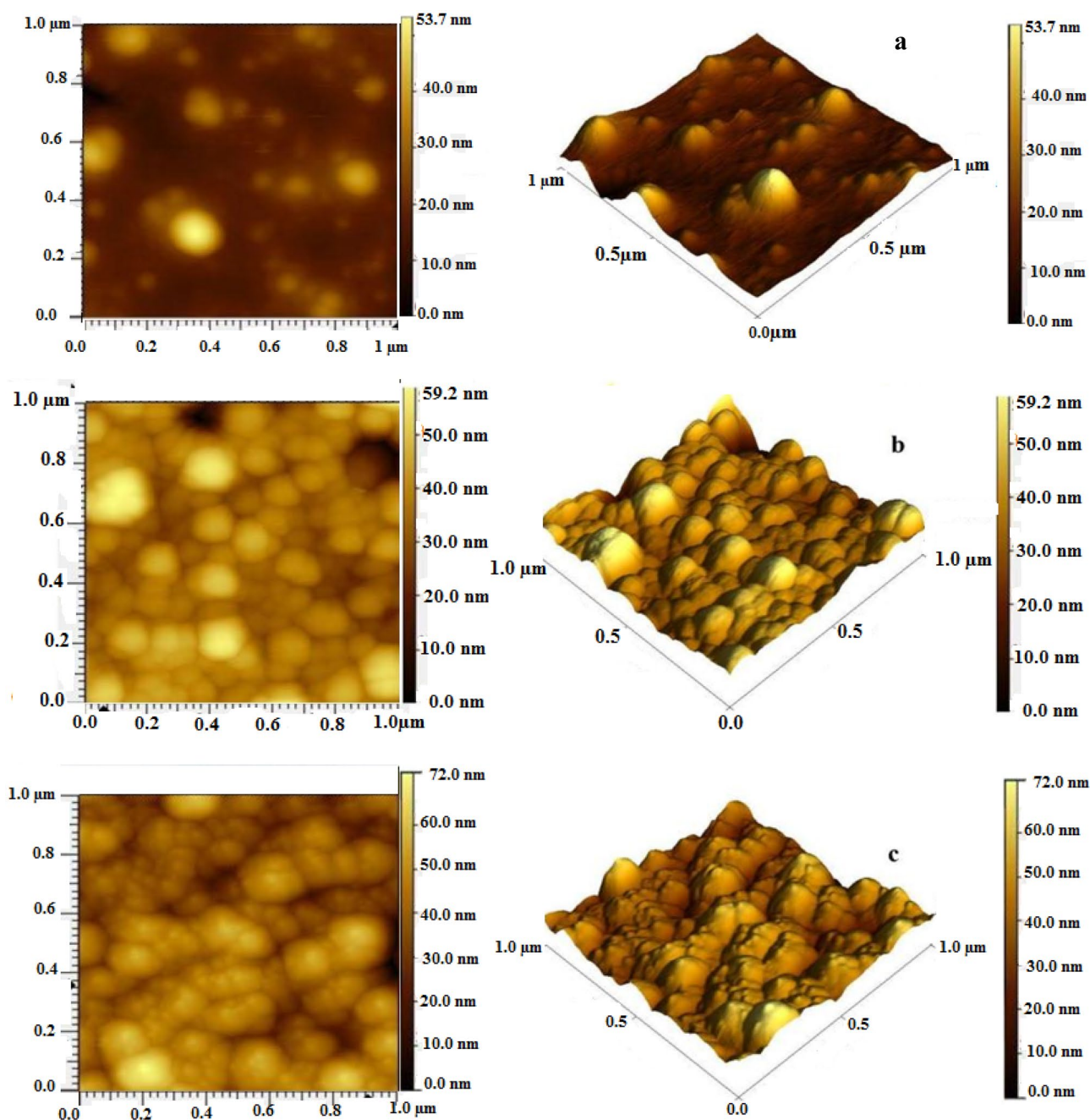
Potential (V)	Co%	Ni%
$-1.5$	59.65	40.35
$-1.55$	58.78	41.22
$-1.6$	67.93	32.07

### 3.4 Magnetic Properties

For the magnetic properties, Fig. 6 illustrates the plotted hysteresis loops obtained by VSM with normalized magnetization ( $M/M_s$ ) versus applied magnetic field ( $H$ ) toward the surface of the films (parallel direction) for all samples. From these hysteresis loops, we can extract many important magnetic properties such as coercive field  $H_c$ , saturation field  $H_s$ , and squareness  $S$  of Co–Ni films, which are represented in Table 5.

From Fig. 6, we remark that the magnetization is easy in the parallel direction, and the ferromagnetic behavior of the CoNi alloy is also confirmed.

The coercive field ( $H_c$ ) is one of the most important parameters of CoNi alloy thin films, where it is well known that soft magnetic applications require a low value of coercivity [23]. In our case, we observe a slight change in the coercive field  $H_c$  values, where  $H_c$  ranges from  $45 \pm 1$  Oe and  $49 \pm 1$  Oe. These obtained values are lower than the values found in other works. S. Thanikaikarasan et al. found that the  $H_c$  values range between 450 and 520 Oe for CoNi films deposited onto different substrates [23]. Karpuz et al. deposited CoNi films on titanium got values of  $H_c$  changing from 46 to 151 Oe [2], while Tebbakh et al. [22] used Ru as a substrate to deposit CoNi layers and obtained the value of 56 Oe for the sample that does not contain a saccharine on the bath during the electrodeposition process. However, it has been shown that the coercivity  $H_c$  value is highly dependent on the change of the mean crystallite size  $D$ , where  $H_c$  increases (decreases) by increasing (decreasing) crystallite size [8]. Hence, the small values of  $H_c$  in this work are due to the small crystallite sizes of the CoNi thin films deposited onto the FTO substrate.

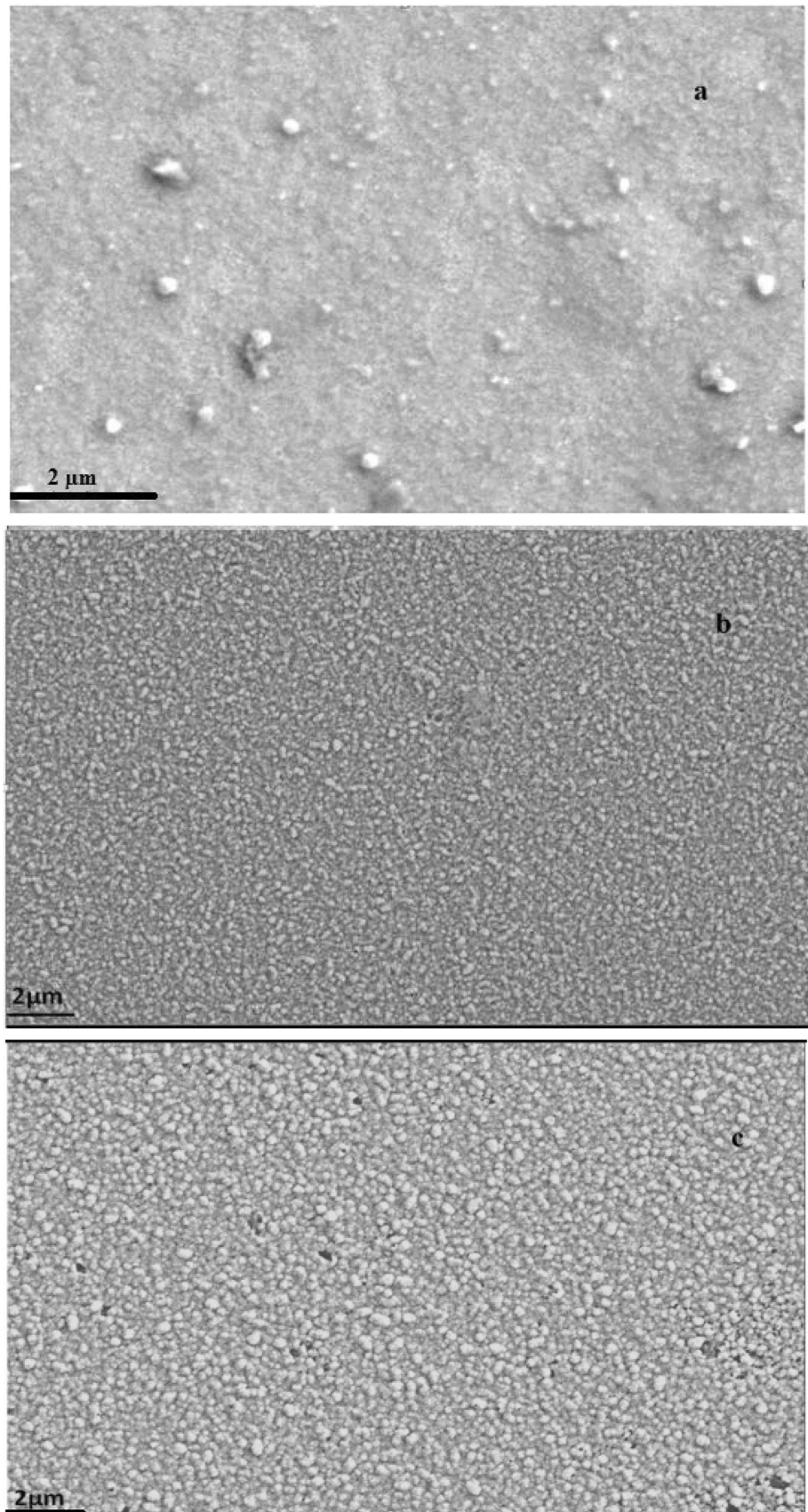


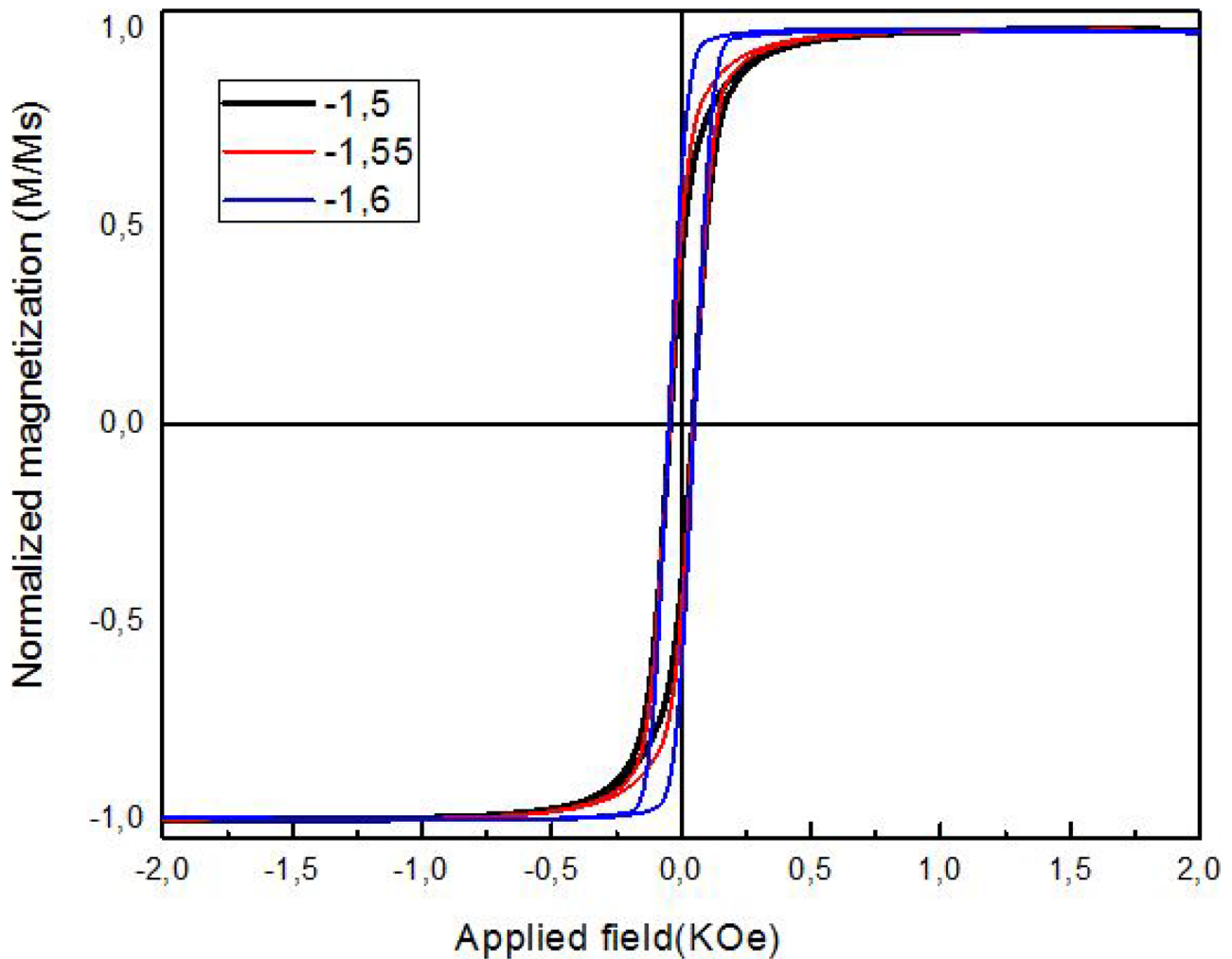
**Fig. 4** AFM images in 2D and 3D for Co–Ni alloy with a bath 0.1 M  $\text{CoCl}_2$ , 0.1 M  $\text{NiCl}_2$ , 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , and 0.05 M KCl in function with increasing potential **a** 1.5 V, **b** –1.155 V, and **c** –1.6 V

Another parameter that can be extracted from the hysteresis loops is the squareness ratio  $S$  ( $M_r/M_s$ ). The value of this parameter ranges between 0 and 1, indicates how square the hysteresis cycle is, and also can give information on whether the films are in the magnetic mono-domain (single domain) in  $S \geq 0.5$  or in the magnetic multi-domains if  $S < 0.5$  [46, 47]. In this context, Table 5 shows the obtained values of  $S$  for the samples –1.5 V, –1.55 V, and –1.6 V. Obviously, all samples exhibited high values of  $S$ , upper than 0.5, where  $S$  changes between 0.6 and 0.93, indicating that the electrodeposited CoNi films

onto the FTO substrate are in a magnetic mono-domain. As mentioned in the literature, many factors can affect the squareness ratio  $S$ , such as the chemical composition of films, the morphology, and the texture [48, 49]. In this work, we believe that the high values of  $S$  and its change can be attributed to the variation in the stoichiometry of the CoNi films where the sample, which has high (low) values of  $S$ , corresponds to the higher (lower) percentage of Co. As a result, the elaborated CoNi thin films in this work, which exhibited high values of  $S$ , are suitable for some applications such as memory devices [50].

**Fig. 5** SEM images at 2  $\mu\text{m}$  of Co–Ni alloy with a bath containing 0.1 M  $\text{CoCl}_2$ , 0.1 M  $\text{NiCl}_2$ , 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , and 0.5 M  $\text{KCl}$  in function with increasing potential **a** –1.5 V, **b** –1.55 V, and **c** –1.6 V





**Fig. 6** Hysteresis loop in a parallel direction for Co–Ni alloy thin films electrodeposited from chloride bath at different potentials **a**–1.5 V, **b**–1.55 V, and **c**–1.6 V

**Table 4** RMS of electrodeposited Co–Ni at different applied potentials

Applied potential (V)	RMS ( $\pm 0.1$ ) nm
–1.5	5.9
–1.55	7.8
–1.6	9.0

**Table 5** Coercive field  $H_c$  and squareness factor  $S$  in the parallel configuration of electrodeposited CoNi thin films for different potentials

Applied potential V	Coercive field $H_c \pm 0.5$ (Oe)	Squareness ratio $S$
–1.5	45	0.70
–1.55	47	0.60
–1.6	49	0.93

## 4 Conclusion

CoNi thin films were elaborated using the electrodeposition technique in a chloride bath at  $\text{pH} = 3.15$ , choosing the FTO as a substrate in different applied potentials. The XRD patterns revealed that CoNi thin films exhibited FCC structure with a preferential orientation toward (111) plane. The use of FTO as a substrate gives a small crystallite size compared to other studies, ranging from 13 to 20 nm. The AFM and SEM images showed the granular morphology of the elaborated films and affirmed the high dependence between the potential and the grain size. The hysteresis loops confirmed the ferromagnetic behavior of CoNi deposits with the easy magnetization toward the parallel direction. The low values of coercive field  $H_c$ , which varied from 45 to 49 Oe, could be explained by the small crystallite size of CoNi thin films resulting from the use of FTO material as a substrate. On the

other side, all samples presented a high values squareness ratio  $S$  (more than 0.5), which confirms the formation of a single magnetic domain with a strong dependence between squareness and the chemical composition of CoNi thin films. In conclusion, the obtained magnetic measurements indicate that all CoNi films deposited on an FTO substrate are suitable for some applications, such as memory devices, with a preference for the film deposited at  $-1.6$  V, which showed the best structural, chemical, morphological, and magnetic properties compared to the other samples.

## References

- Kacel, T., Guittoum, A., Hemmous, M., Dirican, E., Öksüzoglu, R.M., Azizi, A., Laggoun, A., Zergoug, M.: Effect of thickness on the structural, microstructural, electrical and magnetic properties of ni films elaborated by pulsed electrodeposition on si substrate, *surf. Rev. Lett.* **25**, 1850058 (2018). <https://doi.org/10.1142/s0218625x18500580>
- Karpuz, A., Kockar, H., Alper, M.: The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni-Co films. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3632–3635 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.092>
- Dryden, D.M., Sun, T., McCormick, R., Hickey, R., Vidu, R., Stroeve, P.: Anomalous deposition of Co-Ni alloys in film and nanowire morphologies from citrate baths. *Electrochim. Acta.* **220**, 595–600 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.073>
- Ahmed, J., Sharma, S., Ramanujachary, K.V., Lofland, S.E., Ganguli, A.K.: Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 814–819 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.062>
- Kurlyandskaya, G.V., Bhagat, S.M., Luna, C., Vazquez, M.: Microwave absorption of nanoscale CoNi powders. *J. Appl. Phys.* **99**, 1–6 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2191740>
- Ranjani, M., Sathishkumar, Y., Lee, Y.S., Yoo, D.J., Kim, A.R., Gnana Kumar, G.: Ni-Co alloy nanostructures anchored on mesoporous silica nanoparticles for non-enzymatic glucose sensor applications. *RSC Adv.* **5**, 57804–57814 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ra08471g>
- Sharmin, S., Kita, E., Kishimoto, M., Latiff, H., Yanagihara, H.: Effect of synthesis method on particle size and magnetic and structural properties of Co-Ni ferrites. *IEEE Trans. Magn.* **54**, 1–4 (2018). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2854919>
- Herzer, G.: Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397–1402 (1990)
- Duch, M., Esteve, J., Gomez, E., Perez-Castillejos, R., Valles, E.: Electrodeposited Co-Ni alloys for MEMS. *J. Micromech. Microeng.* **12**, 400 (2002)
- Soumare, Y., Piquemal, J.-Y., Maurer, T., Ott, F., Chaboussant, G., Falqui, A., Viau, G.: Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.* **18**, 5696–5702 (2008)
- Hsieh, C.T., Liu, J.Q., Lue, J.T.: Magnetic force microscopy studies of domain walls in nickel and cobalt films. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1899–1909 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.041>
- Bensouilah, A., Guittoum, A., Hemmous, M., Bouremana, A., Rahal, B., Yavru, C., Öksüzoglu, R.M., Kechouane, M.: Structure, microstructure and magnetic properties of CoxNi1 0 0 – xPowders synthesized by hydrothermal method. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 2219–2225 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4035-3>
- Zamani, M., Amadeh, A., Lari Baghal, S.M.: Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **26**, 484–491 (2016). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64136-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64136-5)
- Bouzit, F.Z., Nemamcha, A., Moumeni, H., Rehspringer, J.L.: Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities. *Surf. Coatings Technol.* **315**, 172–180 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.028>
- Tebbakh, S., Messaoudi, Y., Azizi, A., Fenineche, N., Schmerber, G., Dinia, A.: The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films. *Int. J. Surf. Eng. Coatings.* (2015). <https://doi.org/10.1179/0020296715Z.000000000247>
- Karpuz, A., Kockar, H., Alper, M., Karaagac, O., Haciismailoglu, M.: Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 4005–4010 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.088>
- Tebbakh, S., Beniaiche, A., Fenineche, N., Azizi, A., Schmerber, G., Dinia, A.: Electrochemical nucleation behaviours and properties of electrodeposited Co–Ni alloy thin films. *Trans. IMF* **91**, 17–23 (2013). <https://doi.org/10.1179/0020296712Z.00000000076>
- Mukhtar, A., Tan, M., Hu, H., Liu, L., Mehmood, T., Khan, B.S.: Formation of metastable Co–Ni alloy nanowires in electrodeposition. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 1296–1302 (2018). <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13970>
- Jinlong, L., Tongxiang, L., Chen, W.: Effect of electrodeposition temperature on grain orientation and corrosion resistance of nanocrystalline pure nickel. *J. Solid State Chem.* **240**, 109–114 (2016)
- Vazquez-Arenas, J., Altamirano-Garcia, L., Treeratanaphitak, T., Pritzker, M., Luna-Sánchez, R., Cabrera-Sierra, R.: Co–Ni alloy electrodeposition under different conditions of pH, current and composition. *Electrochim. Acta.* **65**, 234–243 (2012)
- Tian, L., Xu, J., Xiao, S.: The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition. *Vacuum* **86**, 27–33 (2011)
- Tebbakh, S., Messaoudi, Y., Azizi, A., Fenineche, N., Schmerber, G., Dinia, A.: The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films. *Trans. IMF* **93**, 196–204 (2015)
- Thanikaikarasan, S., Mahalingam, T., Ahamad, T., Alshehri, S.M.: Role of substrate on film thickness, structural, compositional and magnetic properties of CoNi alloy thin films by low temperature electrodeposition technique. *J. Saudi Chem. Soc.* **24**, 955–962 (2020)
- Tian, L., Xu, J., Qiang, C.: The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni-Co films. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4689–4694 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.123>
- Thanikaikarasan, S., Kanimozhi, R., Saravannan, M., Perumal, R.: Electrochemical deposition and characterization of CoNi alloy thin films. *Mater. Today Proc.* **46**, 10248–10251 (2021)
- Tebbakh, S., Messaoudi, Y., Azizi, A., Fenineche, N., Schmerber, G., Dinia, A.: The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co-Ni alloy thin films. *Trans. Inst. Met. Finish.* **93**, 196–204 (2015). <https://doi.org/10.1179/0020296715Z.000000000247>
- Kim, D.U., Shanmugam, R., Choi, M.R., Yoo, B.: Formation of CoNi alloy thin films on silicon by electroless deposition. *Electrochim. Acta.* **75**, 42–48 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.051>
- Tong, G., Li, Y., Wang, F., Huang, Y., Fang, B., Wang, X., Zhu, H.: Thermal oxidation-grown vanadium dioxide thin films on FTO (fluorine-doped tin oxide) substrates. *Infrared Phys. Technol.* **61**, 37–41 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.07.003>

29. Hu, H., Tan, M., Liu, L.: Anomalous codeposition mechanism of Co-Ni alloy nanowires. *J. Alloys Compd.* **715**, 384–389 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.002>
30. Cerisier, M., Attenborough, K., Celis, J.-P., Van Haesendonck, C.: Structure and magnetic properties of electrodeposited Co films onto Si (100). *Appl. Surf. Sci.* **166**, 154–159 (2000)
31. Gómez, E., Pollina, R., Vallés, E.: Morphology and structure of nickel nuclei as a function of the conditions of electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* **397**, 111–118 (1995)
32. Tebbakh, S., Beniaiche, A., Fenineche, N., Azizi, A., Schmerber, G., Dinia, A.: Electrochemical nucleation behaviours and properties of electrodeposited Co–Ni alloy thin films. *Int. J. Surf. Eng. Coatings* (2013). <https://doi.org/10.1179/0020296712Z.00000000076>
33. PDF 01–082–3064, Omori, T.: *Intermetallics*, **32**, 274–283 (2012)
34. Nishizawa, T., Ishida, K.: The Co–Ni (cobalt-nickel) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4**, 390–395 (1983)
35. PDF 01–072–1147, Baur, W.H.: *Acta Crystallogr.* **9**, 515 (1956)
36. Chen, L., Wang, L., Zeng, Z., Xu, T.: Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 599–605 (2006)
37. Patterson, A.L.: The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939)
38. Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W.J.: Electrocrystallization: nucleation and growth phenomena. *Electrochim. Acta.* **45**, 2559–2574 (2000)
39. Oskam, G., Long, J.G., Natarajan, A., Searson, P.C.: Electrochemical deposition of metals onto silicon. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **31**, 1927 (1998)
40. Lamrani, S., Guittoum, A., Schäfer, R., Hemmous, M., Neu, V., Pofahl, S., Hadjersi, T., Benbrahim, N.: Morphology, structure and magnetic study of permalloy films electroplated on silicon nanowires. *J. Magn. Magn. Mater.* **396**, 263–267 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.111>
41. Rezvanian, O., Zikry, M.A., Brown, C., Krim, J.: Surface roughness, asperity contact and gold RF MEMS switch behavior. *J. Micromech. Microeng.* **17**, 2006 (2007)
42. Barrera, E., Pardavé, M.P., Batina, N., González, I.: Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1787 (2000)
43. Sekar, R., Eagammai, C., Jayakrishnan, S.: Effect of additives on electrodeposition of tin and its structural and corrosion behaviour. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 49–57 (2010)
44. Plieth, W.: *Electrochemistry for materials science*. Elsevier, (2008)
45. Nečas, D., Klapetek, P.: Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Phys.* **10**, 99 (2012)
46. Ali, I., Islam, M.U., Awan, M.S., Ahmad, M., Ashiq, M.N., Naseem, S.: Effect of Tb<sup>3+</sup> substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol-gel auto-combustion technique. *J. Alloys Compd.* **550**, 564–572 (2013)
47. Praveena, K., Sadhana, K., Virk, H.S.: Structural and magnetic properties of MN-ZN ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process. *Solid State Phenom.* **232**, 45–64 (2015). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.232.45>
48. Admon, U., Dariel, M.P., Grunbaum, E., Lodder, J.C.: Magnetic properties of electrodeposited Co-W thin films. *J. Appl. Phys.* **62**, 1943–1947 (1987)
49. Li, Z., Sun, X., Zheng, Y., Zhang, H.: Microstructure and magnetic properties of micro NiFe alloy arrays for MEMS application. *J. Micromech. Microeng.* **23**, 85013 (2013)
50. Cagnon, L., Gundel, A., Devolder, T., Morrone, A., Chappert, C., Schmidt, J.E., Allongue, P.: Anion effect in Co/Au (111) electrodeposition: structure and magnetic behavior. *Appl. Surf. Sci.* **164**, 22–28 (2013)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.