

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES

Faculté des sciences de l'Ingénieur



Ecole Doctorale : Science et Ingénierie: Matériaux-Structure et Environnement

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Option : Physique des Matériaux

Mémoire de Magister

Présenté par :

ZALOUK Djedjiga

Thème

**Elaboration et caractérisation électronique
et électrochimique des oxydes formés thermiquement
sur quelques matériaux passivables
(Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)**

Devant le Jury :

Messaoud. HACHEMI	Professeur	UMBB	Président
Lamia. MEZEGHRANE	Maître de conférences/B	UMMTO	Promoteur
Nordine. GABOUZE	Directeur de recherche	UDTS	Co- Promoteur
Nassima. BENBRAHIM	Professeur	UMMTO	Examineur
Abdelaziz. KADRI	Professeur	UMMTO	Examineur

Boumerdes, le 12 / 06/ 2010

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Je tiens avant tout à remercier Monsieur A.KADRI, et Madame N.BENBRAHIM de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je les remercie pour leur aide, leur conseil précieux et pour tous les moyens qu'ils ont mis à notre disposition.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur M.HACHEMI, professeur à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès, je le remercie pour sa gentillesse d'avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma gratitude et ma reconnaissance, à la femme merveilleuse, à la directrice de ce travail Madame L. Mezeghrane, maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je lui dois une grande reconnaissance pour l'encadrement dont j'ai bénéficié, pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce mémoire, pour le soutien moral et pour sa gentillesse surtout dans les moments difficiles. Je tiens à lui exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués. A cette femme encore une fois un grand merci.

Je tiens particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur N.GABOUZ, directeur de recherche à l'unité de développement de la technologie de silicium(UDTS) au centre nucléaire d'Alger, d'avoir accepté d'être le co-rapporteur de ce travail. Je le remercie pour son aide, sa gentillesse, sa disponibilité et ces conseils précieux.

Je suis très reconnaissante à Madame N. BENBRAHIM, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.

Je suis très reconnaissante à Monsieur A.KADRI professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de juger ce travail, je le remercie pour sa gentillesse, ces conseils précieux et son aide.

Pour leur grande gentillesse, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont donné accès aux techniques d'analyse : Mr S.YEFSAH et Mr S. AZEM (DRX) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Mr S.AMIROUCHE et Mr N.SOUAMI (MEB) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou et du

Centre Nucléaire d'Alger respectivement, Mr B. MAHMOUDI (éllipsometrie) de l'UDIS et Mr A.SAIDI, (quatre pointes) de l'UDIS.

Je remercie les personnels des bibliothèques: de génie mécanique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, de la faculté des sciences, de génie mécanique de l'université M'Hemed Bouguera de Boumerdès et de l'UDIS du centre nucléaire d'Alger pour leurs gentillesse et leurs disponibilités.

J'adresse un grand merci aux personnes qui ont fait naissance à notre école doctorale Mr T. Abadlia Professeur à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès et Directeur de notre école Doctorale Mr S- H. Abaidia Maître de conférences à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Pour tous les efforts qu'ils ont déployé pour le déroulement de notre post-graduation et pour leur disponibilité.

Je voudrais remercier la personne qui a partagé de plus près ce parcours avec moi, celle qui a été ma motivation permanente, ma très chère grande mère. C'est grâce à son amour, son soutien moral, ses encouragements, ses conseils et sa confiance qu'elle m'a accordés, que j'arrive au terme de ce travail.

Un grand merci à mes chers parents, à mes frère et sœurs pour le soutien morale et le courage qu'ils m'ont donner pour mener ce travail à terme.

A tous mes collègues du laboratoire, chacun son nom. Je leurs adressent globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ce temps.

A mes amies chacune son nom et à mes collègues de l'école doctorale de L'Université de Boumerdès pour qui ces années de travail ont été des plus agréables.

Enfin, un grand merci également à tous ceux qui j'ai omis de citer et qui ont contribué de près ou de loin au but déroulement de ce travail.

Sommaire

Introduction générale

CHAPITRE I : Notions générales et propriétés de quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)

Introduction.....	3
I.1. Le titane.....	3
I.1.1.Introduction.....	3
I.1.2. Propriétés du titane.....	4
I.1.2.1. Propriétés physique du titane et ses alliages.....	4
I.1.2.2. Propriétés chimiques	5
I.1.2.2.1. Résistance à la corrosion	5
I.1.2.2.2. Réaction avec l’oxygène (cinétique d’oxydation).....	6
I.1.2.3. Propriétés électriques	8
I.1.2.3.1. la résistance spécifique	8
I.1.2.3.2. la supraconductibilité.....	8
I.1.3. Le dioxyde de titane TiO_2	8
I.1.4. Diagramme d’équilibre titane –oxygène.....	9
I.1.3.1. propriétés du TiO_2	10
I.1.3.2. Utilisation du TiO_2	10
I.2. l’aluminium	11

I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Propriétés de l'aluminium	12
I.2.2.1. Propriétés physiques.....	12
I.2.2.2. Propriétés chimiques.....	13
I.2.2.2.1. Oxydation par l'oxygène.....	13
I.2.2.2.2. Corrosion en solution aqueuse.....	13
I.2.2.3. Propriétés de l'oxyde d'aluminium ou alumine.....	15
I.2.2.3.1. Variétés allotropiques de l'alumine.....	15
I.2.2.3.2. Diagramme d'équilibre Aluminium/Oxygène	16
I.2.2.3.3. Utilisation de l'alumine.....	17
I.3. L'acier inoxydable.....	17
I.3.1. introduction.....	17
I.3.2. Caractéristiques du fer	17
I.3.3. Calcifications des aciers inoxydables	18
I.3.4. Traitements thermiques des aciers inoxydables.....	19
I.3.5. Diagramme d'équilibre fer- chrome.....	20
I.3.6. Propriétés des aciers inoxydables.....	20
I.3.6.1. Résistance à la corrosion humide ou électrochimique.....	20
I.3.6.2. Résistance à la corrosion à haute température	21
I.3.6.2. Conductivité du film d'oxyde sur aciers inoxydables.....	23
I.4. Le cuivre	24
I.4.1. définition.....	24
I.4.2. Propriétés du cuivre	24

I.4.2.1. Propriétés physiques	24
I.4.2.2. Propriétés chimiques.....	24
I.4.2.2.1. Corrosion aqueuse du cuivre et de ses alliages.....	24
I.4.2.2.2. L'oxydation sèche du cuivre massif.....	25
I.4.2.3. Propriétés électroniques	27
I.4.3. Utilisation du cuivre	27
I.5. Passivation des métaux.....	27
I.5.1. Etude des films passifs.....	28
I.5.2. Structure et composition des films passifs.....	29
I.5.3. Propriétés électronique des oxydes	29
I.5.4. Stabilité des couches passives.....	30
I.5.5. Processus de formation de la couche d'oxyde.....	30
I.6. Conclusion.....	31
Référence du chapitre I.....	32

Chapitre II : Jonction semi-conducteur/électrolyte

II.1. Introduction.....	35
II.2. généralités sur les semi-conducteurs.....	35
II.2.1. Définition.....	35
II.2.2. Différents types de semi-conducteurs.....	35
II.2.2.1. Semi-conduction intrinsèque	35
II.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	36

II.2.3. Dopage d'un semi-conducteur.....	36
II.2.3.1. Dopage de type n.....	37
II.2.3.2. Dopage de Type p.....	38
II.2.4. bandes d'énergie dans un semi-conducteur.....	39
II.2.5. Structure de bandes.....	39
II.2.6. Niveau de Fermi	40
II.2.7. Notion de gap direct et gap indirect.....	41
II.2.7.1. Gap direct.....	42
II.2.7.2. Gap indirect.....	42
II.2.2.8. Semi-conducteur cristallin et semi-conducteur amorphe.....	42
II.3. L'électrolyte.....	43
II.3.1. Niveaux d'énergies dans un électrolyte.....	43
II.3.2. Différence entre une interface métal / électrolyte et semi-conducteur / électrolyte.....	44
II.3.3. Interface métal-solution.....	45
II.3.4. Description de l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	46
II.3.5. Comportement électrochimique d'une interface électrode semi conductrice/électrolyte.....	47
II.3.5.1 Réaction électrochimique à l'interface électrode solide/ solution.....	47
II.3.5.2. Transport de charge en solution.....	50
II.4. Caractérisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	50
II.4.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
II.4.1.1 Principe.....	51
II.4.1.2. Représentations graphiques de l'impédance.....	52
I.4.1.3. Circuits équivalents.....	53

II.4.1.3. 1. Eléments de circuit électrique.....	54
II.4.1.3. 2. Combinaisons en série et en parallèle des éléments de circuit.....	55
II.4.1.3. 1.1. Exemples de quelques circuits électriques équivalent.....	56
II.4.2. Caractéristiques des courbes de Mott-Schottky.....	57
II.4.2.1. Comportements des courbes de Mott-Schottky.....	57
II.4.2.2. Mesure de la capacité interfaciale	58
II.4.2.3. Capacité des films passifs dans le cas d'influence des niveaux donneurs profonds.....	59
II.5. Conclusion.....	59
Référence du chapitre II.....	60

Chapitre III: Caractérisation et techniques expérimentales

III.1. Matériaux étudiés.....	62
III.2. Traitement de surface.....	62
III.2.1. Utilité des traitements de surface.....	62
III.2.2. Préparation des échantillons.....	63
III.2.2.1. Polissage mécanique des échantillons	63
III.2.2.2. Polissage chimique.....	63
III.3. Traitements thermiques des échantillons.....	64
III.4. Caractérisation physico- chimie.....	65
III.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
III.4.1.1. Principe	65
III.4.1.2. Dispositif expérimental.....	65

III.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	67
III.4.2.1. Introduction.....	67
III.4.2.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	68
III.4.2.3. Dispositif expérimental.....	68
III.5. Caractérisation électrique: méthode de quatre pointes.....	69
III.5.1. Notion de la résistance carrée.....	70
III.5.2. Dispositif expérimental.....	71
III.6. Caractérisation optique : éllipsometrie.....	71
III.6.1. Principe de fonctionnement d'un ellipsomètre.....	72
III.6.2. Dispositif expérimental.....	73
III.7. Techniques électrochimiques.....	74
III.7.1. La cellule électrochimique.....	74
III.7.2. La voltamperometrie	75
III.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique - Traitement de Mott-Schottky.....	76
Référence du chapitre III.....	77

Chapitre IV: Analyse et caractérisation des films d'oxydation

Introduction.....	78
V.1 Analyse de surface des films d'oxyde par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	79
V.1.1. Microstructure des échantillons de titane	79
V.1.2. Microstructure des échantillons d'aluminium	80
V.1.3. Microstructure des échantillons d'acier inoxydable.....	82
V.1.4. Microstructure des échantillons de cuivre.....	83

V.2. caractérisation structurale (rayon X).....	84
V.2.1. Analyse par DRX des échantillons de titane	84
V.2.2. Analyse par DRX des échantillons d'aluminium.....	86
V.2.3. Analyse par DRX des échantillons de l'acier inoxydable.....	87
V.2.4. Analyse par DRX des échantillons de cuivre	88
V.3. Détermination des épaisseurs et de certains paramètres optiques des couches d'oxydation	89
V.4. Mesure de la résistivité des couches d'oxydation.....	90
V.5. Courbes voltampérométriques.....	92
V.5. 1. Etude de la caractéristique courant -tension du titane.....	94
V.5. 2. Etude de la caractéristique courant -tension de l'aluminium.....	95
V.5. 3. Etude de la caractéristique courant -tension de l'acier inoxydable.....	97
V.5. 4. Etude de la caractéristique courant -tension du cuivre.....	99
V.5. 5. Étude comparative des propriétés électrochimiques des différents matériaux oxydés à la même température (400°C)	100
IV. 6. Caractérisation électronique des films d'oxydation.....	102
IV. 6.1. Calcul de capacités au moyen des mesures d'impédance.....	102
IV. 6.2. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur le titane.....	104
IV. 6.2. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur l'aluminium.....	107
IV.6.3. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur l'acier inoxydable..... ferritique.....	110
IV. 6.4. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur le cuivre.....	113
IV. 6.4. 1. Caractérisation des oxydes formés à 200°C.....	114
IV. 6.4. 2. Caractérisation des oxydes formés à 350°C.....	116
IV. 7.Conclusion	118

Référence du chapitre IV.....119

Conclusion générale.....121

Annexes

Introduction générale

Les oxydes métalliques constituent de tout temps un domaine d'étude actif et suscitent un intérêt technologique et industriel justifié par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques.

Une revue de la littérature des travaux se rapportant aux oxydes thermiques formés sur les métaux confirme le caractère semi-conducteur de la plupart d'entre eux. Les méthodes électrochimiques s'avèrent de plus en plus utiles sur le plan des caractérisations optiques et électriques de ces oxydes. En effet, l'électrochimie des semi conducteurs occupe une place privilégiée dans les sciences physiques. La corrélation existante entre le comportement électrique et les processus à l'interface est un nouvel axe d'évolution non seulement des études fondamentales mais aussi dans le domaine pratique.

Les oxydes thermiques formés sur les métaux ont un caractère résistif notamment à la corrosion. L'amélioration de la résistance à la corrosion de ces oxydes doit donc être regardée en termes de modification des réactivités des films d'oxydes dans leur environnement, autrement dit de l'évolution de leurs propriétés semi-conductrices en fonction des conditions de leur formation. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) représente un outil de choix pour la caractérisation in situ, en termes de propriétés électroniques de ces oxydes. L'approche Schottky et les principes de la théorie des bandes constituent un bon moyen pour la détermination des caractéristiques semi-conductrices.

Dans le cadre de notre travail, on se propose d'élaborer, en suite de caractériser des couches thermiques, formées sur le titane, l'aluminium, le cuivre et l'acier inoxydable ferritique. Le choix des métaux utilisés est basé sur une série de critères dont certains sont en relation directe avec la stabilité de leurs oxydes thermiques vis-à-vis du milieu extérieur. A cette propriété, on doit ajouter leur utilisation possible dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les conditions d'oxydation considérées sont également dictées par la nécessité d'obtenir des phases bien spécifiques.

Les objectifs assignés à ce travail sont divers et multiples. Nous nous sommes intéressé, en premier lieu, à la caractérisation physico-chimique des couches obtenues sur les différents matériaux envisagés. La compréhension de la nature chimique des couches d'oxydes obtenues, l'estimation de

leurs épaisseurs et la connaissance de leurs structures en fonction des paramètres de leur élaboration sont autant d'enjeux primordiaux dans la prédiction de leur adhérence et de leur stabilité.

En deuxième lieu, cette présente étude se veut une contribution à une meilleure compréhension des phénomènes physiques dont l'interface (oxyde/solution) est le siège. Nous nous sommes attelé à décrire le comportement électrochimique des différentes couches d'oxydes, obtenues dans différentes conditions, afin de comparer leur pouvoir protecteur.

Un autre objectif était de corrélérer les propriétés électroniques des oxydes formés à leur composition, à leur structure et à leur résistance à la corrosion.

Ce mémoire est structuré comme suit : le premier chapitre présente quelques propriétés générales des matériaux utilisés ainsi que leurs oxydes. Le deuxième chapitre introduit les concepts de base de la jonction semi-conducteur/électrolyte ainsi que le principe des techniques de caractérisation, que nous avons exploité dans notre travail, à savoir les mesures de capacités différentielles (courbes de Mott-Schottky).

Nous présenterons dans le troisième chapitre les matériaux étudiés et les conditions d'oxydation ayant permis de générer les oxydes. Nous détaillerons ensuite les techniques de caractérisation mises en œuvre. Nous mettrons l'accent sur les techniques électrochimiques.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons la caractérisation physico-chimique des couches d'oxyde formées. Nous nous intéresserons d'abord à la nature chimique des oxydes formés. Nous décrirons également la microstructure des oxydes et la morphologie des surface. Nous estimerons aussi les épaisseurs et les résistivités des couches obtenues. Enfin nous compléterons par une étude comparative du pouvoir protecteur des différents oxydes ainsi qu'à leur caractérisation électronique.

Le travail sera clôturé par une conclusion générale qui résume toutes les informations acquises durant cette étude.

PARTIE I

Synthèse Bibliographique

CHAPITRE I

*Notions générales et propriétés de quelques
matériaux passivables*

(Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)

CHAPITRE I : Notions générales et propriétés de quelques matériaux passivables
(Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)

Le présent chapitre a pour but de présenter quelques propriétés physicochimiques des matériaux passivables utilisés (le titane, l'aluminium, l'acier inox et le cuivre), notamment les propriétés chimiques, qui mettent en évidence la passivation des métaux et la formation de la couche protectrice protégeant le matériau contre les agressions du milieu extérieur. Nous attacherons plus d'attention aux caractéristiques et propriétés des oxydes et les films passifs formés sur ces matériaux, en mettant un accent, sur la nature des couches formées.

I.1. Le titane

I.1.1. Introduction

Bien que le titane soit un métal abondant sur la terre (neuvième élément dans l'ordre d'abondance dans l'écorce terrestre), les difficultés de sa métallurgie extractive ont retardé le développement de ses applications industrielles [1]. Aujourd'hui, Le titane et plus généralement les alliages de titane présentent des caractéristiques physiques et chimiques remarquables particulièrement intéressantes pour des applications dans des domaines multiples (aérospatial, marine et biomédical) [2].

Le titane est un élément chimique métallique de symbole Ti et de numéro atomique 22. C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique, et qui résiste à la corrosion. Le titane est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants, et son oxyde est utilisé comme pigment blanc. On trouve cet élément dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutil et l'ilménite. Environ 5% du titane est utilisé à l'état d'alliage TA6V4 (6% d'Al et 4% de V) pour l'industrie aéronautique, la construction navale et les électrodes pour milieu corrosif. 1% du titane sert à fabriquer le carbure TiC qui est largement utilisé avec WC (carbure de tungstène) pour faire des outils de coupe rapide. La principale utilisation du titane reste sous sa forme TiO₂ pour l'industrie des pigments (base colorante blanche).

I.1.2. Propriétés du titane

Les propriétés du titane sont extrêmement variées : la résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité mais aussi les excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent de concevoir des pièces plus fines et légères. Cet éventail attrayant de propriétés explique le développement des applications dans les domaines aéronautique, aérospatial, chimique et médical. En outre, grâce à un meilleur rendement à la production, le titane est de plus en plus utilisé dans des applications courantes telles que l'industrie du sport, de l'automobile et même de la joaillerie.

I.1.2.1. Propriétés physique du titane et de ses alliages

Le titane et ses alliages sont des matériaux à usage industriel relativement nouveaux qui offrent une combinaison de propriétés extraordinaires. Le métal pur a une masse volumique relativement faible (4.5g/cm^3), un point de fusion élevé (1668°C) et un module d'élasticité de 107GPa . Les alliages de titane sont extrêmement résistants : à la température ambiante, ils possèdent une résistance à la traction de 1400MPa et présentent ainsi une résistance spécifique remarquable. De plus les alliages de titane sont hautement ductiles et faciles à forger et à usiner [3] le tableau (I.1) regroupe les principales propriétés du titane.

La principale limite du titane réside dans sa réactivité chimique avec d'autres matériaux à température élevée. Cette propriété a nécessité la mise au point de procédés d'affinage, de fusion et de coulée novateurs, d'où découle le prix très élevé des alliages de titane. En dépit de cette réactivité à haute température, la résistance à la corrosion des alliages de titane à température normale est exceptionnellement élevée et les met à l'abri de l'action de l'air, du milieu marin et d'un grand nombre de milieux industriels.

- sa transformation en demi-produits et en pièces de forme par les techniques usuelles (forgeage, emboutissage, filage, coulée, soudage, usinage...) est raisonnablement aisée ;
- il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillards ;
- il est non magnétisable ;

- son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est moitié de celui de l'aluminium
- son module d'Young (environ 100 GPa) est très proche de celui des structures osseuses [4].

Propriété	Valeur	Unité
Numéro atomique	22	–
Masse atomique	47,9	g
Masse volumique	4,507	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Température de transformation allotropique	882	$^{\circ}\text{C}$
Température de fusion	1668	$^{\circ}\text{C}$
Température d'ébullition	3287	$^{\circ}\text{C}$
Conductivité thermique	16,7	$\Omega \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Résistivité électrique à 20 $^{\circ}\text{C}$	$47,8 \times 10^{-8}$	$\Omega \cdot \text{m}$
Coefficient de dilatation linéaire à 25 $^{\circ}\text{C}$	$8,5 \times 10^{-5}$	K^{-1}
Susceptibilité magnétique	$3,2 \times 10^{-6}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Module d'élasticité	11×10^4	MPa

Tableau (I.1) : Propriétés physiques du titane [4]

I.1.2.2. Propriétés chimiques

I.1.2.2.1. Resistance à la corrosion

Le titane est un métal extrêmement oxydable ; le tableau I.2 montre que dans la série des potentiels chimiques standards, le potentiel chimique standard de titane, se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane et de ses

alliages est le développement d'une couche protectrice de quelques fractions de micromètres, constituée d'oxydes majoritairement TiO_2 , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reformera spontanément en présence d'air ou d'eau. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température. Elle se forme sur tous les alliages, indépendamment de la composition chimique ou de la morphologie de la microstructure sous-jacente [4].

Métal	Potentiel (V/ENH)
Mg/Mg ²⁺	- 2,37
Al/Al ³⁺	- 1,66
Ti/Ti ²⁺	- 1,63
Zn/Zn ²⁺	- 0,76

Tableau (I.2) : Potentiels chimiques standard de quelques métaux [4]

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor (agent complexant), diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde. Les réactifs d'attaque pour relever les micrographies sont le plus souvent à base d'acide fluorhydrique. Lors d'une réaction par cet acide, il y a formation de cation titane (II) et (III). La réactivité des solutions acides peut néanmoins être réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane peut être utilisé dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient.

I.1.2.2.2. Réaction avec l'oxygène (cinétique d'oxydation)

Le titane est le métal le plus réducteur des éléments 3d ($E_0(Ti^{2+}/Ti) = -1.63$ V). De ce fait il est très avide d'oxygène et le composé TiO_2 est une espèce très stable qui permet la passivation du métal en formant une couche imperméable qui assure une grande résistance à la corrosion. Sa métallurgie reste difficile et est à l'origine du retard de son exploitation. La forte enthalpie libre de formation de

TiO₂ ($\Delta G_0 = -593$ kJ/mole à 1900 K) empêche la réduction directe de l'oxyde ; l'oxyde commence à se décomposer seulement pour une température supérieure à 5000 K.

L'adsorption de l'oxygène par une surface de titane est un processus extrêmement complexe; l'interprétation de divers phénomènes observés aux différentes températures et pressions est difficile. Alexander et Pidgeon [5] ont étudié la vitesse de l'oxydation du titane entre 20 et 550°C sous pression d'oxygène de 20 mm de mercure. En accord avec Waber, Sturdy et Wise [6] trouvent que jusqu'à 350°C, les résultats obtenus satisfont une loi logarithmique de forme :

$$\ln(t+3) = K_1V + K_2$$

Où

t : temps en minute

V volume total de l'oxygène absorbé

K₁, et K₂ constantes qui varient avec la température

Gulbransen et Andrew [9], en utilisant la technique de la microbalance, trouvent entre 350 et 600°C sous pression d'oxygène de 76 mm de mercure, une vitesse d'oxydation qui varie suivant une loi parabolique :

$$W^2 = K_1t + K_2 \tag{I.2}$$

Où

W : variation de poids

De même Richardson et Grant [8] observent aux températures élevées (700-1000°C) une absorption qui suit une loi parabolique. Par contre, Daviees et Birchenall [9] constatent que l'absorption de l'oxygène peut se représenter comme une fonction linéaire du temps.

Le phénomène de l'oxydation dépend, croit-on, essentiellement de la réaction entre l'oxygène et le titane qui intervient sur l'interface métal/oxyde [10]. La figure (I.1) montre l'absorption de l'oxygène par le titane en fonction du temps et de la température.

(I.1)

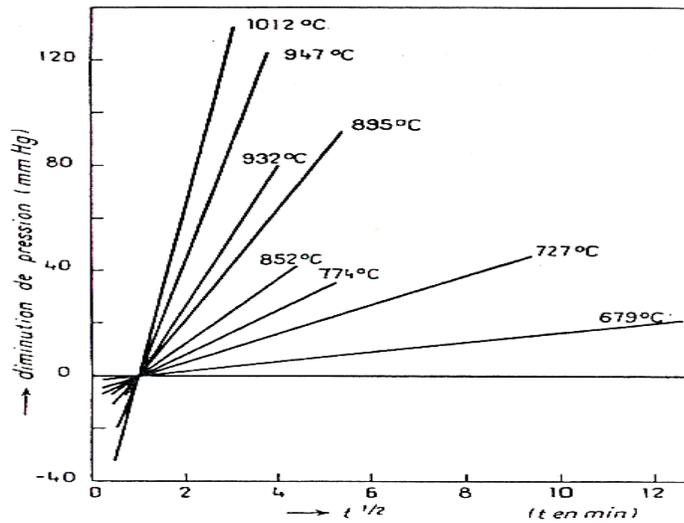


Figure (I.1) : Absorption de l'oxygène par le titane en fonction du temps

I.1.2.3. Propriétés électriques

I.1.2.3.1. 1a résistance spécifique

La présence d'impuretés solubles dans le titane a une grande influence ; elle abaisse la résistivité qui peut varier entre 60 et $42 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$

La variation de la résistivité spécifique avec la température a été très étudiée ; cette étude permet de déterminer avec précision le point de transformation [11].

I.1.2.3.2. la supraconductivité

Le titane est paramagnétique. Klemm, Trezebiatowsky et Stalinsky ont montré que la susceptibilité spécifique du titane est $\chi_s = 3.2 \pm 0.4 \times 10^{-6}$ [12, 13].

En l'absence d'un champ magnétique, Smith, Gager et Daunt, Stelle et hein [14, 15] ont montré que le titane devient supraconducteur au dessous de $0.38 \pm 0.01^\circ\text{K}$. Pour d'autres, la présence d'impuretés influe fortement sur la supraconductivité du titane. En effet, ce dernier devient supraconducteur à des températures pouvant atteindre 1.3°K [16].

I.1.3. Le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes allotropiques dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont tétraogonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Le TiO₂ possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile [17]. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la figure (I.2). Le tableau I.3 résume les données cristallographiques des phases correspondantes aux formes allotropiques du TiO₂.

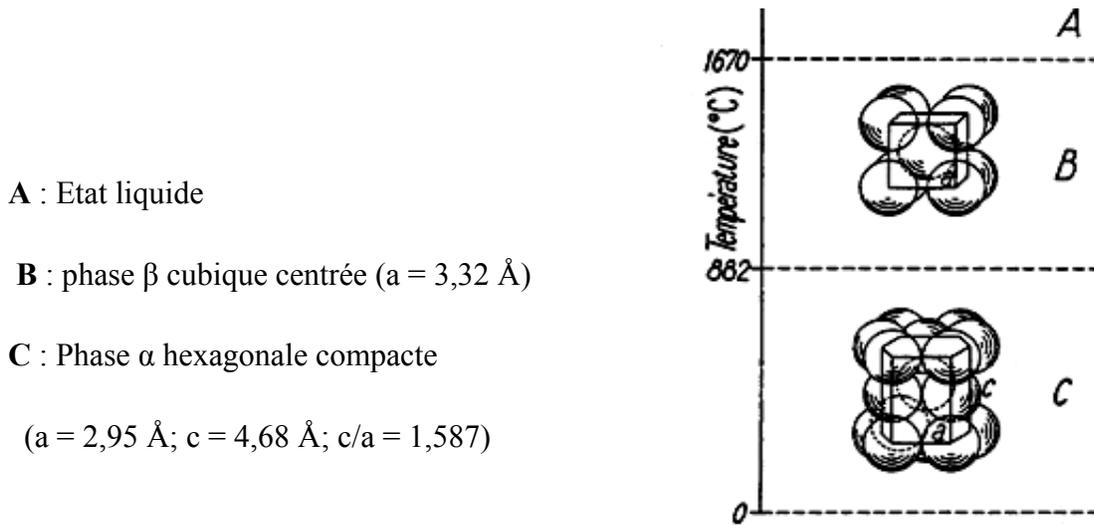


Figure (I.2) : *Cristallographie du titane pur en fonction de la température* [18]

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraogonale	Tétraogonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I41 /a md	P 42 /m nm	Pbca
Paramètre de maille (A)	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 4,5930 c = 2,9590	a = 5,4558 b = 9,1819 c = 5,1429

Tableau (1.3) : *Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane* [17].

I.1.4. Diagramme d'équilibre titane -oxygène

Le diagramme d'équilibre de la figure (I.3) donne les domaines d'existence et de stabilité des phases correspondantes aux différentes formes allotropiques du titane.

Le rutile peut exister au-dessous de 1800°C, à laquelle le dioxyde de titane devient liquide, alors que pour des températures au-dessus de 700°C l'anatase change de forme allotropique et devient rutile [19]. À notre connaissance, la transformation inverse ne se produit jamais. La température de transformation peut être modifiée en ajoutant des impuretés dans le TiO₂. Par exemple, la phase d'anatase disparaît complètement à des températures d'environ 530°C, 680°C et 830°C pour des échantillons de poudre contenant le vanadium, le molybdène et le tungstène respectivement [20].

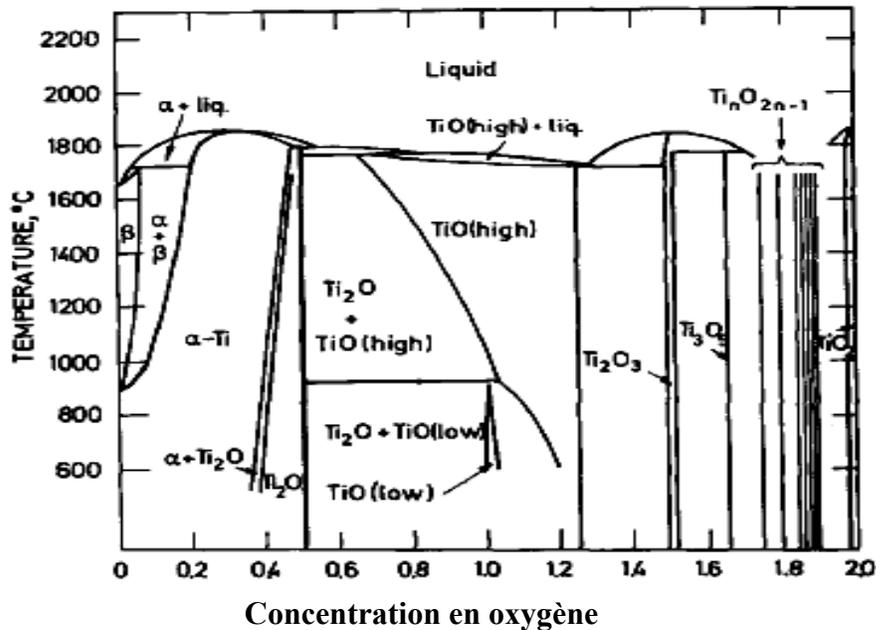


Figure (I.3): Diagramme d'équilibre titane oxygène [21].

I.1.3.1. propriétés du TiO₂

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les UV grâce à ses propriétés optiques (absorption dans la région UV). Il est aussi très utilisé en catalyse hétérogène comme photo catalyseur [22], dans les cellules solaires pour la production d'énergie électrique [25] et la production d'hydrogène, comme détecteur de gaz [24], comme pigment blanc (dans les peintures et les cosmétiques), comme couche protectrice à la corrosion, et dans les composants électroniques

comme les varistors. Il peut aussi trouver des applications dans les films électrochromes [27, 28] et dans les batteries à base de lithium. De plus, il est biocompatible. Les propriétés photoélectriques et photochimiques sont les plus intéressantes. Ces applications peuvent être la purification des effluents liquides, la désinfection basée sur les propriétés bactéricides de TiO_2 (par exemple, dans les salles d'opérations des hôpitaux) et l'utilisation de dépôts autonettoyants sur les vitres de voitures ou d'immeubles [27].

Le dioxyde de titane est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile à $\lambda = 590$ nm est de : 2,70, celui de l'anatase : 2,55. Pour comparaison : diamant (2,45), ZnS (2,38), ZnO (2,2), NaCl (1,54). Le TiO_2 présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption. 96 % de la lumière incidente est réfléchi.

Le TiO_2 est un bon photocatalyseur car il possède une grande stabilité chimique et Photo électrochimique, une faible toxicité et une réactivité appréciable. Il peut être utilisé en poudre ou supporté sur des matériaux très divers. Ses méthodes de préparation sont relativement simples et le catalyseur peut être régénéré facilement. Cependant, le TiO_2 présente deux problèmes majeurs : 1) sa bande interdite relativement grande ($\approx 3,2$ eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire ou l'émission maximale se situe entre 1,6 et 2 eV), un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou) [28].

I.1.3.2. Utilisation du TiO_2

Les applications du TiO_2 peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité [29].

L'oxyde de titane (TiO_2) est un composé que l'on retrouve dans de nombreuses applications. Incorporé dans les peintures, le TiO_2 est capable d'éliminer les odeurs caractéristiques de celles-ci. Ces peintures sont aussi capables d'autonettoyer des souillures causées par le tabac où le café par exemple. On peut également intégrer des fonctions désodorisantes et antibactériennes. Dans le domaine automobile, le TiO_2 intégré dans un spray permet d'éliminer les salissures sur les carrosseries de voitures: le lavage d'une voiture nécessite alors moins d'eau et le temps peut être divisé par 2. Intégré dans les verres de vitres des voitures, de maisons ou encore de lunettes, le TiO_2 est capable de détruire les particules

organiques à la surface de ces verres; comme les traces de doigt par exemple. On retrouve également le TiO_2 dans le domaine de la photocatalyse de dépollution de l'air et de l'eau. Pour dépolluer les eaux on se sert de TiO_2 comme catalyseur. Sous irradiation d'ultra violet on détruit les herbicides et pesticides considérés comme polluant dans l'eau. Mais il existe différentes variétés allotropiques de TiO_2 . On obtient alors des rendements de dépollution variant de 80 % à 98 %, selon le composé utilisé. Pour des rendements de 98% le TiO_2 est sous forme de billes et oblige l'utilisateur à les récupérer après dépollution [30]. La poudre de TiO_2 est chimiquement inerte, résiste à la lumière du soleil et est très opaque. Le dioxyde de titane pur possède un indice de réfraction très haut, et une dispersion optique plus élevée que celle du diamant [31].

L'épaisseur de la couche d'oxyde formé sur le titane est d'environ 15 microns et elle est étanche. Elle est dénuée de toute fissure qui mettrait le métal en contact avec l'air à travers elle. Autrement dit, l'épaisseur d'oxyde ne peut plus croître dès l'instant où la barrière étanche est suffisante c'est à dire elle empêche la réaction d'oxydoréduction de se réaliser [32].

I.2. l'aluminium

I.2.1. Introduction

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al, il est du III^{ème} groupe de la classification périodique de MENDELEEV. C'est un métal argenté et malléable. Il est remarquable pour sa résistance à la corrosion et sa faible densité qui est environ trois fois plus faible que celle de l'acier ou de cuivre. Exposé à l'air, l'aluminium s'oxyde très rapidement, il se forme une couche de quelques micromètres d'oxydes d'aluminium (Al_2O_3) imperméable et réfractaire qui protège le reste du métal contre une éventuelle oxydation. Il occupe la première place de la métallurgie des métaux non ferreux, sa production primaire connaît une croissance importante dans l'industrie, notamment dans les transports (automobiles, avion, trains, bateaux,etc.), l'électronique, l'emballage (boîtes de conserve, papier aluminium, ...etc.), la construction (portes, fenêtres, ...etc.). En tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'environ 2 % de celle des aciers. Cependant, ce métal arrive en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. Il doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable [33] :

- sa faible densité,
- ses conductivités thermiques et électriques proches de celles du cuivre,

- sa résistance à la corrosion,
- son aptitude aux traitements de surface,
- facilité de mise en œuvre et de recyclage.

I.2.2. Propriétés de l'aluminium

I.2.2.1. Propriétés physiques

L'aluminium est un élément mou, léger de densité 2.7g/cm^3 . Il cristallise dans le système cubique à face centré et fond à 660°C . Il est résistant avec un aspect argent- gris mat, dû à une couche mince d'oxyde très résistante. C'est un excellent conducteur de chaleur et d'électricité, sa résistance à l'état pur est de $2.63 \times 10^8 \Omega\cdot\text{m}$. A la différence de la plupart des métaux, il est utilisable même s'il est oxydé en surface. Sa densité est environ trois fois plus faible que celle de l'acier ou du cuivre. Il possède une excellente résistance à la corrosion. Les principales propriétés physiques de l'aluminium non allié sont indiquées dans le tableau (I.4) suivant :

Propriétés	Valeur	Unité	Remarque
Numéro atomique	13	-	-
Masse volumique ρ	2698	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$	-
Point de fusion	660,45	$^\circ\text{C}$	Sous $1013 \cdot 10^{-3}$ bars
Point d'ébullition	2056	$^\circ\text{C}$	Sous $1013 \cdot 10^{-3}$ bars
Energie interne massique μ	$3,98 \cdot 10^5$	$\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}$	-
Capacité thermique massique C_p	897	$\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	à 25°C
Conductivité thermique λ	237	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	à 27°C
Coefficient de dilatation linéique α_l	$23,1 \cdot 10^{-6}$	K^{-1}	à 25°C
Résistance électrique ρ	$26,548 \cdot 10^{-9}$	$\Omega \text{ m}$	à 25°C
Susceptibilité magnétique K	$0,6 \cdot 10^{-3}$	-	à 25°C

Tableau (I.4) : Caractéristiques *physiques de l'aluminium non allié* [33].

I.2.2.2. Propriétés chimiques

I.2.2.2.1. Oxydation par l'oxygène

Lorsqu'il est en poudre, l'aluminium porté à chaud brûle avec éclat dans l'oxygène. Cette combustion très vive donne beaucoup de chaleur et produit une poudre blanche, c'est l'oxyde d'aluminium ou alumine.



Dans l'air l'aluminium est couvert d'une couche mince d'alumine (Al_2O_3) très dure, imperméable et surtout réfractaire qui le protège contre des oxydations ultérieures.

I.2.2.2.2. Corrosion en solution aqueuse

Parmi les nombreux atouts de l'aluminium, la légèreté et l'excellente résistance à la corrosion généralisée sont à l'origine du développement de l'aluminium dans de nombreuses applications industrielles (aéronautique, automobile, architecture, emballage...).

Le potentiel de corrosion de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux à 25°C est de l'ordre de -0.5V/ESH alors que son potentiel standard est de l'ordre de -1.66V. Cette différence, très importante, est due à la présence d'une couche superficielle d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium formée spontanément en contact avec l'air ou avec l'eau. Cette couche formée est stable dans les milieux où le pH est compris entre 4.5 et 8.5.

Le film passif se compose en fait de deux couches:

- Une couche « barrière » en contact avec le métal. Elle est très compacte et amorphe et son épaisseur qui ne dépasse jamais 20 à 25 Å dépend de la température à laquelle elle a été formée. Elle est le résultat direct de la réaction instantanée de l'aluminium avec l'oxygène et se forme dans un temps très court, de l'ordre de la milliseconde.
- Une couche extérieure formée par la réaction de la première couche avec le milieu environnant, probablement par hydratation. Elle est constituée de boehmite ou de bayérite. Son épaisseur, sa structure, ses propriétés, dépendent des conditions dans lesquelles elle s'est développée : temps de contact, nature, température du milieu.

La Figure (I.4) présente le diagramme d'équilibre potentiel – pH dans l'eau à 25 °C de l'aluminium. Ce diagramme renseigne sur l'état de l'aluminium pur dans l'eau en fonction du pH et du potentiel auquel il se trouve.

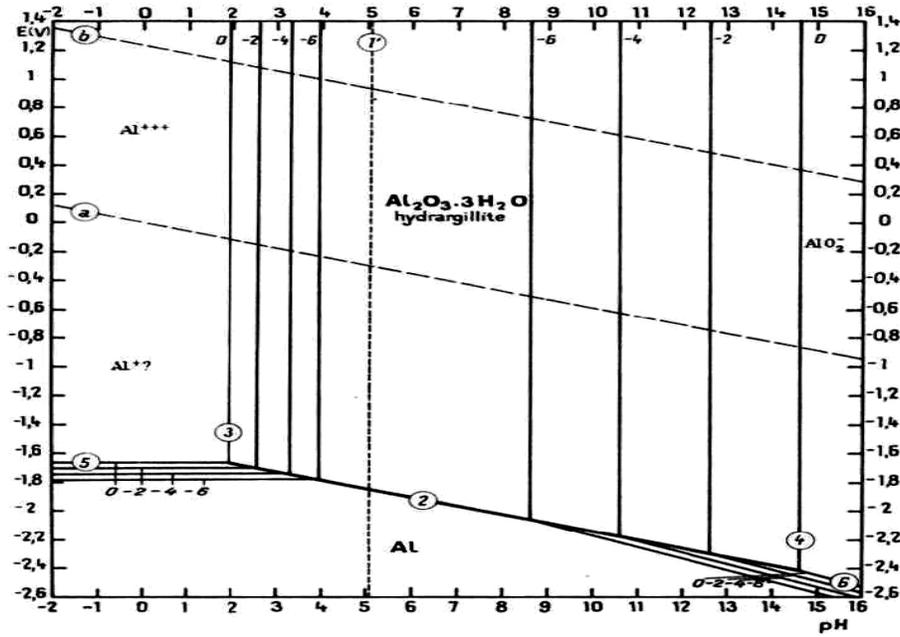
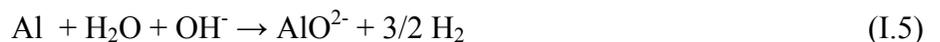


Figure (I.4) : Diagramme d'équilibre potentiel – pH du système Aluminium – eau à 25 °C [34]

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, selon le pH, trois cas peuvent se présenter. Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction (I.4) alors que pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction (I.5) [34] :



Dans les deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux d'hydrogène [34]. Pour des pH proches de la neutralité, l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 de l'ordre de quelques nm d'épaisseur. Cette couche confère au métal

un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température). Exposée à l'air, elle est amorphe et n'est pas hydratée.

I.2.2.3. Propriétés de l'oxyde d'aluminium ou alumine

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000°C. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques.

Le film d'oxyde peut supporter des déformations sans se rompre, ce qui explique sa très bonne tenue lors des opérations de mise en forme. Les principales propriétés de l'alumine sont indiquées dans le tableau ci -après.

Propriétés	Valeur	Unité
Point de fusion	2054 ± 6	°C
Point d'ébullition	3530	°C
Coefficient de dilatation à 25C°	7,1 10 ⁻⁶	K ⁻¹
Conductivité thermique à 25C°	0,46	T.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ¹
Chaleur spécifique à 25C°	0,753	J.g ⁻¹ .K ⁻¹
Constante diélectrique à 25C°	10,6	
Résistance électrique	10 ¹⁹	Ω.cm ⁻¹

Tableau (I.5): Propriétés de l'alumine

I.2.2.3.1. Variétés allotropiques de l'alumine

L'alumine peut exister sous plusieurs formes allotropiques qui dépendent des conditions de formation, en particulier de la température du milieu.

Le tableau (I.7) suivant présente les différentes formes allotropiques de l'alumine

variété	Réseau cristallin	Désignation chimique	Formule chimique	Domaine de température de formation	Densité
Alumine amorphe		Oxyde d'alumine	Al_2O_3	< 50 -60	3,40
Bayétite	Monoclinique	Trihydroxyde d'aluminium	$\alpha-Al(OH)_3$	60 -90	2,53
Boehmite	Orthorhombique	Hydroxyde d'aluminium	$\gamma-AlOOH$	> 90	3,01
Corindon	hexagonal	Oxyde d'aluminium	$\alpha-Al_2O_3$	> 350	3,98

Tableau(I.6): *Les différentes formes allotropiques de l'alumine* [33]

I.2.2.3.2. Diagramme d'équilibre Aluminium/Oxygène

Le diagramme d'équilibre de la figure (I.5) donne les domaines d'existence et de stabilité des phases correspondantes aux différentes formes allotropiques de l'aluminium.

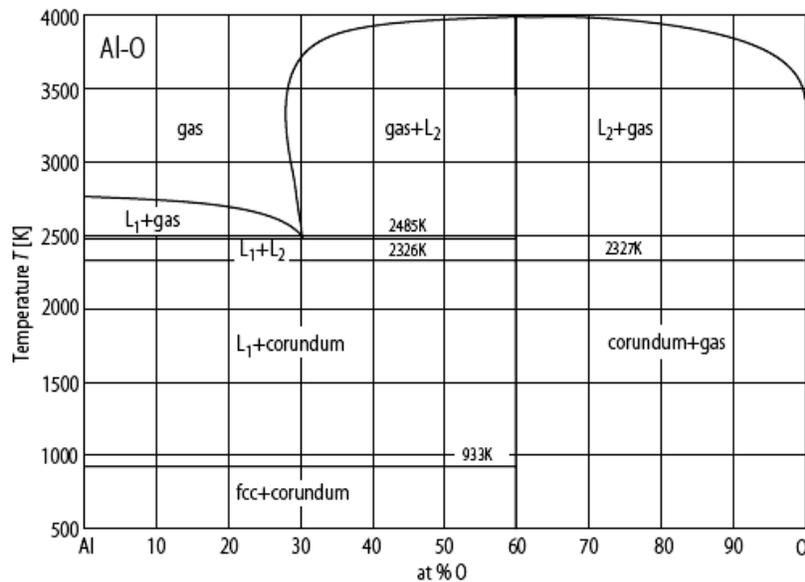


Figure (I.5) : Diagramme de phase Al-O pour des températures élevées [35].

I.2.2.3.3. Utilisation de l'alumine

La bonne tenue mécanique à haute température de l'alumine, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés.

L'alumine est utilisée comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage

I.3. L'acier inoxydable

I.3.1. introduction

Les aciers inoxydables ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux. Développés industriellement à partir du début du vingtième siècle, la

croissance de leurs productions se poursuit régulièrement ; au niveau mondial elle passe de 10MT/an à environ 15MT/an au cours de ces dernières années.

Ces aciers inoxydables sont définis comme des aciers titrant plus de 10.5% de chrome, moins de 1.2% de carbone et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliages (norme européenne NFEN10088-1) [36].

I.3.2. Caractéristiques du fer

Le fer est un métal relativement abondant (4.7% en masse dans l'écorce terrestre) on le rencontre à l'état combiné dans presque tous les sols et dans de nombreuses roches [37]. C'est un métal blanc aux caractéristiques résumées dans le tableau suivant :

Nombre atomique	masse atomique	rayon atomique	Masse volumique	Température de fusion
26	55,85 gr/mole	1,27 Å (dans le réseau CFC)	7,8 g/cm ³	1539° C

Tableau (I.7) : Caractéristiques du fer.

L'une des caractéristiques essentielle du fer est de se présenter sous deux formes allotropiques différentes suivant la température. Le réseau cristallin du fer change de nature au passage à certaines températures [38].

Aux basses températures et jusqu'à 910°C, les atomes de fer sont disposés suivant un réseau cubique centré ; il est appelé *fer α*. Aux températures supérieures à 910°C et jusqu'à 1392°C le réseau cristallin du fer est de type cubique à faces centrées, c'est le *fer γ*. Au dessus de 1392°C et jusqu'au point de fusion (1536°C), le fer retrouve la structure cubique centrée du fer α, on parle alors du *fer δ*. La figure suivante (figure I.6) montre les différentes formes allotropiques du fer en fonction de la température.

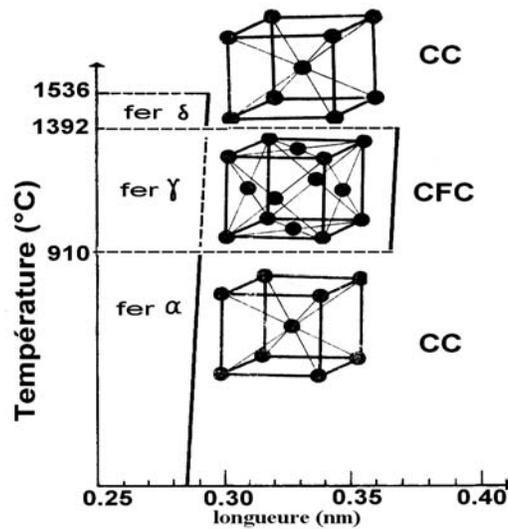


Figure (I.6) : Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température [37]

I.3.3. Classification des aciers inoxydables

Au cours du développement des aciers inoxydables, la découverte du rôle du chrome sur leur résistance à la corrosion a conduit naturellement ces aciers à être classés en fonction de leur composition chimique. Par la suite, d'autres modes de classifications furent envisagés, tenant compte des propriétés tant chimiques que mécaniques, des problèmes relatifs à leur élaboration, à leur mise en forme et à leur structure cristalline et micrographique. Il reste que les aciers inoxydables sont plus couramment classés selon leur structure micrographique. Ce type de classification a permis de mettre en évidence quatre grandes familles d'aciers inoxydables. Cette liste est non exhaustive car il existe des nuances ayant des particularités et des structures de transitions pouvant s'intercaler entre les différentes familles [39]. Parmi ces familles on trouve :

➤ **Les aciers inoxydables martensitiques**

Ces alliages comprennent 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1%. Ils peuvent contenir jusqu'à 6% de nickel et jusqu'à 1,5% de molybdène. Ils ont la particularité d'allier des caractéristiques mécaniques à une bonne résistance à la corrosion.

➤ **Les aciers inoxydables ferritiques**

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers superferritiques. Ces derniers

présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures [40].

Les aciers inoxydables ferritiques sont fréquemment utilisés dans l'industrie automobile (échappement d'une voiture, décoration automobile), tubes pour les applications structurales, tubes à équiper les échangeurs de chaleurs telles que les condensateurs et les évaporateurs [41].

➤ **Les aciers inoxydables austénitiques**

Les nuances les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs en chrome et en nickel respectivement de 17 à 18 % et de 8 à 14 %. L'addition du molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue à la corrosion dans les milieux acides qui sont des générateurs de piqûres ou de corrosion caverneuse.

➤ **Les aciers inoxydables austéno-ferritiques**

Les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 à 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses. Les aciers austéno-ferritiques sont également appelés aciers inoxydables duplex car ils présentent une structure biphasée à température ambiante.

I.3.4. Traitements thermiques des aciers inoxydables

Tous les types de traitements sur les aciers inoxydables, assurant une bonne résistance à la corrosion, ont pour but de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible, en évitant toute précipitation de phases riches en chrome [42].

D'autre part, il est possible par un traitement thermique adapté d'acquérir des caractéristiques mécaniques ou une dureté non négligeable. En général, les traitements thermiques pratiqués ont des conséquences sur les propriétés suivantes : la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fragilité), l'état de surface (oxydation superficielle, rugosité), et sur la stabilité dimensionnelle [43].

I.3.5. Diagramme d'équilibre fer- chrome

Le chrome est un élément alphagène qui dote l'acier d'une bonne résistance à la corrosion, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, qui se produit au chauffage, dépend des teneurs en chrome et en carbone.

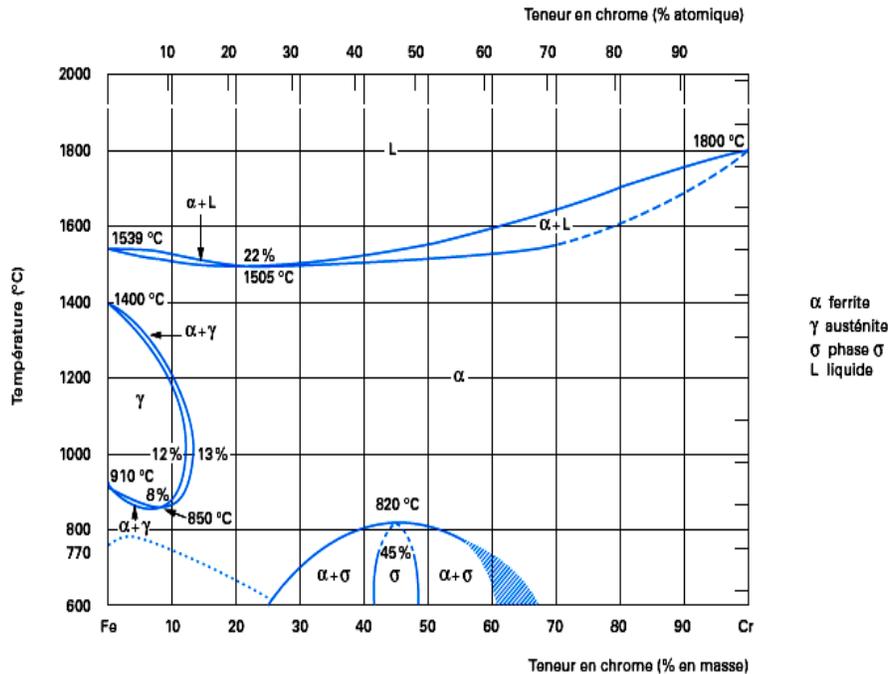


Figure (I.7) : diagramme d'équilibre des alliages Fe-

I.3.6. Propriétés des aciers inoxydables

La principale propriété des aciers inoxydables est leur excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques intéressantes comme la résistance mécanique, la ductilité et la ténacité [44].

I.3.6.1. Résistance à la corrosion humide ou électrochimique

La résistance à la corrosion humide des aciers inoxydables est due à un phénomène de passivité. Pour les teneurs en chrome supérieures à 10-11% ; il se forme à la surface du métal une couche passive mince (1 à 5nm) à base d'oxyde de chrome et de fer hydraté. Sans être parfaitement étanche, elle

protège cependant le métal et ralentit très fortement la vitesse de corrosion pour la rendre compatible avec une utilisation industrielle. Cette couche est stable dans le milieu corrosif pour un certain domaine de potentiel

Les films passifs développés sur les aciers inoxydables (ferritiques ou austénitiques), sont enrichis en élément chrome [45-50] : des teneurs de 50 à 90 % de Cr III ont été déterminées sur les films recouvrant des aciers inoxydables austénitiques. L'expression de structure "bicouche" du film passif est généralement formulée pour décrire le film. La couche interne du film directement en contact avec le métal est constituée d'un mélange d'oxydes de chrome et de fer enrichi en oxyde de chrome. La partie externe du film contient des hydroxydes mixtes de chrome et de fer. L'enrichissement en chrome peut s'expliquer par une dissolution préférentielle du fer dans la solution [51-54] et par la faible mobilité du chrome [53]. Des structures plus complexes de type spinelle contenant $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sont également évoquées [55].

I.3.6.2. Nature des films formés par oxydation

Le seuil du domaine des hautes températures n'est pas strictement défini mais, généralement, on admet qu'il est de l'ordre de 500 °C. Dans la majorité des cas, l'exposition à haute température d'un acier inoxydable à une atmosphère agressive se traduit par une altération homogène de sa surface.

La vitesse de corrosion (estimée par la mesure x) de la couche uniforme d'oxyde qui se forme en fonction du temps t est de la forme [56] :

$$x^2 = kt$$

Dans ce cas, la cinétique de formation de la couche : $v = dx / dt$

est de la forme :

$$v = 1/2 (k / x)$$

c'est-à-dire inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche déjà formée.

Dans le cas de l'oxydation du fer pur à des températures supérieures à 575 °C, on observe la formation d'une couche formée de trois oxydes. Ce sont, à partir du substrat métallique,

successivement : la wüstite FeO, la magnétite Fe₃O₄ et l'hématite Fe₂O₃ (figure I.8.a). Leur séquence d'apparition, FeO puis Fe₃O₄ et enfin Fe₂O₃, est bien corrélée à celle de l'énergie croissante de formation. L'oxyde le plus « riche » en oxygène Fe₂O₃ se trouve au contact du milieu [56].

La résistance à l'oxydation des alliages fer-chrome, plus complexe, est principalement fonction de leur teneur en chrome. D'une manière similaire à ce qui est observé pour la résistance en milieu aqueux, il existe un effet de seuil à une teneur en chrome de l'ordre de 11 %. En dessous de 11 % de chrome, l'oxyde au contact du substrat métallique est la chromite Cr₂O₃ se présentant sous la forme d'un film discontinu (figure I.8.b). Ce film discontinu est formé de spinelles FeCr₂O₄ et du wüstite FeO. On retrouve ensuite, comme dans le cas du fer, deux films continus d'oxyde composés de magnétite Fe₃O₄ et d'hématite Fe₂O₃. Dans ces conditions, l'activité de l'oxygène est limitée par la présence du film continu et compact de Cr₂O₃ (figure I.8.c). D'autres éléments tels que le silicium et l'aluminium agissent de manière analogue au chrome. Ils sont oxydés sélectivement et, de ce fait, sont susceptibles de former un film continu d'Al₂O₃ ou de SiO₂ [56].

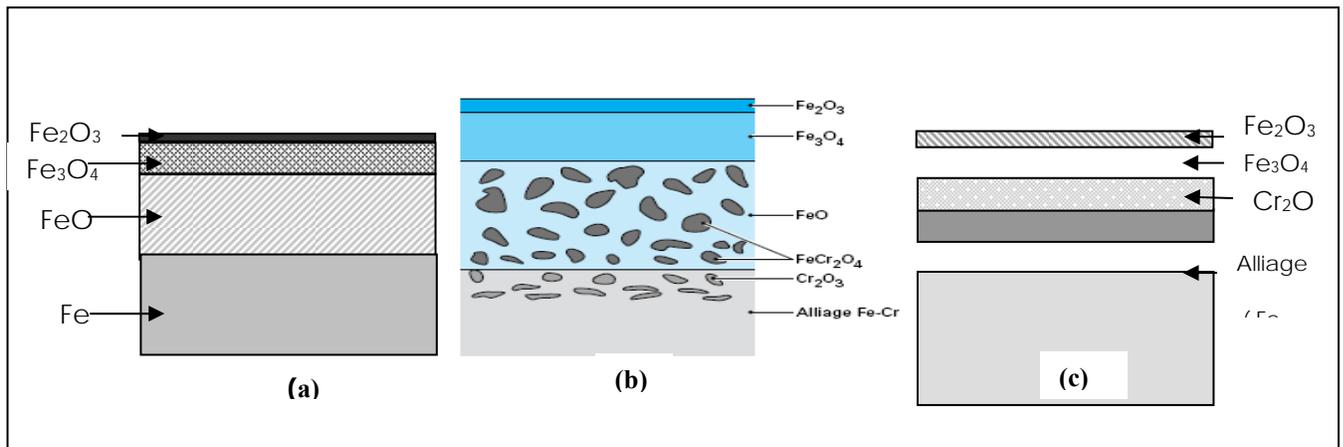


Figure (I.8): représentation schématique de l'oxydation:

(a) du fer pur d'après [61]

(b) de l'alliage Fe-Cr à Cr > 15% : film continu de Cr₂O₃

(c) de l'alliage Fe-Cr à Cr < 11% : film discontinu de Cr₂O₃

Les conditions d'oxydation ont une grande influence sur les caractéristiques des films formés. L'oxydation à l'air d'un acier inoxydable de type 316L, à 500°C, durant 5 min produit un

épaissement de l'ordre de 700 nm [58] et, l'analyse des microstructures révèle la présence de la phase γ -Fe₂O₃ et d'une phase mixte de α -Fe₂O₃ et Fe₃O₄.

Selon Ferreira et al [59], l'épaisseur des oxydes formés sur les aciers inoxydables de type 304 est multipliée par un facteur 4 lorsque la température passe de 250°C (8 nm) à 450°C (30 nm).

L'accroissement de l'épaisseur touche plus particulièrement la couche externe, riche en fer. L'épaisseur de la couche interne riche en chrome demeure constante.

Hakiki et al [60] ont étudié les oxydes formés durant 2h entre 50 et 450°C à l'air. La région interne serait composée d'un oxyde mixte de type spinelle Fe-Cr(F_{2-x}³⁺Cr_x³⁺Fe²⁺)O₄²⁻ avec x compris entre 0 et 2, un lien a été établi entre la valeur de x et la température d'oxydation.

Selon Stellwag [61], la structure des films oxydes dépend fortement de l'atmosphère d'oxydation. En effet, pour les oxydes formés dans l'eau à 250°C sur aciers inoxydables austénitiques, la couche interne serait composée d'un spinelle riche en chrome Ni_xCr_yFe_{3-x-y}O₄ avec une composition non-stoechiométrique. Différentes valeurs ont été attribuées pour x et y pour lesquels les cas limites correspondraient à Fe₂CrO₄, FeCr₂O₄ et NiCr₂O₄. Quant à l'épaisseur de la couche interne, elle varie entre 50 et 100 nm. La structure de la couche interne serait mal cristallisée selon Warzee et al [62] et amorphe selon Lister et al [63].

I.3.6.2. Conductivité du film d'oxyde sur aciers inoxydables

D'un point de vue électronique, la nature semi-conductrice du film passif est maintenant reconnue, bien que la structure électronique exacte de ces films ne soit pas encore bien définie [63].

Les études des propriétés électriques des films oxydes (mesures de capacité) [64,65] montrent que ceux-ci ont des propriétés conductrices différentes : l'oxyde de chrome est un semi-conducteur de type p alors que l'oxyde de fer est un semi-conducteur de type n. La conduction électrique peut donc être assurée aussi bien par des "trous" que par des électrons. Concernant les propriétés de conductivité ionique du film, peu de données précises existent. La conductivité ionique est très faible car la partie interne, riche en oxyde de chrome, constitue une barrière à la diffusion. Selon Boudin [66], la vitesse de diffusion des cations métalliques, essentiellement le fer, à travers une couche riche en oxydes de

chrome est d'autant plus importante que l'épaisseur du film oxyde est faible (teneur en chrome < 15%) [63].

L'oxyde hématite (Fe_2O_3) est l'un des semi-conducteurs le plus étudié en photocatalyse depuis sa première utilisation comme photoélectrode, capable de produire de l'hydrogène à partir de l'eau [67]. La jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ a déjà fait l'objet d'une étude dans le but de démontrer le transfert d'électrons entre les deux semi-conducteurs et d'évaluer son efficacité sur la dégradation de quelques chlorophénols [68].

I.4. Le cuivre

I.4.1. définition

Le cuivre est un élément métallique de couleur rouge brun, de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est très malléable et ductile, c'est un excellent conducteur d'électricité et présente également une bonne conductivité calorifique, sa densité est de 8,9 et sa structure cristalline est cubique à faces centrées [69].

Le cuivre est un métal de transition du groupe IB comme l'or et l'argent. L'importance de ce métal dans des applications énergétiques, catalytiques et microélectroniques a poussé les chercheurs à étudier le comportement de la surface du cuivre en solution.

Le cuivre est aussi un oligo-élément essentiel impliqué dans la respiration cellulaire, la défense contre les radicaux libres, la synthèse de tissu conjonctif (collagène), le métabolisme du fer ou encore la neurotransmission [70].

I.4.2. Propriétés du cuivre

I.4.2.1. Propriétés physiques

Le tableau suivant donne quelques propriétés physiques du cuivre.

Propriétés physiques	
Température de fusion	1084.4 °C
Température d'ébullition	2466.9°C
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Energie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Volume molaire	$7,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Pression de vapeur	0,050 5 Pa à 1 084,4 °C

Tableau (I.8) : *Propriétés physiques du cuivre* [71]

I.4.2.2. Propriétés chimiques

I.4.2.2.1. Corrosion aqueuse du cuivre et de ses alliages

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait, le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire l'hydrogène de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées. La réaction cathodique étant alors la réduction en ions OH^- de l'oxygène dissous. Mais cette corrosion en présence d'oxygène dissous, loin d'être nuisible, est au contraire essentielle, dans la mesure où elle permet la formation sur le métal d'une couche isolante de produits de corrosion (oxydes, carbonates, etc.) qui protège le cuivre de toute attaque ultérieure.

En pratique, le bon comportement du cuivre et de ses alliages dépend, pour une part très importante, de la formation et de la bonne tenue de ce film continu et protecteur de produits insolubles de corrosion. Beaucoup d'alliages de cuivre sont encore plus résistants à la corrosion que le cuivre lui-même, cela étant dû soit à l'addition d'éléments eux-mêmes résistants à la corrosion comme le nickel et l'étain, soit à l'addition d'éléments comme l'aluminium qui participent à la formation du film protecteur. Alors que le cuivre est généralement réservé à l'eau ordinaire, de tels alliages conviennent pour l'eau de mer, en particulier dans les échangeurs de chaleur [72].

La figure (I.9) présente le diagramme d'équilibre potentiel-PH de pourbaix du système Cu-H₂O

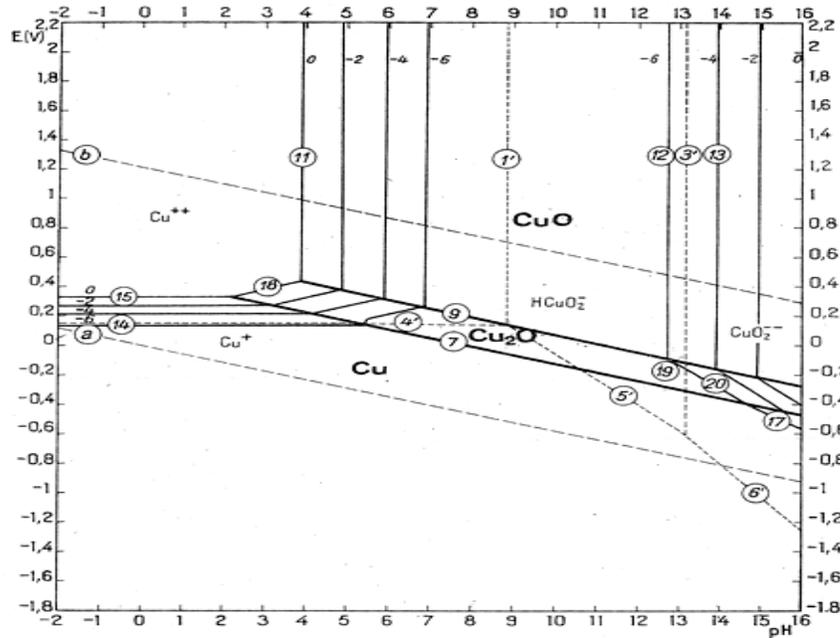


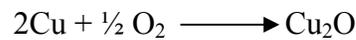
Figure (I.9) : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Cu-H₂O à 25°C,
d'après M. Pourbaix [73]

I.4.2.2.2. L'oxydation sèche du cuivre massif

Dans l'air, l'oxygène produit une couche superficielle sur le cuivre dont la composition, la structure et les propriétés varient beaucoup avec les conditions opératoires (température, durée de chauffage, état de surface, etc.) mais, bien que la couche d'oxyde ralentisse la cinétique d'oxydation, elle ne l'arrête jamais totalement :

- au-dessous de 150°C, le film de Cu₂O est adhérent et s'épaissit très lentement.
- dans l'intervalle 250 à 650°C, la croissance initiale de la couche est quasi parabolique, puis devient plus accidentée par suite de fissurations et cloquages ; ces effets résultent des contraintes développées dans la couche d'oxyde.
- au-dessus de 700°C environ, l'adhérence reste bonne car une certaine plasticité de la couche fait relaxer toutes contraintes internes ; la loi de croissance redevient alors quasi parabolique: le gain de masse par unité de surface est proportionnel environ au carré du temps de chauffage.

Au contact du métal, l'oxyde cuivreux rouge Cu_2O se développe, mais les zones externes qui sont au contact de l'air renferment une proportion de l'oxyde cuivrique noir CuO ($\approx 5\%$ à $900\text{ }^\circ\text{C}$). La proportion de CuO dans ces couches croît, typiquement, de 35% à $700\text{ }^\circ\text{C}$, à 50% à $600\text{ }^\circ\text{C}$, jusqu'à 95% à $300\text{ }^\circ\text{C}$. A $300\text{ }^\circ\text{C}$, on note que l'oxyde noir CuO prend naissance et s'étend sur un premier film de Cu_2O rouge. Enfin, pour citer des ordres de grandeur, l'épaisseur de l'oxyde, après un chauffage de 1 h dans l'air, passe de 3 à $4\text{ }\mu\text{m}$ à $400\text{ }^\circ\text{C}$, de 10 à $12\text{ }\mu\text{m}$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$, de 30 à $45\text{ }\mu\text{m}$ à $750\text{ }^\circ\text{C}$ et jusqu'à 200 à $300\text{ }\mu\text{m}$ à $950\text{ }^\circ\text{C}$ [74]. L'oxyde cuivreux se forme selon la réaction suivante:



Par contre l'oxyde CuO se forme par oxydation de Cu_2O . La figure (I.10) montre les différentes couches d'oxyde qui se développent sur le cuivre.

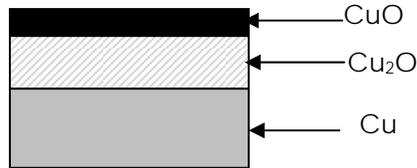


Figure (I.10): représentation schématique de la superposition des couches d'oxydes sur le substrat du Cu

I.4.2.3. Propriétés électroniques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, isolant...). Les diagrammes de bandes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p_6$ de l'oxygène) et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées aux cations métalliques) [74]. Selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus

ou moins marqué. Généralement, les oxydes de métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs à gap modulé et dans le cas des oxydes à base de cuivre la conduction est généralement de type p [75].

L'oxyde de cuivre Cu_2O , qui est un important semi-conducteur de type p [76-78], a fait l'objet de recherches intensives car il possède une bande interdite de transition optique directe de 2,2 eV. Cette propriété fait de lui un matériau attractif pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique [79,80]. Récemment il a été montré que le Cu_2O est un photocatalyseur efficace pour la production d'hydrogène à partir de l'eau, sous irradiation visible. Il est caractérisé aussi par une grande stabilité vis-à-vis de la photocorrosion [81-83].

I.4.3. Utilisation du cuivre

La structure électronique de l'atome de cuivre, avec un seul électron de valence, fait de ce métal un très bon conducteur électrique et thermique, ce qui détermine une bonne moitié de ses applications industrielles : fils, câbles, ressorts conducteurs, connecteurs, etc., pour les industries électromécanique et électronique, échangeurs thermiques, radiateurs d'automobiles, moules de coulée, etc., dans le domaine thermique [72].

Le cuivre présente une variété de degrés d'oxydation et de coordinences, pouvant donner lieu à de nombreuses transitions électroniques dans le visible. Ce sont ces propriétés exceptionnelles qui sont à l'origine de l'exploitation du cuivre comme agent chromophore dans de nombreux pigments colorés, dont la maîtrise et l'utilisation sont connues pour certains depuis l'Antiquité. Le cuivre est utilisé aussi dans les domaines; énergétiques, catalytiques et microélectroniques.

I.5. Passivation des métaux

La passivation est la formation à la surface du métal (ou alliage) d'un film protecteur qui limite la vitesse de corrosion en opposant une barrière au passage du métal en solution. La passivité peut être simplement locale ou bien répartie plus au moins uniformément ; elle est liée au milieu, à l'état de surface du métal et aux propriétés physicochimiques des couches recouvrants éventuellement le métal : nature, structure chimique, type de liaison, degré de recouvrement, porosité, ...etc. [84].

La caractéristique anodique d'un matériau passivable se présente sous la forme schématisée sur la figure (I.11).

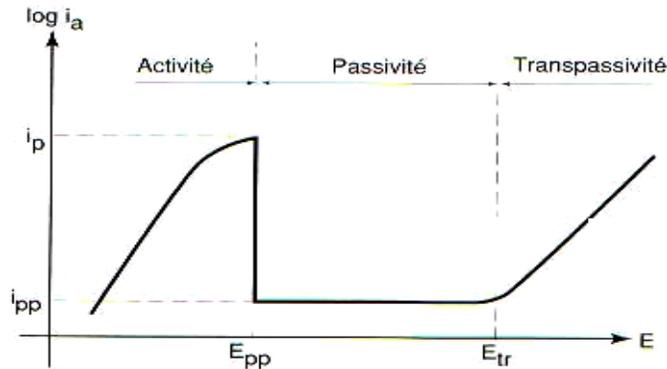


Figure (I.11) : caractéristique anodique d'un matériau passivable.

On remarque qu'il y a trois domaines :

- ✓ Un domaine d'activité ($E < E_{pp}$) où le métal subit une corrosion active ;
- ✓ Un domaine de passivité ou domaine passif, où la surface du métal est protégée par une couche d'oxyde dite couche passive ou film passif ;
- ✓ Un domaine de corrosion rapide à haut potentiel ($E > E_{tr}$ ou $E > E_r$) : suivant le cas, il peut s'agir soit d'une dissolution uniforme due à la redissolution de la couche passive et l'on parle alors de domaine de transpassivité, soit d'une corrosion localisée qui prend généralement la forme d'une corrosion par piqûre.

I.5.1. Etude des films passifs

Pour étudier les films passifs, on utilise des méthodes *in situ* (étude des films en solution) ou des méthodes *ex situ* (étude des films après avoir sorti de la solution). En principe on préfère la méthode *in situ*, car elle évite toute modification chimique de la surface qui peuvent surgir, durant le transfert de l'échantillon, entre l'électrolyte et l'appareil d'analyse [85].

I.5.2. Structure et composition des films passifs

Les films passifs sont des oxydes dont la structure et la stœchiométrie exacte dépendent des conditions de formation. Souvent, les films passifs formés sur les métaux résistent à la corrosion et ont une structure amorphe. La croissance d'un film amorphe ne dépend pas de l'orientation des grains du substrat et en conséquence de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Ils devraient donc mieux protéger le métal [85]. L'analyse par diffraction des rayons X du film passif formé sur le fer dans l'acide sulfurique sont cristallins, tandis que ceux sur les alliages fer – chrome ayant une teneur en chrome élevée sont amorphes [86].

Outre les ions O^{2-} on trouve généralement d'autres anions dans les films passifs. Ainsi, à la surface extérieure du film il y a normalement des ions OH^- , indiquant que la surface de l'oxyde est hydratée ou qu'une couche mince hydroxyde s'est formée par précipitation. De telles couches ont été observées sur le film passif du fer en milieu neutre et alcalin par exemple [91]. Souvent, les films renferment des anions en faible quantité provenant de l'électrolyte : Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc. Dans l'oxyde, ces anions peuvent occuper la place de l'anion O^{2-} ou se concentrer aux défauts, par exemple dans des pores.

I.5.3. Propriétés électronique des oxydes

Lorsque l'épaisseur du film passif est trop importante pour que l'effet tunnel se produise, les propriétés électroniques intrinsèques du film contrôlent la cinétique du transfert d'électrons à l'interface film- électrolyte. La plus part des films passifs sont des oxydes semi-conducteurs, mais leur propriétés électroniques peuvent varier beaucoup de l'un à l'autre. La figure (I.12) indique l'énergie des bandes de valence et de conduction de différents oxydes, par rapport au niveau du vide. Elle donne aussi le potentiel standard de différentes réactions d'oxydoréduction pour les espèces présentes dans l'électrolyte, sur l'échelle électrochimique [85].

Les oxydes IrO_2 , RuO_2 et PbO_2 sont des conducteurs métalliques. Ils n'ont pas de bande interdite. Les oxydes de Ti, Fe, Sn, Sb, Nb, Bi, W sont des semi-conducteurs de type n , alors que les oxydes du Cu, Ni, et Cr sont des semi-conducteurs de type p . Leurs bandes interdites atteignent environ 2 à 3 eV. Les oxydes du Ta, Zr, Hf sont des isolants car leurs bandes interdites dépassent 4eV.

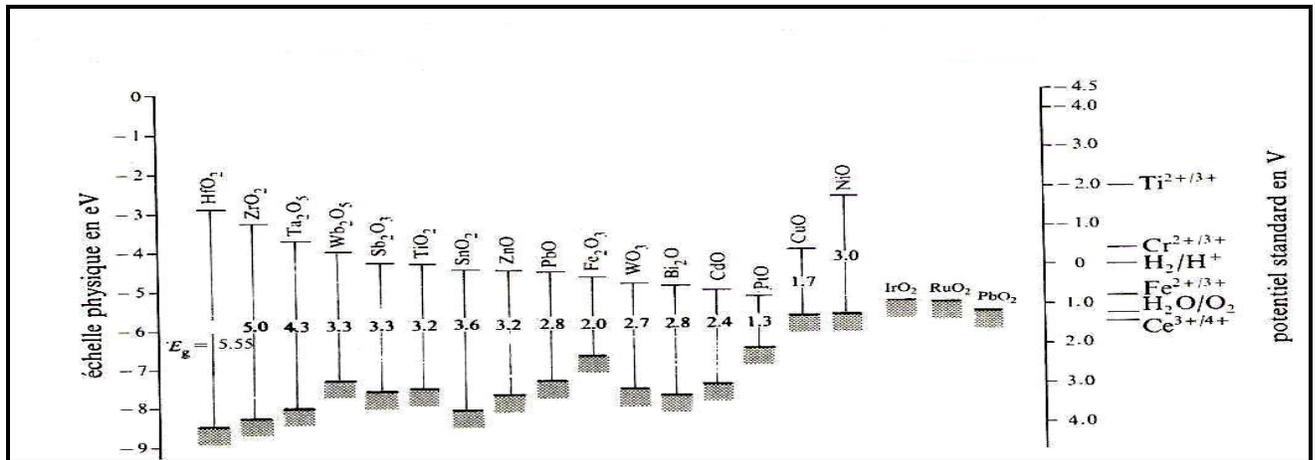


Figure (I.12) : énergie de bandes de quelques oxydes semi-conducteurs et potentiels standard de différentes réactions d'électrode impliquant un transfert d'électrons [88].

I.5.4. Stabilité des couches passives

La passivité des alliages métalliques est en général limitée à une zone de pH située autour de la neutralité ce qui explique l'augmentation de la solubilité des oxydes qui la composent lorsque les milieux deviennent acides ou basiques, engendrant l'augmentation du courant de passivité et donc de la vitesse de corrosion.

L'amélioration de la passivité des matériaux vise à diminuer le courant de passivation et à augmenter le domaine de stabilité de la passivité en PH et en potentiel. Ceci se fait par addition d'éléments d'alliages et par diminution des éléments résiduels et du nombre d'inclusions. Sur des aciers inoxydables par exemple, cela passe par l'augmentation de la teneur en chrome et souvent en molybdène, par diminution des teneurs résiduelles en carbone, phosphore et surtout soufre, et par l'amélioration de la propreté inclusionnaire [89].

I.5.5. Processus de formation de la couche d'oxyde

La formation de la couche d'oxyde se fait en quatre étapes :

- Adsorption chimique de l'oxygène à la surface du métal. Cette adsorption conduit à la formation, entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaison en général ioniques. Cette étape est favorisée par le fait que, les liaisons métalliques de la surface ne sont pas saturées figure (I.13. (a)).
- Après une certaine période d'incubation, il y a germination de l'oxyde à la surface du métal figure (I.13. (b)).
- Croissance latérale des germes, ce qui entraîne un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde figure (I.13. (c)).
- Croissance uniforme de la couche d'oxyde se poursuit ensuite, selon une direction perpendiculaire à la surface du métal. C'est cette dernière étape qui détermine la cinétique de l'oxydation, puisque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente au détriment de celle du métal figure (I.13. (d))

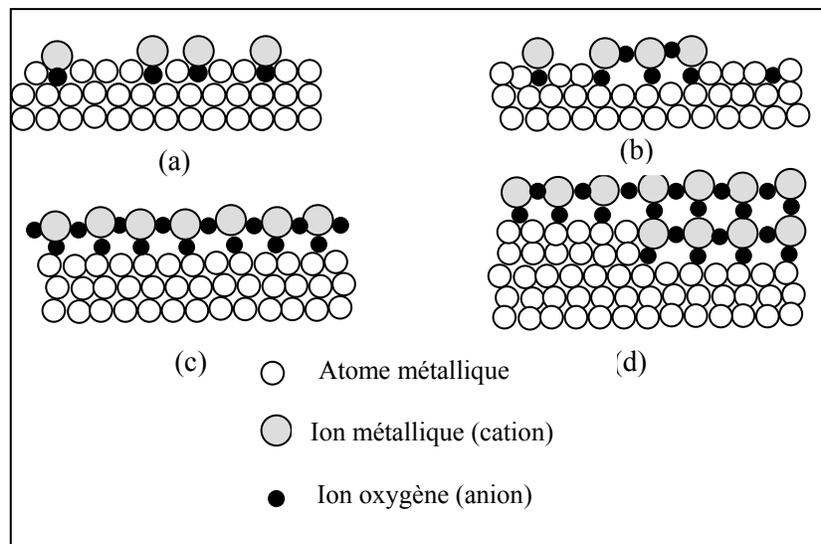


Figure (I.13) : *Formation de la couche d'oxyde à la surface du métal*

a) Adsorption Chimique de l'oxygène ;

b) Germination de l'oxyde ;

c) Croissance latérale des Germes et saturation de la surface;

d) Croissance uniforme de l'oxyde.

I.6. Conclusion

Les films développés sur les matériaux dits passivables (matériaux utilisés dans notre travail) ont des caractéristiques très remarquables du fait qu'ils présentent une barrière entre le matériau et le milieu environnant le protégeant ainsi contre la corrosion. Les films oxydes développés sur les métaux possèdent des propriétés électroniques intéressantes. En général, ils se comportent comme des semiconducteurs, ce qui leur offre une gamme d'utilisation très variée, notamment en électronique et dans le domaine de la conversion d'énergie (le photovoltaïque et les cellules solaires...etc.).

Référence du chapitre I

- [1] *J. Philibert, A. Vignes, Y. Breché et p. Combrade : métallurgie du minerai au matériau. Edition Masson (1998).*
- [2] *C. Angelie, Traitement thermique, 286-287 (1995) 59-67.*
- [3] *J. Bernard, A. Michel, J. philiubert, J. Jalbot, " Métallurgie générale", édition Masson, 1984.*
- [4] *Y. Combres, " Propriétés du titane et de ses alliage"s. Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques M 5574.*
- [5] *Alexander et Pidgeon. Can. J. res. B-28-601950.*
- [6] *Waber, Sturdy et Wise .J. Amer. Chem. soc. 75-2269-1953.*
- [7] *Gulbransen et Andrew. Trans. am. Inst. Min. (metall) Eng. 185-741-1949.*
- [8] *Richardson et Grant .Trans. Am. Inst. Min. (Metall). Eng. 200. 69-1954.*
- [9] *Davies et Birchenall Trans. Am. Inst. Min. (Metall). Eng. 191-877-1951.*
- [10] *Jenkins. J. Inst. Of metals. 83-94-1954-1955.*
- [11] *Mc Quilan. Proc. Roy. Soc. a-204-309-1950.*
- [12] *Klemm. Z. Electrochem. 45-356-1939; Z. anorg. Chem.. 246-347-1941.*
- [13] *Trezebiatowsky et Stalinsky. Bull. acad. polon. Sci. 1-131-1953.*
- [14] *Smith, Gager et Daunt. pyhs. Rev. 89-654-1953.*
- [15] *Stelle et Hein. Phys. Rev. 91-490-1953 ; 92-243-1993.*
- [16] *Meissner. Z. Phys. 60-181-1930.*
- [17] *C. Pighini " Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface", 2006.*
- [18] *B. Champin, B. Gelas, " Traitements thermiques des alliages de titane". Techniques de l'Ingénieur, (1984), M1335.*
- [19] *J. B. Goodenough, A. Hammett, G. Huber, F. Hulliger, M. Leiss, S. K. Ramasesha, and H. Werheit, Landolt-Börnstein III/17g, Springer Verlag, Berlin (1984).*
- [20] *F. Bregani, C. Casale, L. E. Depero, I. Natali-Sora, D. Robba, L. Sangaletti, and G. P. Toledo, Sensors and Actuators B 31 (1996), 25.*

- [21] P. G. Wahlbeck and P. W. Gilles, *Journal of the American Ceramic Society* 49 (1966), 180.
- [22] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, and C. Pommier "Asemicontinuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts," *Materials Research Bulletin* 36, 811 (2001).
- [23] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature* 414(6861), 338 (2001).
- [24] M. Baraton and L. Merhari, "Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles : influence on electrical and gas sensing properties," *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1399 (2004).
- [25] A. E. Aliev and H. W. Shin, "Nanostructured materials for electrochromic devices," *Solid State Ionics* 154-155, 425 (2002).
- [26] N. N. Dinh, N. T. T. Oanh, P. D. Long, M. C. Bernard, and A. H.-L. Goff, " Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method," *Thin Solid Films* 423, 70 (2003).
- [27] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports* 48, 53 (2003).
- [28] Y. Bessekhoui, thèse de doctorat, Propriétés photo catalytiques de TiO₂ nanocristallins dopé par des cations (Li*, Na* et K) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques TiO₂. décembre 2003.
- [29] X. Chen and S. S. Mao, "Synthesis of titanium dioxide TiO₂ nanomaterials," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 906 (2006).
- [30] http://guillaume.musseau.free.fr/rapport_IUT_CNRS.pdf.
- [31] <http://july.fixedreference.org/fr/20040727/wikipedia/Titane>.
- [32] <http://forums.futura-sciences.com/chimie/56128-oxydation-titane.html>.
- [33] C. Vargel, " corrosion de l'aluminium", édition Dunod, paris, 1999.
- [34] M. Pourbaix : Atlas des équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars et Cie Ed. 1963.
- [35] Taylor, J.R., Dinsdale, A.T., Hillert, Selleby, M.: *Calphad* 16 (1992) 173.
- [36] M. Colombié et Call, " Matériaux métalliques", édition Dunod, paris, 2000.
- [37] N. Bouaouadja, *Matériaux : Matériaux métalliques (T 1)*, Office des Publications universitaires, Alger 1962.
- [38] A. Constant, G. Henry, J.C. Charbonier, "Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimique"s. Edition PYC, 1992.

- [39] www.thesesenligne.com.
- [40] P.J Cunat "Aciers inoxydables .Critères de choix et structure ", *Techniques de l'ingénieur M4540 (2004)*
- [41] N. Lebozac, *Thèse Doctorat, "Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion".2000.*
- [42] H. Sassoulas, "Traitements thermiques des aciers inoxydables", In : *Techniques de l'Ingénieur, trait Matériaux métalliques, 1997, vol.MD1, dossier M1155.*
- [43] H. Sassoulas, "Traitements thermiques des aciers inoxydables", *Guide de choix», In : Techniques del'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1997, vol. MD1,dossier M1160.*
- [44] C. Cunat Pierre-Jean, "Aciers inoxydables, Critères de choix et structure»,In : *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques", 2000, vol. MB4, dossier M4540, Paris*
- [45] B. McDougall.; M. J. Graham "Corrosion Mechanism in Theory and Practice"; P. Marcus and J. Oudar, Ed.; Marcel Decker Inc.: New York, 1995, pp 143.
- [46] C. Clayton. R.; Olefjord I. "Corrosion Mechanism in Theory and Practice"; P. Marcus and J. Oudar, Ed.; Marcel Decker Inc.: New York, 1995, pp 173.
- [47] W.P. Yang; D Costa.; P. J. Marcus. *Electrochem. Soc. 1994, 141, 111.*
- [48] S. Vanini; R. Chikhi.; P. Marcus *UK Corrosion and Eurocorr 94: Bournemouth, UK, 1994; Vol.1, pp 169.*
- [49] E. DeVito.; Marcus P. *Surf. Interf. Anal. 1992, 19, 403.*
- [50] D.Costa; Yang W. P.; Marcus P. *Ecasia 95 : European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis; H. J. Mathieu, B. Reihl and D. Briggs, Ed.: Congress Center, Montreux, Suisse, 1995, pp 143. and J. Oudar, Ed.; Marcel Decker Inc.: New York, 1995, pp 143.*
- [51] N. Ramasubramanian.; N. Preocanin; Davidson R. D. J. *Electrochem. Soc. 1985, 132, 793.*
- [52] I. Olefjord; B.O Elfstrom. *Corrosion 1982, 38, 46.*
- [53] R .Kirchheim; B.Heine; H. Fischmeister; S. Hofmann; H. Knotte; U Stolz. "Corrosion Science"1989,29, 899.
- [54] I. Olefjord.; Brox B.; Jelvestam U. J. *Electrochem. Soc. 1985, 132, 2854.*
- [55] M. F. Montemor.; A. Simões M. P.; M. G. S Ferreira.; Da Cunha Belo M. "Corrosion Science" 1999, 41, 17.

- [56] P.-J. Cunat, "Aciers inoxydables, Propriétés. Résistance à la corrosion". *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 4 54119.
- [57] M.W.Thring, C. Marsden et T.W. Jenkins, "Experiments on continuous steelmaking" *Iron Steel (GB)*, 39, no 5, p. 166-172, mai 1966.
- [58] F.S. Shieu, M.J. Deng, S.H. Lin, *Corros.Sci*, 40,8(1998) 1267
- [59] M.G.S Ferreira, N.E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A.M.P. Simoes, Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta* 46 (2001)3767
- [60] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, *Corros.Sci* 42(2000)687.
- [61] B. Stellwag, *Corrosion Science* 40 (1989) 337
- [62] M. Warzee, C. Sonnen, and Berge, Ph. *Corrosion of Carbon Steels and Stainless Steels in Pressurised Water of High Temperatures, European Atomic Energy Commission, Report EURAEC 1896, July 1967.*
- [63] Lister, D.H., McAlpine, E. and McIntyre, N. S., *In Proc. Conf. Water Chemistry of Nucl. Reactor Systems, Vol. 3, Bournemouth, 1984. British Nuclear Engineering Society, London, 1984, pp,69975.*
- [64] N.E. Hakiki; S. Boudin; B.Rondot; M. Cunha Belo, *Corrosion Science* 1995, 37, 1809.
- [65] M. Da Cunha Belo.; B. Rondot; C. Compère.; M. F. Montemor.; A.M.P Simoes.; M.G.S Ferreira *Corrosion Science* 1998, 40, 481.
- [66] S. Boudin. *Thèse de l'Université de Paris 6: Paris, 1994.*
- [67] H. Mettee, J. Otwos and M. Calvin, *Solar Energy Mater*,4 (1981) 443.
- [68] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, J. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 85 (1995) 247.
- [69] F. Abdo, *Thèse de doctorat " croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïque"*, Lyon, mars 2007.
- [70] A. Lenstour, *thèse de doctorat, "Corrélation structure – propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite"*, avril 2006.
- [71] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>.

- [72] J. Barbery, R. Blais, B. Fargette et P. Naudot, "Propriétés du cuivre et de ses alliages", *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 430*.
- [73] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C* (1963) 384.
- [74] A. Lenestour, thèse de doctorat, «Corrélation structure – propriétés d'absorption UV-Vis-IR associé aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite», avril 2006.
- [75] H. Kawzoe,.; M. Tasukawa,.; H. Hyodo; M.; Kurita, H. Yanagi,.; H. P. Hosono, -"Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO_2 ". *Nature* 1997, 389, 943.
- [76] I. Grozdanov, *Mater. Lett.*, 19(1994)281.
- [77] M.Y. Shen, T. Yokouchi, S. S. Koyama, T. Goto, *Phys. Rev.* 8,56 (1997) 13066.
- [78] W. Shi, K. Lir, X. Liu, *J. Appl. Phys.*, 815(1997)2822.
- [79] R. N. Brsikman, *Sol. Energ Mater. Sol. Cells*, 27 (1992)361.
- [80] L.C. Olsen, F. W. Addis, W. Miller, *Sol. Cells*, T(1982)247.
- [81] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.* (1998)357.
- [82] S. Ikeda, T. Takata, T. Kondo, G. Hitoki, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, H. Hosono, H. Kawazoe, A. Tanaka, *Chem. Commun.* (1998)2185.
- [83] P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. K. Kelly, *Chem. Commun.* (1999) 106.
- [84] P. F. Laurent, "étude électrochimique et analyse de surface concernant la corrosion des alliages base nickel". Thèse de doctorat, Paris, 1985.
- [85] D. Landolt, "traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces des matériaux", édition presses, Polytechnique et universitaires romandes, 1993.
- [86] C.L. MCBEE, J. Kruger, *Electrochim. Acta* 17, 1933 (1972).
- [87] N. Sato, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Vol 4, Plenum press, New York, 1981, pp.197- 198.
- [88] W. Schmickler, J.W. Schultze, "modern aspects of electrochemistry" No 17, J. O'M Bockris, B.E Conway, R. White Editors, Plenum Press, New York, 1986, p.357.

CHAPITRE I : Notions générales et propriétés de quelques matériaux passivables

[90] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, "Métallurgie du minerai au matériau", Edition Masson, Paris 1993.

CHAPITRE II

Jonction

Semi-conducteur/électrolyte

Chapitre II : Jonction semi-conducteur/électrolyte

II.1. Introduction

Ce chapitre expose quelques notions théoriques essentielles à l'étude et à la caractérisation des interfaces semiconducteur/ électrolyte.

Nous présenterons un rappel sur les semiconducteurs, l'électrolyte et l'interface semiconducteur/ électrolyte à laquelle l'interface oxyde/électrolyte est souvent assimilée, ainsi que sur le principe des moyens de caractérisation que nous avons utilisés dans notre travail, particulièrement la mesure de la capacité différentielle (les courbes de Mott-Schottky).

II.2. Généralités sur les semi-conducteurs

II.2.1. Définition

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide, qui conduit l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal conducteur. La conductivité électrique désigne la capacité d'un corps à conduire un courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée. C'est l'une des propriétés physiques qui varie le plus d'un corps à l'autre.

On considère les semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de la résistivité électrique, à température ambiante, est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega.cm$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($\approx 10^{-6} \Omega.cm$) et les isolants ($\approx 10^{14}$ à $10^{22} \Omega.cm$).

Les semi-conducteurs sont primordiaux en électronique, car ils offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, aussi bien la quantité de courant électrique susceptible de les traverser que la direction que peut prendre ce courant [1]. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants. À des températures élevées, ou en présence d'impuretés ou de lumière, leur conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

II.2.2. Différents types de semi-conducteurs

II.2.2.1. Semi-conduction intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu' il est pur, c'est à dire il n'a pas été dopé et son comportement électrique ne dépend que de la structure électronique du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est à dire sans défaut structurel ou impureté chimique. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin pur [1].

Les porteurs sont tous créés par génération thermique, c'est-à-dire en excitant des électrons dans la bande de conduction grâce à une hausse de la température. En conséquence, un nombre égal d'électrons et de trous est créé. Le niveau de Fermi se situe, en bonne approximation, au milieu du gap. À l'équilibre et au zéro absolu, la bande de valence est complètement occupée par les électrons (pas de trous) tandis que la bande de conduction est vide. Ces semi-conducteurs ne conduisent pas, ou très peu le courant, excepté si on les porte à haute température. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les densités d'électrons (n) et de trous (p) sont égales et valent n_i :

$$n_i^2 = N_C N_V e^{\frac{-E_G}{K_B T}} \quad (\text{II.1})$$

Avec:

- n_i est la densité des porteurs intrinsèques
- N_C et N_V les densités d'états effectives dans la bande de conduction et dans la bande de valence respectivement.
- E_G la largeur du gap, de l'ordre de l'eV
- $K_B T$ l'énergie thermique, produit de la constante de Boltzmann et de la température, qui vaut 25 meV à température ambiante.

Les densités N_C et N_V dépendent faiblement de la température. Pour des bandes paraboliques de masse effective m_c et m_v , on a :

$$N_{c,v} = 2 \left(\frac{m_{c,v} K_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \left(\frac{m_{c,v}}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \times 2,5 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (\text{II.2})$$

II.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Lorsqu'on dope un semi-conducteur avec des atomes d'impuretés convenablement choisies, on modifie de façon remarquable les propriétés de conductivité. Si par exemple on ajoute dans un cristal de silicium 1 atome de bore pour 10^5 atomes de silicium, on multiplie sa conductivité par 1000[3].

II.2.3. Dopage d'un semi-conducteur

Un dopant, dans le domaine des semi-conducteurs, est une impureté ajoutée en (II.4) quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de *porteurs de charge* qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

Les atomes du matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [4].

II.2.3.1. Dopage de type n

Les semi-conducteurs de type *n* sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage n est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur. Afin de comprendre comment un tel dopage s'effectue, considérons le cas du silicium (Si). Les atomes de Si ont quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant cinq électrons de valence, comme ceux du groupe V (VA) de la table périodique (par exemple, le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)), est incorporé dans le réseau cristallin, alors cet atome présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre[1]. Cet électron, qui n'est pas un

électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction. Aux températures ordinaires, quasiment tous ces électrons le sont. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation de trous dans ce genre de matériau, le nombre d'électrons dépasse le nombre de trous. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires. Et parce que les atomes à cinq électrons ont un électron supplémentaire à « donner », ils sont appelés atomes donneurs.

Lors d'un dopage n , l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque [4]. Le dopage n entraîne dans ce cas le déplacement du niveau de fermi (E_F) vers E_C (Figure II.1.a). L'énergie de Fermi E_F est exprimée comme :

$$E_F = E_C - k_B T \cdot \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (\text{II.3})$$

Où N_C est la densité effective d'états dans la bande de conduction

N_D est le niveau d'énergie donneur d'électrons

II.2.3.2. Dopage de Type p

Si on introduit un atome d'impureté trivalent (bore, aluminium ou gallium), dans le réseau, il ne peut saturer que 3 liaisons sur 4. Il manque donc une liaison par atome d'impureté auquel correspond un niveau d'énergie situé juste au dessus de la bande de valence. Ce niveau est appelé niveau accepteur. Au zéro absolu, ces niveaux accepteurs sont vides ; lorsqu'on augmente la température, ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence. Les niveaux libres de cette dernière engendrent des trous et la conductivité devient de type p lorsqu'on augmente le dopage [3].

Lors d'un dopage p (figure II.1.b), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons

de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

Le dopage p entraîne donc un déplacement du niveau de fermi E_F vers E_V et l'énergie de Fermi dans ce cas s'exprime par la relation :

$$E_F = E_V - k_B T \cdot \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (\text{II.4})$$

Avec : N_A est le niveau d'énergie accepteur d'électron

La figure suivante montre en (a) la répartition des niveaux d'énergie lors du dopage de silicium avec des atomes donneurs du phosphore (type n) et en (b) avec les atomes accepteurs de galium (type p).

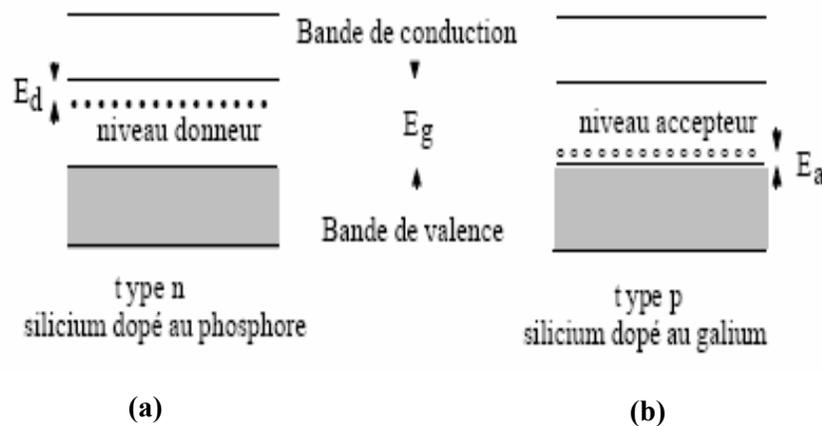


Figure (II.1): Situation des 2 types de semi-conducteurs au zéro absolu.

II.2.4. bandes d'énergie dans un semi-conducteur

Le but de la théorie des bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions, sans chercher de quel atome est issu. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces électrons, forment un ensemble continu de bandes permises, celles-ci étant séparées les unes des autres par des bandes interdites [5]. La figure (II.2) présente les diagrammes de bandes relatives à un conducteur, un isolant et un semiconducteur. On distingue sur ces diagrammes :

- **La bande de valence (BV)** dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valence du solide).
- **La bande de conduction (BC)** : qui se situe au dessus de la bande de valence dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique.
- **La bande interdite (BI)** : qui sépare les deux bandes, elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie, elle est habituellement de l'ordre de quelques électrons-volts [2].

E_v , E_c et E_g sont les énergies des bandes

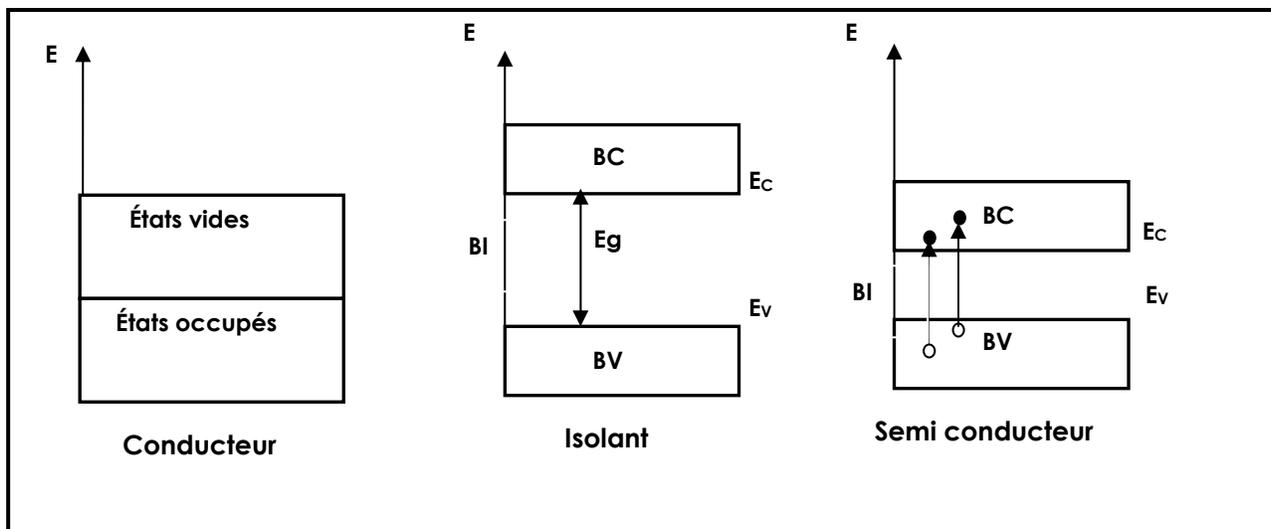


Figure (II.2) : diagramme de bande d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant [6].

II.2.5. Structure de bandes

Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Le nombre de niveaux par bande est proportionnel au nombre d'atomes dans le cristal : environ 10^{22}

atomes/cm³ pour un cristal de silicium. Les bandes d'énergie permises sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise [3].

La figure (II.3) montre la formation de bandes permises et de bandes interdites. A mesure que les atomes se rapprochent, le couplage entre eux augmente et les niveaux d'énergie se décomposent. Le problème est analogue à celui du couplage d'une série d'oscillateurs électriques ou mécaniques.

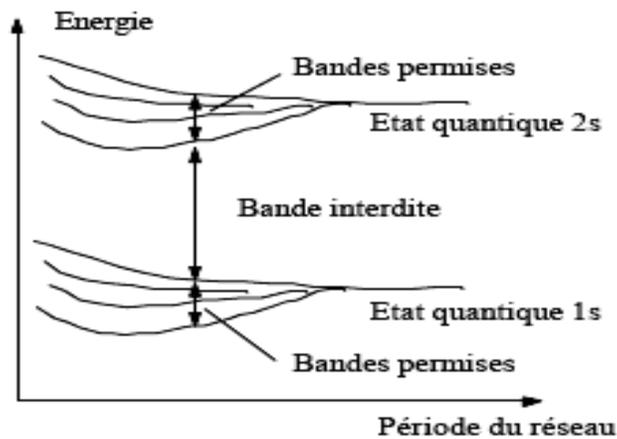


Figure (II.3): Variation des niveaux d'énergie en fonction de la période du réseau pour une rangée d'atomes d'hydrogène [3].

II.2.6. Niveau de Fermi

Les électrons sont des fermions, des particules ne pouvant partager un même état, conformément au principe d'exclusion de Pauli. Ils suivent donc une statistique de Fermi-Dirac et le taux d'occupation des états pour une énergie E s'écrit sous la forme :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{kT}}} \quad (\text{II.5})$$

La valeur E_f s'appelle l'Énergie de Fermi. C'est l'énergie maximale des états occupés par les électrons au zéro absolu. Sa valeur dépend du nombre d'électrons de valence et de la densité d'états accessibles ; elle est donc caractéristique du matériau. Dans les semi-conducteurs, le niveau

correspondant à cette énergie (le niveau de Fermi) se trouve dans le gap. Cela a pour conséquence qu'à 0 K, la bande de valence est pleine tandis que la bande de conduction est vide. Lorsque la température augmente, certains électrons sont capables de dépasser le niveau de Fermi et donc d'atteindre la bande de conduction [1]. Étant donné le caractère exponentiel de la distribution de Fermi-Dirac, la concentration en porteurs dépend fortement de la température. Augmenter celle-ci conduit à augmenter le nombre de porteurs et accroît donc la conductivité, à la différence de la plupart des conducteurs qui tendent à être moins conducteurs à haute température. Ce principe est utilisé dans les thermistors.

II.2.7. Notion de gap direct et gap indirect

La famille des matériaux semi-conducteurs, à bande interdite de l'ordre de 1eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

II.2.7.1. Gap direct

On parle de semi-conducteur à gap direct, un semi-conducteur dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme E (k). (Cas par exemple de AsGa).

Dans le domaine de l'optoélectronique, un paramètre essentiel à la compréhension des phénomènes de générations / recombinaisons de porteurs, est la notion du coefficient d'absorption. Celui-ci a deux caractères communs à l'ensemble des semi-conducteurs à gap direct. Il présente tout

d'abord un comportement assimilable en première approximation à une marche d'escalier. Ainsi pour une énergie incidente inférieure à l'énergie de bande interdite, le matériau est "transparent" au rayonnement incident, et le coefficient d'absorption est très faible. A partir d'une valeur proche de l'énergie de la bande interdite, ce coefficient présente une valeur constante aux alentours de $\alpha \approx 10 \text{ cm}^{-1}$. On parle ainsi de seuil d'absorption optique [1].

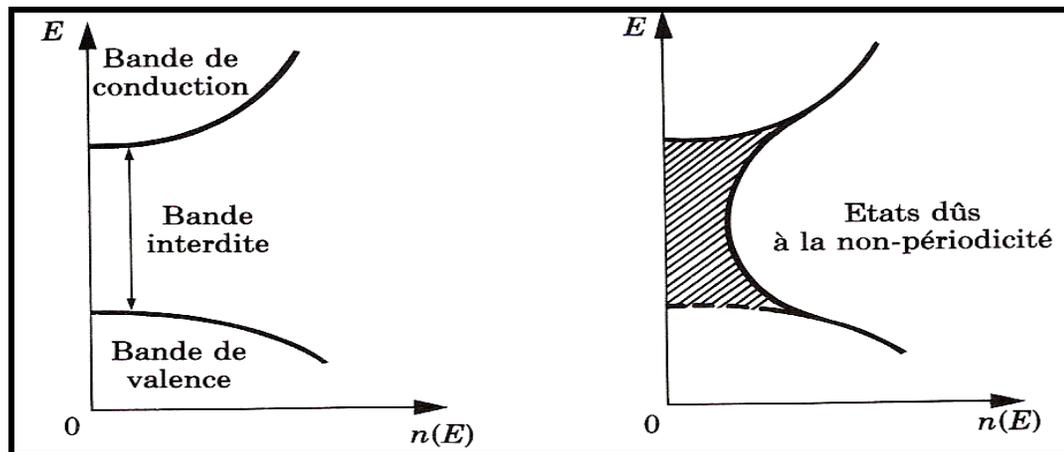
II.2.7.2. Gap indirect

On parle de semi-conducteur à gap indirect, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$.

II.2.2.8. Semi-conducteur cristallin et semi-conducteur amorphe

Les semi-conducteurs cristallins sont des solides qui possèdent la propriété de périodicité dans l'espace c'est-à-dire qui possèdent un réseau cristallin invariant par translation, contrairement aux semi-conducteurs amorphes qui ne possèdent pas la propriété de périodicité dans l'espace. On trouve généralement ce type de semi-conducteurs dans les films passifs formés thermiquement sur les matériaux à cause de la présence de défauts structuraux développés lors de la croissance de l'oxyde.

La figure (II.4) montre le passage de l'état cristallin à l'état amorphe. L'état cristallin est caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées et séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets en faible nombre, associés aux impuretés du matériau. L'état amorphe est caractérisé par contre, par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction [6].



(a)

(b)

Figure (II.4) : densité d'état d'un semiconducteur[7]

a) cristallin;

b) amorphe de même nature chimique.

II.3. L'électrolyte

Une solution électrolyte est un conducteur ionique. Elle est constituée d'un solvant, en général de l'eau déionisée, et un électrolyte. L'électrolyte est un corps qui, fondu ou en solution, peut se dissocier en ions. Situés de part et d'autre, l'électrolyte et le semi-conducteur constituent les deux phases de l'interface. Une solution d'électrolyte est isotrope, elle constitue le milieu dans lequel les charges sont transportées par le mouvement des ions. Quand un couple redox est présent dans un électrolyte, la tendance des espèces à céder ou à capter un électron est représentée par un niveau d'énergie.

II.3.1. Niveaux d'énergies dans un électrolyte

Pour représenter la structure énergétique d'une solution électrolytique, Gerischer [8,9] a établi un modèle dans lequel l'électrolyte, contenant un couple redox, est décrit selon un modèle de niveau d'énergie semblable à celui d'un semi-conducteur.

Dans un couple redox, l'espèce oxydée est représentée par un niveau d'énergie vacant E_{ox} qui possède un caractère accepteur d'électrons. L'espèce réduite est représentée par un niveau d'énergie

plein E_{red} qui possède un caractère donneur d'électrons. L'écart entre ces deux niveaux d'énergies E_{ox} et E_{red} représente l'énergie moyenne au transfert d'un électron d'une espèce vers une autre et est égale à 2λ . Le niveau d'énergie représente l'énergie de solvation de l'espèce qui dépend de son degré d'oxydation. En fait, cette énergie subit des fluctuations dans le temps, ce qui amène à considérer ces deux niveaux E_{ox} et E_{red} comme des maximums de distribution statistique gaussiennes W_{ox} et W_{red} qui s'expriment par les relations suivantes:!

$$W_{ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{ox})^2}{4\lambda k_B T}} \quad (II.6)$$

$$W_{red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{red})^2}{4\lambda k_B T}} \quad (II.7)$$

Avec : E_{ox} : l'énergie la plus probable associée aux états vides

E_{red} : l'énergie la plus probable associée aux états occupés

K_B : constante de Boltzmann

T : température

Un couple redox sera caractérisé par une énergie standard E_{redox}^o définie par la relation :

$$E_{red}^o = \frac{(E_{ox} + E_{red})}{2} \quad (II.8)$$

La figure ci dessous (La figure II.5) donne une représentation schématique des niveaux d'énergie définie par Gerischer [8].

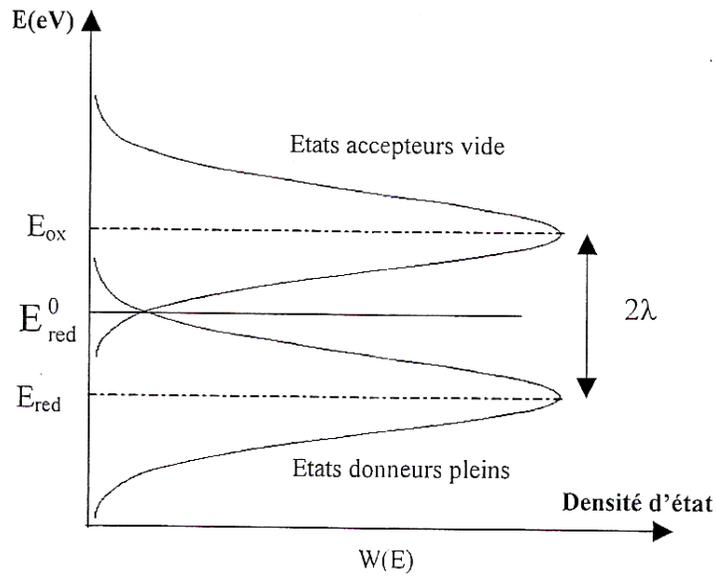


Figure (II.5) : distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte.

$W(E)$ est la densité d'état plein ou vacant

A l'équilibre, E_{red}^o est assimilée à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales. De façon plus générale, le niveau E_{redox} d'un couple à l'équilibre, est donné par la relation [10]:

$$E_{redox} = E_{red}^o - K_B T \ln \frac{Ox}{Red} \quad (II.9)$$

E_{redox}^o est reliée au potentiel standard redox V_o du couple redox en solution par la relation:

$$E_{redox}^o = -e V_o + E_{F,ref} \quad (II.10)$$

Avec

$E_{F,ref}$, le niveau de Fermi de l'électrode de référence.

II.3.2. Différence entre une interface métal / électrolyte et semi-conducteur / électrolyte.

L'électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation, comme un puit ou une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz (Figure II.6.a). La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte s'établit dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double couche électrochimique.

Dans le cas d'un semi-conducteur, le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus faible et la charge au sein du matériau se répartit sur une épaisseur non négligeable, typiquement de quelques dizaines d'Angströms : c'est la *région de charge d'espace*. La quasi-totalité de la différence de potentiel s'établit cette fois dans l'électrode. Comme pour la double couche électrochimique, la région de charge d'espace est assimilable à une capacité que l'on nomme *capacité de charge d'espace*.

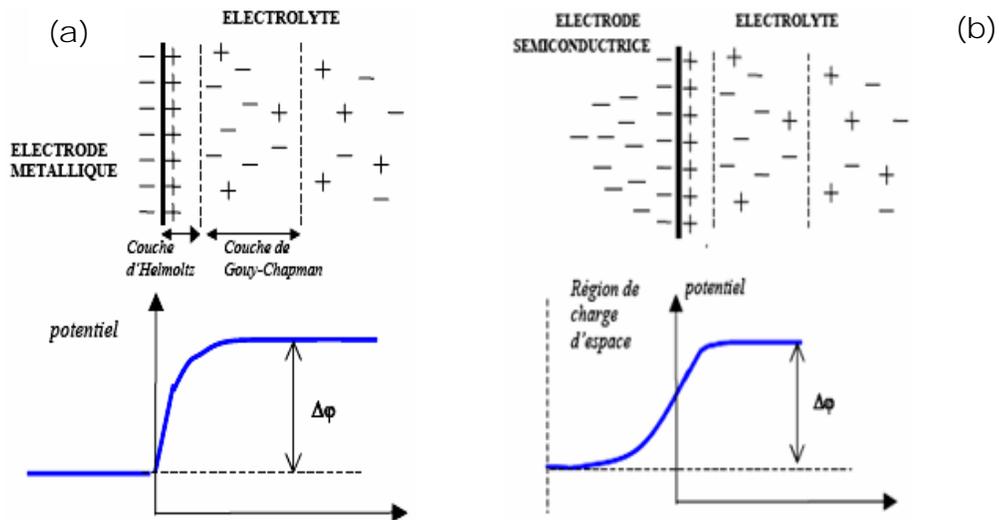


Figure (II.6) : Représentation schématique de l'interface :

(a) Métal / électrolyte;

(b) Semi-conducteur / électrolyte

II.3.3. Interface métal-solution

L'introduction d'un métal dans une solution perturbe les arrangements des molécules d'eau et d'ions. Ceci induit aux environs de l'interface métal/solution une rupture de symétrie dans le liquide où la neutralité électrique ne peut plus être respectée. En conséquence, l'interface doit être chargée du côté de l'électrolyte, ce qui impose l'apparition dans le métal de charges électriques superficielles, égales et opposées à celle de l'électrolyte [11].

Pour comprendre et pouvoir contrôler les processus ayant lieu à la surface de l'électrode de travail, il faut acquérir une connaissance détaillée de la structure de l'interface, de la distribution des ions ou molécules qui la compose et de la variation du potentiel électrique qui agit comme une force motrice dans toutes les réactions de transfert de charge. Plusieurs ouvrages ont été écrits dans le but d'élucider un modèle de la structure de l'interface métal-solution [12-20].

II.3.4. Description de l'interface semi-conducteur/électrolyte

La différence de potentiel qui s'établit dans un semi-conducteur en contact avec un électrolyte conduit à une courbure des bandes énergétique de conduction et de valence.

Le sens du transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases (E_F et $E_{F,redox}$) avant leur mise en contact. Trois situations peuvent être envisagées dans le cas d'un semi-conducteur de type n (Figure II.7) :

➤ Dans le cas où $E_F = E_{F,redox}$, nous avons une situation d'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de charges entre les deux phases. Le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates (Figure II.7.a). Cette appellation vient du fait que dans ces conditions, absence de charges d'espace et donc de champ électrique, les bandes ne sont pas courbées. Le potentiel de l'électrode par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte est appelé potentiel de bandes plates (E_{Fb}) [21].

➤ Dans le cas où $E_F > E_{F,redox}$, les électrons vont se mouvoir du semi-conducteur (qui prend une charge positive) vers la solution (qui se charge négativement), d'où création d'une zone appauvrie en

porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE). Le champ électrique résultant de l'excès de charges ralentit le transfert électronique jusqu'à son arrêt. Une barrière énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le haut (Figure II.7.b). Pour quitter le semi-conducteur et passer en solution, l'électron doit donc surmonter la barrière Schottky ($e\Delta V_{sc}$) qui traduit également la chute de potentiel dans la ZCE [6].

➤ Dans le cas où $E_F < E_{F,redox}$, les électrons vont se mouvoir de l'électrolyte (qui prend une charge positive) vers le semi-conducteur (qui se charge négativement) d'où création d'une zone accumulée en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE). Une barrière énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le bas (Figure II.7.c) [6].

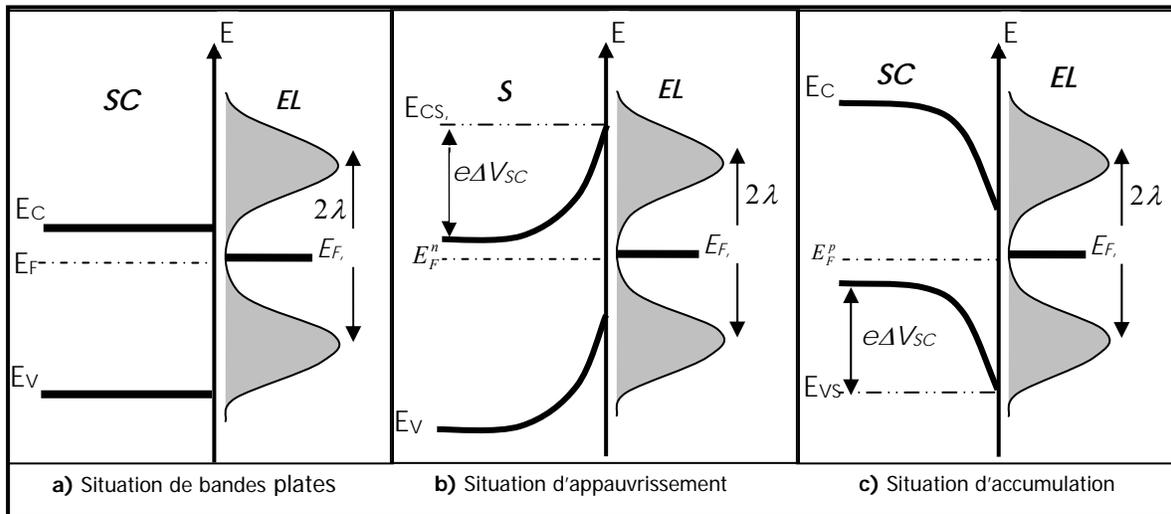


Figure (II.7) : différentes situations d'équilibre d'une interface SC-n /électrolyte [6]

II.3.5. Comportement électrochimique d'une interface électrode semi-conductrice/électrolyte

II.3.5.1 Réaction électrochimique à l'interface électrode solide/ solution

Une réaction électrochimique est une réaction d'échange qui se déroule à une interface électrode solide/solution. La vitesse de cet échange est étudiée au moyen de courbe courant-potentiel, c'est ce qu'on appelle la cinétique électrochimique.

Dans tout processus électrochimique, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Comme illustré par la figure (II.8). Le potentiel d'équilibre d'une solution est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} = E^0 + \frac{KT}{nq} \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \quad (\text{II.12})$$

Avec E^0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré, F constante de Faraday (96485 C/mol), n nombre d'électron, R constante des gaz parfaits (8,31 J/K/mol), T température absolue, C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

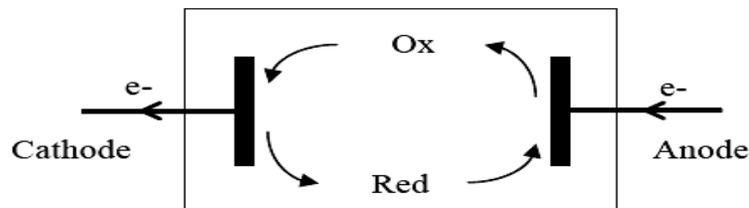


Figure (II.8) : Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

A la séparation des deux milieux solide –liquide on a une discontinuité structurale:

➤ **Du côté de la solution** il se développe une zone de charge d'espace constituée d'une couche d'ions adsorbés de quelques Angströms, appelée couche D'Helmholtz et d'une couche de Gouy-Chapman. La couche Helmholtz est déterminée par deux plans chargés dont l'un est situé à la surface, au niveau des ions directement adjacents à la surface du semi-conducteur (plan interne d'Helmholtz ou IHP), cette couche peut être assimilée à un condensateur plan de capacité C_H , et a pour expression :

$$C_H = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{d_H} \quad (\text{II.13})$$

Avec d_H est l'épaisseur de la couche d'Helmholtz, elle dépend plus particulièrement de la nature de solvant, elle est donnée par [22,23].

$$d_H = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_o}{8C\pi Z^2 q^2} KT \right]^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

Avec

ε : constante diélectrique du milieu

ε_o : permittivité de l'espace

Z : nombre de charge de l'ion

q : charge de l'électron

C : concentration de la solution

La couche de Gouy-Chapman s'étend dans le volume de la solution sur une épaisseur qui dépend de la concentration des ions dans la solution. A cette couche correspond une capacité C_G dont la valeur dépend de la concentration de la solution.

La figure (II.9) donne une représentation schématique de l'interface semi-conducteur /électrolyte.

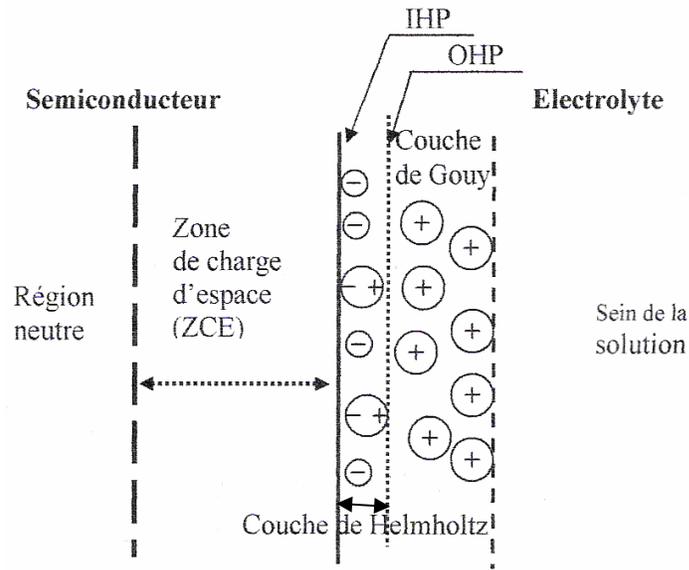


Figure (II.9) : les différentes couches à l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte

➤ Du côté semi-conducteur

La distribution du potentiel dans la couche diffuse est décrite par le modèle de Gouy-Chapman-STERN [24]. La couche la plus proche du semi-conducteur est appelée couche interne. Elle contient les molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés appelé plan interne d'Helmholtz (PIH). Dans la littérature, cette couche interne est aussi appelée couche de Helmholtz. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode [25,26].

La zone de charge d'espace est assimilée à un condensateur de capacité C_{SC} dont l'épaisseur W dépend fortement du nombre de porteurs libres [10].

La capacité interfaciale totale peut être modélisée par la composition de deux capacités rangées en série et de ce fait s'exprime comme :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{II.15})$$

La distribution du potentiel dans le semi-conducteur peut être déterminée par la résolution de l'équation de poisson :

$$\frac{d^2 \Delta V_{sc}(x)}{dx^2} = -\rho(x) / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (\text{II.16})$$

où $\rho(x)$ la densité de charge par unité de volume, ε la constante diélectrique caractéristique du semi-conducteur, ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.85.10^{-12} F.m^{-1}$) et x la distance à l'interface SC/EL

$\rho(x)$ s'exprime pour un semi-conducteur de type n en fonction des densités de donneurs (N_D) et d'électrons $n(x)$ comme suit:

$$\rho(x) = e(N_D - n(x)) \quad (\text{II.17})$$

II.3.5.2. Transport de charge en solution

Trois mécanismes peuvent contribuer au transport de la matière en solution : convection, migration et diffusion.

➤ **La convection** : est un mode de transfert de masse mécanique ; elle peut être forcée lorsque la solution est agitée mécaniquement, elle est naturelle lorsqu'au cours de la réaction électrochimique il ya apparition d'un gradient de densité entre deux points de la solution.

Donc son rôle est d'homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes dans l'électrolyte.

➤ **La migration** : qui est un mode de transfert d'espèces chimiques chargés sous l'effet d'un champ électrique. La vitesse de migration des ions dépend de la valence et de la concentration des ions, de la viscosité de la solution et de l'intensité du champ électrique.

➤ **La diffusion chimique** : qui est un mode de transfert de matière sous l'effet d'un gradient de concentration, du point le plus concentré vers le moins concentré.

II.4. Caractérisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte

Les techniques utilisées pour caractériser l'interface semi-conducteurs électrolyte sont nombreuses, certaines d'un emploi universellement répandue, d'autres sont restées à ce jour d'un usage beaucoup plus limité. A l'extrême, on pourrait inclure dans cette liste toutes les techniques de surface dans l'ultra vide (SEM, AES, XPS, SIMS,...) utilisées fréquemment pour examiner les électrodes hors de la solution [27]. En dépit de leurs intérêts, nous ne parlerons pas par la suite de ces dernières et nous nous bornerons à présenter les techniques in-situ. On peut distinguer trois catégories de techniques : techniques essentiellement électrique, technique optique et la technique d'impédance qui se distingue bien des deux autres par le fait que dans une technique d'impédance la variable fondamentale en fonction de laquelle sont faites les mesures est la fréquence. Dans cette partie, nous discuterons de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.4.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'obtention des caractéristiques électrochimiques du système est basée sur l'analyse point par point de la réponse du courant alternatif en fonction de la fréquence du signal d'excitation (ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de "spectroscopie" d'impédance) [28]. L'analyse des systèmes électrochimiques par impédancemétrie a été introduite en 1960 par Sluyters [29]. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution. Les diagrammes d'impédance permettent d'accéder à R_e (résistance de l'électrolyte), R_{tc} (résistance de transfert de charge, C_{dc} (capacité de la double couche) et à la connaissance des processus électrochimiques.

II.4.1.1 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La nonlinéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et

l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la Figure (II.10) afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [30].

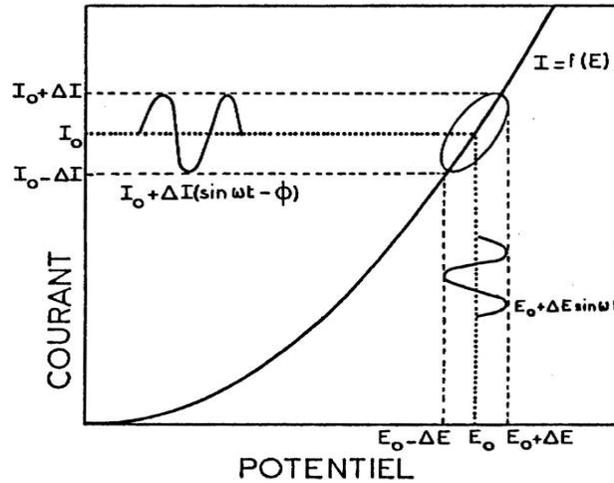


Figure (II.10): Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [30]

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée : $\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$ et le courant résultant (analogue à la loi d'Ohm) : $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi)$.

L'impédance $Z(\omega)$ peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \Delta E / \Delta I = |Z| \cos \phi + j |Z| \sin \phi \quad (\text{II.18})$$

avec $j = (-1)^{1/2}$ et peut s'écrire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(\omega) + j \text{Im}(\omega) \quad \text{ou} \quad Z = Z' - j Z'' \quad (\text{II.19})$$

On définit les composantes du vecteur Z' comme une partie réelle $Z' = |Z| \cos \phi$, et une partie imaginaire $Z'' = |Z| \sin \phi$.

L'angle de phase entre le potentiel et le courant est représenté par : $\tan \varphi = Z''/Z'$.

L'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y=1/Z$)

II.4.1.2. Représentations graphiques de l'impédance

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist et la représentation de Bode. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist [31].

La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z'(\omega)$ pour les différentes fréquences. Elle permet d'obtenir :

- La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence)
- La résistance de transfert de charge R_t (domaine basse fréquence)
- La capacité $C = 1/2\pi f_{\max} R_t$

La représentation dans le plan de Bode consiste à porter le module de Z en fonction de sa phase ϕ .

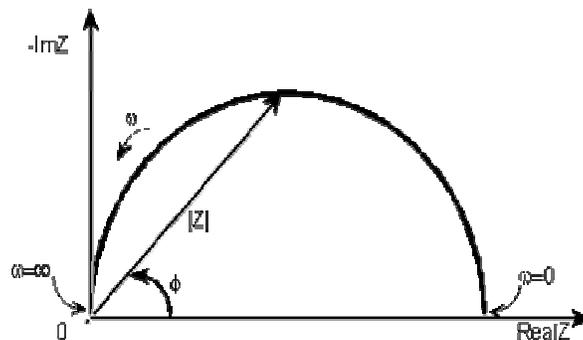


Figure (II.11) : représentation de Nyquist

I.4.1.3. Circuits équivalents

Tous les systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres électriques (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. L'analyse sera faite à l'aide d'un logiciel qui permet de déterminer les paramètres des différents éléments constituant le circuit utilisé et qui ajustent au mieux la courbe expérimentale.

II.4.1.3. 1. Eléments de circuit électrique

Les données des mesures en SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances (Tableau II.1).

composé	Courant Vs potentiel	Impédance	Unité
Résistance R	$E = IR$	$Z = R$	$[\Omega.cm^2]$
Inductance L	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$	$[H.cm^2]$
Capacité C	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$	$[F.cm^{-2}]$
Elément à Phase Constante (CPE) Q		$Z = 1/Q(j\omega)^\alpha$	$[\Omega^{-1}.s^\alpha.cm^{-2}]$
Warburg infini W		$1/Y_0\sqrt{j\omega}$	x
Warburg fini O		$Tanh(B\sqrt{j\omega}) / Y_0\sqrt{j\omega}$	x

Tableau (II.1) : Impédances des composants électriques de base pour la modélisation de l'impédance électrochimique [32].

Le tableau (II.1) énumère les éléments de circuit communs, l'équation de leur courant en fonction de la tension, et leur impédance. Notez que l'impédance d'une résistance est indépendante de la fréquence et elle n'a aucun terme imaginaire. Avec seulement un réel composant d'impédance, le courant à travers une résistance reste en phase avec la tension.

L'impédance d'un inducteur augmente à mesure que la fréquence augmente. Les inductances ont seulement un composant imaginaire d'impédance. En conséquence, le courant à travers une capacité est en déphasage de -90 degrés par rapport à la tension.

L'impédance en fonction du comportement en fréquence d'une capacité est opposée à celle d'une inductance. L'impédance d'une capacité diminue si la fréquence est augmentée. Les inductances ont également seulement un composant imaginaire d'impédance. Le courant à travers une capacité est en déphasage de 90 degrés par rapport à la tension.

II.4.1.3. 2. Combinaisons en série et en parallèle des éléments de circuit

Très peu de cellules électrochimiques peuvent être modélisées en utilisant un élément de circuit équivalent simple. Au lieu de cela, les modèles d'SIE se composent habituellement d'un certain nombre d'éléments dans un réseau. Les combinaisons en série et parallèle des éléments tous deux se produisent. Heureusement, il y a des formules simples pour décrire l'impédance des éléments de circuit en combinaison parallèle et en série.

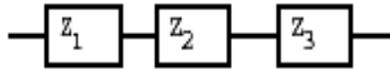


Figure (II.12) : Impédances en séries

Pour les éléments d'impédance linéaires en série on peut calculer l'impédance équivalente à partir de:

$$Z_{\text{eq}} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (\text{II.20})$$

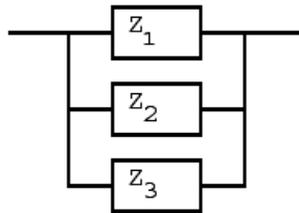


Figure (II.13): Impédances en parallèle

Pour les éléments d'impédance linéaires en parallèle l'impédance équivalente se calcule à partir de:

$$1/Z_{\text{eq}} = 1/(Z_1 + Z_2 + Z_3) \quad (\text{II.21})$$

II.4.1.3. 1.1. Exemples de quelques circuits électriques équivalents

Le circuit de la figure (II.14) permet de modéliser une réaction rédox sur un métal nu telle la corrosion d'un acier en contact avec un électrolyte. D'une façon générale, on peut considérer une interface électrochimique comme une impédance. Dans ce cas il faut ajouter en série à l'impédance totale la résistance R_e de l'électrolyte. On obtient alors un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance de l'électrolyte R_e . Il est composé d'une capacité de double couche C_{dc} et de la résistance de transfert de charge Z_f . ce circuit est appelé circuit de Randles.

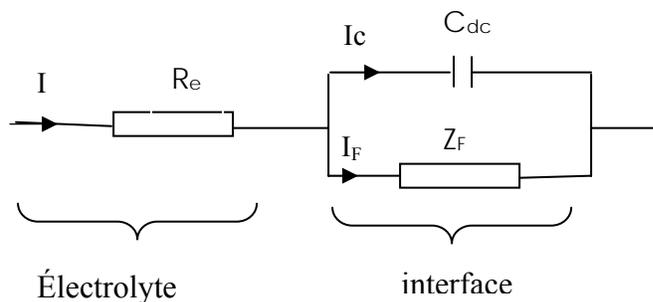


Figure (II.14): modélisation de l'interface électrode /électrolyte

L'impédance équivalente du schéma de la figure (II.14) est :

$$Z = R_e + \frac{Z_f}{1 + i\omega C_d Z_f} \quad (\text{II.21})$$

La capacité de double couche électrochimique C_d rend compte de la couche compacte de Helmholtz et de la couche diffuse de Gouy-Chapman. Elle est proportionnelle à la surface active du métal.

D'autres modèles les plus fréquemment utilisés pour la caractérisation de l'interface film passif/électrolyte sont schématisés sur les figures (5.a) et (5.b). Selon le modèle de la figure (5.a) [33-35], le processus de migration des lacunes métalliques ou des lacunes d'oxygène à travers le film passif a la forme de l'impédance de Warburg. Le modèle de la figure (5.b) représente les activités électrochimiques du film passif semiconducteur et de l'interface film semiconducteur/électrolyte respectivement [36-41].

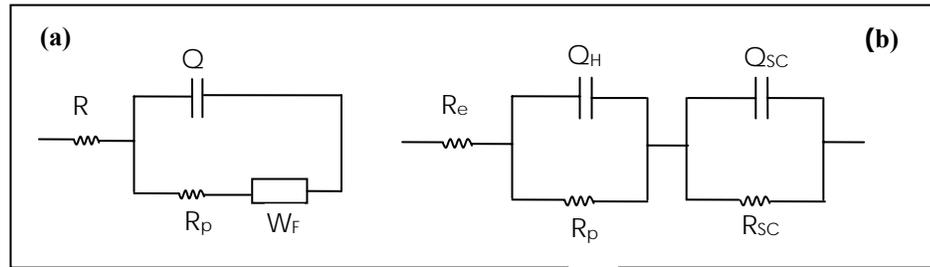


Figure (II.15): Exemples de circuits équivalents utilisés pour la description de l'interface SC/EL.

R_e , R_s , R_{sc} , R_F : résistances associées à l'électrolyte, au film semiconducteur, à la ZCE et au courant faradique respectivement.

C_H et C_F : capacités associées à la couche d'Helmholtz et au film semiconducteur,

W : est l'impédance de Warburg.

Pour tenir compte de la dispersion due par exemple à la rugosité, à l'hétérogénéité chimique ou autre source de distribution locale, non uniforme du courant on utilise la CPE ; l'élément à phase constante noté Q

II.4.2. Caractéristiques des courbes de Mott-Schottky

II.4.2.1. Comportements des courbes de Mott-Schottky

Les couches d'oxyde développées sur les matériaux ont une structure en générale amorphe. Il est cependant clair que ces films ne suivent pas un comportement capacitif idéal de type Mott-Schottky. Les non-linéarités ou les ruptures de pentes des courbes de Mott-Schottky ont été souvent aperçues. Le domaine de linéarité de ces courbes est généralement restreint à un petit domaine de potentiel [42].

Les courbes de Mott-Schottky, d'après Dutoit et al [43], se distinguent par deux types de comportements appelés respectivement type-A et type-B. Le type-A correspond au cas où, par variation de la fréquence, les courbes de Mott-Schottky seraient quasi parallèles (Figure II.16.a). Dans ce cas, l'intersection avec l'axe des potentiels serait déplacée vers les potentiels les plus cathodiques. Ce type de comportement selon le même auteur permet uniquement la détermination de la concentration des porteurs de charges. Le type-B, correspond au cas où, par variation de la fréquence, les courbes de Mott-Schottky convergeraient en un point commun (Figure II.16.b). Ce type de comportement permet uniquement la détermination du potentiel des bandes plates.

Di Paola et al [24] proposèrent un autre type de comportement désigné par type-(A+B) (Figure II.16.c) et qui est le plus fréquemment observé sur les films passifs. Dans ce cas, les pentes des courbes de Mott-Schottky ainsi que leurs intersections avec l'axe des potentiels dépendent fortement de la fréquence. De ce fait, la détermination des densités de porteurs de charges ainsi que le potentiel des bandes plates est rendue difficile [6]. La figure (II.16) présente les différents types de comportement des courbes de Mott-Schottky.

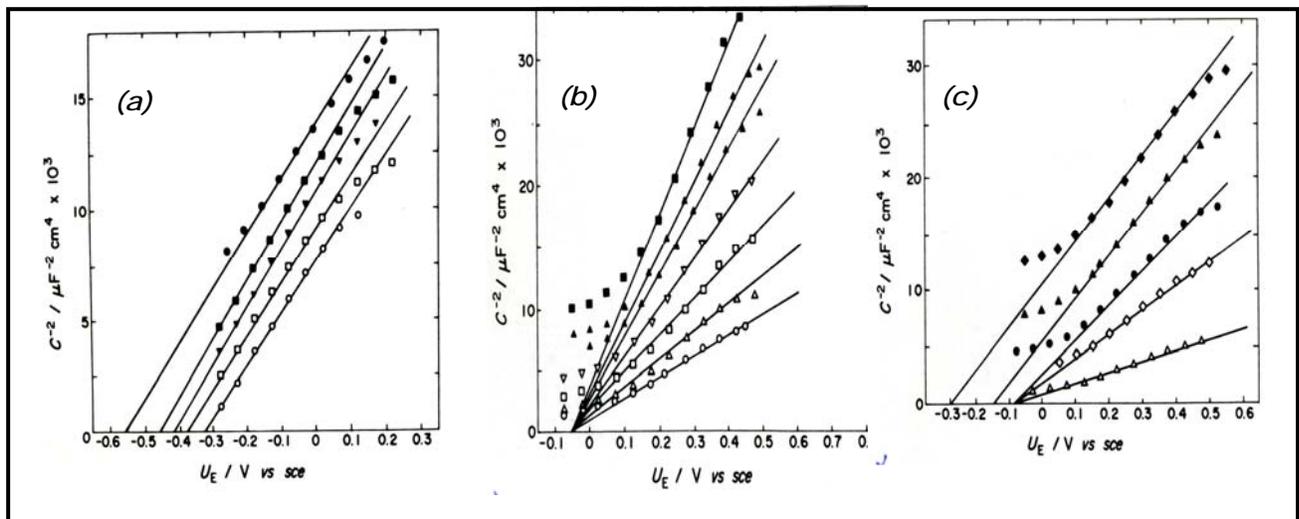


Figure (II.16): Les différents types de comportement des courbes de mott-schottky [6]

(a): type A

(b) : type B

(c) : Type (A+B)

II.4.2.2. Mesure de la capacité interfaciale

Dans la littérature, les mesures en capacité ont été souvent employées pour la caractérisation des films passifs formés sur métaux et alliages. Les concepts développés en électrochimie des semi-conducteurs ont été largement appliqués à ces systèmes. En effet, les études en capacité permettent non seulement de déterminer les concentrations en porteurs de charges et le potentiel des bandes plates mais aussi de prévoir la nature et le caractère de ces films.

La situation d'appauvrissement interfaciale (Figure II.7.b) est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (type-n ou type-p). En effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface C vérifie la relation de *Mott-Schottky* :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e_0 N} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e_0} \right) \quad (\text{II.22})$$

C_{dc} étant la capacité de double couche, ϵ la constante diélectrique du milieu d'étude, ϵ_0 la permittivité du vide, N le taux de dopage, e_0 la charge de l'électron, k la constante de Boltzman, T la température, V_{bp} le potentiel de bande plate et V le potentiel appliqué à l'électrode. $V - V_{bp}$ représente la courbure des bandes du semi-conducteur.

Le tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué conduira donc à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type-n et négative pour un de type-p [44]. L'intersection de cette courbe avec l'axe des potentiels conduit à la valeur du potentiel des bandes plates (plus précisément $V_{Fb} + \frac{KT}{e}$ pour un semi-conducteur de type n ou $V_{Fb} - \frac{KT}{e}$ pour un semi-conducteur de type p. Le terme $\frac{KT}{e}$ (25 mV à température ambiante) est généralement négligé [6].

II.4.2.3. Capacité des films passifs dans le cas d'influence des niveaux donneurs profonds

Les non-linéarités observées sur les courbes de Mott-Schottky ont été dans la plus part du temps interprétées par la présence de multiples niveaux donneurs (ou accepteurs). A cet effet, de nombreux efforts ont été fournis pour évaluer la capacité de charge d'espace en tenant compte de la dépendance en potentiel de la densité de charges. L'expression de C_{SC} peut être directement dérivée de l'équation de poisson [45].

$$C_{SC} = \frac{dq_{SC}}{d\Delta V_{SC}} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \right)^{1/2} \frac{\rho(\Delta V_{SC})}{\left[\int_0^{\Delta\Phi_{SC}} \rho(\Delta V) d\Delta V \right]^{1/2}} \quad (\text{II.23})$$

Où q_{SC} la charge d'espace, ΔV la différence de potentiel entre le volume et un point quelconque se trouvant dans la zone de charge d'espace, ΔV_{SC} la différence de potentiel totale à travers la zone de charge d'espace et $\rho(\Delta V)$ la densité de charge correspondant au potentiel ΔV .

Pour un semiconducteur de type n possédant M niveaux donneurs discrets, la densité de charge s'exprime par :

$$\rho(\Delta V) = e \left\{ \sum_{j=1}^M N_{Dj} \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{Dj} - e\Delta V}{kT} \right) \right]^{-1} - N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C - e\Delta V}{kT} \right) \right\} \quad (\text{II.24})$$

Où N_{Dj} est la densité d'états donneurs du $j^{\text{ème}}$ niveau situé à une énergie E_{Dj} .

II.5. Conclusion

L'analogie entre les propriétés des oxydes et celles des semiconducteurs a conduit à appliquer aux films oxydes les techniques in situ de caractérisation des semiconducteurs, essentiellement les mesures de la capacité de la charge d'espace. Cette technique dite de Mott-Schottky permet d'atteindre les caractéristiques semiconductrices de l'oxyde telles que : la concentration des donneurs et accepteur, la valeur du potentiel des bandes plates, le type du semiconducteur...etc.

La détermination des grandeurs de ces caractéristiques est souvent rendue difficile comparativement aux semi-conducteurs classiques à cause de la structure amorphe des films d'oxydes.

Référence du chapitre II

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>.
- [2] M. Chappey : composants. A. Sc. réalisation, fonctionnement et caractéristiques, Dunod. (19),8.
- [3] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_\(semi-conducteur\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur)).
- [4] <http://physique-eea.ujf-grenoble.fr/intra/Organisation/CESIRE/MCC/MC/SemiCond/SCgeneral.Pdf>.
- [5] M. Chappey, composant semi conducteur : réalisation fonctionnement caractéristiques, Dunod, 1969.
- [6] L. Hamadou, caractérisation de l'interface film semi-conducteurs /électrolytes, applications aux aciers au carbone et inoxydable de type 304L, thèse de doctorat, 2007.
- [7] S. Bernard, C. Herman, physique des semi-conducteurs, édition ellipses, 1990.
- [8] l'interface semi-conducteur/électrolyte, école d'hivers du CRNS, Aussois (1984)
- [9] W.W. Gartner, Phys. Rev, 84,116 (1964).
- [10] N.Chiboub,croissance de couche poreuses de silicium sous éclairement, mémoire de magister, 2004.
- [11] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, métallurgie, du minerai aux matériaux, édition, Dunod, Paris, 2002.
- [12] UA. Brett et M.O. Brett, Electrochemistry, Principles, Methods and Application oxford Science Publication, 1993, p.39.
- [13] J.O.M. Bokris et S.U.M.K HAN, Surface Electrochemistry, Plenum Press New-York 1993,chap.2.
- [14] S. ARMOIKRANE et J.P. BDIALI, Modem Aspect of Electrochemistry, Plenum Press, New-York, 1992.
- [15] D.M. Mohilener, Electroanalytical Chemistry, 1966, p.241.
- [16] W. SCHMICKLER, dans Structure electrified Interfaces, Édité par VCH Publishers, New-York, 1993, chap.6.

- [17] *BE. Conway, The Kendall Addresses, American Chemical Society, 1991.*
- [18] *Borkowska et U. Stipaming, Structure of Electrified Interfaces, VCH Publishers, New York, 1993, chap.8.*
- [19] *P.N. ROSS, Dans Electrochemical Surface Science: Molecular Phenomena at Electrode surfaces, American Chemical Society, Édité par M.P. SORLAGA, Washington, 1988, p.37.*
- [20] *A.J. Bard et L.R. Faulkner, Electrochemicals Methods, John Wiley, New-York, 1980.*
- [21] *A.J. Bard, L.R. Faulkner, R. Rosset, D. Bauer, Electrochimie Principe, méthodes et applications, Masson (1983).*
- [22] *JO' Bokris and A.K.N.Reddy : modern electrochemistry, chapitres 7 et 8,2 plenum press, New York,(1970).*
- [23] *S.R.Morison ; electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes, chapitres 2et 3, Plenum press, New York,(1980).*
- [24] *A. Di Paola, Electrochimica Acta, Vol 34, N° 2 (1989) 203.*
- [25] *A. Amari "Etude de la réponse au pH de structures microelectroniques a membranes de nitrure de silicium fabriqué par LPCVD", Thèse de doctorat de l'UPS de Toulouse, 1984*
- [26] *A.J.Bard, L.R.Faulkner "Electrochimie, principes, méthodes et application", Masson, 1983*
- [27] *J.N. chazalviel, laboratoire P.M.C, école polytechnique, 91128Palaiseau.*
- [28] *Trémillon, B., Electrochimie analytique et réactions en solution, Ed. Masson, ISBN : 2-225-84177-2.1993.*
- [29] *J.H. Sluyters "On the Impedance of Galvanic Cells", Rec. Trav. Chim. 79, 1960, Pages 1092–1100*
- [30] *C. Gabrielli : Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie. Spectra 2000, 159, 24–34, 1991.*
- [31] *B. Grégory, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuse de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées, thèse de doctorat, Toulouse, 2008.*
- [32] *A- B Bernard, , Solid State Ioules 20 (1986) 31-44.*

- [33] T. Hong, G.W. Walter, M. Nagumo, *Corros. Sci.* 38 (9) (1996)
- [34] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 129(9)(1982)1874
- [35] D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 139(12)(1992)3434.
- [36] Yin, G.H. Kelsall, D.J. Vaughan, *J. Electrochem. Soc.* 148(3)(2001)A200
- [37] M. Itagaki, *Corros. Eng.* 48(1999)905
- [38] K. azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 27(5)(1986)382
- [39] A.L. Rudd, C.B. Breslin, *Electrochim. Acta.* 45(2000)4015
- [40] Kh.M. Ismail, A. Jayaraman, T.K. Wood, J.C. Earthman, *Electrochem. Acta* 44(1999)4685. [41] A.L. Rudd, C.B. Breslin, *Electrochem. Acta* 45(2000)4015
- [42] V.A. Myamlin, V. Pleskov, *Electrochemistry of semiconductors*, Plenum Press, New York (1967).
- [43] E.C. Dutoit, R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardan, W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem* 79, 1206 (1975).
- [44] R. De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon, J. Vennick, *J. Electrochem. Soc* 122, 711 (1975).
- [45] F. Di Quarto, A. Di Paola, S. Piazza, C. Sunseri, *Solar Energy Mater.* 11, 419 (1985)

PARTIE II

Techniques et résultats expérimentaux

CHAPITRE III

*Caractérisation et techniques
expérimentales*

Chapitre III: Caractérisation et techniques expérimentales

Pour caractériser les couches d'oxyde formées par voie thermique sur les échantillons étudiés, nous avons eu recours à la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la microscopie électronique à balayage pour la caractérisation morphologique, la méthode de quatre pointes à effet hall pour la caractérisation électrique et l'ellipsométrie pour la détermination des épaisseurs des couches d'oxyde formées. La caractérisation électrochimique des couches d'oxydes thermiques a été étudiée par voltampérométrie linéaire mais principalement par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.1. Matériaux étudiés

Les matériaux utilisés dans notre travail sont le titane, l'aluminium, l'acier inoxydable ferritique et le cuivre. Ils sont choisis sur la base de leurs disponibilités, de leurs propriétés de passivation, leurs conférant une grande résistance à la corrosion et de leurs utilisations principalement dans la photovoltaïque.

Les analyses chimiques réalisées pour l'aluminium et l'acier inoxydable ont été déterminées par EDX et les compositions approximatives en poids atomique sont données dans le tableau suivant :

Le titane et le cuivre ont un degré d'impureté importante (98% pour le cuivre et 99.5% pour le titane).

	Si%	Cr%	Mn%	Fe%	V%	Ni%	Mg	Cu	Al
Al	0.53	-	0.36	0.23	-	-	1.37	1.41	96.11
Acier inox	0.70	17.36	0.90	80.57	0.21	0.26	-	-	-

Tableau (III.1) : Composition chimique du Titane et de l'acier inox utilisés

III.2. Traitement de surface

III.2.1. Utilité des traitements de surface

La plupart des métaux se recouvrent, au contact de l'air, d'une couche d'oxyde plus ou moins hydratée par la vapeur d'eau contenue dans l'air. La porosité de cette couche d'oxyde peut être variable : dans la plupart des cas, la couche superficielle recouvrant le métal est alors inhomogène.

III.2.2. Préparation des échantillons

La qualité et la reproductibilité des mesures et de caractérisation effectuées sur des électrodes de travail dépendent fortement de l'état de surface. Il est donc nécessaire de disposer d'une surface physiquement et chimiquement propre. Les propriétés électriques des semi-conducteurs sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors des multiples étapes intervenant dans le processus de fabrication des substrats.

Les différents types d'échantillons utilisés dans notre travail, on été découpés et limés à dimension de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ environ. Pour qu'ils soient prêts à l'étude, un traitement de surface a été nécessaire, ce dernier a nécessité une succession d'opérations :

III.2.2.1. Polissage mécanique des échantillons

Pour rendre la surface à observer plane et brillante, d'une façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen micrographique, les échantillons sont dressés à l'aide d'une lime, polis avec des papiers abrasifs de différents granulométrie allant de 500 jusqu'à 4000, sous un jet continu d'eau. Pour donner l'aspect miroir aux échantillons, l'opération est suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un feutre imbibé d'alumine très fin.

III.2.2.2. Polissage chimique

Le polissage chimique permet d'enlever les polluants adsorbés en surface de nature organique, de graisse et de la couche d'oxyde qui se forme naturellement. Ce type de polissage nécessite plusieurs étapes :

- **Le dégraissage**

Le dégraissage consiste à éliminer la pellicule graisseuse présente sur la couche superficielle des métaux qui confère un caractère hydrophobe à l'interface et qui gêne la suite des opérations. Dégraisser revient à annihiler l'adsorption de cette couche graisseuse sur le métal ou plus précisément à rompre la liaison huile-oxyde métallique [1].

Les échantillons sont dégraissés par leurs immersions dans une cuve contenant de l'acétone pure pendant dix à quinze minutes sous ultrasons, à température ambiante puis rincés à l'eau distillé et séchés à l'air chaud.

- **Décapage**

Le dégraissage est souvent suivi d'un décapage chimique, permettant de dissoudre la couche d'oxyde naturelle inhomogène qui se forme. Les échantillons dégraissés sont immergés dans une solution contenant 20 % de HF et 80% de HNO₃ pendant 15 mn puis rincés à l'eau distillé et séchés à l'air chaud.

III.3. Traitements thermiques des échantillons

Dans le but d'obtenir des surfaces oxydées, de caractère semiconductrices, les échantillons ayant déjà subit des traitements de surface ont été traités thermiquement dans différentes conditions (temps de maintien, températures, atmosphère...). Le choix des conditions expérimentales, principalement la température d'oxydation, est lié à la nature de l'oxyde désiré (voulu). La consultation des diagrammes d'équilibre des différents matériaux utilisés s'est avérée donc indispensable.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four de marque NEYTECH QEX piloté par un ordinateur, muni d'un logiciel NEYTECH programming qui permet de fixer la température et le temps de maintien. Le four est équipé d'une pompe à vide primaire. Dans notre cas les essais sont effectués à air. La figure (III.1) est une illustration du four utilisé.



Figure (III.1) : four utilisé (Neytech QEX)

- **Le titane :** Les échantillons de titane de dimension $10 \times 10 \text{ mm}^2$ sont traités thermiquement à l'air, à des températures de 400 et 800°C pendant un temps de maintien de 2 heures, le choix de ces conditions expérimentales est lié aux conditions de formation des principales formes allotropiques du titane telles que l'anatase et le rutile.
- **L'aluminium :** Les échantillons d'aluminium de dimension $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ont subits des traitements thermiques à des températures de 100 et 200°C pendant un temps de maintien de deux heures. Ces températures correspondent à la formation des couches d'alumines Al_2O_3 bien claires.
- **L'acier inoxydable :** Afin d'obtenir des couches d'hématite (Fe_2O_3) et de chromine (Cr_2O_3), les échantillons ayant subits des traitements de surface ont été traités à des températures de 350 et 450°C pendant un temps de maintien de deux heures.
- **Le cuivre :** Les échantillons de cuivre de dimension $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ayant subits des traitements de surface ont été oxydés à des températures de 200 et 350°C pendant deux heures. L'objectif visé par le choix de ces températures est l'obtention des deux phases d'oxydes de cuivre, le Cu_2O et le CuO .

III.4. Caractérisation physico- chimique

III.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

III.4.1.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Cette technique utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de le balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives [2].

III.4.1.2. Dispositif expérimental

Dans ce travail, nous avons utilisés deux microscopes électroniques à balayage de type XL30 ESEM disponible à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou et l'autre au CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger) de même type (Figure III.2). La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires était de 20 kV.



Figure (III.2) : *microscope électronique à balayage utilisé*

Le microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants:

- **Une colonne électronique**, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« Condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglage, et un dispositif de balayage électronique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide à un niveau minimum de 10^{-3} Pa.
- **Une chambre « objet »**, où est introduit l'échantillon (soit directement soit par l'intermédiaire d'un sas).
- **Un ensemble de détecteurs**, qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible.
- **Un système de visualisation** des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- **Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique**, généralement de type compatible PC, l'imagerie étant numérique.

La figure (III.3) donne un schéma de principe d'un microscope à balayage.

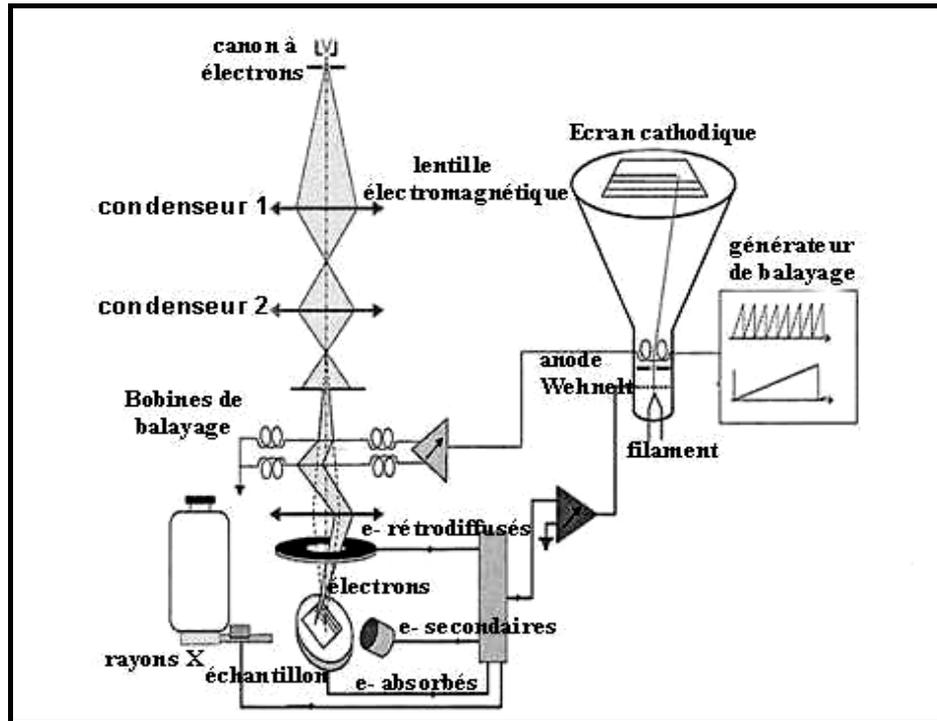


Figure (III.3) : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [2]

Une analyse semi-quantitative est rendue possible grâce à la spectrométrie de photons X à dispersion d'énergie (EDS) de référence EDAX ZAF, couplée au microscope à balayage. Ceci permet également la réalisation d'une imagerie de la répartition des éléments (images X).

L'analyse EDS permet une caractérisation chimique des différentes phases. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 kV. L'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L, M) caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La zone d'interaction dans laquelle sont émis les électrons et les photons forme un volume, appelé « poire d'interaction », dont la taille dépend de la tension d'accélération des électrons et du matériau étudié [3]. La tension d'accélération du faisceau d'électrons incident est l'un des paramètres importants de la microanalyse.

III.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

III.4.2.1. Introduction

La diffraction des rayons X est utilisée largement dans différents domaines de la science des matériaux. Ses applications permettent une connaissance sur les propriétés structurales et microstructurales telles que les paramètres de la maille, la composition, la grosseur moyenne des grains...etc. [4].

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies et tomographie (*scanner*). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière ce qui permet de faire de l'analyse chimique.

III.4.2.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre

Cette méthode d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un spectrogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant. Pour cela, les échantillons à analyser sont irradiés par un rayonnement X qui est filtré par un monochromateur. La partie irradiée de l'échantillon est suffisamment importante pour contenir un grand nombre de cristallites à orientations aléatoires. Parmi ces dernières, il existe celles qui seront en position de diffraction pour un angle θ qui vérifie la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du rayonnement (Å). Pour nos application, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$

θ : angle de diffraction (rad)

d_{hkl} : distance inter réticulaire (Å)

n : ordre de diffraction (entier positif)

L'identification des espèces cristallines s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires, obtenues après diffraction, des échantillons avec les données du fichier de référence J.C.P.D.S (*Joint Committee Powder Diffraction Standard*) réalisé par ASTM (*American Society of Testing and Material*) qui recense la plupart de ces informations.

III.4.2.3. Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de type BRUKER AXS D8 ADVANCE D8 (figure III.4), disponible à l'université de Tizi-Ouzou. Il est constitué des éléments principaux suivant:



Figure (III.4) : Diffractomètre utilisé (Bruker D8)

➤ **Une source de rayons X** utilisant une anticathode de cuivre et émettant un faisceau de rayons X divergent. Un monochromateur arrière en graphite permet d'éliminer la radiation K_{β} du cuivre. La figure (III.5) présente un schéma de principe de tube à rayon X.

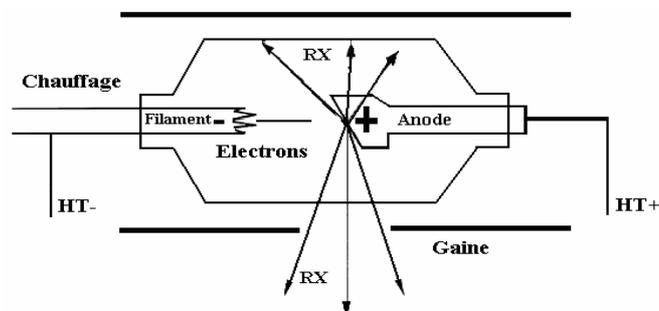


Figure (III.5) : Représentation schématique d'un tube à rayons X

- **Un détecteur** permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon.
- **Le goniomètre** qui est un système mécanique sert à faire tourner le support du compteur (détecteur) avec l'échantillon autour d'un même axe horizontal, d'une manière à ce que si l'angle de rotation de l'échantillon est de θ , celui du détecteur sera 2θ .

III.5. Caractérisation électrique: méthode de quatre pointes

Cette technique consiste à mesurer la résistivité d'une couche déposée en surface par un système de 4 pointes en ligne. Selon l'écartement des pointes et la taille du substrat, la mesure peut être qualifiée comme de surface.

Deux pointes servent à amener le courant : se sont les deux pointes externes dans le cas des pointes alignées ou deux pointes adjacentes dans le cas des pointes disposés en carré. Cette méthode permet de déterminer le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$.

Dans le cas des échantillons semi infinis, le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ est relié à la résistivité du matériau par la relation suivante :

$$\rho = 2 \pi S \frac{|\Delta V|}{I}$$

Avec : S la distance entre les points.

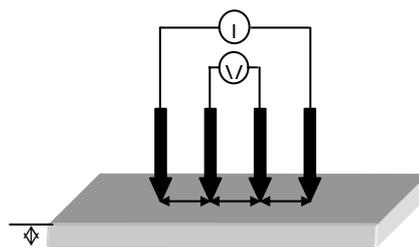


Figure (III.6) : méthode des quatre pointes alignées

L'unité de mesure est typiquement l'ohm/carré mais on peut aussi exprimer la résistivité en ohm/cm, il faut alors connaître l'épaisseur de la couche déposée. Les appareils de mesure de résistivité sont disponibles en plusieurs niveaux de sophistication selon la

taille du substrat à mesurer et la possibilité ou pas de cartographie (mesure en plusieurs points pour évaluer l'homogénéité et l'uniformité).

III.5.1. Notion de la résistance carrée

Quand l'épaisseur (e) est très faible (cas des couches épitaxiales, des couches diffusées) l'expérience montre qu'il est souvent commode d'utiliser ce qu'on appelle la résistance par carrée R_{\square} de la couche. Soit un carré de côté (a) ; sa résistance entre deux cotés opposés est:

$$\rho \frac{a}{ae} = \frac{\rho}{e}$$

donc indépendante du côté du carré. Il en résulte que la résistance (R), dans le sens de la longueur (ℓ), d'un rectangle de côté (a) est simplement :

$$R = R_{\square} \frac{\ell}{a}$$

Dans le cas des couches diffusées, la résistivité dépend fortement de la distance mesurée à partir de la surface, de sorte que la notion de résistivité de la couche n'a pas de sens, tandis que celle de la résistance par carrée conserve toute sa signification [5].

III.5.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail, pour la mesure de la résistance carrée des couches d'oxydes formées thermiquement, est un CMT-SR2000-N, disponible à l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie de Silicium). Ce dispositif donne directement la mesure de la résistivité sur un afficheur digital (Figure III.7).



Figure (III.7) : Photographie du dispositif de mesure de la résistance carrée

III.6. Caractérisation optique : éllipsometrie

L'éllipsometrie est une méthode optique non destructive de mesure de l'épaisseur et de l'indice d'un dépôt. Elle est fondée sur l'interprétation du changement de la polarisation d'un faisceau de lumière en interaction avec la surface d'un matériau. En général, elle est pratiquée en réflexion et permet d'étudier les modifications d'une surface par rapport à un état de référence. Si on travaille en transmission, on peut analyser les propriétés optiques du milieu traversé mais on ne parle plus d'éllipsometrie [6].

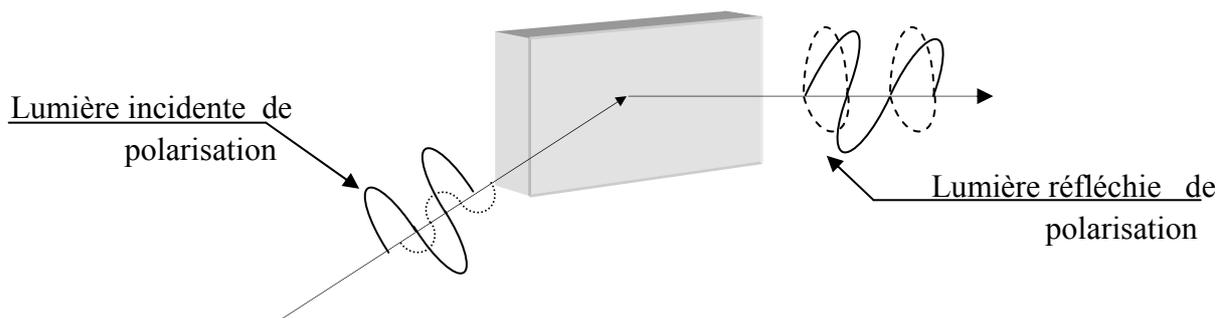
Le principe de l'éllipsometrie, qui a été découvert il y a plus d'un siècle, a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique de moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe.

Une de ses grandes qualités est son excellente résolution temporelle. Un autre avantage réside dans la possibilité d'étudier des couches dans de larges domaines d'épaisseur : du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres de façon continue. Dans les cas les plus favorables la sensibilité est de l'ordre du 1 / 100e de monocouche [6].

III.6.1. Principe de fonctionnement d'un ellipsomètre

L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement aux paramètres physiques de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un modèle théorique pour décrire la réponse ellipsométrique de l'échantillon, c'est-à-dire calculer les coefficients de réflexions r_p et r_s et de retrouver les paramètres mesurés Ψ et Δ .

Son principe consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière de polarisation rectiligne de direction différente de celles des axes propre P (axe parallèle au plan d'incidence) et S (axe perpendiculaire au plan d'incidence). D'après les lois de réflexion, les deux composantes (parallèle et perpendiculaire) du champ électrique se réfléchissent différemment. Après la réflexion, le vecteur champ électrique (recombinaison de ces deux composantes) décrit une ellipse que l'on peut caractériser avec deux paramètres (figure III.8).



- L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe ; $tg\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ (rapport des modules des coefficients de réflexion) est liée à ce rapport.
- L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation P ; $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$ (différence de phase introduit par la réflexion) est lié à cet angle.

Δ est la différence de phase entre la composante de polarisation S et celle de polarisation P, et $tg\psi$ est l'atténuation entre les ondes S et P. Le couple $(\cos\Delta \ tg\psi)$ est caractéristique de la fonction diélectrique de la couche déposée et de son épaisseur.

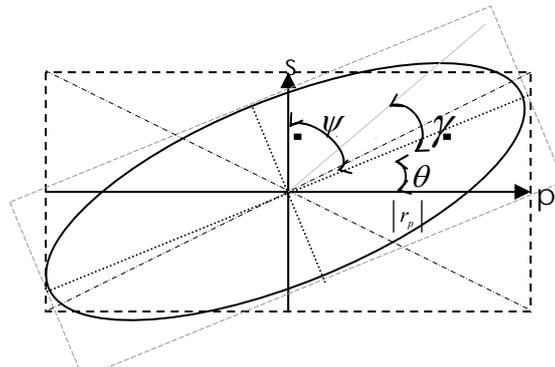


Figure (III.9) : *Ellipse de polarisation*

III.6.2. Dispositif expérimental

Dans notre travail, l'ellipsomètre utilisé pour la détermination des épaisseurs et des indices de réfraction des couches d'oxyde formées sur les matériaux étudiés est un ELX-O2C à laser He-Ne de la société allemande DRE, disponible à l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie de Silicium) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Ce dernier est équipé d'une source de lumière. La figure (III.10) est une illustration du dispositif.

Le calcul des épaisseurs ainsi que les paramètres optiques $n(\lambda)$ (indice de réfraction) et $K(\lambda)$ (coefficient d'adsorption) des films d'oxydes formés sur les matériaux, à partir des données fournies par l'ellipsomètre, est effectué à l'aide du logiciel ELX fourni avec l'instrument. La longueur d'onde et l'angle d'incidence du faisceau lumineux sont respectivement $\lambda=632.8\text{nm}$ et $\phi = 70^\circ$.



Figure (III.10) : *L'ellipsomètre EL X-01*

III.7. Techniques électrochimiques

III.7.1. La cellule électrochimique

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule à trois électrodes (figure III.11) :

- **L'électrode de référence** : permet de lire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Pour cela elle ne doit être traversée par aucun courant, en conséquence, elle doit avoir une résistance très élevée. La référence que nous avons employée dans notre travail est l'électrode au calomel saturé (ECS) dont le potentiel est de 241 mV/ESH.
- **La contre électrode** : Afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est nécessaire d'utiliser une contre électrode qui doit être inerte afin que le passage d'un courant ne modifie pas la composition de l'électrolyte. Dans notre cas nous avons utilisé du platine.
- **L'électrode de travail** : représente l'échantillon dont la surface est d'environ 1cm². Les échantillons utilisés sont des plaques de titane, d'acier inoxydable, de cuivre et d'aluminium oxydées thermiquement.

Tous les tests effectués dans notre travail sont réalisés, à température ambiante, dans une solution borax-acide borique composé de (Na₂B₄O₇, 10H₂O) 0.075 M et de H₃BO₃ 0.05M à PH = 9.2, naturellement aérée, le borate agit comme tampon. Le choix de cette solution revient à la propriété de conférer aux échantillons une meilleure stabilité.

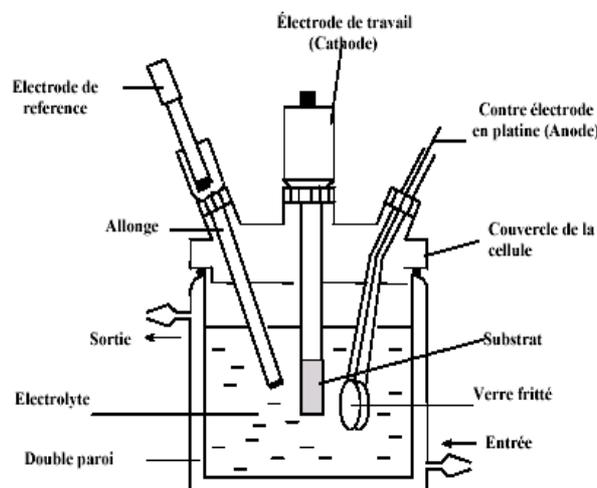


Figure (III.11) : Configuration de la cellule d'électrolyse utilisée

III.7.2. La voltamperometrie

La voltamperometrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiés. L'utilisation de la densité de courant i ramenée à une surface de 1 cm^2 permet le tracé des courbes $i = f(E)$. La vitesse de balayage doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Pour l'ensemble de l'étude cette vitesse a été fixée à 1 mV/s .

Les courbes de polarisation ont été tracées à partir des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, ceci est fait après la stabilisation du potentiel de corrosion. Ces courbes permettent de déterminer la résistance de polarisation (R_p), grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc à la vitesse de corrosion. La R_p est l'inverse de la pente de la courbe $i=f(E)$ autour du potentiel de corrosion. D'autre part, ces courbes permettent de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert, intervention de la diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation...).

- **Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la polarisation potentiocinétique des échantillons est illustré sur la figure (III.12). Il est constitué d'un potentiostat/Galvanostat de type AUTOLAB modèle 273A et est piloté par un ordinateur contenant un logiciel GPES par l'intermédiaire d'une interface IEEE. Les différentes électrodes sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.



Figure (III.12) : *dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et d'impédance électrochimique (AUTOLAB)*

III.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique - Traitement de Mott-Schottky

Pour déterminer la nature semi-conductrice des films d'oxydes, nous avons utilisé la méthode de Mott-Schottky (décrite dans le chapitre II). Elle consiste à suivre l'évolution de la capacité interfaciale des échantillons avec le potentiel qui leur est imposé à partir des tracés des courbes d'impédance électrochimique.

La technique d'impédance consiste à imposer à l'échantillon une variation sinusoïdale en potentiel et à mesurer la réponse en courant au moyen d'un analyseur de fréquence. L'interface électrode/électrolyte est modélisée par un circuit électrique dont chaque élément caractérise le phénomène physique qui s'y déroule. La détermination de la fonction de transfert donne accès aux valeurs de chaque élément de ce circuit.

Le montage expérimental utilisé est le même que celui utilisé pour la voltampérométrie, il est par contre piloté par le logiciel FRA.

Référence du chapitre III

- [1] *B. Normand, N. Pébère, C. Richad, M. Wery, "Prévention et lutte contre la corrosion; Une approche scientifique et technique". Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.*
- [2] *P. Henri., R. Jacky., "Microscopie électronique à balayage Principe et équipement", technique de l'ingénieur P 865-21.*
- [3] *J. Friel. "X-ray and image analysis in electron microscopy". Princeton Gamma-Tech 1995.*
- [4] *J. Lynch. "Diffraction et diffusion centrale des rayons X in analyse physico- chimique des catalyseurs industriels", Edition TECHNIP, Paris 2001.*
- [5] *R. Legros, "les semi-conducteurs 1 physique des semi-conducteurs technologie- diodes", édition eyrolles, paris 1974.*
- [6] *A. Cornet J.-P. Deville, " physique et ingénierie des surfaces", EDP Sciences 1998.*

CHAPITRE IV

Analyse et caractérisation des films d'oxydation

Chapitre IV: Analyse et caractérisation des films d'oxydation

Introduction

Les divers travaux de la littérature, concernant les films d'oxydes formés sur les métaux, ont montré que la nature de ces films (structure, épaisseur, morphologie...etc.) est fortement influencée par les conditions de leur formation et par conséquent, sur leurs propriétés électroniques et leurs comportements vis-à-vis d'un électrolyte.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les résultats d'analyse de surface et leur évolution suivant les conditions de formation. Parmi les méthodes usuelles d'analyse, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage et la diffractométrie X. Ces méthodes jouent un rôle prépondérant dans la caractérisation morphologique et structurale.

Nous exposerons par la suite les résultats d'analyse ellipsométrique réalisée afin d'estimer l'épaisseur et de déterminer les propriétés optiques des films formés. Enfin, nous présenterons le comportement de conduction électrique des divers oxydes formés par les mesures de résistivité. Ces mesures permettront en effet, de donner une première prévision de la nature électrique des oxydes.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous attacherons à présenter, par des méthodes électrochimiques, les caractéristiques de l'interface oxyde/électrolyte. Nous présenterons d'abord les courbes voltampérométriques relatives aux différents films formés. Ces courbes sont d'un intérêt particulier quant à la compréhension des cinétiques de transfert de charge à l'interface ainsi qu'à l'acquisition d'un nombre important d'informations. Une étude comparative des différents paramètres acquis à partir des courbes voltampérométriques sera également présentée.

Enfin, la connaissance des caractéristiques du film semi-conducteur (type de semi-conductivité, taux de dopage, épaisseur de la zone de charge d'espace, potentiel de bandes plates...etc.) est directement liée à la compréhension des propriétés électroniques de l'oxyde. Ainsi, l'étude de l'évolution de ces propriétés, en fonction des conditions de formation, est réalisée grâce aux mesures de capacités différentielles au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'influence des différents paramètres de formation sur les propriétés semi-conductrices, plus ou moins marquées, fera aussi l'objet de ce chapitre.

IV.1 Analyse de surface des films d'oxyde par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La morphologie des surfaces des échantillons oxydés et non oxydés a été examinée à l'aide du microscope électronique à balayage. Dans le but de déterminer la nature des oxydes formés, une analyse EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) couplée aux observations structurales a été introduite afin de permettre l'analyse qualitative des divers oxydes élaborés.

IV.1.1. Microstructure des échantillons de titane

Les figures (IV.1. (a-d)) illustrent les morphologies des surfaces et les spectres EDX associés des échantillons de titane nu (après polissage mécanique et chimique) et oxydés à 400 et à 800°C pendant 2 heures.

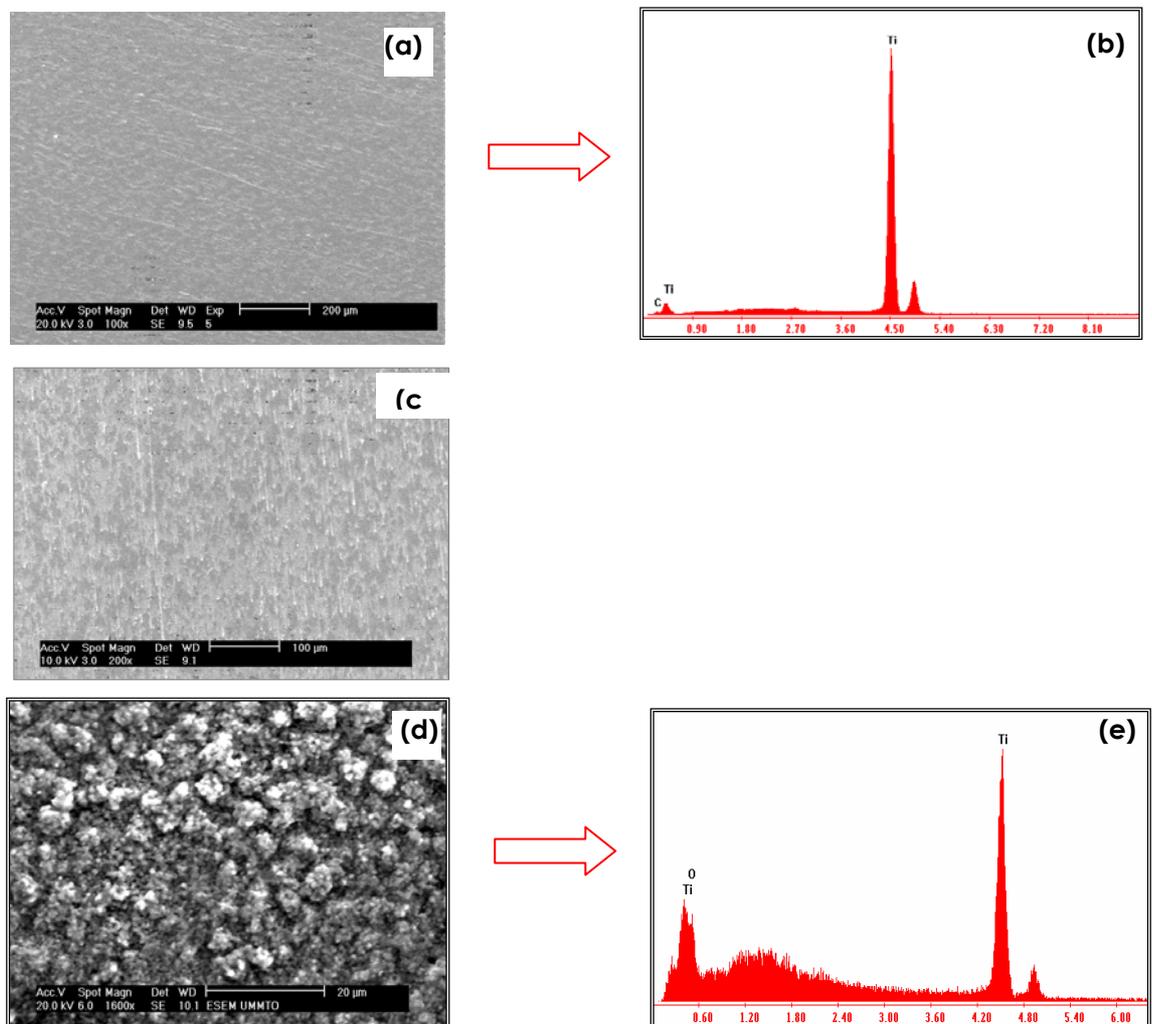


Figure (IV.1) : Micrographies MEB et spectres EDX obtenues à la surface du :

(a-b) Titane nu

(c) Titane traité à 400°C durant 2 heures

L'examen morphologique de ces surfaces montre que le titane non traité thermiquement (figure IV.1.a) et celui traité à 400°C durant 2 heures (figure IV.1.c) présentent des surfaces bien adhérentes et homogènes, alors que celle oxydée à 800°C (figure IV.1.d) est principalement constituée de grains, de tailles et formes différentes, formant une couche d'oxyde adhérente. La taille moyenne latérale du grain atteint 0.4 μm .

L'analyse qualitative (EDX) réalisée sur la surface de l'échantillon non oxydé (figure IV.1.b), montre principalement la présence de deux pics de titane, avec une forte concentration et un pic de carbone en faible concentration. On note par ailleurs, la présence d'un pic non identifié associé à la raie K_{β} du titane.

L'analyse EDS réalisée sur la surface de l'échantillon oxydé à 800°C (figure IV.1.e) met en évidence la présence de deux pics intenses de titane et un pic d'oxygène. En se basant sur le diagramme d'équilibre titane-oxygène obtenu dans les mêmes conditions, on peut prétendre que l'oxyde formé est essentiellement riche en titane, il s'agit vraisemblablement du rutil (TiO_2).

IV.1.2. Microstructure des échantillons d'aluminium

Les figures (IV.2. (a-d)) montrent les morphologies des surfaces des échantillons d'aluminium nu et oxydé et l'analyse EDX associée. L'observation morphologique de la surface de l'échantillon nu (figure IV.2.a) montre la présence de certaines phases (précipités), de différentes formes, et dont la taille latérale varie entre 2 et 8 μm . L'analyse EDS réalisée à la surface (figure IV.2.b) présente essentiellement des pics caractéristiques des éléments aluminium, avec une forte intensité, cuivre, fer et magnésium avec une plus faible concentration. De telles observations ont été déjà reportées dans la littérature et des phases telles que Al_2CuMg ont été largement évoquées [1].

La figure (IV.2.c) montre la morphologie de la surface de l'aluminium oxydé à 100°C pendant 2 heures. Les surfaces oxydée et nu présentent les mêmes aspects. En effet, la couche d'oxyde est constituée de précipités, plus au moins arrondis et dont la taille varie entre 3 et 13 μm . L'analyse EDX réalisée à la surface de l'oxyde met en évidence, en plus de l'élément oxygène, la présence des mêmes éléments précédemment évoqués. La surface est forcément riche en oxydes d'aluminium et de cuivre. L'analyse EDX réalisé sur l'un des précipités, le point A de la figure (IV.2 (e-f)), montre la présence de pics relatifs à l'aluminium, au silicium, et à l'oxygène, il s'agit fort probablement d'oxydes mixte d'aluminium (Al_2O_3) et de silicium (SiO_2).

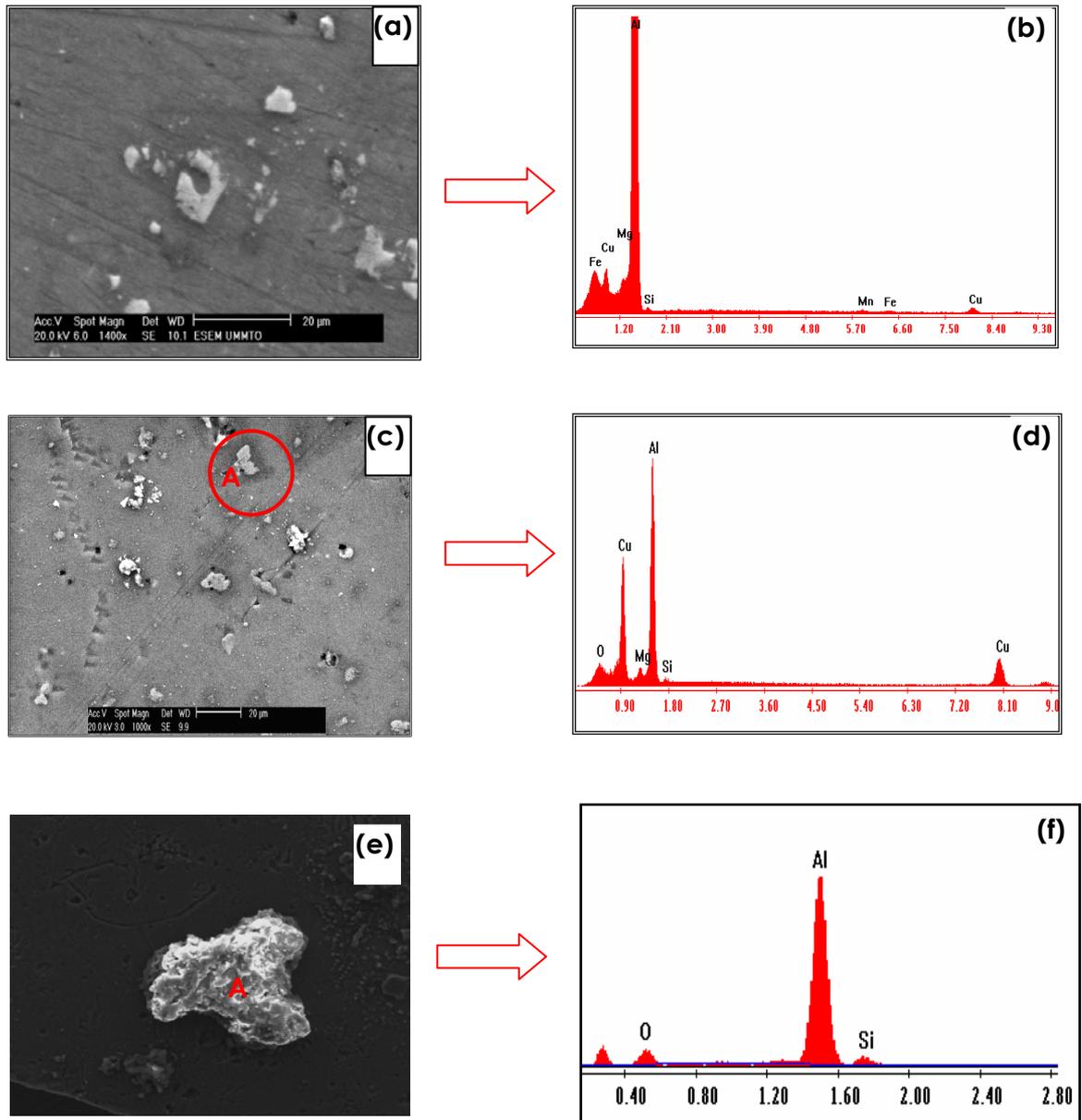


Figure (IV.2) : Micrographies MEB et spectres EDX obtenues à la surface de :

(a-b) Aluminium nu

(c-d) Aluminium traité à 100°C durant 2 heures

IV.1.3. Microstructure des échantillons d'acier inoxydable

Les figures (IV.3.(a-d)) présentent les morphologies de surfaces des échantillons d'acier inoxydable, non traité et traité thermiquement, et les spectres d'analyse EDX associés. L'observation au MEB de l'échantillon non oxydé (figure (V.3.a) révèle une surface plus ou moins homogène.

L'analyse EDX (figure IV.3.b) associée, met en évidence la présence essentielle de pics caractéristiques de fer, en forte concentration, et de chrome.

La figure (IV.3.c) est une illustration de la microstructure obtenue à la surface de l'acier inoxydable traité à 350°C durant 2 heures. La couche d'oxyde semble bien adhérente et le spectre d'analyse associé (figure IV.2.d) montre la présence, en forte concentration, de pics d'oxygène, de fer et de chrome. On peut prétendre que la couche d'oxydation est composée essentiellement d'oxydes riches en fer et en chrome, il s'agit fort probablement de l'hématite (Fe_2O_3) et de la chromine (Cr_2O_3).

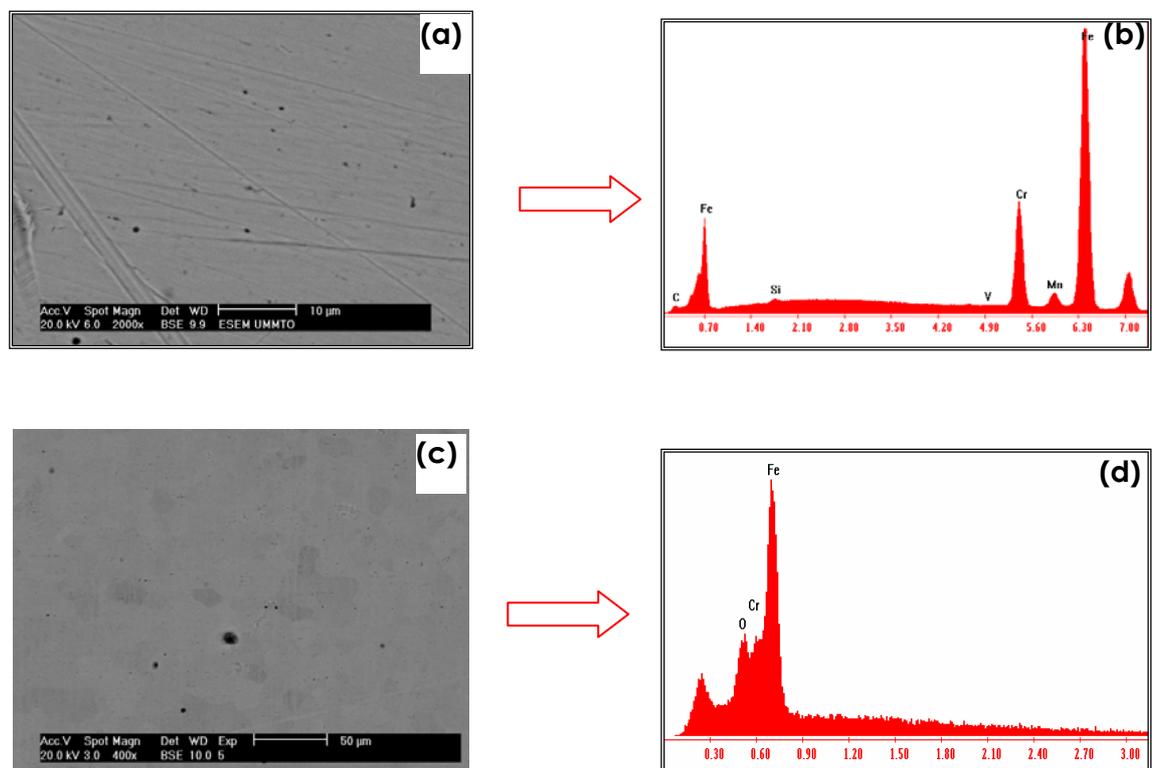


Figure (IV.3) : Micrographies MEB et spectres EDX obtenues à la surface de :

(a-b) Acier inoxydable nu

IV.1.4. Microstructure des échantillons de cuivre

Les figures (IV.4.a-f) montrent les micrographies MEB des surfaces des échantillons de cuivre, non traité et traité thermiquement et les spectres d'analyse EDX correspondants. La figure (IV.4.a) montre la morphologie de surface de l'échantillon de cuivre nu après polissage mécanique et chimique.

L'analyse EDS correspondant à cet échantillon (figure IV.4.b) montre l'évidente présence du cuivre en forte concentration.

La figure (IV.4.c) présente une vue globale de la surface de l'oxyde formé à 350°C durant 2 heures. A ces conditions, le film formé est moins adhérent au substrat. En effet, on note la présence d'écailles de grande dimension, laissant apparaître le métal sous-jacent. Le détail qualitatif de la zone non écaillée est révélé par le spectre EDX (figure IV.4.d). Ce dernier montre clairement que le film est constitué d'oxydes riches en cuivre. Les microstructures des zones écaillées et non écaillées sont illustrées sur les figures (IV.4.e) et (IV.4.f). Ces micrographies révèlent des structures plutôt granulaires et compactes dont les tailles moyennes des grains sont estimées à 0.5 μm et 0.6 μm pour les régions écaillée et non écaillée respectivement.

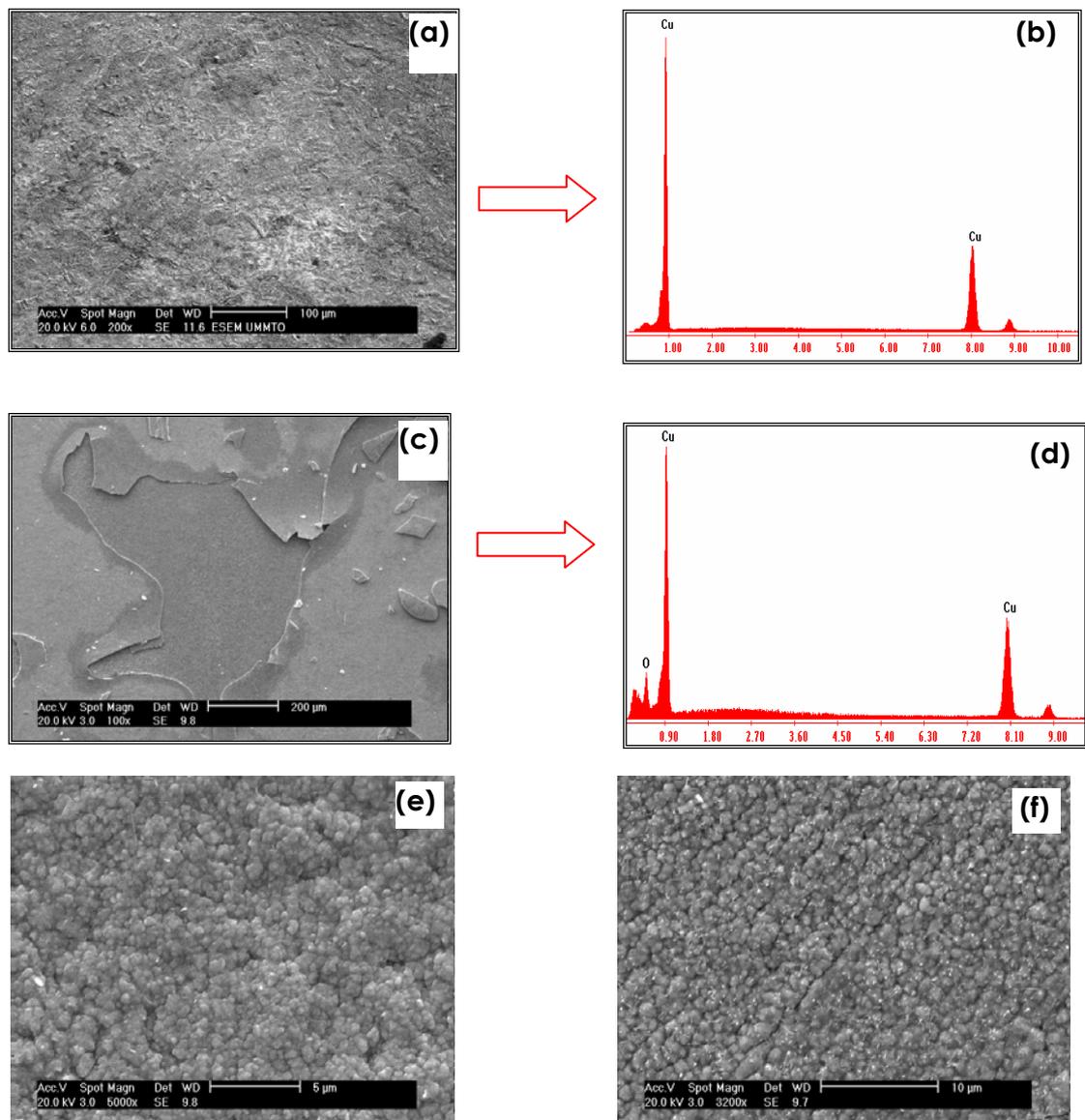


Figure (IV.4) : Micrographies MEB et spectres EDX obtenues à la surface du :

(a-b) Cuivre nu

(c-d) Cuivre traité à 350°C durant 2 heures.

(e) : micrographie de la zone écaillé

IV.2. caractérisation structurale (rayon X)

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence permet, outre l'identification de chaque phase cristalline dans le matériau, de déterminer la nature cristalline ou amorphe de l'oxyde, de mettre en évidence l'effet de texture (orientation privilégiées des grains dans une direction cristallographique ou bien une orientation aléatoire), et de mesurer aussi la taille moyenne des grains.

Les diffractogrammes ont été relevés sur un diffractomètre à RX de type BRUKER D8, utilisant la raie K_{α} du cuivre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). La surface est balayée avec l'angle 2θ variant entre 20 et 70° avec un pas de 0.02° par seconde. La simulation de tous les spectres obtenus dans notre travail est réalisée grâce au logiciel EVA, s'appuyant sur les fiches JCPDS attribuées par ASTM (voir annexe).

IV.2.1. Analyse par DRX des échantillons de titane

La figure IV.5 montre le spectre de diffraction des rayons X du titane non oxydé. Ce spectre met en évidence la présence de plusieurs pics. En ce référant au logiciel EVA et selon la fiche JCPDS du titane, ces pics coïncident avec ceux du titane. L'absence de pics relatifs à d'autres éléments justifie le degré de pureté du titane utilisé.

La figure (IV.6) est une illustration du diagramme obtenu sur le film d'oxyde formé sur le titane à 400°C durant deux heures. Le spectre de diffraction montre la présence de deux types d'oxyde (phases), le TiO avec une présence majoritaire avec des pics très intenses. L'anatase (TiO_2) par contre, est faiblement présente avec des pics moins intenses.

Les résultats de l'analyse par la diffraction des RX de l'oxyde formé sur le titane à 800°C pendant deux heures sont présentés sur le spectre de la figure (IV.7). Le spectre obtenu met en évidence une présence très prononcée du rutil (TiO_2).

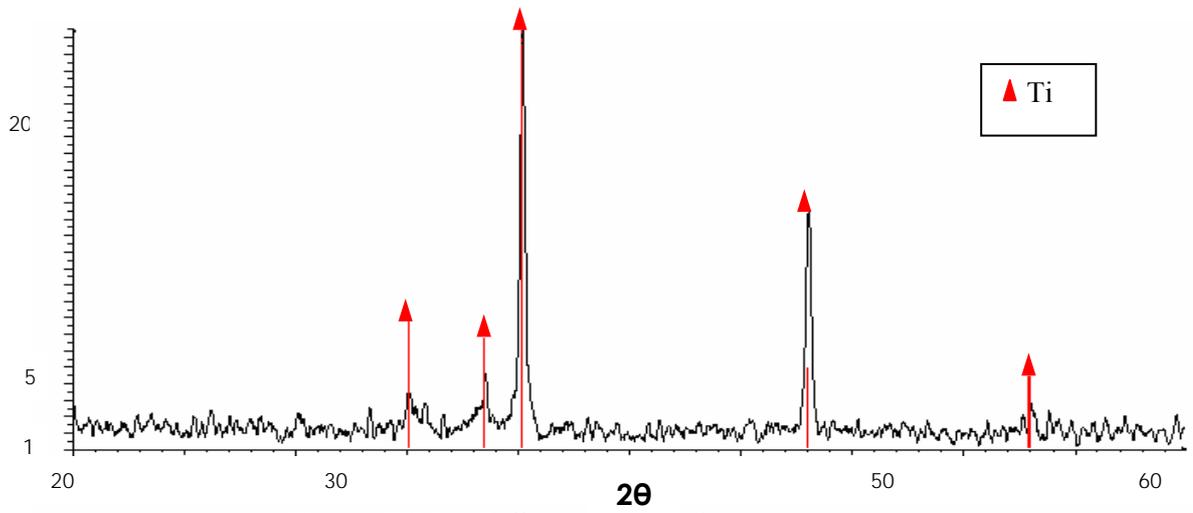


Figure (IV.5) : Diffractogramme de titane nu

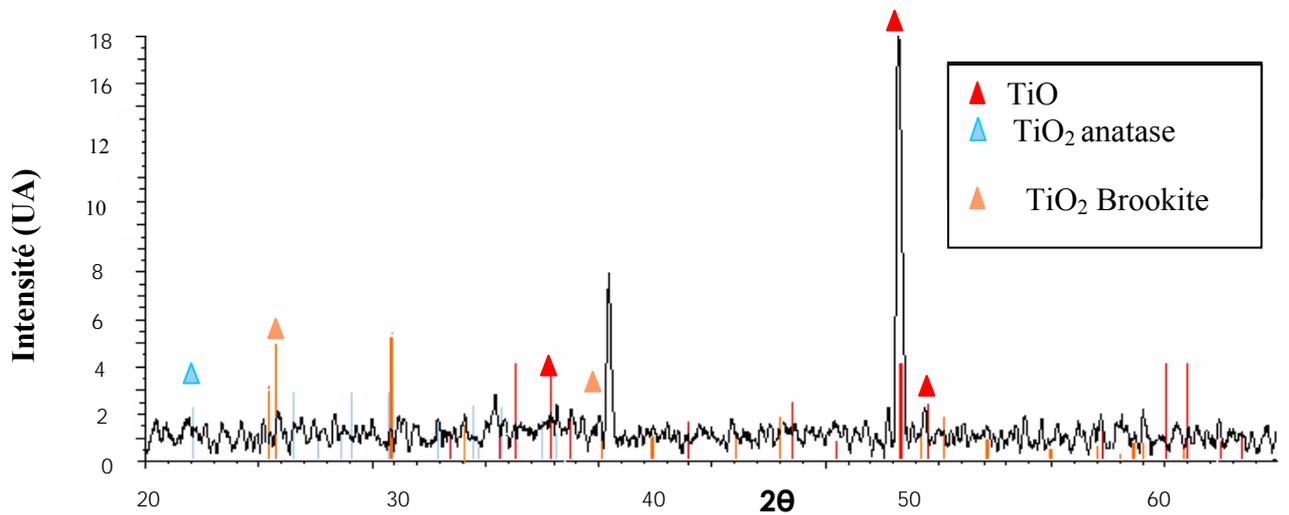


Figure (IV.6) : Diffractogramme de titane oxydé à 400°C durant 2 heures

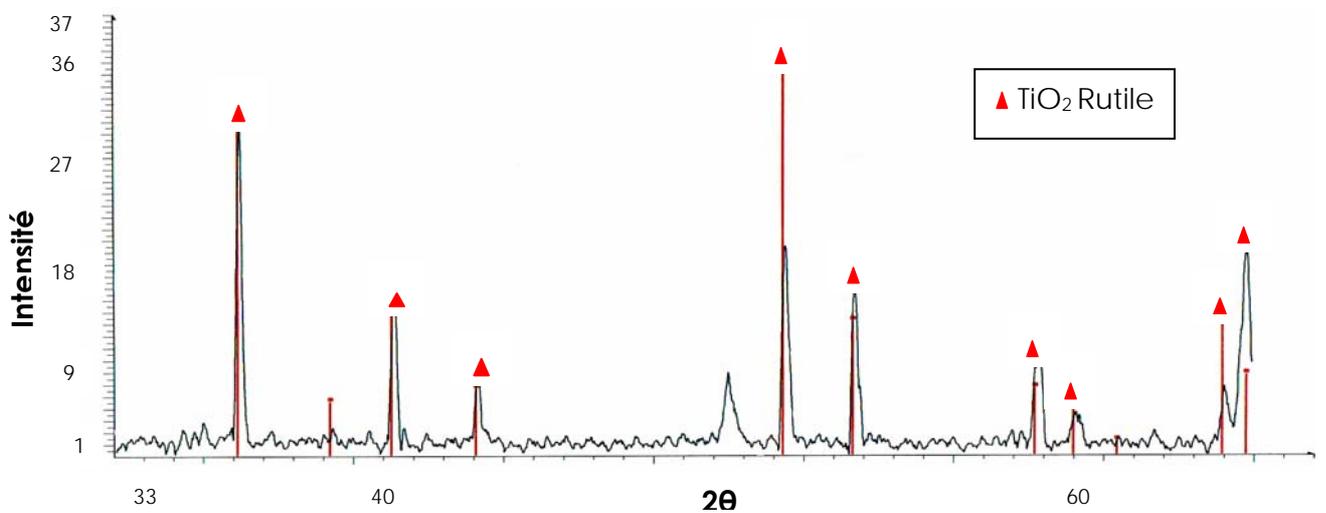


Figure (IV.7) : Diffractogramme de titane oxydé à 800°C pendant deux heures

IV.2.2. Analyse par DRX des échantillons d'aluminium

La figure (IV. 8) montre le diffractogramme relatif à l'aluminium nu. Ce diffractogramme met en évidence la présence de plusieurs pics coïncidant avec ceux de l'aluminium.

Le diffractogramme obtenu sur l'aluminium oxydé à 200°C durant deux heures est présenté sur la figure (IV.9). Il met en évidence la présence de pics, en forte intensité, attribués à l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

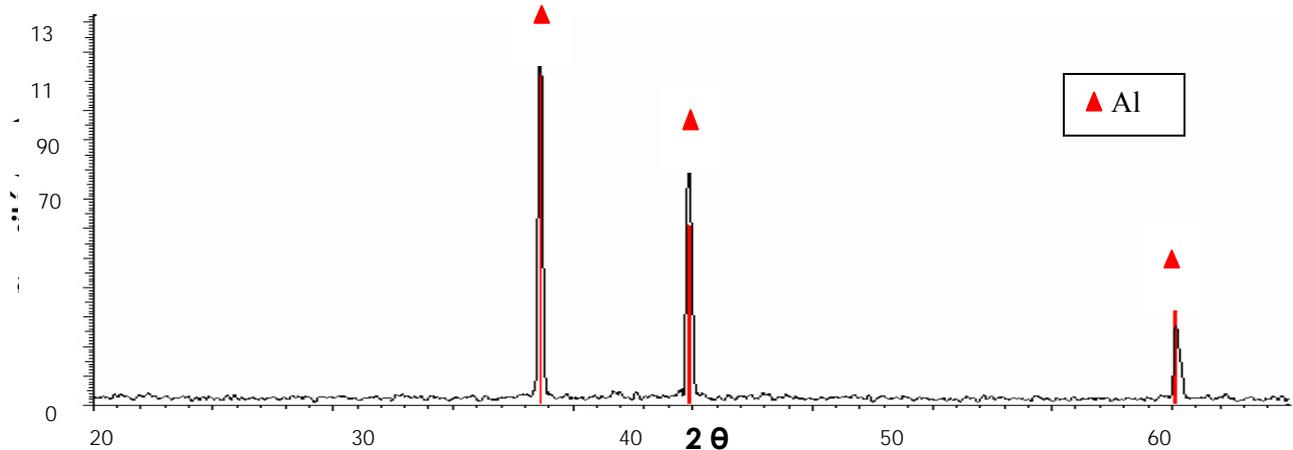


Figure (IV.8) : diffractogramme de l'aluminium nu

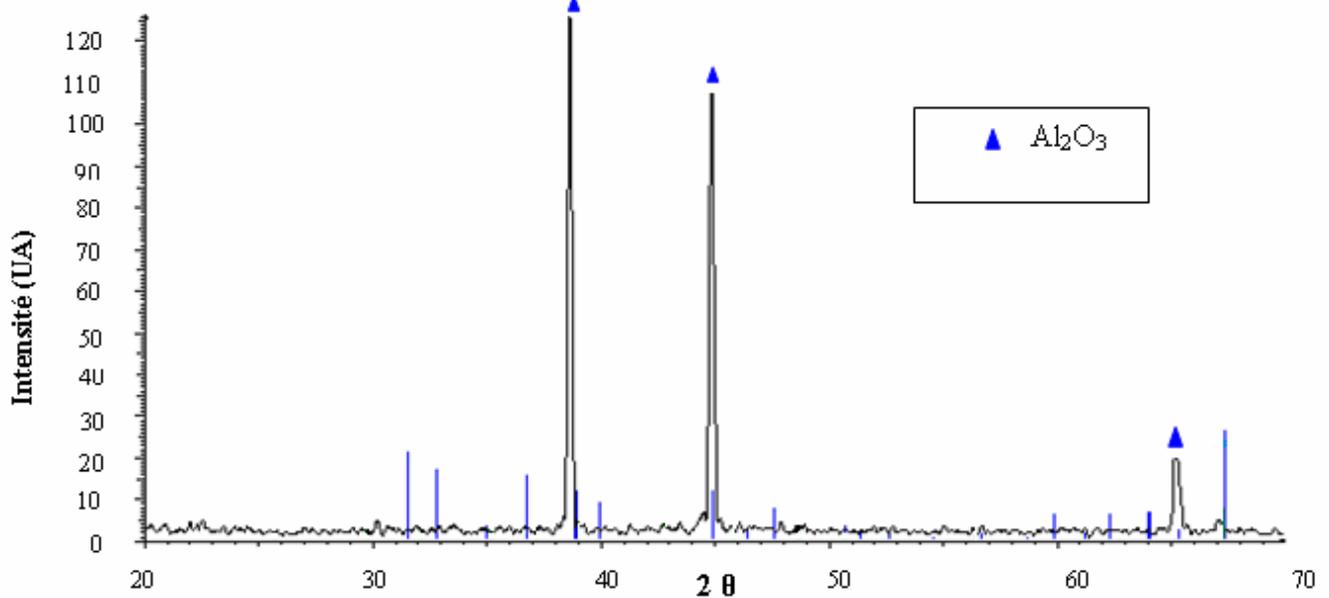


Figure (IV.9) : Diffractogramme de l'aluminium oxydé à 200°C pendant deux heures

IV.2.3. Analyse par DRX des échantillons de l'acier inoxydable

La figure (V.10) illustre le spectre de diffraction des rayons X de l'acier inoxydable non oxydé. Ce spectre montre la présence d'un pic très intense, coïncidant avec celui du fer.

Le diffractogramme relatif au film formé à 350°C durant 2 heures est illustré sur la figure (IV.11). Le film formé à 350°C est constitué d'oxydes riches en chrome tels que le Cr_2O_3 et le $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$.

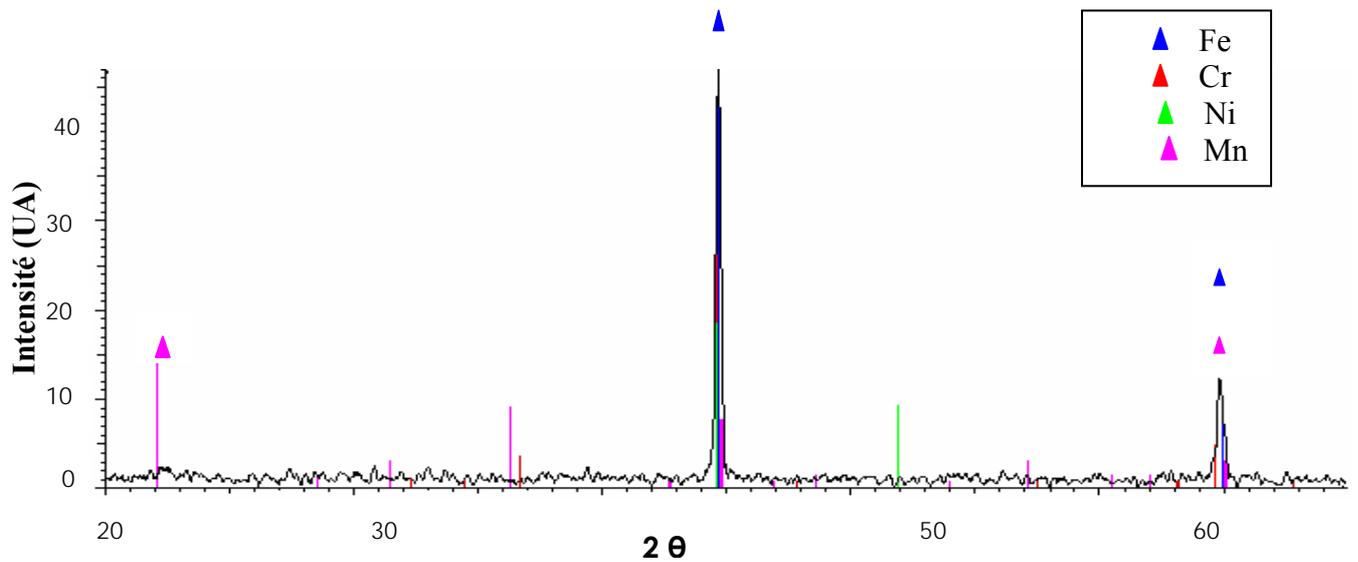


Figure (IV.10) : Diffractogramme de l'acier inoxydable

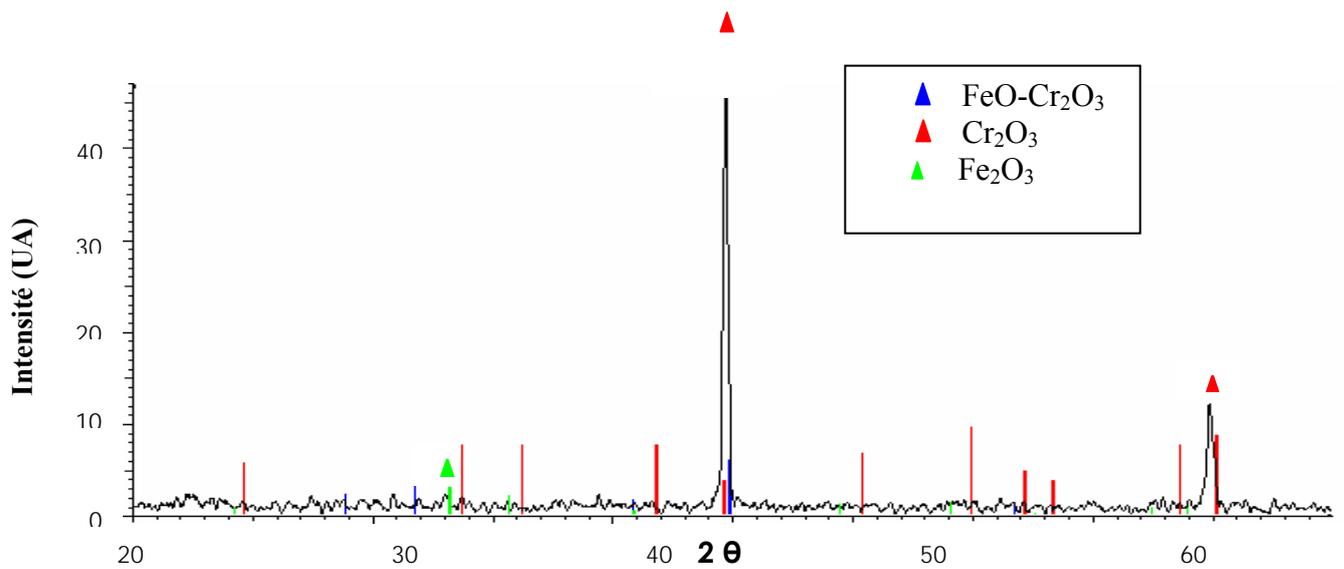


Figure (IV.11) : Diffractogramme de l'acier inoxydable oxydé à 350°C pendant deux heures

V.2.4. Analyse par DRX des échantillons de cuivre

La figure (IV.12) montre le diffractogramme relatif à l'échantillon de cuivre nu. Le spectre met en évidence la présence de deux pics très intenses, coïncidant avec ceux du cuivre.

Le diagramme de diffraction (figure (IV.13)) obtenu sur l'échantillon de cuivre oxydé à

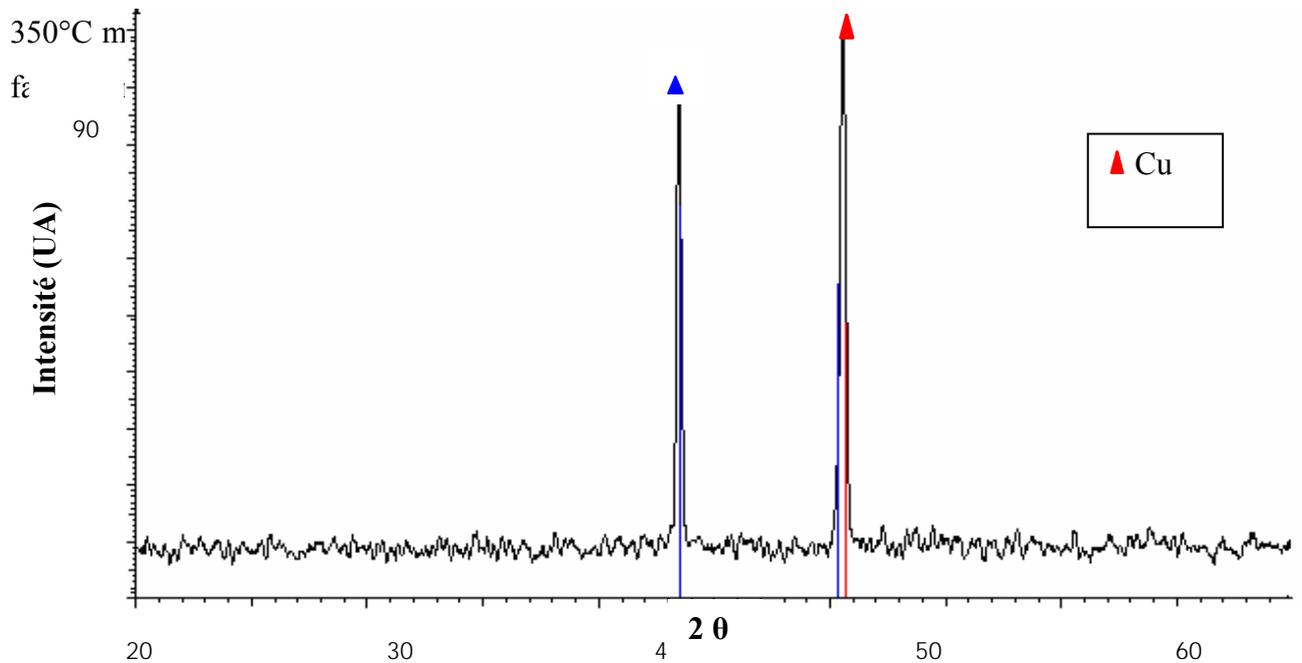


Figure (IV.12): Diffractogramme du cuivre nu

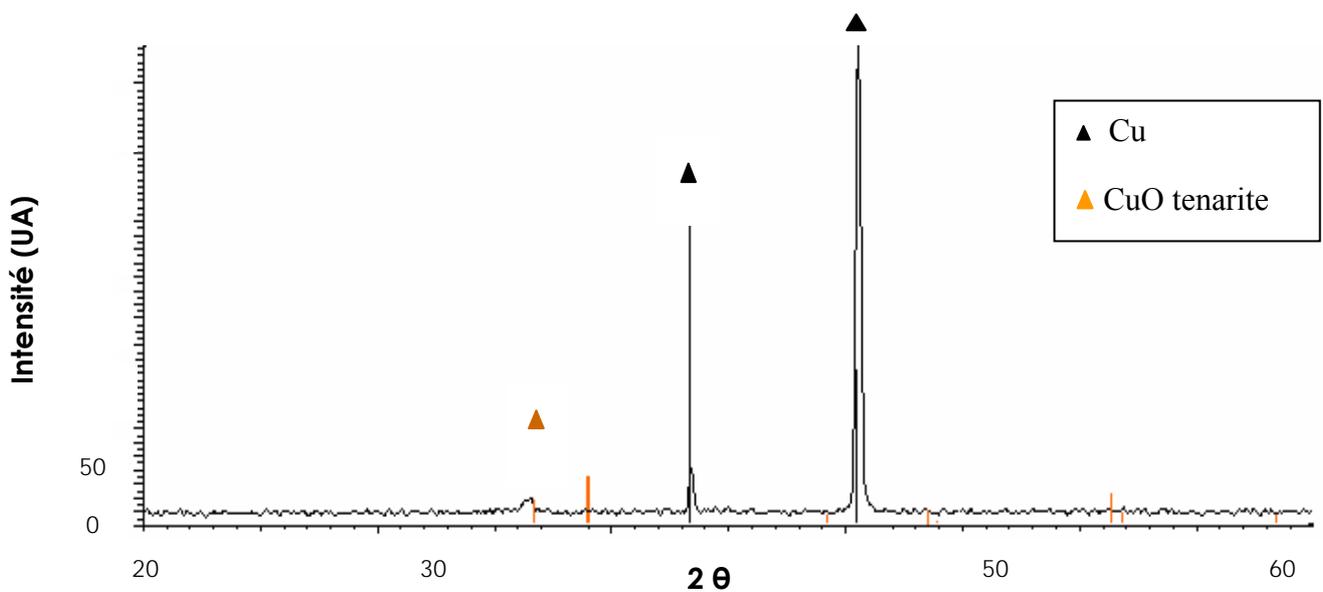


Figure (IV.13) : Diffractogramme du cuivre oxydé à 350°C durant 2 heures

IV.3. Détermination des épaisseurs et de certains paramètres optiques des couches d'oxydation

La propriété la plus importante des couches d'oxydation pour leur utilisation, par exemple en tant qu'électrodes transparentes dans le domaine de la conversion d'énergie photovoltaïque, est la transmission de la lumière avec un minimum de réflexion et d'adsorption. Ceci doit se traduire par un coefficient d'extinction K nul dans le spectre solaire utile, c'est-à-dire entre 400 et 1100 nm. L'indice optique n est défini comme une grandeur décrivant de façon macroscopique l'interaction de l'onde avec la matière. Dans le cas général il s'écrit :

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - iK(\lambda) \quad (\text{IV.1})$$

$n(\lambda)$ renseigne sur le sens et l'importance de la réfraction de l'onde, c'est-à-dire sur la variation de la vitesse de propagation, donc sa déviation au passage de deux milieux air/matériau. La partie imaginaire $iK(\lambda)$ renseigne sur l'adsorption du rayonnement de longueur d'onde λ , c'est-à-dire sur son atténuation lorsqu'il se propage dans le milieu considéré [2].

Le tableau (IV.1) regroupe les différents paramètres optiques et les épaisseurs des couches d'oxydation formées sur les différents matériaux étudiés.

Echantillons	Epaisseur (nm)	n	K
Ti nu	-	1.768	2.0
Ti oxydé à 400°C	18.65	2.6	0
Ti oxydé à 800°C	53.25	1.40	0
Al nu	-	1.26	3.00
Al oxydé à 100°C	71.03	1.17	0
Al oxydé à 200°C	79.25	1.115	0
Acier inox nu	-	2.24	3.0
Acier inox oxydé à 350°C	18.86	1.8	0
Acier inox oxydé à 450°C	39.5	2.6	0
Cu nu	-	1.0	2.68
Cu oxydé à 200°C	62.6	1.9	0

Tableau (IV.1) : l'épaisseur et les paramètres optiques des couches d'oxydes.

Les épaisseurs des films formés dépendent non seulement des conditions d'élaboration mais aussi du type de matériau. En effet, l'épaisseur des couches augmente avec la température d'oxydation et est plus significative pour l'oxyde d'aluminium.

Il est intéressant de noter aussi que quel que soient le matériau et la température d'oxydation, les indices d'adsorption K mesurés sont nuls, montrant que les couches élaborées ne sont pas absorbantes. Les fortes valeurs des indices de réfraction obtenues peuvent être associées à des taux de dopage élevés.

IV.4. Mesure de la résistivité des couches d'oxydation

Nombreux, sont les travaux se rapportant sur le comportement électronique des oxydes formés thermiquement sur les matériaux métalliques. Certains se comportent comme des isolants électriques, nous pouvons citer le SiO_2 , d'autres comme des semi-conducteurs tel que le V_2O_5 et d'autres comme des supraconducteurs comme le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [3]. Les oxydes formés sur le titane, l'acier inox et le cuivre ont un caractère semi-conducteur, l'oxyde formé sur l'aluminium reste encore moins défini. Les mesures de résistivités, par la méthode des quatre pointes, ont pour but de déterminer la nature électrique des différents oxydes en question.

La résistance carrée est donnée par l'expression suivante:

$$R_{\square} = 4.53 \frac{V(v)}{I(A)} (\Omega) \quad (\text{IV.2})$$

Et la résistivité ρ (Ωcm) est définie par :

$$\rho = R \times e (\Omega \text{ Cm}) \quad (\text{IV.3})$$

Où e présente l'épaisseur du film

Dans la littérature, les résistivités obtenues sur le titane, l'aluminium et le cuivre sont respectivement de $47,8 \times 10^{-8}$ à 20°C , de $2,8 \times 10^{-8}$ et de $1,7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Le tableau (IV.2) regroupe les valeurs des résistances par carré des couches d'oxydation élaborées sur les différents matériaux étudiés.

	matériaux	Résistance par carré (MΩ/□)	Résistivités calculées (Ω. m)
titane	Ti nu	1.636	-
	Ti oxydé à 400°C	1.947	33.85 x 10 ⁻³
	Ti oxydé à 800°C	1.815	96.64 x 10 ⁻³
Aluminium	Al nu	6.13	-
	Al oxydé à 100°C	0.58	41.19 x 10 ⁻³
	Al oxydé à 200°C	0.47	37.24 x 10 ⁻³
Acier inox	Acier inox nu	0.678	-
	Acier inox oxydé à 350°C	0.696	13.12 x10 ⁻³
	Acier inox oxydé à 450°C	0.684	26.86 x10 ⁻³
cuivre	Cu nu	0.38	-
	Cu oxydé à 200°C	0.296	18.53 x10 ⁻³
	Cu oxydé à 350°C	5.018	-

Tableau (IV.2) : valeurs de la résistance carrée des couches d'oxydes formées.

Les valeurs des résistivités obtenues pour les différentes couches d'oxydation formées sur les différents matériaux, par la méthode de quatre pointes, appartiennent à la famille des semiconducteurs fortement dopés.

IV.5. Courbes voltampérométriques

Les méthodes électrochimiques permettent d'accéder à des informations précieuses sur le comportement de différents matériaux vis-à-vis d'un électrolyte.

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une variation linéaire de potentiel. Cette courbe renseigne sur la vitesse de la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode/solution, et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat/Galvanostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultante.

La courbe enregistrée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ exprimé en A/cm^2 en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en V/ECS. Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de $-1V/ECS$ à $+1.5 V/ECS$ avec une vitesse de balayage de $1mV/s$. La figure (IV.15) montre le tracé des droites de Tafel d'une courbe de polarisation $\log I - E$.

β_C et β_A sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i_0 est le courant d'échange.

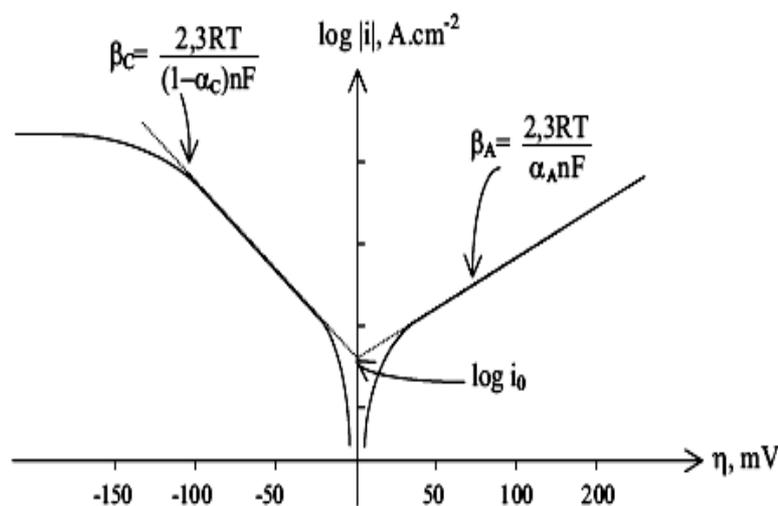
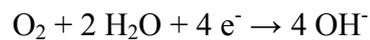


Figure (IV.14) : courbe de Tafel ($\log i - E$) [4].

Une courbe potentiodynamique telle qu'elle est représentée sur la figure (IV.14) est composée de deux branches :

- Une branche cathodique s'étendant du potentiel de départ jusqu'au potentiel de corrosion (pic caractéristique). La réaction électrochimique mise en jeu est la suivante :



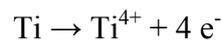
- Une branche anodique associée à la réaction d'oxydation :



Dans notre situation, la branche anodique peut être répartie en trois domaines:

- **Domaine actif** : caractérisé par la dissolution du métal selon les réactions suivantes :

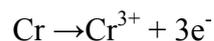
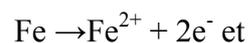
Dans le cas du titane :



Dans le cas de l'aluminium



Dans le cas de l'acier inoxydable



Dans le cas du cuivre



- **Domaine passif** : dans lequel un film protecteur se forme selon les réactions suivantes :

Dans le cas du titane : **TiO₂**

Dans le cas de l'aluminium : Al_2O_3

Dans le cas de l'acier inoxydable : Cr_2O_3 et Fe_2O_3

Et dans le cas du cuivre : Cu_2O et CuO

- **Domaine de transpassivité** : au delà du palier de passivation, le métal est à nouveau actif et la couche passive formée se détruit. Le phénomène de transpassivité est parfois suivi d'une diminution de courant moins prononcée que la précédente, qui traduit le phénomène de passivité secondaire. Enfin il y a dégagement croissant d'oxygène gazeux et le métal s'attaque à nouveau fortement.

IV.5. 1. Etude de la caractéristique courant -tension du titane

Les courbes voltampérométriques obtenues sur les échantillons de titane non traité et oxydés aux températures de 400 et 800°C sont représentées sur la figure (IV.15). Les mesures ont été effectuées dans une solution tampon borate à PH neutre. Ces courbes sont d'une grande nécessité pour la compréhension du comportement électrochimique des oxydes formés.

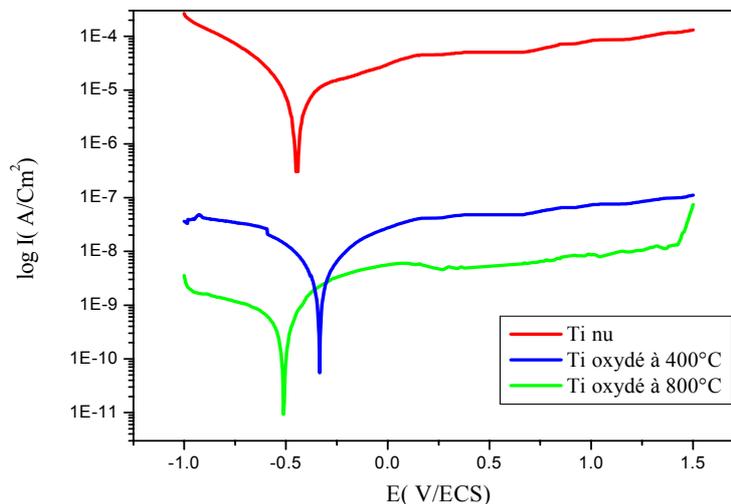


Figure (IV.15) : Courbes voltampérométrique de Ti nu et oxydé à 400 et à 800°C durant 2 heures

Les différents paramètres cinétiques déduits à partir des tracés des courbes de Tafel pour les échantillons de titane traités et non traité sont rassemblés dans le tableau suivant :

Echantillons	I_p (A/cm ²)	R_p (Ωcm ²)	E_{corr} (V/ECS)
Ti nu	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$3.86 \cdot 10^{+3}$	-0.44
Ti oxydé à 400°C	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$6.0 \cdot 10^{+7}$	-0.34
Ti oxydé à 800°C	$5.58 \cdot 10^{-9}$	$11 \cdot 10^{+9}$	-0.50

Tableau (IV.3): paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel.

D'après les résultats d'analyse obtenus, on note que les densités de courant de passivation I_p (densité de courant correspondant à la valeur du palier de passivité) sont de l'ordre de 5.58 nA/cm^2 et 48 nA/cm^2 pour les échantillons oxydés à 800 et à 400°C respectivement, alors que la densité de courant de passivation de l'échantillon non oxydé est plus importante, elle est de l'ordre de $53 \mu\text{A/cm}^2$.

Les valeurs des densités de courant obtenues révèlent clairement que les couches d'oxydes ainsi formées à plus haute température, i.e., 800°C sont plus protectrices. Ce résultat se confirme également par les très fortes valeurs des résistances de polarisation R_p obtenues pour les oxydes et qui sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Il est important de mentionner aussi que le domaine de passivité, des différents échantillons est très large. Il s'étend au delà de 1.25V/ECS.

IV.5. 2. Etude de la caractéristique courant -tension de l'aluminium

Les courbes voltampérométriques obtenues pour les différents échantillons d'aluminium nu (non traité thermiquement) et oxydés aux températures de 100 et 200°C durant deux heures sont

présentées sur la Figure (IV.16). Chaque courbe présente deux comportements de part et d'autre du potentiel de corrosion ; cathodique et anodique.

Les tracés des droites de Tafel pour chaque échantillon nous ont permis de déterminer la valeur du potentiel de corrosion, le courant de corrosion, la densité du courant de passivation et la résistance de polarisation (R_p). Les différents paramètres cinétiques sont rassemblés dans le Tableau (V.4)

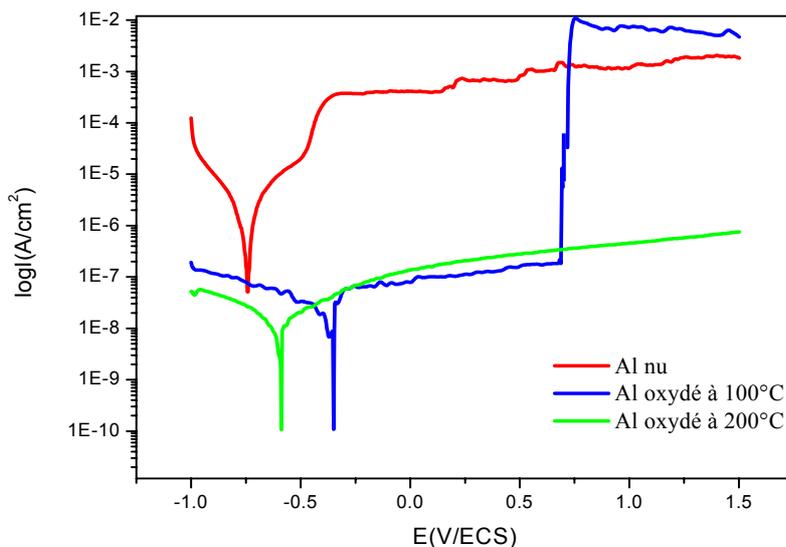


Figure (IV.16): *Courbes voltampérométriques de l'aluminium nu et oxydés à 100 et à 200°C durant 2 heures*

Echantillons	$I_p(A/cm^2)$	$R_p(\Omega cm^2)$	$E_{cor}(V/ECS)$
Al nu	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{+5}$	-0.74
AL oxydé 100°C	$1.02 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{+7}$	-0.35
Al oxydé 200°C	$3.85 \cdot 10^{-7}$	$6.9 \cdot 10^{+8}$	-0.59

Tableau (IV.4) : *paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel*

Les courbes intensité- potentiel illustrées sur la figure (IV.16) mettent en évidence l'influence de l'oxydation thermique sur le comportement électrochimique de l'aluminium.

Le potentiel de corrosion relatif à l'échantillon non traité est plus négatif et est aux alentours de -0.7 V/ECS, alors qu'il se trouve déplacé vers des potentiel plus anodiques (-0.35V/ECS) pour l'échantillon traité à 100°C.

Il est clair, que les densités de courant de passivation associées aux échantillons traités et non traité sont très distinctes. En effet, on note des densités de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les échantillons oxydés thermiquement, alors que pour l'échantillon non traité, cette densité est de quelques mA/cm^2 . Les résistances de polarisation retenues à partir des tracés des courbes de Tafel se comportent de la même manière, autrement dit, elles sont nettement supérieures pour les échantillons oxydés (de l'ordre de quelques dizaines de $\text{M}\Omega.\text{cm}^2$).

Au vu des résultats obtenus, on confirme une fois de plus le rôle bénéfique du traitement thermique effectué dans la protection du matériau contre l'environnement extérieur. On note par ailleurs, que plus la température est élevée, plus le film est protecteur, ceci est vraisemblablement lié à son épaissement.

Il est également à remarquer, à partir des courbes stationnaires, que les paliers de passivité des échantillons nu et oxydé à 200°C sont très étendus et vont au delà de +1.5V/ECS, alors que le palier de l'échantillon oxydé à 100°C est moins important. Aux alentours de +0.6V/ECS (potentiel de piqûration), on note une augmentation brusque et très forte du courant. Au delà de ce potentiel, la surface de l'électrode se passive de nouveau (passivité secondaire) et le courant se stabilise une fois de plus. Jusqu'à +1.5V/ECS, aucune élévation du courant n'est aperçue.

IV.5. 4. Etude de la caractéristique courant -tension de l'acier inoxydable

La figure (IV.17) montre les courbes voltampérométriques des échantillons de l'acier inoxydable nu et oxydé à 350°C pendant deux heures.

La détermination des paramètres cinétiques, à savoir la densité de courant de passivation, le potentiel de corrosion, la résistance de polarisation et les coefficients de Tafel a été accomplie à partir des tracés des droites de Tafel. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (IV.4).

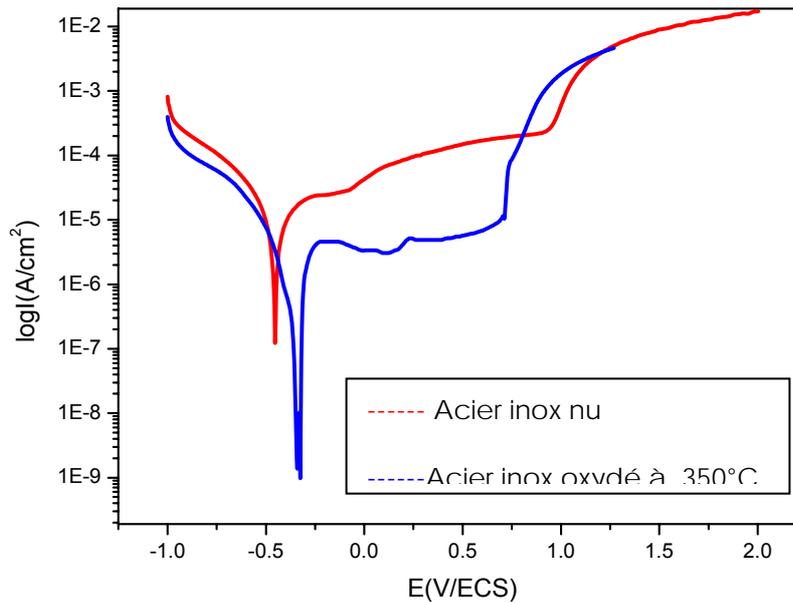


Figure (IV.17): *superposition des courbes de polarisation des échantillons de l'acier inoxydable*

Echantillons	I_p (A/cm ²)	R_p (Ω cm ²)	E_{corr} (V/ECS)
Acier nu	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{+4}$	-0.45
Acier oxydé à 350°C	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{+5}$	-0.325

Tableau (IV.5) : *paramètres électrochimiques obtenus par le tracé des courbes de Tafel des échantillons d'acier inoxydable*

Les courbes de polarisation obtenues montrent une fois de plus l'effet de l'oxydation thermique sur le comportement électrochimique des matériaux passivables, en l'occurrence l'acier inoxydable. Le potentiel de corrosion de l'acier traité à 350°C se trouve déplacé vers des potentiels plus anodiques (-0.3V/ECS). La densité de courant de passivation, proportionnelle à la vitesse de dissolution, est plus faible dans le cas de l'acier inox traité et est de l'ordre de quelques μ A/cm², alors qu'elle est de l'ordre de mA/cm² pour l'acier non traité.

Les résistances de polarisation obtenues révèlent aussi l'importance de l'oxydation thermique modérée dans la protection des métaux.

On note par ailleurs, que le palier de passivité est plus important pour l'échantillon non traité. En effet, ce palier s'étend de -0.3 jusqu'à +0.9V/ECS, alors pour l'acier traité, la rupture du film se produit vers +0.7V/ECS. Dans la littérature, il a été rapporté que la qualité protectrice d'un film passif, peut être estimée uniquement à partir des densités de courant de passivation et non par la largeur du palier de passivité. La transpassivité hâtive a été déjà observée pour les films thermiques formés sur les aciers inoxydables et a été associée à un taux en chrome très élevé dans le film [5].

V.5. 4. Etude de la caractéristique courant -tension du cuivre

La figure (IV.18) présente la superposition des courbes voltampérométriques des échantillons de cuivre nu et oxydés à 200 et à 350°C pendant deux heures. Les mesures ont été effectuées dans la solution tampon borate à pH neutre avec une vitesse de balayage de 1mv/s.

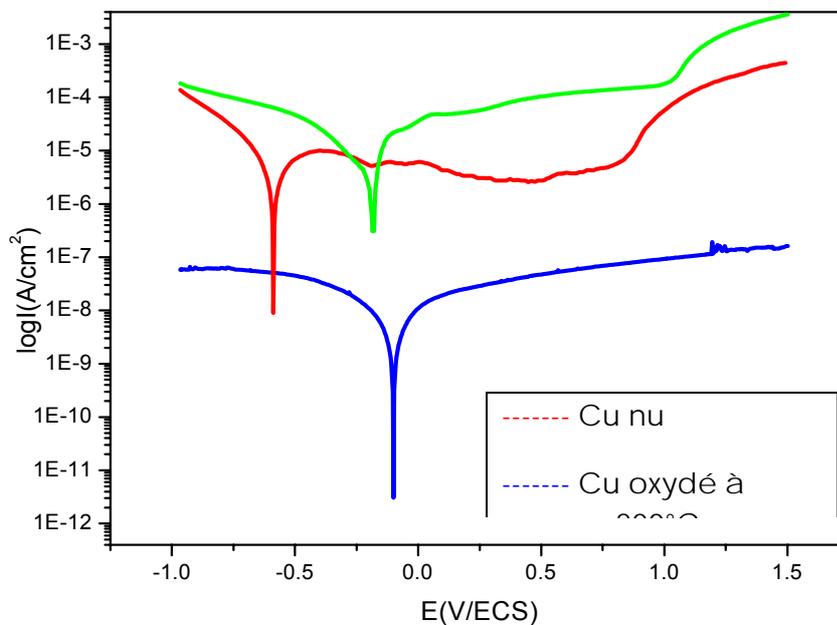


Figure (IV.18): superposition des courbes de polarisation des échantillons de cuivre

Les différents paramètres cinétiques relatifs aux échantillons de cuivre oxydés et nu sont présentés dans le tableau suivant

Echantillons	$I_p(\text{A/cm}^2)$	$R_p(\Omega\text{cm}^2)$	$E_{\text{cor}}(\text{V/ECS})$
Cu nu	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{+5}$	-0.59
Cu oxydé à 200°C	$8.1 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{+7}$	-0.1
Cu oxydé à 350°C	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{+4}$	-0.18

Tableau (IV.6) : paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel des échantillons de cuivre

Les courbes intensité- potentiel obtenues montrent l'influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique du cuivre. La résistance de polarisation du cuivre oxydé à 200°C est nettement supérieure à celle du cuivre nu, alors que, comparativement aux métaux précédemment présentés, la température du traitement thermique ne semble pas avoir un effet bénéfique dans la protection du cuivre. En effet, lorsque la température augmente, la résistance de l'oxyde diminue, ceci peut être justifiée par la nature de l'oxyde formé à 350°C. On rappelle qu'à cette température d'oxydation, la couche est moins adhérente et présente des zones écaillées. Ces zones sont dénudés du film passif et deviennent par conséquence des sites anodiques au contact du milieu. Selon Kim et al [6], le courant mesuré dans la zone de passivité est beaucoup plus lié à la stabilité du film qu'à son épaissement.

V.5. 5. Étude comparative des propriétés électrochimiques des différents matériaux oxydés à la même température (400°C).

Dans le but de mener une étude comparative du comportement à la corrosion des différents oxydes en question, ces derniers ont été élaborés dans les mêmes conditions, i.e., même température (400°C) et même durée de maintien (2 heures). La figure (IV.19) est une illustration des différentes courbes de polarisations obtenues. Les différents paramètres électrochimiques, à savoir le potentiel

de corrosion, la densité de courant de passivation, la résistance de polarisation ainsi que la largeur du palier de passivation (Δ) ont été obtenus grâce aux tracés des droites de Tafel. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (IV.7).

Echantillons	I_p (A/cm ²)	R_p (Ω cm ²)	E_{cor} (V/ECS)	Δ (V)
Titane	$3.68 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{+7}$	-0.33	>1.41
Aluminium	$2.26 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{+5}$	-0.22	>1.52
Acier inox	$4.45 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{+5}$	-0.32	1.6
Cuivre	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{+2}$	-0.01	1.15

Tableau (IV.7) : paramètres électrochimiques obtenus par le tracé des courbes de Tafel des oxydes de (Ti, Al, Cu et Acier inox)

La densité de courant de passivation qui est une grandeur proportionnelle à la vitesse de dissolution du film passif formés sur ces matériaux est très faible dans le cas de titane ($3.68 \cdot 10^{-8}$ A/cm²), faible dans le cas de l'aluminium et de l'acier inoxydable (ordre de grandeur de 10^{-6} A/cm²) et relativement élevée dans le cas de cuivre qui est de l'ordre de 10^{-4} A/cm². Ceci signifie que les vitesses de dissolution des films d'oxyde développés sur le titane, l'aluminium et l'acier inoxydable sont faibles relativement au cuivre. Ce résultat est attendu et est lié à la nature des couches formées sur ces matériaux. Les couches développées sur le titane, l'aluminium et l'acier inox sont plus stables que celle développées sur le cuivre dans ces conditions opératoires.

IV. 6. Caractérisation électronique des films d'oxydation.

Dans la littérature, les mesures de capacités interfaciales ont été souvent employées pour la caractérisation des films passifs formés sur les métaux et les alliages. Les concepts développés en électrochimie des semi-conducteurs ont été largement appliqués à ces systèmes. En effet, la variation de la capacité interfaciale peut être étudiée en fonction du potentiel d'électrode (courbes de Mott-Schottky (M-S)). L'exploitation de ces courbes est d'une importance cruciale non

seulement pour la détermination des propriétés électroniques des films d'oxydation (concentrations en porteurs de charges, potentiel de bandes plates,..) mais aussi pour prévoir la nature et le caractère de ces films [7]. Les films d'oxydation n'étant pas des semiconducteurs idéaux, les courbes de M-S représentant ces films, ne suivent pas généralement un comportement capacitif idéal de type Mott-Schottky. Les non linéarités ou les ruptures de pentes ont été souvent aperçues et le domaine de linéarité est généralement restreint à un petit domaine de potentiel [8].

IV. 6.1. Calcul de capacités au moyen des mesures d'impédance

Les capacités interfaciales ont été extraites à partir des diagrammes d'impédance enregistrés dans le domaine des hautes fréquences (1Hz à 100 KHz). Dans ce domaine de fréquence et du côté du semi-conducteur, il y a apparition de la zone de charge d'espace dans laquelle sont distribuées des impuretés fixes ionisées. La zone de charge d'espace se comporte alors comme un condensateur.

Les courbes de M-S sont un cas particulier de mesures d'impédances réalisées à fréquence fixe et potentiel variable. La difficulté majeure de ce type de mesure est le choix de ces deux paramètres expérimentaux.

La modélisation de l'interface oxyde semi-conducteur/solution peut se représenter par le schéma équivalent de la figure (IV.19).

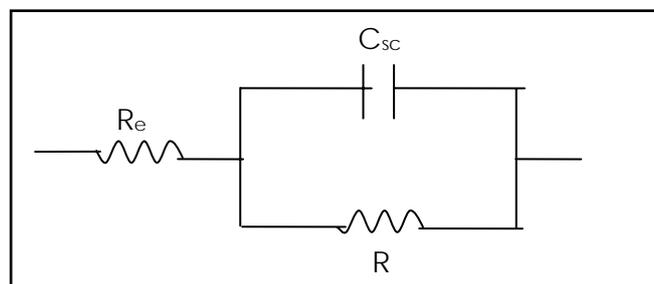


Figure (IV.19) : Circuit proposé pour le calcul de la capacité

Ou R_e est la résistance de l'électrolyte, C_{sc} est la capacité de la zone de charge d'espace (ZCE) du côté du semiconducteur et R une résistance qui dépend du transfert électronique dans lequel les

porteurs majoritaires sont impliqués. L'impédance Z d'un tel circuit est calculée de la façon suivante :

$$Z = R_e + \frac{R}{1 + jRC_{sc}\omega} \quad (IV.4)$$

Où $\omega = 2\pi f$ étant la pulsation du signal sinusoïdal imposé au circuit.

Donc

$$Z = \frac{R_e(1 + R^2C_{sc}^2\omega^2) + R(1 - jRC_{sc}\omega)}{(1 + R^2C_{sc}^2\omega^2)} \quad (IV.5)$$

A haute fréquence, on a $R^2C^2\omega^2 \gg 1$, la partie imaginaire de l'impédance est :

$$\text{Im}(Z) = \frac{j}{C_{sc}\omega} \quad (IV.6)$$

La valeur de la capacité est directement fournie par la mesure de la partie imaginaire de l'impédance à un potentiel donné. Dans une situation de déplétion, la capacité de la double couche (C_H) étant supérieure à celle de la ZCE (C_{sc}), il s'en suit que la capacité globale de l'interface est celle relative à la ZCE.

IV. 6.2. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur le titane.

Les oxydes de titane constituent une famille de nouveaux matériaux pour lesquels des applications aussi prometteuses que variées sont attendues. Très récemment, Fujishima et ses collaborateurs [9] ont montré que ces oxydes offrent de grandes potentialités dans plusieurs domaines d'applications (photocatalyse, cellules photovoltaïques, superhydrophilicité...), pour ces raisons d'ailleurs, l'étude des propriétés semi-conductrices des oxydes de titane a reçu une attention particulière ces dernières années. L'anodisation potentiostatique est parmi les techniques les plus utilisées pour la formation du dioxyde de titane (TiO_2). Les films thermiques sont rarement évoqués et concernent surtout ceux formés à très haute température ($> 600^\circ C$).

Les caractéristiques électroniques du TiO_2 formé par voie anodique ont été évaluées par Schnider et al [10], ces derniers ont conclu à un comportement semi-conducteur de type n. La concentration des donneurs dépend de l'épaisseur du film et est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . Le même type de comportement a été également observé par Oliva et al [11] sur les oxydes thermiques, la concentration en donneurs étant de l'ordre de 10^{+19} cm^{-3} . Les densités des donneurs obtenues sur les oxydes thermiques formés à 400°C sont plus élevées par contre selon Camara et al [12] et sont de l'ordre de $10^{+22} - 10^{+23} \text{ cm}^{-3}$, caractérisant ainsi des structures bien amorphes.

Les spectres d'impédances électrochimiques ont été tracés en fonction des potentiels appliqués (-1 jusqu'à 0.7V). La figure (IV.20) présente les diagrammes enregistrés dans le plan de Nyquist.

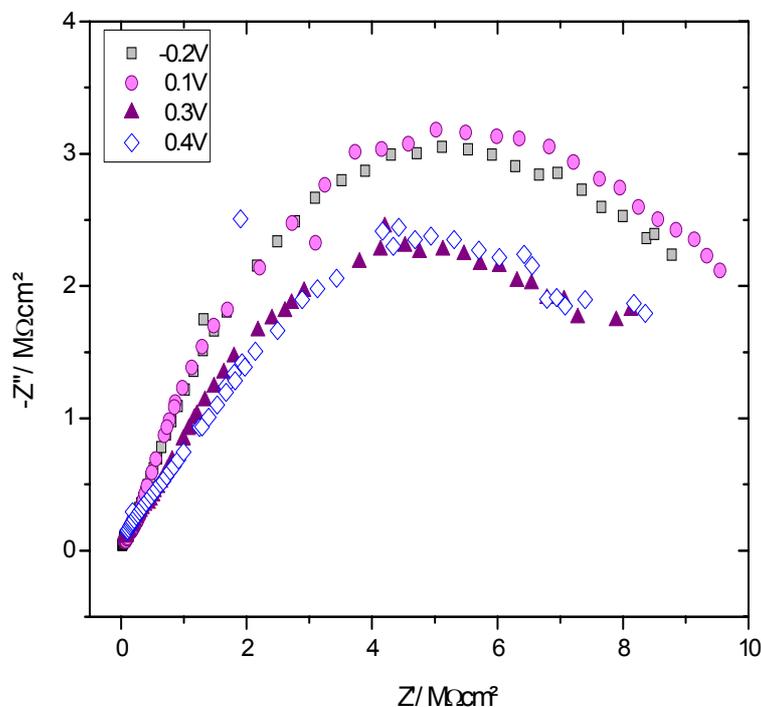


Figure (IV.20) : Spectres d'impédances tracés en fonction de potentiels appliqués pour l'oxyde de titane dans la solution borate (pH=9.2) (Courbes dans le plan complexe)

On note que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi cercles parfaits, cela est attribué au phénomène de dispersion en fréquence[13] dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité peut être liée à la rugosité de la surface, à la présence d'impuretés et de dislocations, et à la formation des couches poreuses [14,15].

Il est à noter que quel que soit le potentiel appliqué, les spectres d'impédance présentent la même allure et une seule constante de temps peut être détectée sur ces spectres. En accord avec les courbes de polarisation, les valeurs des résistances obtenues par la SIE illustrent la même tendance. En effet, ces valeurs (ordre des $M\Omega$), repérées à partir des limites à faible fréquence, confirment le pouvoir protecteur élevé de l'oxyde de titane.

La figure (IV.21) présente les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué $C_{sc}^{-2} = f(\text{potentiel})$ (représentations du type Mott-Schottky), obtenues à différentes fréquences pour les films d'oxyde formés sur l'échantillon de titane oxydé à 400°C pendant deux heures. Sur cette figure, on note que les courbes de Mott-Schottky présentent la même allure et dépendent fortement de la fréquence. La dépendance en fréquence des diagrammes de Mott-Schottky dans les semi-conducteurs reste un sujet de controverse et est interprétée de multiples façons. Certains l'ont attribué à la rugosité de la surface [7, 16,17], Schoonman et al [5] à la non uniformité de la distribution des porteurs de charges et Tomkiewicz [6] à la contribution des états de surface. Cooper et al [18] l'associent au phénomène de relaxation diélectrique à la surface de la couche. Alors que Dean et al [19] à la présence d'états donneurs ou accepteurs profonds dans le gap. Par contre Di Quarto et al [20] le relie à la nature carrément amorphe des films d'oxydation.

Sur la courbe obtenue à 1660 Hz, par exemple, on note la présence d'une partie linéaire, s'étalant sur un large domaine de potentiel (environ 0.32V), et qui correspond à un comportement capacitif de la couche d'oxyde développée sur le titane. La partie linéaire est de pente positive, mettant ainsi en évidence un comportement semi-conducteur de type n.

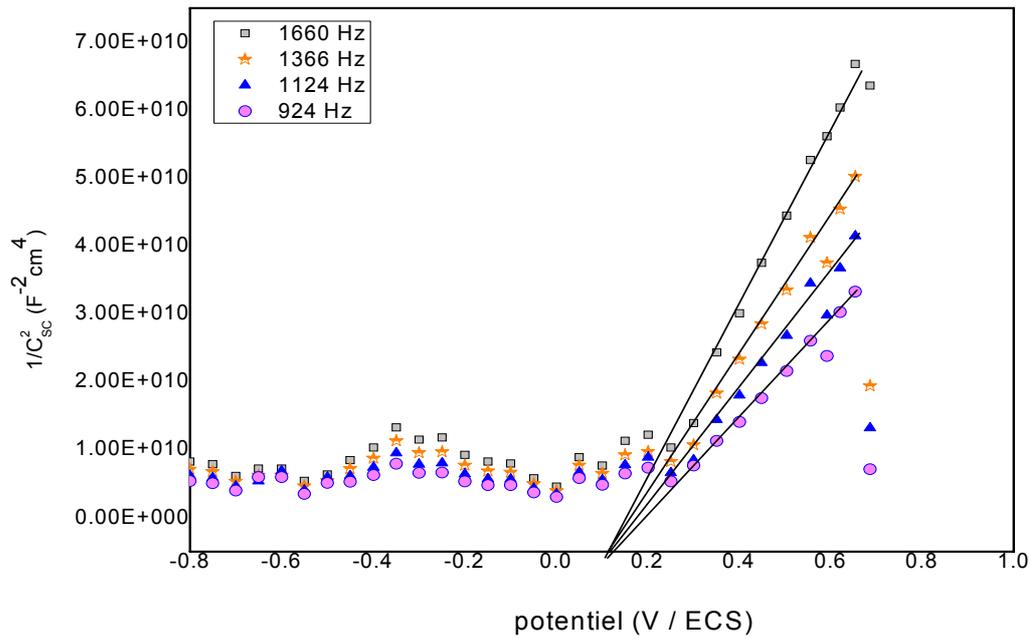


Figure (IV.21): Courbe de type Mott-Schottky de l'échantillon de Ti oxydé

En prenant comme permittivité relative du matériau la valeur $\varepsilon = 10$ [21] (souvent employée dans la littérature pour les films développés sur le titane), la pente de la droite fournit un taux de dopage $N_d = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Le potentiel de bande plate correspondant se situe vers 0.12V. Le semiconducteur se trouve en état de déplétion de porteurs majoritaires pour des potentiels supérieurs au potentiel des bandes plates et la zone d'accumulation se forme pour des potentiels inférieurs à celui-ci.

L'épaisseur de la zone de charge d'espace W_{sc} (zone de déplétion) du film peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$C_{sc} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{W_{sc}} \quad (\text{IV.7})$$

La figure (IV.22) présente la variation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué. On note que l'épaisseur de la ZCE augmente avec le potentiel appliqué et varie entre 9 et 22 nm.

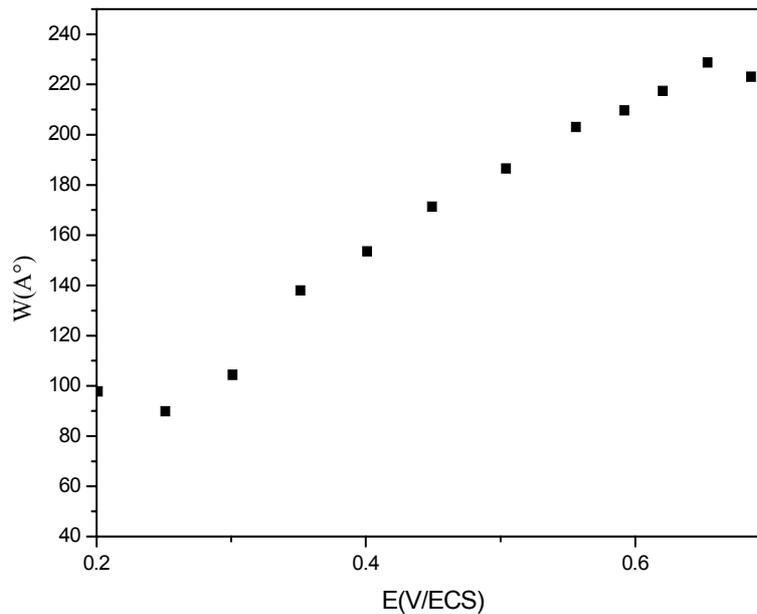


Figure (IV.22) : *variation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué*

IV. 6.2. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur l'aluminium.

Nombreux auteurs considèrent que les films anodiques obtenus sur substrats d'aluminium sont constitués d'alumine (Al_2O_3) et sont donc électriquement isolants. Des études récentes ont cependant révélé que le comportement électrique des films anodiques fonctionnels s'apparente plus à celui d'un semi-conducteur en raison, d'une part, de la formation lors de l'anodisation de différentes formes oxydées de l'aluminium et, d'autre part, de l'insertion de composés exogènes provenant soit de l'alliage soit de l'électrolyte [22- 24].

Selon Bockris, Kobotiatis et al [25,26] le film passif développé sur l'aluminium est un semiconducteur de type n et la largeur de la bande interdite varie entre 2.8 et 4.5 eV [27 –30].

La caractérisation en termes de propriétés électroniques des films thermiques formés sur l'aluminium n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude. Les résultats qui suivent constituent donc une première.

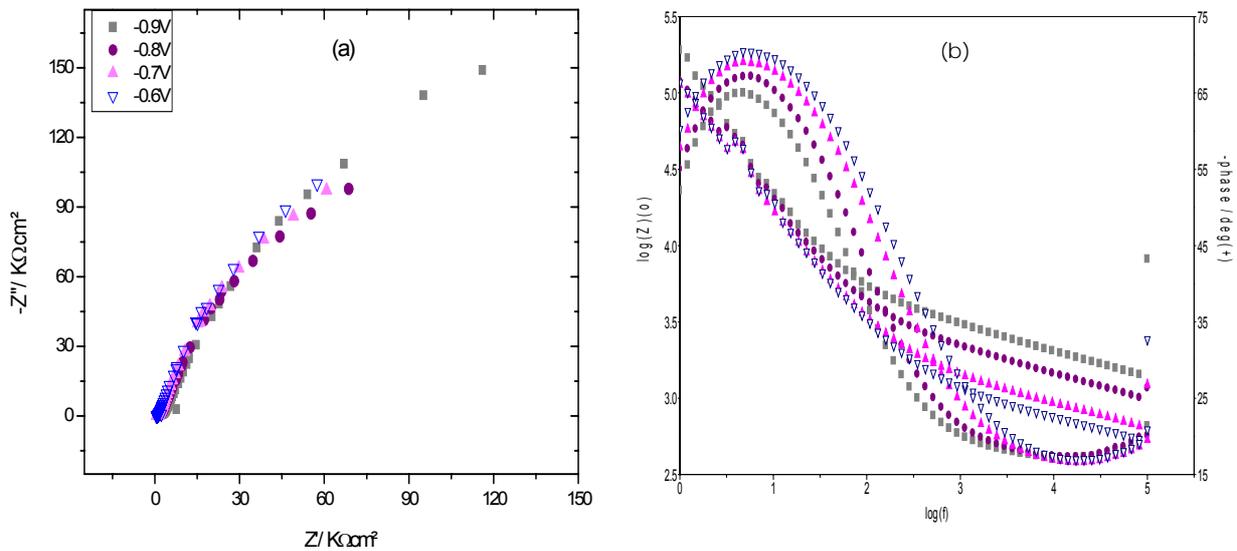


Figure (IV.23) : Spectres d'impédances relatifs à l'oxyde d'aluminium dans la solution borate pH=9.2, Courbes dans : (a) le plan complexe, (b) le plan de Bode

La figure (IV.23) présente les diagrammes d'impédance, relatifs à l'oxyde d'aluminium, enregistrés en fonction de potentiels appliqués soient : -0.9, -0.8, -0.7 et -0.6V/ECS. La difficulté d'exploration des caractéristiques sur les diagrammes de Nyquist, nous a conduit à retracer ces diagrammes dans le plan de Bode.

Dans la gamme des fréquences explorées, les spectres d'impédances obtenus présentent le même profil de variation. L'amplitude de l'impédance augmente avec le potentiel appliqué. Les valeurs des résistances obtenues sont de l'ordre de quelques centaines de $K\Omega.cm^2$, en accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation.

La figure (IV.24) présente les tracés de Mott-Schottky obtenus pour l'échantillon de l'aluminium oxydé à 200°C pendant deux heures à différentes fréquences du signal imposé. On note que quel que soit la fréquence imposée, l'extrapolation de la partie linéaire des différentes courbes vers l'axe des potentiels conduit à une même valeur du potentiel des bandes plates et qui est de -0.6V/ECS.

Les parties linéaires des courbes de Mott-Schottky sont de pentes négatives et s'étalent sur une largeur de potentiel d'environ 0.4 V. L'oxyde formé a un comportement semiconducteur de type p et est fort probablement associé à la réponse de l' Al_2O_3 .

En prenant comme constante diélectrique de l'oxyde la valeur $\epsilon = 10$ [9], dont la littérature a toujours fait mention, la densité d'accepteurs a pu être déterminée et est de l'ordre de $5.7 \cdot 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$ pour une fréquence de 1660 Hz. Le potentiel des bandes plates se trouve aux alentours de -0.64 V .

La figure (IV.25) montre l'influence du potentiel appliqué sur l'épaisseur de la zone de charge d'espace. Il est à constater une diminution de l'épaisseur de la zone de charge d'espace avec le potentiel appliqué. En effet, la ZCE varie de 100 à 45 nm pour des potentiels de -1 à -0.7 V/ECS respectivement.

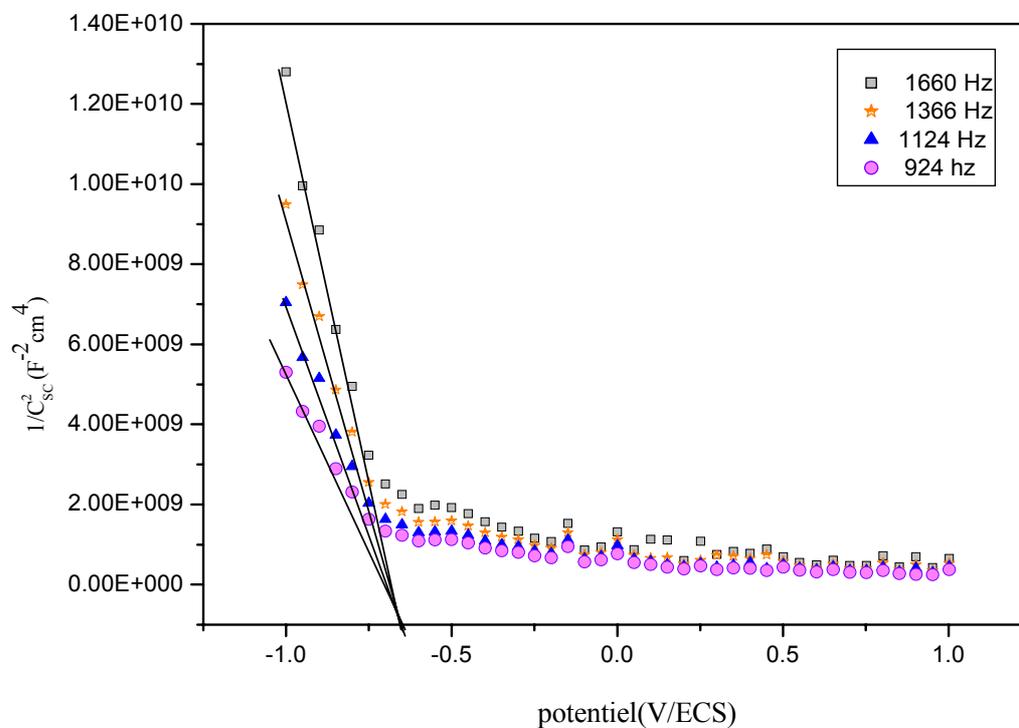


Figure (IV.24): Courbe de type Mott-Schottky de l'échantillon d'Al oxydé à 200°C pendant 2 heures.

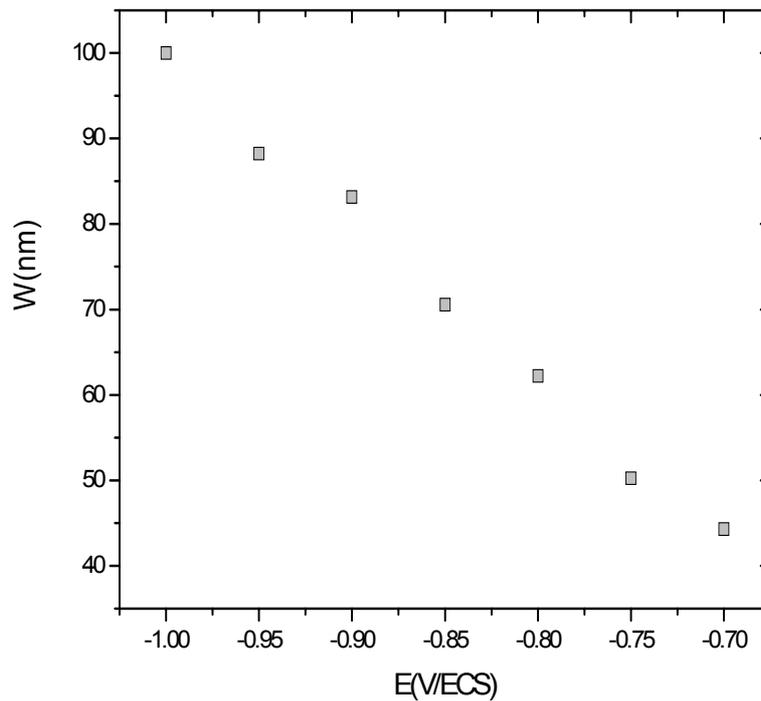


Figure (IV. 25) : variation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué

IV.6.3. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur l'acier inoxydable ferritique

La passivité des aciers inoxydables est souvent attribuée à la formation des oxydes de fer et de chrome. Les propriétés électroniques des films passifs ont été largement étudiées ces dernières décennies et ont fortement contribué à la compréhension de leur comportement à la corrosion.

Suite à des analyses de surface, Carmezim et ses collaborateurs [31] ont montré que les films passifs formés sur les aciers inoxydables ferritiques ont un caractère duplex, i.e., une couche interne, composée essentiellement de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et une couche externe d'hydroxyde CrOOH . Les films formés dans une solution NaOH à 470°C sur les aciers ferritiques Fe-18% Cr, selon Kolchakov et al, [32] ont un comportement semiconducteur de type n. La composition de l'oxyde correspond à un mélange entre Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .

L'effet de l'électrolyte de formation sur la nature des films passifs formés sur les aciers ferritiques a été examiné par Tsuchiya et Fujimoto [33,34]. En effet, dans une solution d'acide sulfurique, les films se comportent comme une hétérojonction (p-n), i.e., ils sont essentiellement

composés d'une couche externe d'hydroxydes de type n et d'une couche interne de type p. Les films formés dans une solution borate par contre, consistent en deux couches, externe et interne, toutes deux de type n.

Bojinov et al [35] ont analysé les films passifs sur les aciers ferritiques formés dans un milieu acide. Ils ont conclu à une structure hautement dopée de type n-i-p (semiconducteur type n-isolant-semiconducteur type p).

Le caractère duplex des oxydes formés sur aciers inoxydables de type 304 et 316, i.e., une couche interne, composée essentiellement d'oxyde de chrome, présentant des caractéristiques semiconductrices de type p et une couche externe, composée d'oxyde de fer, présentant des caractéristiques de type n a été également confirmé [36, 37].

A notre connaissance, les seuls travaux rapportés dans la littérature sur les propriétés électroniques des oxydes thermiques formés sur les aciers ferritiques sont ceux réalisés par Greeff et al [38]. Selon ces auteurs, les oxydes formés sur les aciers inoxydables ferritiques à des températures comprises entre 400 et 600°C consistent en un mélange d'oxydes tels que : FeO, Fe₂O₃ et Cr₂O₃.

La figure (IV.26) présente les diagrammes d'impédance (plan de Nyquist et Bode) relatifs à l'acier inoxydable ferritique oxydé à 300°C durant 2 heures, en fonction de potentiels appliqués. Dans la gamme des fréquences explorées, les spectres d'impédance obtenus présentent les mêmes particularités. L'évolution des boucles capacitives est nettement mise en valeur dans le plan de Bode. En effet, à mesure qu'augmente le potentiel de polarisation, l'amplitude des boucles capacitives diminue.

Les résistances de transfert dans l'oxyde sont de quelques KΩ.cm² et sont légèrement différentes de celles obtenues à partir des courbes voltampérométriques, qui sont de l'ordre de quelques centaines de KΩ.cm².

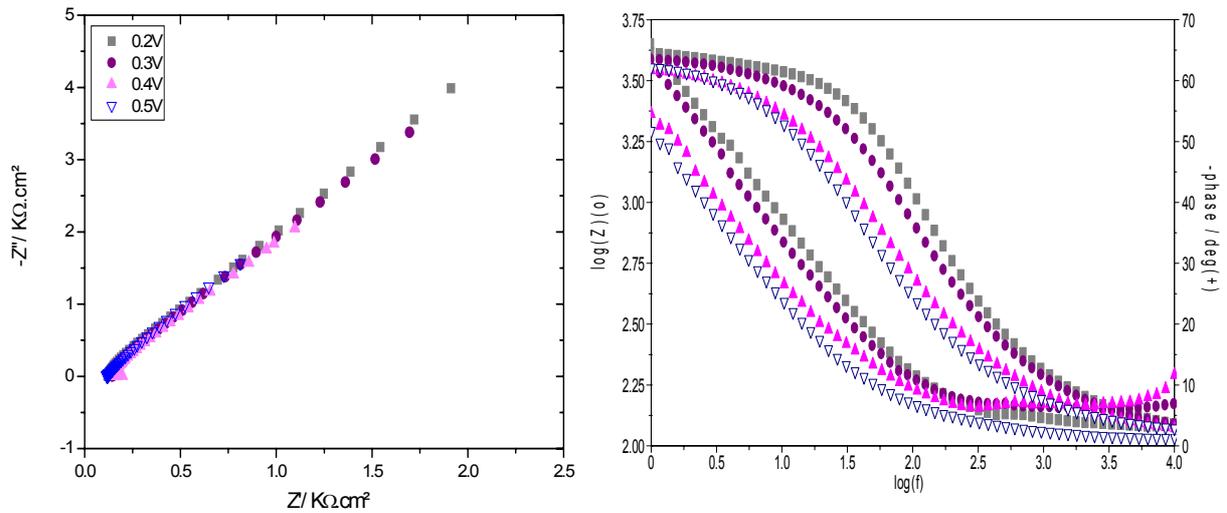


Figure (IV.26) : Spectres d'impédances relatifs à l'acier inoxydable oxydé à 350°C, Courbes dans : (a) le plan complexe, (b) le plan de Bode

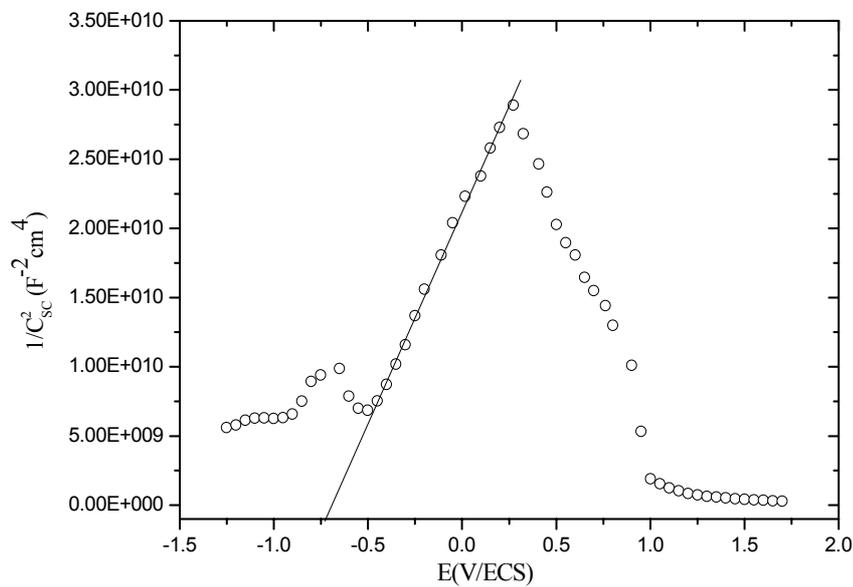


Figure (IV.27): Courbe de type Mott-Schottky relative à l'acier inoxydable ferritique oxydé à 350°C pendant 2 heures.

La figure (IV.27) illustre la courbe de Mott-Schottky ($C_{sc}^{-2} = f(\text{potentiel})$) obtenue pour l'acier inoxydable ferritique oxydé à 350°C durant 2 heures à la fréquence de 1124 Hz. Les mesures sont effectuées dans la solution tampon borate.

La courbe de Mott-Schottky obtenue présente une partie linéaire bien remarquable au-delà de -0.5 V et qui s'étale sur un large domaine de potentiel. Cette partie linéaire est de pente positive et met donc en évidence un comportement semiconducteur de type n. Le comportement capacitif de type n de nos films serait contrôlé par la structure électronique de l'oxyde le plus stable, en l'occurrence le Fe_2O_3 . Les porteurs de charges sont des électrons en excès résultants soit de lacunes d'oxygène soit d'un excès de cations divalents (Fe^{2+}). Par ailleurs, le maximum de C_{sc}^{-2} correspond au maximum en épaisseur de la zone de charge d'espace du film oxyde. Une des caractéristiques, les plus intéressantes, souvent observées sur les courbes de Mott-Schottky, est la décroissance de $C_{sc}^{-2} = f(E)$ après avoir atteint un maximum. Dans notre cas le maximum est atteint au voisinage de 0.3V et correspond probablement à un début transpassivation associée à un dégagement de l'oxygène. Il est intéressant de remarquer aussi la présence d'une zone de linéarité de pente négative entre -0.75 et -0.5V mais moins bien marqué. Ceci justifie peut être une très faible présence d'oxydes de chrome aux potentiels les plus cathodiques.

La densité des donneurs est de $9.80 \cdot 10^{+19} \text{ cm}^{-3}$. Notons que ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues pour les films passifs sur les aciers inoxydables ferritiques [34] dans la même solution électrolytique, (10^{+20} - 10^{+21} cm^{-3}).

En prenant comme constante diélectrique de l'oxyde la valeur $\epsilon = 12$ [39], l'épaisseur de la zone de charge d'espace (Figure IV. 28), varie avec le potentiel de 9 à 17.5nm pour des potentiels allant de -0.5 à 0.2 V/ECS respectivement.

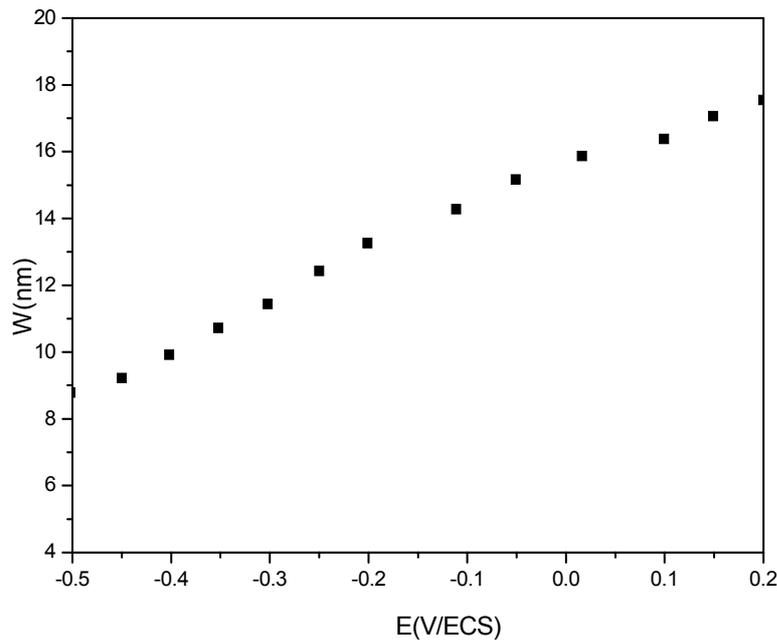


Figure (IV. 28) : *variation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué*

IV. 6.4. Caractérisation électronique des films d'oxydes développés sur le cuivre

L'étude des propriétés électroniques des couches d'oxydes sur le cuivre est très récente. Il a été montré que l'oxyde cuivreux, en particulier le Cu_2O , est un composant actif dans les cellules solaires et les photodiodes. Il est également utilisé comme photocatalyseur et pour la génération de l'hydrogène. Son gap est compris entre 2 et 2.2 eV, i.e., coefficient d'absorption très élevé sur tout le spectre solaire [40,41]. Les couches d'oxydes sur le cuivre ont été déjà synthétisées par multiples techniques, essentiellement par voir électrochimique et par sol-gel. Les oxydes formés thermiquement, par contre, n'ont pas eu le même intérêt.

Suite à des mesures d'impédances électrochimiques sur des oxydes anodiques et thermiques formés sur le cuivre, Wilhelm et al [42] ont confirmé leurs comportements semi-conducteur de type p, liées à la présence d'accepteurs qui sont les cations Cu^{3+} . Les densités d'accepteurs sont de l'ordre de 10^{+19} et 10^{+20} cm^{-3} pour les oxydes thermiques et anodiques respectivement. Les films passifs (Cu_2O) formés sur le cuivre dans une solution NaCl, selon Millet et ses collaborateurs [43], ont un caractère duplex, i.e., possèdent deux composantes semi-conductrices de différentes stœchiométries : type p et type n. Wang et al [44] ont également exploré les films passifs sur le

cuivre formés dans une solution chromate (K_2CrO_4). Les courbes de Mott-Schottky obtenues ont montré une réponse capacitive de type n. La densité des donneurs est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} et le potentiel des bandes plates est aux alentours de 0.1V.

Les propriétés électroniques des oxydes (CuO) formés à 400°C par la technique de pyrolyse ont été rapportées par Chaudhary et al [45]. Il ressort de leurs résultats que ces oxydes ont un comportement de type n et suggèrent la présence de lacunes d'oxygène dans le film.

IV. 6.4. 1. Caractérisation des oxydes formés à 200°C

La Figure (IV.29) présente les diagrammes d'impédance enregistrés dans le plan de Nyquist pour les différents potentiels (-0.1, 0, 0.1, 0.2V).

Sur cette figure on remarque que l'amplitude des boucles capacitive évolue inversement à l'évolution du potentiel appliqué.

Les résistances de transfert dans l'oxyde sont de quelques centaines de $K\Omega \cdot \text{cm}^2$ et sont différentes de celles obtenues à partir des courbes voltampérométriques qui sont de l'ordre de $M\Omega \cdot \text{cm}^2$.

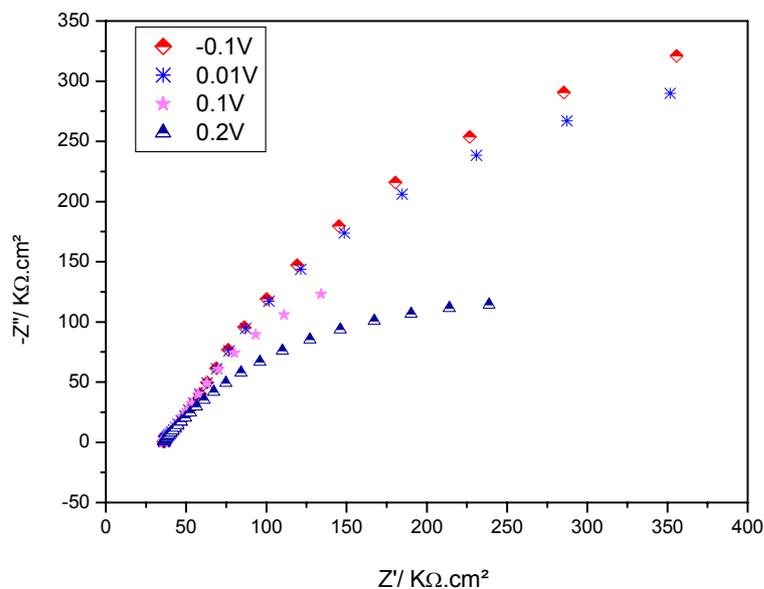


Figure (IV.29) : Spectres d'impédances tracés en fonction de potentiels appliqués pour l'oxyde de cuivre formé à 200°C dans la solution borate ($\text{pH}=9.2$) (Courbes dans le plan complexe)

La figure (IV.30) présente les courbes de Mott-Schottky obtenues à différentes fréquences pour les films d'oxyde formés sur l'échantillon de cuivre oxydé à 200° C pendant deux heures. Les mesures de capacités ont été réalisées dans une solution tampon borate.

Sur cette figure, on note que les courbes de Mott-Schottky présentent la même allure. Il est à noter que la dispersion en fréquence est toujours observée ce qui permet de confirmer que le caractère amorphe du film est indépendant de la nature de l'oxyde.

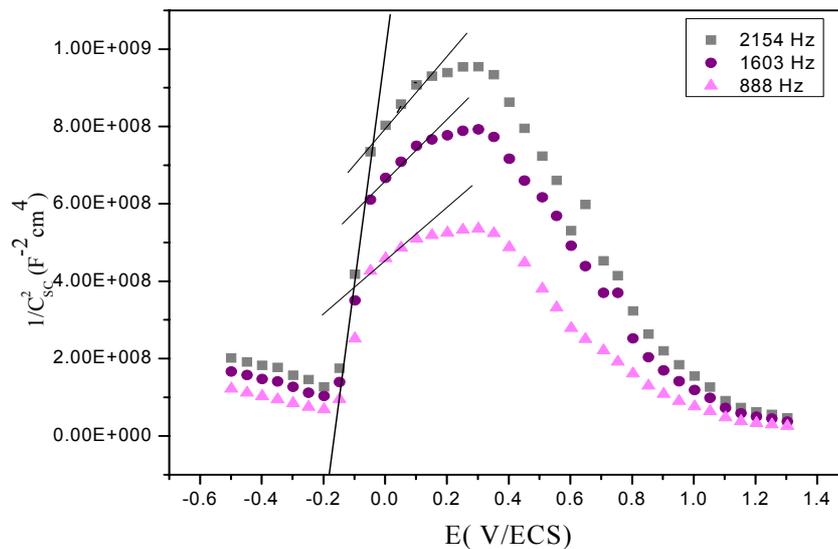


Figure (IV.30): Courbe de type Mott-Schottky de l'échantillon de Cuivre oxydé à 200°C pendant 2 heures.

A travers ces courbes, on peut clairement distinguer deux régions pour lesquelles C_{sc}^{-2} varie linéairement avec le potentiel, i.e., variations de type Mott-Schottky. Les deux régions de linéarité sont de pentes positives, indiquant ainsi des comportements semi-conducteurs de type n. Nous pouvons ainsi, dans nos conditions, attribuer à l'oxyde cuivreux (CuO) une semi conductivité de type n.

La première région de linéarité est propre à la bande de conduction, alors que la présence d'une deuxième région de linéarité sur les courbes de Mott-Schottky a été souvent attribuée à l'ionisation des donneurs profonds issus d'un second niveau donneur dans la bande interdite.

Les densités de donneurs sont obtenues à partir du calcul des pentes de Mott-Schottky. En effet à la fréquence de 1603 Hz, et en prenant comme permittivité de l'oxyde de cuivre la valeur $\epsilon = 8.6$

[46], souvent utilisée dans la littérature, on obtient $N_{d1} = 2.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ et $N_{d2} = 1.9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pour les donneurs propres à la bande de conduction et à la bande interdite respectivement.

IV. 6.4. 2. Caractérisation des oxydes formés à 350°C

La figure (IV.31) présente les diagrammes d'impédance (plan de Nyquist et Bode) relatifs cuivre oxydé à 350°C durant 2 heures, en fonction de potentiels appliqués. Indépendamment du potentiel appliqué, les diagrammes d'impédance tracés ont même allure. Il y a lieu de mentionner que l'amplitude de l'impédance augmente progressivement avec le potentiel appliqué.

Les résistances de transfert dans l'oxyde augmentent aussi avec le potentiel appliqué et varient de quelques centaines de $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à quelques $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. En accord avec les résultats de voltampérométrie et comparativement aux différents oxydes exploités, l'oxyde cuivreux formé à 350°C se trouve moins protecteur relativement à l'oxyde formé à 200°C.

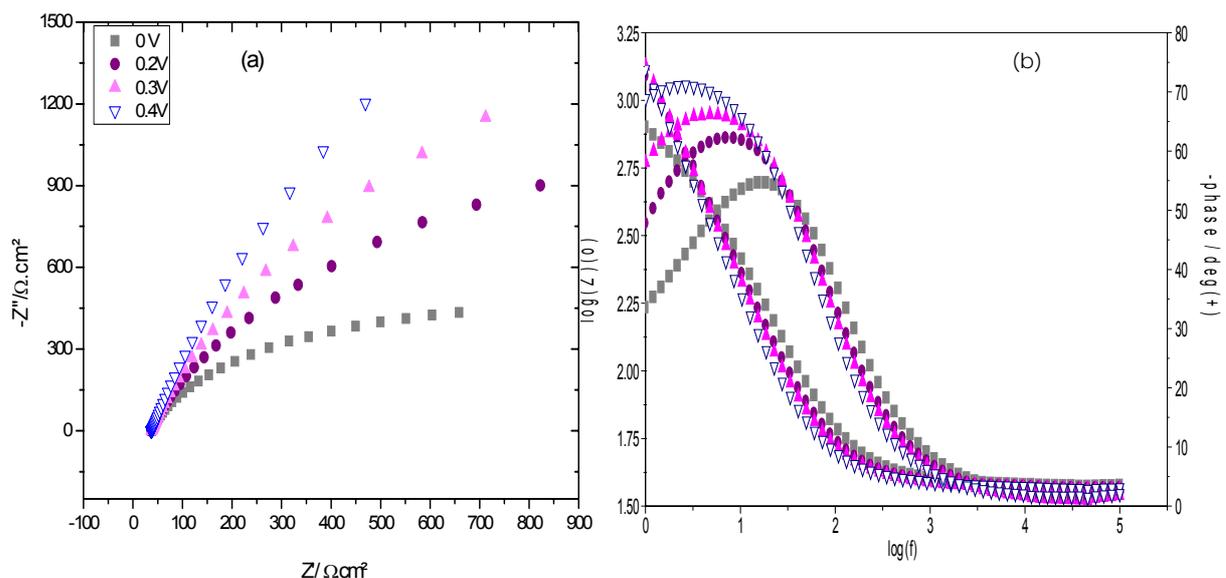


Figure (IV.31) : Spectres d'impédances relatifs au cuivre oxydé à 350°C,
Courbes dans: (a) le plan complexe , (b) le plan de Bode.

La figure (IV.32) présente les variations de l'inverse de la capacité au carré, en fonction du potentiel appliqué du film formé sur le cuivre à 350°C durant 2 h. La fréquence étant de 1603 Hz.

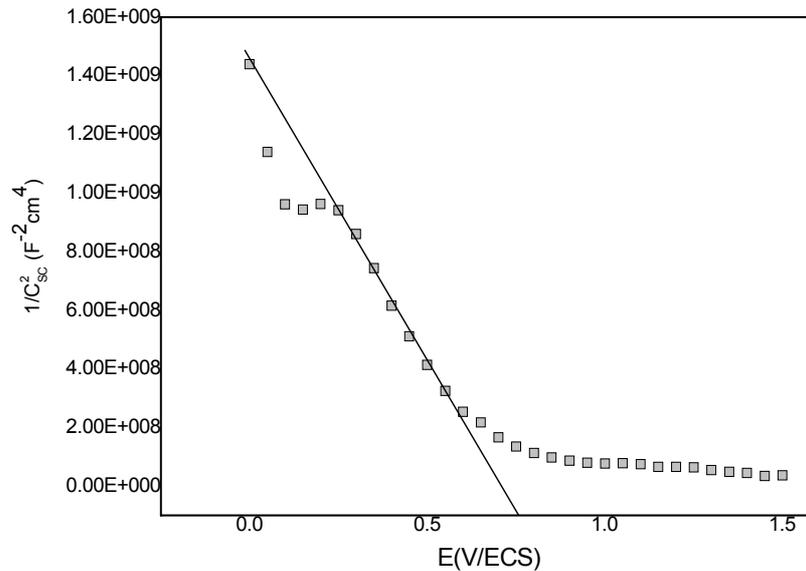


Figure (IV.32): Courbe de type Mott-Schottky de l'échantillon de Cu oxydé à 350°C pendant 2 heures.

La courbe représentative des relations de Mott-Schottky présente une partie linéaire s'étalant sur un large domaine de potentiel. La partie linéaire de la courbe est de pente négative, elle met donc en évidence un comportement semi-conducteur de type p, que nous pouvons associer à la réponse de l'oxyde de cuivre (Cu_2O). Le même type de comportement a été également observé par Wang et al [46] sur le Cu_2O formé par voie électrochimique. L'exploitation de la pente de la droite nous permet d'estimer la valeur de la densité d'accepteurs et qui est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , ordre de grandeur de semi-conducteurs fortement dopés. Le potentiel de bandes plates est situé à 0.75V.

La variation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué est illustrée sur la figure (IV. 33). On note que l'épaisseur de la zone de charge d'espace diminue avec le potentiel appliqué et varie entre 28 nm à 0V et 12 nm à 0.6V.

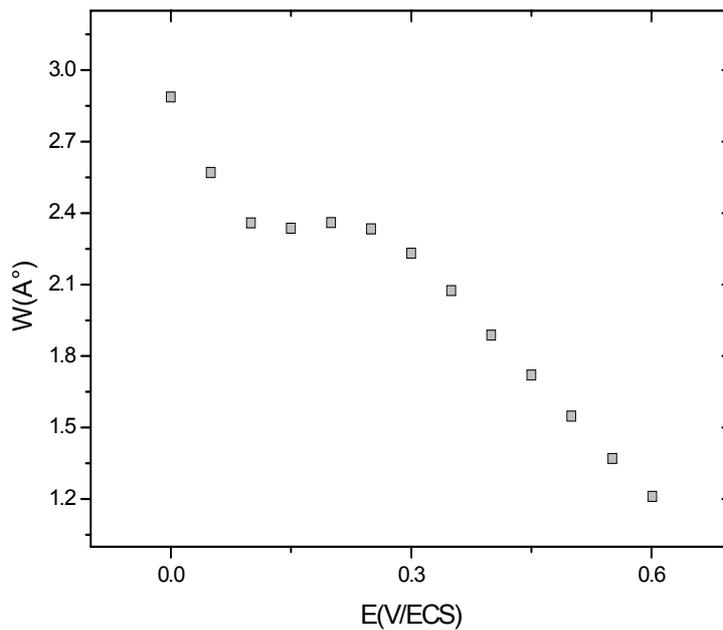


Figure (IV.33) : variation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rassemblé les résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation. L'analyse de la surface des couches d'oxyde par la microscopie électronique à balayage a montré que ces couches étaient constituées de grains d'oxyde de différentes tailles et formes, la taille moyenne du grain dépend du type du matériaux et des conditions expérimentales et est de l'ordre de quelques centaines de nm. La technique de diffraction par les rayons X a permis l'identification des différentes phases présentes dans l'oxyde et sont en parfaite corrélation avec les diagrammes d'équilibre qui leurs sont associés.

Les valeurs des résistivités mesurées à partir de la méthode de quatre pointes indiquent que celles-ci coïncident avec celles des semiconducteurs fortement dopés.

L'ellipsométrie a été également utilisée pour estimer l'épaisseur des couches d'oxydes formées. Ces épaisseurs dépendent du type du matériau et sont de l'ordre de quelques dizaines de nm.

La caractérisation électrochimique a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique des traitements d'oxydation sur la protection des différents matériaux. Il a été retenu que la résistance à la corrosion

ne dépend pas seulement de l'épaisseur du film mais aussi de la stabilité de ce film vis-à-vis du milieu dans lequel il se trouve.

La caractérisation, en termes de propriétés électroniques des couches d'oxydation formées sur les différents matériaux étudiés à partir des courbes de Mott-Schottky, a montré le caractère semiconducteur de celles-ci. Les fortes densités électroniques obtenues révèlent le caractère amorphe de ces couches.

Référence du chapitre IV

- [1] R. G. Buchheit, R. Grant, P. Hlava, B. Mckenzie et G. Zender, *J. Electrochem. Soc.* 144(1997) 2621.
- [2] R. Outemsabet-Houari, thèse de doctorat, caractérisation de l'interface silicium/électrolyte HF par spectroscopie infrarouge, Elaboration de la structure dioxyde d'étain (SnO₂) /silicium (poreu/silicium (n), université des sciences et de la technologie Houari Boumediene USTHB/ALGER, 2004.
- [3] J-P. Jolivet, « de la solution à l'oxyde » CNRS Edition, paris, 1994.
- [4] A.J. Bard, L.R Faulkner., *Electrochimie: Principes, applications et méthodes*. Ed. Masson (1983).
- [5] N. Sato, K. Kudo, T. Noda, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 1909.
- [6] S.R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes* Plenum, New york (1981) 124.
- [7] Y.F. Cheng, J. L. Luo, *Appl. Surf. Sci.*, 167 (2000) 113
- [8] L. Hamadou, caractérisation de l'interface film semi-conducteurs /électrolytes, applications aux aciers au carbone et inoxydable de type 304L, thèse de doctorat, 2007.
- [9] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, 'TiO₂ photocatalysis, Fundamental and applications' BKC, Inc (1999).
- [10] M. Schneider, S. Schrath, J. Schilm, A. Michaelis, *Electrochim Acta* 54(2009)2663.
- [11] F. Y. Oliva, L.B. Avalle, E. Santos, *Journal of photochemistry and photobiology* 146(2002)175.
- [12] O.R. Camara, C.P. De Pauli, *Appl. Electrochim*, 25(1995)247.
- [13] R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, *Corros. Sci.*, 30, 37 (1990).
- [14] J. Flis et T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [15] F.M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [16] Y. M. Zeng, J. L. Luo, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3551.
- [17] S. Modiano, C. S. Fugivara, A.V. Benedetti, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 529.

- [18] G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 3 (1986) 525.
- [19] J. Schoonman, K. Vos, G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1154.
- [20] M. Tomkiewicz, *ibid*, 126 1505, (1979) 2220.
- [21] H. suchiya, *Corros. Sci.*, 49(2007)203.
- [22] G. Zamora, "Caractéristiques énergétiques, électriques et morphologiques de couches anodique poreuses, imprégnées ou non par un métal, sur alliage d'aluminium 1050A", Mémoire de thèse, Science des Matériaux et Energétique, UPS, Toulouse III, 147pp, 2004.
- [23] S. Smialowska, "Pitting corrosion of aluminium", *Corros. Sci.*, Vol. 41, 1743-1767, 1999.
- [24] F. Lecoz, "Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium", décembre 2007.
- [25] J.O.M. Bockris, Y. Kang, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 17.
- [26] L. Kobotiatis, N. Kioupis, P.G. Koutsoukos, *Corrosion* 53 (1997) 562.
- [27] E.A. Strel'tsov, G.L. Shchukin, V.V. Koleda, *Prot. Met.* 21 (1985) 102.
- [28] S. Menezes, R. Haak, G. Hagen, M.W. Kendig, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1884.
- [29] S. Virtanen, H. Wojtas, P. Schmuki, H. Běohni, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2786.
- [30] G. Tuccio, S. Piazza, C. Sunseri, F. DiQuarto, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 493.
- [31] M.J. Carmezim, A.M. Simoes, M.F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 47 (2005) 581.
- [32] J. Kolchakova, T. Tzvetkoffa, M. Bojinov, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 162–175.
- [33] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, T. Shibata, *Electrochim. Acta* 47(2002)4357.
- [34] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, *Science and Technology of advanced Materials* 5(2004)195.
- [35] M. Bojinov, I. Botova, G. Fabricius, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1557.
- [36] F.J. Morin, *Phys.Rev.*, 93 (1954) 1195.
- [37] S.R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes Plenum, New york* (1981) 124.
- [38] A.P. Greeff, C.W. Louw, H.C. Swart, *Corros. Sci.* 42 (2000)1725.
- [39] N.E. Hakiki, M. F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 42(2000)687.
- [40] J. Katayama, K. Ito, J. Tamaki, *J. App. Electrochem*, 34(2004) 687.
- [41] J. Oh, Y. Tak, J. Lee, *Electrochem. Solid-State lett* 8(2005) 81.

- [42] *S.W. Wilhelm, Y. Tanizawa, C-Yi. Liu, N. Hackerman, Corros. Sci, 22 (1982)791*
- [43] *B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E. M.M. Sutter, Corros. Sci, 37(1995)1903.*
- [44] *Q.j. Wang, M.S. Zeng, J.W. Zhu, Thin Solid films 517(2009)1995.*
- [45] *Y. Chaudhary, A. Agrawal, R. Shrivastav, S. dass, International journal of Hydrogen Energy 29(2004)131.*
- [46] *L. Wang, N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakek, M. tao, Thin Solid Films 515(2007)3090*

Conclusion générale

Des études préalables, réalisées dans le cadre de ce modeste travail, ont montré que l'étude du comportement électronique et électrochimique des films d'oxydes, développés sur quelques matériaux passivables constitue une voie intéressante pour la détermination des propriétés électroniques et la compréhension du comportement à la corrosion de ces matériaux.

L'objectif principal de cette étude était non seulement de caractériser des phases semi-conductrices formées sur le titane, l'aluminium, l'acier inoxydable et le cuivre, mais aussi d'étudier la tenue à la corrosion des couches d'oxyde générées sur les différents métaux évoqués ci-dessus, en relation avec les différents facteurs relatifs à leurs conditions d'élaboration.

Cette étude a été entreprise par différentes techniques expérimentales, allant de l'élaboration des couches d'oxyde à partir de traitements thermiques appropriés afin d'obtenir des phases semi-conductrices bien spécifiques, puis à leur caractérisation physico-chimique (morphologie, structure, épaisseur et résistivité) et enfin à l'analyse voltampérométrique et par spectroscopie d'impédance électrochimique des couches d'oxydes obtenues

L'ensemble des résultats obtenus a permis de tirer certaines conclusions :

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées à la surface des couches d'oxydes formées sur les différents métaux envisagés ont permis de montrer que ces dernières sont uniformes et adhérentes, exception faite sur l'oxyde de cuivre formé à 350°C durant 2 heures. En effet, à ces conditions la couche d'oxyde présente un écaillage et un détachement laissant apparaître le métal sous-jacent.

Toutes les couches synthétisées avaient une structure nanocristalline et sont essentiellement constituées de grains d'oxyde, dont la taille varie selon le substrat et la température avec laquelle elles se sont formées (de l'ordre de quelques dizaines de nm).

La composition chimique des oxydes formés thermiquement a été déterminée grâce à des analyses EDS. La plus part des oxydes formés coïncident avec les phases semi-conductrices souhaitées. Ceci a été également élucidé par l'analyse par la diffraction des rayons X. Une bonne corrélation a été obtenue entre les phases détectées dans les couches synthétisées et les diagrammes de phase associés.

Les épaisseurs des couches formées sur les différents matériaux ont pu être estimées par éllipsométrie. Ces épaisseurs dépendent de la température et du type de matériau et sont de l'ordre du nanomètre. La nature électronique des films d'oxyde a été d'abord déterminée à partir de la méthode de quatre pointes. Les mesures de résistivités ont montré que ces couches d'oxyde s'inclinaient vers la famille des semiconducteurs fortement dopés.

La troisième partie de notre travail a été consacrée à l'étude du comportement électrochimique des oxydes formés sur les différents matériaux utilisés, dans la solution borate acide borique à pH neutre. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes électrochimiques utilisées, à savoir : la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus réactionnel à l'interface électrode/électrolyte.

L'analyse des courbes voltampérométriques donnant la densité de courant en fonction du potentiel, obtenues en traçant les courbes semi-logarithmiques (Tafel), a montré que les matériaux ayant subi des traitements thermiques aux différentes températures présentaient un pouvoir protecteur nettement meilleur. Ceci est vraisemblablement lié à l'épaisseur de l'oxyde formé.

L'exposition des différents matériaux au même milieu (température de 400°C) montre que le titane présente une meilleure résistance à la corrosion (ordre de grandeur de $10^{+7} \Omega\text{cm}^2$), ensuite l'aluminium et l'acier inox (même ordre de grandeur $10^{+5} \Omega\text{cm}^2$), par contre le cuivre présente une faible résistance à la corrosion (ordre de grandeur $10^{+2} \Omega\text{cm}^2$).

Les tracés des diagrammes de Mott-Schottky, relatifs aux différentes couches d'oxydes formées, a permis de mettre en évidence non seulement un comportement semi-conducteur de type n fortement dégénéré pour la plus part des oxydes mais aussi un caractère amorphe bien marqué (phénomène de dispersion en fréquence).

Le comportement semi-conducteur de type n, observé sur les oxydes de titane formés à 400°C, a pour origine la présence de l'anatase (TiO_2), les densités de donneurs sont de l'ordre de 10^{+20}cm^{-3} .

Le comportement semiconducteur de type p, observé sur les oxydes formés sur l'aluminium, a pour origine la présence de l'alumine (Al_2O_3). Les densités obtenues sont de l'ordre de $10^{+20}/\text{cm}^3$.

Le comportement semiconducteur de type n, observé sur les oxydes formés sur l'acier inoxydable à des potentiels anodiques, a pour origine la présence de l'hématite (Fe_2O_3). La densité électronique correspondante est de l'ordre de 10^{+19} cm^{-3} .

L'oxyde thermique formé sur le cuivre à 200°C durant 2 heures se comporte comme un semi-conducteur de type n et a pour origine la présence de la phase CuO. La présence de deux régions linéaires dans le diagramme de Mott-Schokky est attribuée à la contribution de deux types de donneurs ; celui propre à la bande de conduction avec une densité de l'ordre de 10^{+21} et celui issu de la bande interdite est de l'ordre de 10^{+22} .

L'oxyde thermique formé sur le cuivre à 350°C se comporte comme un semiconducteur de type p que nous pouvons associer à la réponse de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) avec une densité électronique de l'ordre de 10^{+20} cm^{-3} . Les fortes densités obtenues affirment encore le caractère amorphe de ces oxydes.

En perspective, il est intéressant de :

- Mener une étude comparative de la résistance à la corrosion des différents oxydes, dans différents milieux agressifs, en exploitant les diagrammes d'impédance (basses fréquences).
- Pouvoir modéliser toutes les interfaces (couche d'oxyde/électrolyte), par des circuits électriques équivalents et d'en tirer les paramètres associés.
- Tester les oxydes élaborés pour une utilisation dans le photovoltaïque et comme cellules

Annexes

- Fiches ASTM utilisées pour l'identification des pics apparaît sur les échantillons du titane

Pattern : 00-001-1198		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
Ti		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Titanium		2.54000	27	1	0	0
		2.34000	20	0	0	2
		2.23000	100	1	0	1
		1.72000	13	1	0	2
		1.47000	13	1	1	0
		1.33000	13	1	0	3
		1.28000	1	2	0	0
		1.25000	11	1	1	2
		1.23000	5			
Lattice : Hexagonal S.G. : P63/mmc (194)		Mol. weight = 47.90 Volume [CD] = 34.48				
a = 2.92000 c = 4.67000	Z = 2	Dx = 4.613 Dm = 4.500				
Deleted and rejected by: Deleted by NBS. Color: White Melting point: 1820 Data collection flag: Ambient.						
Hanawalt et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)						
Radiation : MoKa Lambda : 0.70900 SS/FOM: F8= 7(0.1580,7)		Filter : Beta d-sp : Not given				

Pattern : 00-008-0386

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

δ -TiO

Titanium Oxide

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.47400	100	2	0	1
2.37300	100	2	1	0
2.32400	40			
2.05800	40	1	0	3
1.87400	60	2	2	0
1.80500	20	2	2	1
1.71600	100	3	0	1
1.65500	20	0	0	4
1.43200	100	2	2	3
1.41400	100	2	0	4
1.38600	20	3	0	3
1.29300	20	4	1	0
1.24200	100	2	2	4
1.21900	20	3	0	4
1.19100	40	4	2	0
1.10200	60	3	2	4
1.01400	60	4	3	2
0.99900	60	5	1	2

Lattice : Tetragonal

Mol. weight = 63.90

S.G. : (0)

Volume [CD] = 188.99

a = 5.33300

Dx = 0.561

c = 6.64500

Deleted and rejected by: Delete: Weissmann February 1, 1961 (for Set 12).
General comments: The δ phase exists at 15-23 wt.% oxygen on long term annealing.
Data collection flag: Ambient.

Bumps et al., Trans. Am. Soc. Met., volume 45, page 1008 (1953)

Radiation :

Filter : Not specified

SS/FOM : F17= 1(0.1950,81)

d-sp : Not given

Pattern : 00-002-0406

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

TiO₂

Titanium Oxide
Anatase

d (Å)	i	h	k	l
3.47000	100	1	0	1
2.39000	40	0	0	4
2.35000	40			
2.31000	20	1	1	2
1.88000	90	2	0	0
1.69000	70	1	0	5
1.65000	70	2	1	1
1.47000	60	2	0	4
1.36000	30	1	1	6
1.33000	40	2	2	0
1.26000	60	2	1	5
1.24000	40			
1.16000	40	3	1	2
1.04000	30	3	2	1
1.01000	20			
1.00000	20			
0.99200	20	3	2	3
0.95100	30	3	1	6
0.94300	40	4	0	0
0.91600	60	3	2	5
0.91200	30	4	1	1
0.89200	10	1	1	10
0.87600	10	4	0	4
0.84300	10	4	2	0
0.82400	10	4	1	5
0.80600	10			
0.79500	10	4	2	4
0.74000	10			
0.70200	10			
0.66600	10			

Lattice : Body-centered tetragonal

Mol. weight = 79.90

S.G. : I41/amd (141)

Volume [CD] = 135.25

a = 3.77600

Dx = 3.924

c = 9.48600

Dm = 3.900

Z = 4

Deleted and rejected by: Deleted by NBS card 4-551.
Color: Brown, blue
Optical data: A=2.4880, B=2.5612, Sign=-
General comments: Transforms to I form (Rutile) at 642 C.
Data collection flag: Ambient.

Weiser, Milligan., J. Phys. Chem., volume 38, page 517 (1934)

Radiation : CuKα

Filter : Not specified

Lambda : 1.54100

d-sp : Not given

SS/FOM : F22= 2(0.2460,49)

• Fiches ASTM utilisées pour l'identification des pics apparaît sur les échantillons d'aluminium

Pattern : 00-001-1180		Radiation = 1.540600		Quality		
Al		<i>d (Å)</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Aluminum		2.33000	100	1	1	1
		2.02000	40	2	0	0
		1.43000	30	2	2	0
		1.22000	30	3	1	1
		1.17000	7	2	2	2
		1.01000	2	4	0	0
		0.93000	4	3	3	1
		0.91000	4	4	2	0
		0.83000	1	4	2	2
		0.78000	1	5	1	1
<i>Lattice</i> : Face-centered cubic		<i>Mol. weight</i> = 26.98				
<i>S.G.</i> : Fm-3m (225)		<i>Volume [CD]</i> = 65.97				
<i>a</i> = 4.04060		<i>Dx</i> = 2.717				
		<i>Dm</i> = 2.700				
	<i>Z</i> = 4					
<i>Deleted and rejected by:</i> Deleted by NBS card.						
<i>Color:</i> White						
<i>Melting point:</i> 660						
<i>Data collection flag:</i> Ambient.						
Hanawalt et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)						
<i>Radiation</i> : MoK α		<i>Filter</i> : Beta				
<i>Lambda</i> : 0.70900		<i>d-sp</i> : Not given				
<i>SS/FOM</i> : F10= 9(0.1250,9)						

Pattern : 00-023-1009

Radiation = 1.540600

Quality : Indexed

θ -Al₂O₃

Aluminum Oxide

d (Å)	i	h	k	l
5.70000	2	2	0	0
5.45000	10	0	0	1
4.54000	18	-2	0	1
2.83700	80	-4	0	1
2.73000	65	0	0	2
2.56600	14	-1	1	1
2.44400	60	1	1	1
2.31500	45	4	0	1
2.25700	35	2	0	2
2.01900	45	-1	1	2
1.95440	8	-6	0	1
1.90940	30	6	0	0
1.79980	14	5	1	0
1.77650	6	-6	0	2
1.73760	4	-4	0	3
1.68070	2	6	0	1
1.62160	6	2	0	3
1.57150	2	-1	1	3
1.54260	25	-3	1	3
1.51200	6	-6	0	3
1.48830	25	1	1	3
1.45260	25	0	2	0
1.42640	10	7	1	0
1.38830	100	4	0	3

Lattice : Monoclinic

Mol. weight = 101.96

S.G. : C2/m (12)

Volume [CD] = 187.28

a = 11.81300

Dx = 0.904

b = 2.90600

beta = 104.10

c = 5.62500

a/b = 4.06504

c/b = 1.93565

Sample preparation: θ -Alumina, prepared from synthetic η -Alumina.
Data collection flag: Ambient.

Yamaguchi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., volume 43, page 2487 (1970)

CAS Number: 1344-28-1

Radiation : CuK α

Filter : Beta

Lambda : 1.54180

d-sp : Not given

SS/FOM : F24= 12(0.0380,51)

• Fiches ASTM utilisées pour l'identification des pics apparaît sur les échantillons d'acier inoxydable

Pattern : 00-006-0696		Radiation = 1.540600		Quality : High		
Fe Iron Iron, syn Also called: ferrite		d (Å) 2.02680 1.43320 1.17020 1.01340 0.90640 0.82750	i 100 20 30 10 12 6	h 1 2 2 2 3 2	k 1 0 1 2 1 2	l 0 0 1 0 0 2
Lattice : Body-centered cubic S.G. : Im3m (229)		Mol. weight = 55.85 Volume [CD] = 23.55 Dx = 7.875				
a = 2.86640 Z = 2						
Color: Gray, light gray metallic General comments: Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Sample preparation: The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, MD, USA., [Moore, G., <i>J. Met.</i> , 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. General comments: γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc). General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR _r R _e = 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Additional pattern: See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Data collection flag: Ambient.						
Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume IV, page 3 (1955) CAS Number: 7439-89-6						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F6=225(0.0044,6)		Filter : Beta d-sp : Not given				

Pattern : 00-001-1261

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

Cr

Chromium

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.03000	100	1	1	0
1.44000	17	2	0	0
1.17000	30	2	1	1
1.02000	3	2	2	0
0.91000	3	3	1	0
0.77000	3	3	2	1

Lattice : Body-centered cubic

Mol. weight = 52.00

S.G. : Im-3m (229)

Volume [CD] = 23.86

a = 2.87870

Dx = 7.239

Dm = 7.103

Z = 2

Deleted and rejected by: Deleted by NBS card.

Color: Grayish white

Melting point: 1800

Data collection flag: Ambient.

Hanawalt. et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)

Radiation : MoK α

Filter : Beta

Lambda : 0.70900

d-sp : Not given

SS/FOM: F6= 13(0.0650,7)

Pattern : 00-001-1260

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

Ni		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
Nickel		2.03000	100	1	1	1					
		1.76000	50	2	0	0					
		1.24000	32	2	2	0					
		1.08000	32	3	1	1					
		1.02000	4	2	2	2					
		0.81000	8	3	3	1					
		0.79000	8	4	2	0					
		0.72000	8	4	2	2					
		0.68000	8	5	1	1					
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 58.70									
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 43.52									
a = 3.51750		Dx = 8.959									
Z = 4		Dm = 8.900									
Deleted and rejected by: Deleted by NBS card. Color: White Melting point: 1455 Data collection flag: Ambient.											
Hanawalt et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)											
Radiation : MoK α		Filter : Beta									
Lambda : 0.70900		d-sp : Not given									
SS/FOM : F9= 7(0.1440,9)											

Pattern : 00-021-0547

Radiation = 1.540600

Quality : Blank

Mn		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>														
Manganese		4.03000	100	1	1	1														
		3.13000	10	2	1	0														
		2.84400	20	2	1	1														
		2.47200	60	2	2	0														
		2.11500	5	3	1	1														
		2.02200	50	2	2	2														
		1.93500	5	3	2	0														
		1.87100	10	3	2	1														
		1.69600	5	4	1	0														
		1.61000	20	3	3	1														
		1.52900	10	4	2	1														
		1.49300	10	3	3	2														
		1.43100	20	4	2	2														
<i>Lattice</i> : Cubic		<i>Mol. weight</i> = 54.94																		
<i>S.G.</i> : P (0)		<i>Volume [CD]</i> = 343.00																		
<i>a</i> = 7.00000		<i>Dx</i> = 7.447																		
<i>Z</i> = 28																				
Data collection flag: Ambient.																				
Lux, Ignatowicz., Chem. Ber., volume 101, page 2995 (1968)																				
CAS Number: 7439-96-5																				
<i>Radiation</i> : CrK α										<i>Filter</i> : Not specified										
<i>Lambda</i> : 2.29090										<i>d-sp</i> : Not given										
<i>SS/FOM</i> : F13= 5(0.1320,20)																				

Pattern : 00-002-1362

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

Cr₂O₃

Chromium Oxide

d (Å)	i	h	k	l
3.62000	60	0	1	2
2.66000	80	1	0	4
2.48000	80	1	1	0
2.16000	80	1	1	3
2.03000	40	2	0	2
1.81000	70	0	2	4
1.67000	100	1	1	6
1.61000	50	2	1	1
1.58000	40	0	1	8
1.46000	80	2	1	4
1.43000	90	3	0	0
1.29000	70	1	1	9
1.24000	70	2	1	7
1.21000	50	3	0	6
1.19000	30	2	2	3
1.17000	50	1	2	8

Lattice : Rhombohedral

Mol. weight = 151.99

S.G. : R-3c (167)

Volume [CD] = 286.79

a = 4.91700

Dx = 1.760

c = 13.69700

Dm = 5.210

Z = 2

Deleted and rejected by: Deleted by NBS card.
 Color: Green
 Melting point: 2435
 Optical data: B=2.5, Sign=+
 Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.38, α=54.83.
 Data collection flag: Ambient.

Wretblad., Z. Anorg. Chem., volume 189, page 331 (1930)

Radiation : MoKα1

Filter : Not specified

Lambda : 0.70900

d-sp : Not given

SS/FOM : F16= 8(0.0910,23)

Pattern : 00-002-1259

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

FeO·Cr₂O₃

Iron Chromium Oxide
Chromite, syn

d (Å)	i	h	k	l
3.10000	40			
2.82000	70			
2.21000	30			
2.02000	100			
1.62000	20	5	1	1
1.26000	20	6	2	2
1.17000	20	5	5	1

Lattice : Face-centered cubic

Mol. weight = 223.84

S.G. : Fd3m (227)

Volume [CD] = 580.93

a = 8.34400

Dx = 5.119

Dm = 4.500

Z = 8

Deleted and rejected by: Delete: GWB August 15, verbal comment.
Optical data: B=2.12
Melting point: 1850
Color: Black
General comments: Appears improbable, as the pattern does not correspond with spinel structure.
Data collection flag: Ambient.

Harcourt, G., Am. Mineral., volume 27, page 63 (1942)

Radiation : MoKα1

Filter : Not specified

Lambda : 0.70900

d-sp : Not given

SS/FOM : F3= 2(0.1110,16)

• Fiches ASTM utilisées pour l'identification des pics apparaît sur les échantillons du cuivre

Pattern : 00-002-1225		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
Cu		<i>d (Å)</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Copper		2.08000	100	1	1	1
		1.81000	80	2	0	0
		1.28000	80	2	2	0
		1.09000	80	3	1	1
		1.04000	50	2	2	2
		0.90000	20	4	0	0
		0.83000	40	3	3	1
		0.81000	40	4	2	0
		0.74000	20	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm3m (225) a = 3.60700 Z = 4		Mol. weight = 63.55 Volume [CD] = 46.93 Dx = 8.994 Dm = 8.950				
Deleted and rejected by: Deleted by NBS card. Melting point: 1083 Color: Red Data collection flag: Ambient.						
Waldo, G., Am. Mineral., volume 20, page 590 (1935)						
Radiation : MoKα1 Lambda : 0.70900 SS/FOM : F9= 9(0.1310,8)		Filter : Not specified d-sp : Not given				

Pattern : 00-001-1117

Radiation = 1.540600

Quantity : Deleted

CuO

Copper Oxide
Tenorite

d (Å)	i	h	k	l
2.51000	100	-1	1	1
2.31000	100	1	1	1
1.85000	20	-2	0	2
1.70000	8	0	2	0
1.57000	8	2	0	2
1.50000	15	-1	1	3
1.41000	20	0	2	2
1.37000	20	2	2	0
1.30000	5	3	1	1
1.28000	10	0	0	4
1.16000	5	-3	1	3
1.09000	3	-1	3	1
1.01000	3	0	2	4
0.98000	3	-1	1	5
0.89000	3	5	1	0

Lattice : Base-centered monoclinic

Mol. weight = 79.55

S.G. : C2/c (15)

Volume [CD] = 79.94

a = 4.65300

Dx = 6.609

b = 3.41000

beta = 99.48

Dm = 6.100

c = 5.10800

a/b = 1.36452

Z = 4

c/b = 1.49795

Deleted and rejected by: Deleted by NBS.

Color: Iron gray to black

Optical data: B=2.63, 2V=70(15)°

Data collection flag: Ambient.

Hanawalt, et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)

Radiation : MoKα

Filter : Beta

Lambda : 0.70900

d-sp : Not given

SS/FOM : F15= 4(0.0720,57)

Résumé

Les oxydes métalliques ont, depuis longtemps, suscité un intérêt technologique et industriel primordial en raison de leurs diverses propriétés : électroniques, optiques, magnétiques, etc. De plus, ils sont connus pour leur stabilité thermique et leur inertie chimique.

Les couches d'oxydes sur le titane, l'aluminium, l'acier inoxydable ferritique et le cuivre ont été formées par oxydation thermique dans différentes conditions. La diffraction par les RX, la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse EDS et l'ellipsométrie ont été utilisées pour identifier les phases présentes dans l'oxyde, pour caractériser les morphologies des surfaces de ces oxydes et pour déterminer leurs épaisseurs.

Le comportement électrochimique des couches d'oxydes a été étudié par l'analyse voltampérométrique et les mesures d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent que les oxydes formés présentent un meilleur pouvoir protecteur. Les propriétés semi-conductrices des films d'oxyde ont été déterminées à partir des mesures en capacité. Les résultats indiquent que les oxydes thermiques se comportent comme des semi-conducteurs hautement dopés.

Mots clés : courbes de Mott-Schottky, couches d'oxydation, courbes de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

Metallic oxides have, since a long time, attracted much interest in technology and industry owing to their various properties: electronic, optical, magnetic, etc. Moreover, they are known for their thermal stability and their chemical inertness.

Oxide layers on titanium, aluminium, ferritic stainless steel and copper were formed by thermal oxidation at various conditions. X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) in conjunction with EDS analysis and ellipsometry were used to identify the oxide phases present, to characterize their morphologies and to determine their thickness.

The electrochemical behaviour of the oxide layers was investigated by voltammetric analysis and electrochemical impedance measurements. The results obtained show that the formed oxides improve better protectiveness. Semiconducting properties of the oxide films were determined using capacitance measurement. The results indicate that the thermally oxide films behave like highly doped semiconductors.

Key words: Mott-Schottky curves, oxidation layers, Tafel curves, electrochemical impedance spectroscopy

