



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieure et de la
recherche scientifique



Université Abbes Laghroue _ Khenchela

Faculté des Sciences et technologie

Département des sciences de la matière

Physique des matériaux

Mémoire

pour l'obtention de master Physique des matériaux

par

Medjekal Amira

Thème

Caractérisation mécanique et corrosion des alliages Ni-P

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------|------------|-------------------------|-----------|
| Hemmame Zoubir | Professeur | Université de khenchela | Président |
| Iaiche Sabrina | Professeur | Université de khenchela | Examineur |
| Lekmine Farid | Professeur | Université de khenchela | Encadreur |

Année universitaire : 2020-2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes parents.*
- *A mes soeurs et frères*
- *A mon propre homme*
- *A toute ma famille.*
- *A mes amis.*

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le Tout Puissant pour la volonté , la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur monsieur Dr. Lekmine Farid d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait monsieur Hemmame Zoubir , Professeur à l'université de Khenchela , en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers madame Iaiche Sabrina professeur de l'université de Khenchela, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je souhaite également remercier mon ami Boudjemaa Salah Eldine qui me donner une chance pour continuer mes études, par l'inscription à université de khenchela

En enfin, un grand merci à ma famille, en particulier mes sœurs et mes frères et papa pour votre soutien indéfectible tout au long de ces années qui m'a permis de trouver la force de persévérer dans les moments difficiles.

Table des matières

| Titre | page |
|---|-------------|
| Listes des figures | i |
| Listes des tableaux | i |
| Introduction generale | 1 |
| <u>Chapitre I</u> | |
| Techniques d'élaboration des couches minces | |
| I .1. Introduction | 4 |
| I .2. Couches minces | 4 |
| I .3. Techniques d'élaboration des couches minces | 5 |
| I.4. Techniques d'élaboration physiques | 5 |
| I.4.1. Pulvérisation cathodique | 5 |
| I.4.1.1. Principe de pulvérisation cathodique | 5 |
| I.4.1.2. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC) | 6 |
| I.4.1.3. Pulvérisation cathodique triode | 7 |
| I.4.1.4. Pulvérisation radio fréquence (RF) | 8 |
| I.4.1.5. Pulvérisation magnétron | 9 |
| I.4.2. Évaporation sous vide | 10 |
| I.4.2.1. Principe L'évaporation sous vide | 10 |
| I.4.2.2. Les techniques d'évaporation | 11 |
| I.4.2.3. Évaporation par bombardement électronique | 11 |
| I.4.2.3. Évaporation par effet joule | 12 |
| I.4.3. Canon à électrons | 12 |
| I.4.4. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) | 13 |
| I.4.5. L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) | 14 |
| I.4.5.1. Principe L'Epitaxie par Jets Moléculaires | 14 |
| I.5. Techniques d'élaboration chimiques | 15 |
| I.5.1. Technique d'élaboration chimique en phase vapeur (CVD) | 15 |
| I.5.1.1. CVD assistés par laser (LCVD) | 16 |
| I.5.1.2. CVD à pression atmosphérique (APCVD) | 17 |
| I.5.1.3. CVD à basse pression (LPCVD) | 17 |

| | |
|--|----|
| I.5.1.4.CVD assisté par plasma (PECVD) | 18 |
| I.5.1.5.Le dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud (HWCVD) | 18 |
| I.5.2. Sol-Gel | 19 |
| I.5.2.1. Principe de Sol-Gel | 20 |
| I.5.2.2. Spin Coating | 20 |
| I.5.2.3. Dip-Coating | 21 |
| I.5.3. Spray pyrolyse | 22 |
| I.5.3.1.Principe général du procédé spray | 23 |
| I.5.3.2.Principe du spray ultrasonique | 25 |
| I.5.3.3.Mode de chauffage | 25 |
| I.5.4. par bain chimique CBD | 26 |
| I.5.5. Electrodéposition | 26 |
| I.5.5.1.Principe de l'électrodéposition | 26 |
| I.5.5.2. Relation de Nernst | 27 |
| I.5.5.3.Relation de faraday | 28 |
| I.5.5.4.Etapes d'une réaction électrochimique | 28 |
| I.5.5.5.Facteurs d'un dépôt électrolytique | 29 |
| I.5.5.5.1.Température | 30 |
| I.5.5.5.2.Agitation de l'électrolyse | 30 |
| I.5.5.5.3.pH du bain | 30 |
| I.5.5.5.4.Densité de courant | 30 |
| I.5.5.5.5.Conductibilité de l'électrolyte | 31 |
| I.5.5.5.6.Nature de l'électrolyte | 31 |
| I.5.5.5.7.Concentration de l'électrolyte | 31 |
| I.5.5.5.8.Métal de base | 31 |
| Références de chaiptr e I | 32 |

Chapitre II

Techniques de caractérisation des couches minces

| | |
|--|----|
| II.1.introduction | 36 |
| II.2. Caractérisation structurele | 36 |
| II.2. Caractérisation structurele | 36 |
| II.2.1.Diffraction de rayons X « DRX » | 36 |
| II.2.1.1.Définition | 36 |
| II.2.1.2.Principe | 36 |
| II.2.1.2.1. La loi de Bragg | 37 |

| | |
|---|----|
| II.2.1.2.2.Taille des cristallites | 38 |
| II.2.1.2.3.Détermination des contraintes et la densité de dislocation | 39 |
| II.2.2.La spectroscopie Raman | 39 |
| II.3.Caractérisations morphologiques | 40 |
| II.3.1.Microscope Electronique à Balayage MEB | 40 |
| II.3.1.1. Définition | 40 |
| II.3.1.2.Principe | 40 |
| II.3.1.2.1.Les électrons secondaires | 41 |
| II.3.1.2.2.Les électrons rétro-diffusés | 42 |
| II.3.1.3.Fonctionnement | 43 |
| II.3.1.3.1.Le canon à électrons | 43 |
| II.3.1.3.2.La colonne électronique | 44 |
| II.3.1.3.3.Le détecteur d'électrons secondaires | 44 |
| II.3.1.3.4. Le détecteur d'électrons rétro-diffusés | 44 |
| II.3.1.3.5. Le détecteur de rayons X (EDS) | 44 |
| II.3.1.3.6.La formation de l'image | 45 |
| II.3.2.Microscope électronique en transmission (MET) | 45 |
| II.3.2.1.Définition | 45 |
| II.3.2.2. Principe | 45 |
| II.3.2.3. Fonctionnement | 46 |
| II.3.2.3.1. L'objet | 46 |
| II.3.2.3.2.Le canon a électrons | 46 |
| II.3.2.3.3. L'écran | 47 |
| II.3.2.3.4. Les lentilles encadrant l'objet | 47 |
| II.3.2.3.5. L'image observée de l'objet est celle obtenue | 47 |
| II.3.3. Microscopie à force atomique (AFM) | 48 |
| II.4.Les caractérisation optique | 49 |
| 4.1.1.définition | 49 |
| II.4.1.2. principe | 49 |
| II.4.1.3. Détermination de l'épaisseur | 50 |
| II.4.1.3.1. La profilométrie (mesure mécanique) | 50 |
| II.4.1.3.2. Les franges d'interférence | 51 |
| II.4.1.4.Détermination du coefficient d'absorption | 52 |

| | |
|--|----|
| II.4.1.5.Détermination du gap optique | 52 |
| II.4.1.6. Détermination de la largeur de queue de bande | 52 |
| II.4.1.7.Détermination du seuil d'absorption optique | 53 |
| II.4.2.Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) | 53 |
| II.4.2.1.définition | 53 |
| II.4.2.2.Pricipe | 53 |
| II.4.2.3.Concepts de base | 54 |
| II. 4. 2.3.1.Le facteur cinématique K | 54 |
| II.4.2.3.2.Section efficace de diffusion | 55 |
| II.4.2.2.3.Perte d'énergie | 55 |
| II.4.2.2.4.Stragling | 56 |
| II.4.3.Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) | 56 |
| II.5. Caractérisation électrique | 57 |
| II.5.1.Technique des deux pointes | 57 |
| II.5.2. Détermination des caractéristiques électriques | 57 |
| II.5.2.1.Mesure de la conductivité | 57 |
| II.5.2.2. Calcul de l'énergie d'activation | 58 |
| II.6.Techniques électrochimiques | 58 |
| II.6.1. Techniques stationnaires | 58 |
| II .6.1.1. Techniques des droites de Tafel | 58 |
| II.6.1.2. Technique de la résistance de polarisation (Rp) (Stern et Geary) | 60 |
| II.6.2. Techniques transitoires | 60 |
| II.6.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique | 60 |
| II.6.2.2.La gravimétrie | 63 |
| Références de chapitre II | 64 |

Chapitre III

Résultats & discussions

| | |
|---|----|
| III. Introduction | 67 |
| III.1. Matériaux et procédures expérimentales | 67 |
| III.1.1. Substrat utilisé | 67 |
| III.1.2. Anodes utilisé | 67 |

| | |
|---|----|
| III.1.3. Caractéristique du bain d'électrodéposition | 67 |
| III.1.4. Caractéristique des matériels utilisés | 68 |
| III.1.5. Préparation des substrats | 69 |
| III.1.5.1. Polissage mécanique | 69 |
| III.1.5.2. Caractéristique du bain de dégraissage | 69 |
| III.1.5.3. Caractéristique du bain de décapage chimique | 70 |
| III.1.5.4. Caractéristique du bain de Rinçage | 70 |
| III.1.6. Elaboration du revêtement Ni-P en régime continu | 70 |
| III.1.6.1. Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage | 70 |
| III.1.7. Elaboration des dépôts | 70 |
| III.1.7.1. Variation des paramètres d'élaboration | 71 |
| III.1.7.1.1 Variation de la densité de courant | 71 |
| III.1.8. Techniques de caractérisation | 71 |
| III.1.8.1. Analyse microstructurale | 71 |
| III.1.8.2. Diffraction des rayons X (DRX) | 71 |
| III.1.8.3. Principe d'analyse | 72 |
| III.1.8.4. Détermination des propriétés structurales | 72 |
| III.1.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 73 |
| III.1.9.1 Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry) | 74 |
| III.1.9.1.1. Principe d'EDS | 74 |
| III.1.10. Microscope optique | 75 |
| III.1.11. Caractérisation mécanique | 75 |
| III.1.11.1. Technique de mesure de la dureté | 75 |
| III.1.11.2. Mesure de l'adhérence du dépôt | 77 |
| III.1.11.3. L'épaisseur de revêtement | 77 |
| III.1.12. Techniques d'évaluation de la corrosion | 78 |
| III.1.12.1. Méthode de la masse perdue. | 78 |
| III.1.12.2. Techniques électrochimiques | 79 |
| III.1.12.2.1. Techniques stationnaires | 79 |
| III.1.12.2.2. Test de polarisation | 79 |
| III.1.12.3. Techniques transitoires | 81 |
| III.1.12.3.1. Technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique | 81 |
| III.2. Résultats et discussion | 81 |

| | |
|--|----|
| II.2.1. Effets de la densité de courant | 81 |
| III.2.1.1. Adhérence des dépôts | 82 |
| III.2.2. Caractérisation des dépôts | 82 |
| III.2.2.1. Effet de la densité de courant sur la morphologie | 82 |
| III.2.2.2. Effet de la densité de courant sur la composition chimique des dépôts | 84 |
| III.2.2.3. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) | 86 |
| III.2.2.4. Taille des cristallites | 87 |
| III.2.2.5. Epaisseur de revêtement Ni-P | 89 |
| III.2.2.6. Mesure de la microdureté | 90 |
| III.2.2.7. Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans 1M HCl | 91 |
| III.2.2.7.1. Méthode de la masse perdue. | 91 |
| III.2.2.7.2. Courbes de polarisation (courbes potentiodynamiques) | 93 |
| III.2.2.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 94 |
| Références de chapitre III. | 97 |
| | |
| Conclusion générale | 99 |

Listes des figures

| Titre de figure | page |
|---|------|
| <u>Chapitre I</u> | |
| Fig. I .1 schéma de la pulvérisation cathodique | 6 |
| Fig. I .2 Bâti d'élaboration par pulvérisation cathodique | 7 |
| Fig. I .3 Schéma de principe de système triode | 8 |
| Fig. I .4 Principe de pulvérisation cathodique diode radiofréquence | 8 |
| Fig. I .5 principe de pulvérisation cathodique magnétron | 10 |
| Fig. I .6 schéma du principe de l'évaporation par bombardement électronique | 11 |
| Fig. I .7 évaporation à filament | 12 |
| Fig. I .8 évaporation à creuset « a » creuset à fossette ; « b » four asymétrique | 12 |
| Fig. I .9 Bati de dépôt par canon à électron | 13 |
| Fig. I .10 schéma conventionnel d'un système d'ablation laser | 14 |
| Fig. I .11 mécanisme d'élaboration en phase vapeur | 15 |
| Fig. I .12 schéma de principe de la LCVD | 17 |
| Fig. I .13 schéma de principe de la APCVD | 17 |
| Fig. I .14 schéma de principe de la technique LPCVD | 18 |
| Fig. I .15 Chambre d'élaboration par la technique HWCVD | 19 |
| Fig. I .16 Schéma de principe de la synthèse sol-gel | 21 |
| Fig. I .17 technique de dip-Coation | 22 |
| Fig. I .18 Schéma de reacteur spray-pyrolyse | 23 |
| Fig. I .19 processus d'élaboration avec l'augmentation de la température du substrat. | 24 |
| Fig. I .20 Schéma représentatif d'un équipement d'élaboration par bain chimique | 26 |
| Fig. I .21 Illustration des différentes étapes du transfert de charge | 29 |
| <u>Chapitre II</u> | |
| Fig .II. 1 Diffraction des rayons X | 37 |
| Fig .II. 2 prince de la loi de bragg | 37 |
| Fig .II. 3 Schéma de principe du diffractomètre | 38 |
| Fig .II. 4 La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X | 38 |
| Fig .II. 5 principe de la spectroscopie Raman | 40 |

| | |
|--|----|
| Fig .II. 6 Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisés en MEB | 41 |
| Fig .II. 7 Emission d'un électron secondaire | 42 |
| Fig .II. 8 Emission d'un électron rétro-diffusés | 42 |
| Fig .II. 9 Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage | 43 |
| Fig .II. 10 Schéma d'un M.E.T | 46 |
| Fig .II. 11 Le canon à électrons | 47 |
| Fig .II. 12 Schéma de principe d'un AFM | 48 |
| Fig .II. 13 Image d'une pointe AFM | 48 |
| Fig .II. 14 Mode vibratoire (a) et mode contact (b) en AFM | 49 |
| Fig .II. 15 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau | 50 |
| Fig .II. 16 Mesure de l'épaisseur par un profilométrie | 51 |
| Fig .II. 17 Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur | 51 |
| Fig .II. 18 Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford RBS. E0 correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision, E1 est l'énergie d'un ion rétrodiffusé à la surface de la couche mince et E2 est l'énergie d'un ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche | 54 |
| Fig .II. 19 Montage de la technique de deux points | 57 |
| Fig .II. 20 détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel | 59 |
| Fig .II. 21 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire . autour de ce point, le comportement électrochimique du système est supposé être linéaire | 61 |
| Fig .II. 22 Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant | 62 |

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Fig. III .1 Electrode de travail (acier). | 69 |
| Fig. III. 2 Le dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P. | 70 |
| Fig. III .3 (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) représentation de la Loi de Bragg | 72 |
| Fig. III .4 Illustration montrant la définition de β à partir de spectre de diffraction des rayons X | 73 |
| Fig. III. 6 Schéma de microduromètre | 76 |
| Fig. III .7 Schéma de principe de la mesure de la microdureté par la méthode Vickers | 77 |
| Fig. III .8 Dispositif de polarisation | 80 |
| Fig. III .9 Montage pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique | 81 |

| | |
|--|----|
| Fig. III .10 Morphologie des dépôts composites Ni-P obtenus à différentes densités de courant : (a) 1 A. dm ⁻² , (b) 3 A. dm ⁻² ; (c) 5 A. dm ⁻² , (d) 7 A. dm ⁻² et (e) 9 A. dm ⁻² | 83 |
| Fig. III .11 Spectre EDS des dépôts Ni-P et la distribution des éléments dans le dépôt: (a) 1A. dm ⁻² , (b) 3 A. dm ⁻² ; (c) 5 A. dm ⁻² , (d) 7 A. dm ⁻² et (e) 9 A. dm ⁻² | 85 |
| Fig. III .12 Influence de la densité du courant appliquée sur la composition des alliages Ni-P. | 86 |
| Fig. III .13 Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant appliquée | 87 |
| Fig. III .14 Taille des cristallites des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant. | 89 |
| Fig. III .15 Courbe de l'épaisseur en fonction de la densité de courant appliqué. | 90 |
| Fig. III .16 Variation de la microdureté des dépôts Ni-P en fonction de la densité du courant | 91 |
| Fig. III .17 Effet de la densité de courant appliquée sur la dureté et la teneur en phosphore dans les alliages | 91 |
| Fig. III .18 Variation du taux de corrosion pour les dépôts en fonction des densités de courant | 92 |
| Fig. III .19 Courbes de polarisation des revêtements Ni-P électrodéposés pour différentes densités de courant | 93 |
| Fig. III .20 Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P déposé avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M | 95 |

Listes des tableaux

| Tableau | page |
|---|-------------|
| <u>Chapitre I</u> | |
| Tabl .I.1 les techniques de CVD et leur domaine de température | 16 |
| <u>Chapitre III</u> | |
| Tabl. III.1 Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrodéposition | 65 |
| Tabl. III.2 Matériels utilisés | 65 |
| Tabl. III.3 Composition chimique du bain de dégraissage | 66 |
| Tabl. III.4 Taille des cristallites des revêtements Ni-P | 85 |
| Tabl. III.5 Epaisseurs des revêtements Ni-P | 86 |
| Tabl. III. 6 Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P dans le milieu agressif 1M HCl, obtenus à partir des droites de Tafel. | 91 |
| Tabl. III.7 Paramètres de corrosion des alliages Ni-P, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu 1M HCl | 93 |

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [1]. La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de ce métal qui le transforme en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver dans des solides ioniques (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humide ou aqueux) [2]. Les propriétés physiques et chimiques de ces produits sont importantes, car elles influencent ensuite la vitesse de la corrosion [3].

Les revêtements peuvent être élaborés par plusieurs techniques, parmi lesquelles l'électrodéposition, présente plusieurs avantages : contrôle précis de l'épaisseur, contrôle de la vitesse de dépôt, dépôt réalisable à la température ambiante et dispositif disponible et simple [4].

Les revêtements Ni-P sont largement utilisés dans l'aérospatiale, dans l'automobile, dans les industries chimiques et électronique ainsi que dans la production du pétrole. Le besoin d'améliorer la protection contre la corrosion des métaux a motivé les chercheurs à trouver de superbes nouveaux revêtements ou à modifier ceux déjà existants. La préparation de revêtements par l'usage des méthodes électrochimiques est intéressante en vertu de ou grâce à leur simplicité et le contrôle des paramètres du bain (composition du bain, pH et température). Les propriétés physiques et mécaniques des revêtements peuvent être modifiées dans une certaine plage [5].

Plusieurs chercheurs s'intéressent aux revêtements Ni-P en raison de leurs propriétés importantes telles que la résistance à la corrosion, la bonne capacité de soudage, la conductivité électrique élevée, la formation de surface lisse et la symétrie, le faible coefficient de frottement, l'activité électrique et les propriétés paramagnétiques obtenues par les procédés électrochimiques simples et aussi pour leur aspect brillant et lisse, contrairement au dépôt de Ni [6-7, 8]

Les propriétés métallurgiques des alliages dépendent des pourcentages de phosphore. L'alliage Ni-P avec une teneur en P supérieure à 8% en poids (teneur élevée en phosphore) possède d'excellentes propriétés mécaniques, telles que la dureté, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion [9, 10, 11]. Bien qu'il existe plusieurs recherches sur

l'électrodéposition d'alliages Ni-P [6,12, 13- 14], il existe des études limitées sur l'effet de la densité de courant sur les caractéristiques des revêtements Ni-P.

L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence de la densité du courant sur les différentes caractéristiques des revêtements Ni-P. Les dépôts sont obtenus par la technique d'électrodéposition (courant continu) sur un substrat d'acier. L'évolution morphologique, structurale, microstructurale, mécanique et le comportement électrochimique de ces alliages dans un milieu HCl 1M ont été respectivement étudiées par ; microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, micro dureté et analyse potentiodynamique.

Ce manuscrit est composé une introduction générale ,trois chapitres , une conclusion générale.

le premier chapitre qui est consacré pour rappeler les techniques d'élaboration de couches minces qui sont généralement divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique.

Le deuxième chapitre présente une étude des techniques de caractérisation des couches minces qui reposent sur différents principes physiques et rappelons brièvement les principes fondamentaux de ces techniques de caractérisation couramment utilisée.

Le troisième chapitre résume la mise en place de montages d'électrodéposition, la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de la caractérisation de surface des dépôts (MEB, EDX et DRX)

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude.

Références de introduction générale

- [1] *Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, Circuits eau de mer traitements et matériaux, Editions TECHNIP, Paris, p. 199, 1993.*
- [2] *P. F. Thomas, J. L. Azan, Précis de physique-chimie, Bréal, Rosny, p. 78, 2006*
- [3] *J. C. Scully, Corrosion. Protection: principes fondamentaux, Masson, Paris, 1995.*
- [4] *M. A. A. Vlasa, «Revêtements composites obtenus par voie électrochimique», Thèse de doctorat, Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et Université de Franche-Comté, Besançon, France, 30 Septembre 2011*
- [5] *J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, Journal of Alloys and Compounds , Vol. 571, (2013), 183204*
- [6] *A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 9, (2012), 785–797*
- [7] *L. Chang, C.-H. Chen, H. Fang, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155, No.1, (2008), D57-D61*
- [9] *M.S. Nur Ariffah, M.S. Nurulakmal, A.S. Anasyida, E.K. Shiu, Materials Science Forum, Vol. 819, (2015), 97- 102*
- [10] *A.R. Madram, H. Pourfarzad, H. R. Zare, Electrochimica Acta, Vol.85, (2012), 263267.*
- [11] *A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, P. Knauth, Surface and Coatings Technology, Vol. 345, (2018), 40-52*
- [12] *A. Bai, P-Y. Chuang, C-C. Hu, Materials Chemistry and Physics Vol. 82, Issue 1, (2003), 93-100*
- [13] *D. B. Lewis, G.W. Marshall, Surface and Coatings Technology, Vol. 78, Issues 1-3 (1996), 150-156.*
- [14] *Y. Kasazaki, H. Fujiwara and H. Miyamoto, Surface and Coatings Technology, Vol. 253, (2014). 154-160*

Chapitre I

Techniques d'élaboration des
couches minces

I.1. Introduction

Ce chapitre rappelle les techniques d'élaboration. Nous verrons dans une première partie, la définition de couches minces en deuxième partie les techniques d'élaborations des couches minces. Les couches minces sont réalisées en utilisant plusieurs techniques, qui sont généralement soit une technique CVD (dépôt chimique en phase vapeur) permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat, soit une technique PVD (dépôt physique en phase vapeur), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Les éléments formant la couche mince sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation. Les techniques d'élaboration les plus souvent utilisées pour la fabrication des couches minces sont décrites ci-dessous, elles permettent d'avoir des matériaux ayant de bonnes propriétés physiques.

I.2. Couches minces

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction.[1]

I.3. Techniques d'élaboration des couches minces

Il existe différentes techniques d'élaboration des couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique. Parmi les techniques physiques on peut citer: le dépôt à vapeur physique dit "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les techniques chimiques incluent, les techniques à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. Les techniques en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs.

Les techniques d'élaboration physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les techniques chimiques sont également utilisées industriellement, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse d'élaboration plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées.[2]

I.4. Techniques d'élaboration physique

I.4.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est observé pour la première fois par Sir William Robert GROVE en 1852 .Si des atomes sont arrachés ou pulvérisés de la surface d'un matériau par des particules énergétiques alors on parle de pulvérisation. Si la pulvérisation est due à des bombardements d'ions positifs, on parle alors de pulvérisation cathodique.[3]

I.4.1.1. Principe de pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau. Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple . donc La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat .

Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages puisqu'il s'agit d'un processus

mécanique. La pulvérisation est basée, sur l'érosion du matériau par les ions produits par une décharge lumineuse (qui est appelée aussi le plasma) des gaz rares : Ar, Xe ou Kr, les ions Ar^+ sont les plus communément utilisés. Une fois chargées, ces particules peuvent être très facilement accélérées par une simple différence de potentiel.

Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince [4,5]. Donc le plasma, est la base de la pulvérisation cathodique. Suivant la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat).[6]

Cette technique permet l'élaboration de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60 – 70°C).[7]

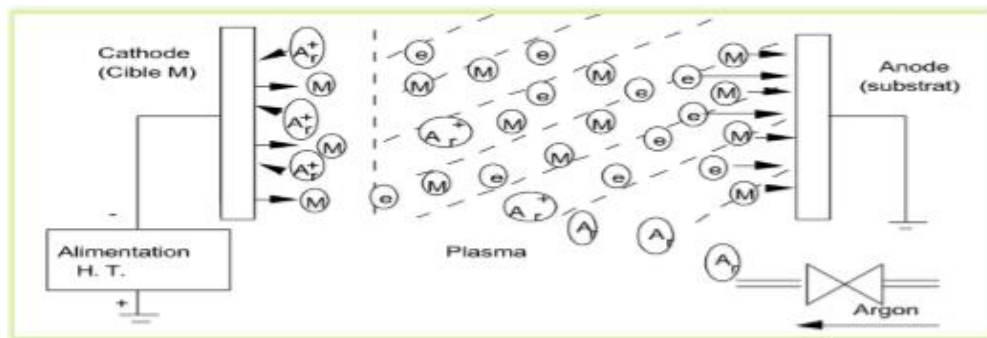


Fig. I.1 schéma de la pulvérisation cathodique[8]

Le matériau à pulvériser est porté donc à un potentiel électrique négatif de quelques centaines de volts, ceci grâce à la physique de la décharge lumineuse. Le générateur de puissance utilisé pour cette décharge peut être à courant continu si on pulvérise des métaux. Pour le dépôt des films diélectriques, la source de puissance alternative (en général à la fréquence de radiofréquence (13,56 MHz)) est nécessaire pour entretenir la décharge en neutralisant des charges accumulées en surface.[6]

I.4.1.2. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode (pulvérisation D.C) est décrit sur la figure (I. 2). Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} torr, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à

pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse.[4]

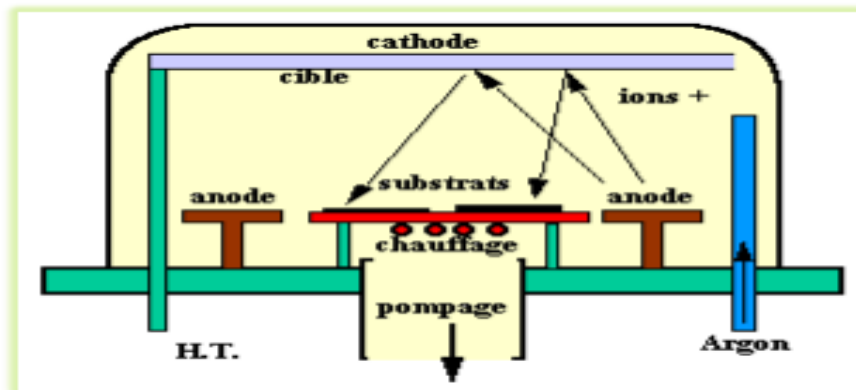


Fig. I.2 Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique

La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Cette technique est généralement utilisée pour des élaborations des couches métalliques ou semi-conductrices. Au cours d'élaboration, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, si cette dernière est isolante, la charge positive qui y paraît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC pour les élaborations de couches conductrices ou semi-conductrices seulement.[9]

I.4.1.3. Pulvérisation cathodique triode

Dans les procédés diode DC ou haute fréquence, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la figure, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150volts. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz, un sur dix mille, se trouvant entre ces deux électrodes.

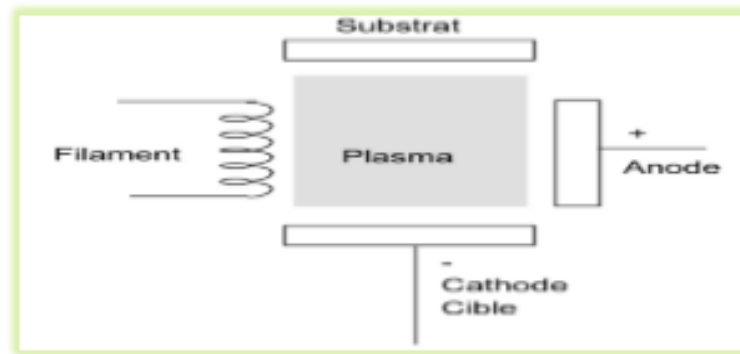


Fig. I. 3 Schéma de principe de système triode [11]

Dans le système triode, la décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC diode : de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} torr, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz utilisé pour former le plasma. De plus, ce système présente une très grande souplesse d'utilisation : la cible, indépendante du plasma, est bombardée à des énergies faibles, ce qui n'est pas le cas dans le système diode.[10]

I.4.1.4. Pulvérisation radio fréquence (RF)

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance.[9]

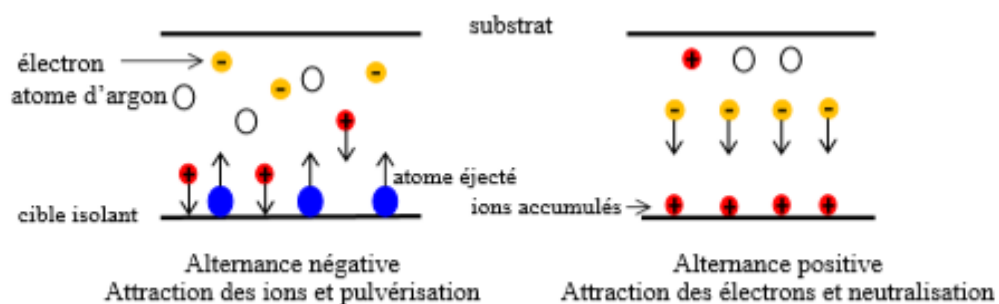


Fig. I 4 Principe de pulvérisation cathodique diode radiofréquence [10]

❖ Autopolarisation de la cible

La fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz (d'où l'appellation RF : Radio Fréquence). Vu leur taille, les ions d'argon apparaissent immobiles par comparaison aux

électrons qui jouissent d'une grande mobilité et peuvent suivre les variations du signal. Par conséquent, la cible se voit en permanence bombardée par des électrons ; de ce fait elle s'autopolarise négativement. Cette tension d'autopolarisation est un paramètre important pour le dépôt car elle joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser le matériau de la cible : elle influe directement sur leur énergie par suite sur la vitesse d'élaboration de la couche. En pulvérisation RF le trajet des électrons est plus long que dans le cas de la pulvérisation DC, il en résulte un meilleur taux d'ionisation dans la première méthode où il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre d'élaboration (jusqu'à une pression de $10^{-4} mb$). Contrairement à la pulvérisation en mode DC la pression des gaz ne doit pas être inférieure à $10^{-2} mb$ [9]

I.4.1.5. Pulvérisation magnétron

Malheureusement, la pulvérisation conventionnelle est d'une efficacité limitée, car il est impossible d'obtenir à la fois une grande énergie cinétique et un courant suffisant, les particules chargées fuyant rapidement vers les murs du système, ceci provoquant des taux de dépôt faibles. Afin de confiner ces particules chargées, on utilise un aimant. Lorsqu'une particule chargée plongée dans un champ magnétique possède une composante de sa vitesse perpendiculaire au champ, elle subit une force de "Lorentz" proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse et de l'intensité du champ.[12]

$$\vec{F} = -q. \vec{V} \wedge \vec{B} \quad (I.1)$$

Dans la configuration magnétron (Figure I.5), on ajoute donc un aimant afin de confiner les trajectoires des électrons secondaires près de la cible, ce qui augmentera par conséquent la quantité d'atomes étant ionisés près de la surface. La densité de plasma plus élevée entraînera un taux de pulvérisation plus élevé, ce qui est exactement l'effet recherché. En sortant de la cible, les électrons auront une vitesse orientée perpendiculairement à la surface à cause de l'accélération provoquée par la différence de potentiel appliquée aux électrodes.

Le champ magnétique fait tourbillonner les électrons, augmentant ainsi le taux d'ionisation. Les vitesses de dépôt sont toujours élevées en pulvérisation magnétron même à très faible pression de travail. La pulvérisation peut être en mode DC ou RF.[9]

C'est une technique couramment utilisée pour réaliser des films minces de matériaux réfractaires ou des alliages complexes de quelques nm à $1 \mu m$ d'épaisseur. Pour déposer des films d'oxyde ou de nitrure on ajoute de l'oxygène ou de l'azote au gaz inerte.[12]

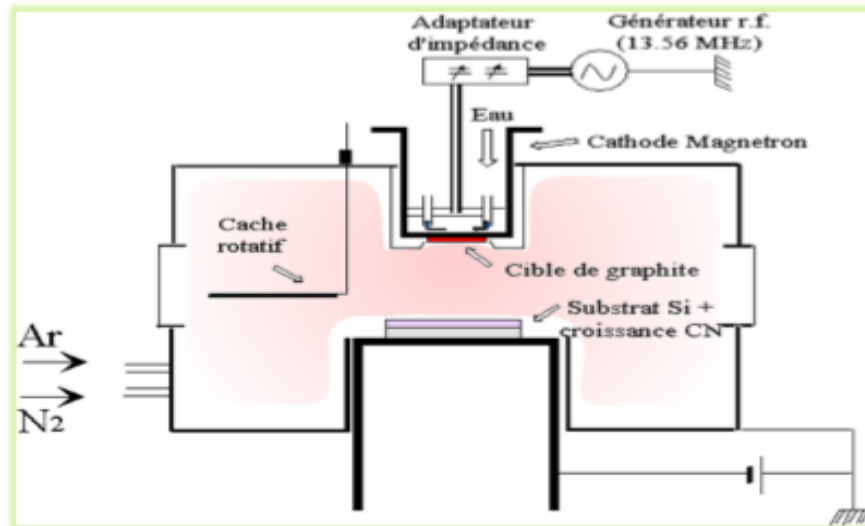


Fig. I 5 principe de pulvérisation cathodique magnétron [11]

I.4.2. Évaporation sous vide

I.4.2.1. Principe L'évaporation sous vide

Une source portée à haute température par un courant électrique intense, produit de la vapeur par sublimation du matériau à déposer. La vapeur se déposera sur un substrat préalablement mis à quelques centimètres de la source.

Cette technique consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température par différents moyens. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collages des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. [13]

Le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [14]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les élaborations sont peu adhérents et souvent amorphes.

I.4.2.2. Les techniques d'évaporation

Vu la différence dans la nature des matériaux à déposer, par exemple la température d'évaporation, plusieurs techniques ont été développées afin de contourner certaines difficultés [15]

❖ Évaporation instantanée

Un mécanisme spécial faisant tomber des particules du matériau à déposer sur une surface portée à haute température produit une évaporation instantanée. Cette technique est utilisée pour préparer des couches minces cermet Bi_2Te_3 ...

❖ Évaporation par Arc

Un générateur de courant continu de ($\sim 100A$) monté en parallèle avec un condensateur branché entre deux électrodes d'un matériau conducteur peut générer une haute température suffisante pour évaporer des matériaux réfractaires, tels que : Tantale (Ta), Niobium (Nb), ...

❖ Évaporation par explosion de fil

Une décharge de condensateurs ($\sim 10 \rightarrow 100\mu F$) sous une tension de ($\sim 1 \rightarrow 10KV$) produit alors une densité de courant très intense traversant un fil métallique provoque ainsi une destruction et l'évaporation du fil [15,16,17].

I.4.2.3. Évaporation par bombardement électronique

Cette technique consiste à porter un filament généralement en tungstène, à une haute tension négative pour l'accélération des électrons, et les focaliser par voie électromagnétique ou électrostatique vers la cible à évaporer. Ainsi l'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau. Cette méthode est très utilisée pour les dépôts des métaux de transition et spécialement les métaux réfractaires parce qu'elle utilise une grande puissance de chauffage avec une très haute efficacité de contrôle de vitesse [7].

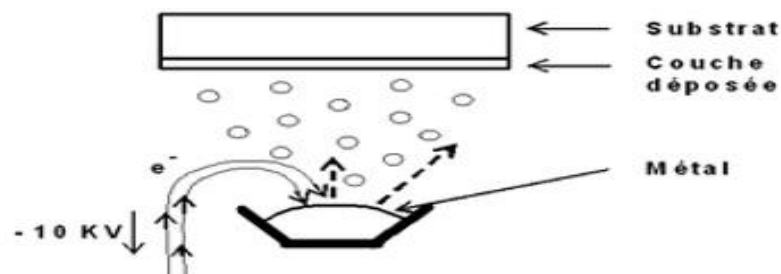


Fig. I 6 schéma du principe de l'évaporation par bombardement électronique

I.4.2.3.Évaporation par effet joule

Cette méthode consiste à chauffer le matériau par effet joule sur un filament ou dans un creuset, qui sont généralement des métaux réfractaires, tels que : W, Ta, Mo & Nb recouvert d'une couche de céramique ou sans [16]. On distingue deux types d'évaporateurs :

- ❖ **Évaporateur à filament** : Ce type d'évaporateur est constitué d'un filament de tungstène ou de tantale enrobé d'un métal plus volatile. Le système est porté à haute température par un courant électrique traversant le filament. Le dispositif est facile à mettre en œuvre mais la technique est limitée aux faibles épaisseurs.

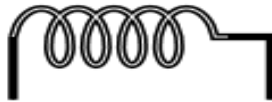


Fig. I 7 évaporation à filament

- ❖ **Évaporateur à creuset**: Ce type de source, appelé aussi cellule de Knudsen , est constitué de métaux réfractaires, tels que : Tungstène (W), Tantale (Ta), ... Ainsi, le matériau à déposer est placé dans le creuset qui est porté à haute température par chauffage résistif ou par induction. Le matériau change d'état et devient vapeur par sublimation. Plusieurs modèles de ces de type Knudsen avec des géométries et tailles différentes existent. Parmi ceux-ci [16,17]



Fig. I .8 évaporation à creuset « a » creuset à fossette ; « b » four asymétrique

I.4.3.Canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leurs trajectoires focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La figure suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique.

Notons, qu'afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Sur la figure (I. 12), on peut remarquer que le porte substrat est tournant.

Les techniques de pulvérisation cathodique et canon à électrons, de par leur principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc.). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés

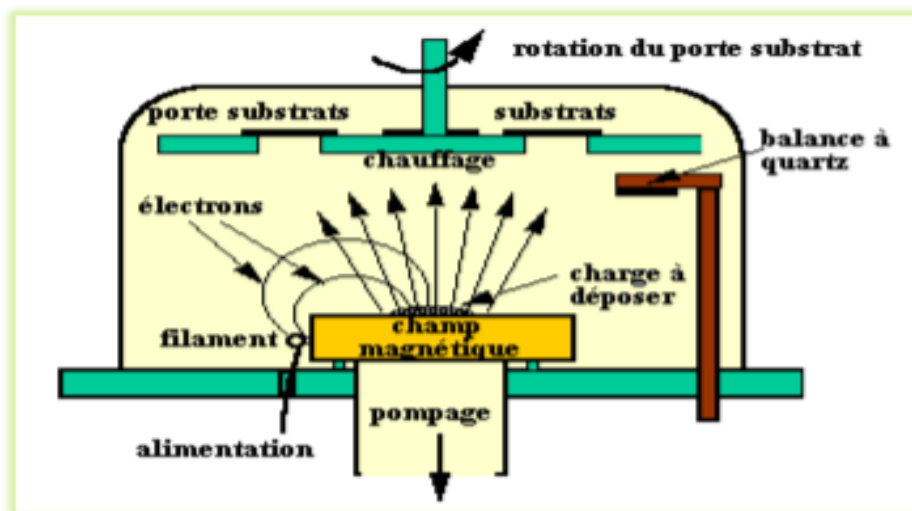


Fig. I 9 Bâti de dépôt par canon à électron [20]

I.4.4. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

Le principe de l'ablation laser (PLD) consiste à irradier la surface du matériau à évaporer placé dans un creuset, par un faisceau laser avec condensation sur le substrat (Figure 1-7) ; l'élévation de la température très rapide d'une zone de très petite surface du matériau donne une évaporation instantanée, et donc une reproduction de la stœchiométrie du matériau de source dans le flux de vapeur et en général dans la couche déposée.

Cette technique donne de bons résultats pour les élaborations des supraconducteurs, alliages ferroélectriques et les mélanges des matériaux composés. Elle permet de donner une stœchiométrie des couches déposées celle des matériaux massif [11]. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'intérêt de cette technique est la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, du au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte (aucune source thermique

polluante à l'intérieur de l'enceinte), ce qui est un avantage très significatif pour les élaborations effectués dans un environnement ultravide [6].

L'inconvénient de la PLD réside dans le fait que les films déposés présentent des « bulles » en surface qu'on ne peut éviter qu'en travaillant soigneusement avec une fluence proche du seuil d'évaporation [20]

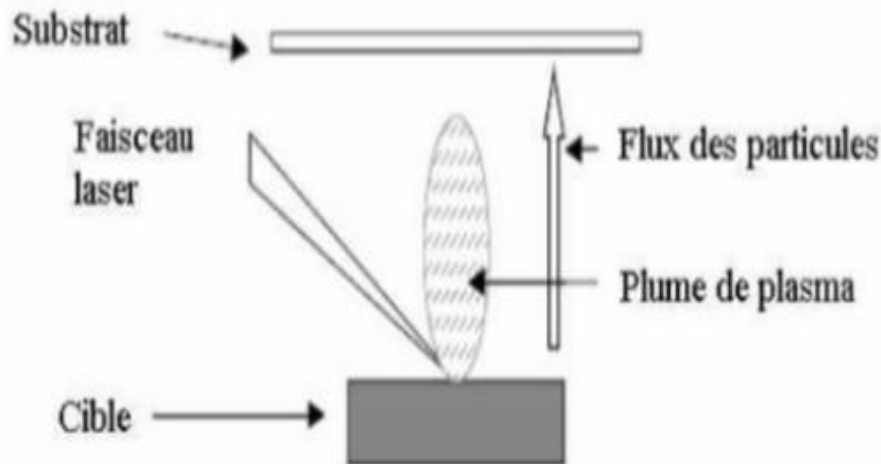


Fig. I 10 schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

I.4.5. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra- High-Vacuum). à savoir 10^{-10} Torr classiquement

I.4.5.1. Principe L'Épitaxie par Jets Moléculaires

Le principe d'élaboration est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont

directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [18].

I.5. Techniques d'élaboration chimiques

I.5.1. Technique d'élaboration chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques d'élaboration chimiques s'articulent autour des techniques d'élaboration chimique en phase vapeur CVD voir figure (I. 13) qui consiste à obtenir des couches minces à la suite de réactions chimiques qui présentent un milieu gazeux.

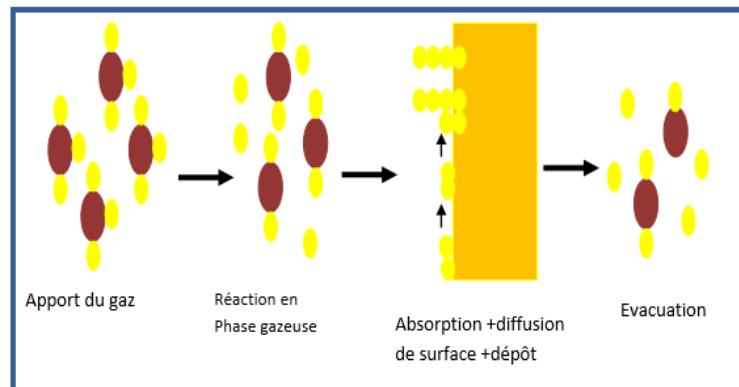
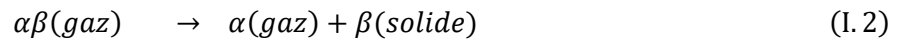


Fig. I. 11 mécanisme d'élaboration en phase vapeur

| Techniques de CVD | Domaine de température |
|-------------------|---|
| ■ LCVD | 500 – 2500°C (du substrat) |
| ■ APCVD | 400 – 1100°C (du substrat) |
| ■ LPCVD | Température d'élaboration autour de 550°C |
| ■ PECVD | Inférieur à 400°C du gaz |
| ■ Hot-WireCVD | 1625 – 2027°C (du filament) |

Tableau. I.1. les techniques de CVD et leur domaine de température[21]

I.5.1.1.CVD assistés par laser (LCVD)

Cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses.

Il est possible de restreindre la surface chauffée à des lignes submicroniques sur lesquelles seulement le dépôt aura lieu (circuits pour microélectronique)

- La photolyse permet un chauffage minimal du substrat.
- De plus l'irradiation laser du substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse

Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des élaborations dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût

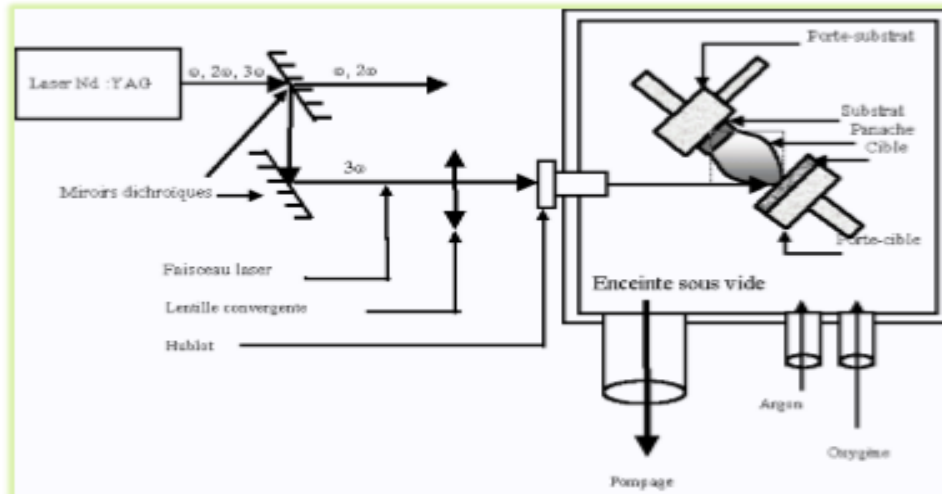


Fig. I .12 schéma de principe de LCVD [11]

I.5.1.2. CVD à pression atmosphérique (APCVD)

Cette technique décrite par la figure (I.13) a été utilisée à l'origine pour des élaboration CVD de semi-conducteurs, surtout à des températures très élevées autour de 1000 °C Dans le domaine de fabrication des couches amorphes à environ 600 °C, les vitesses atteignent environ 5-10 Å/ sec [23]. Dans l'industrie, l'APCVD a été largement remplacée par les dépôts à basse pression, car, dans ce cas, les espèces réactives diffusent plus rapidement ,l'uniformité des élaborations s'en trouve améliorée. [22].

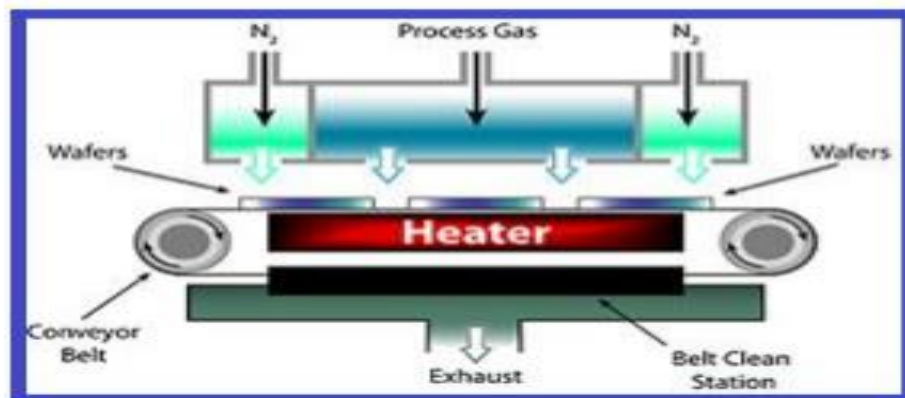


Fig. I .13 schéma de principe de la APCVD

I.5.1.3.CVD à basse pression LPCVD

Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600°C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. [24]

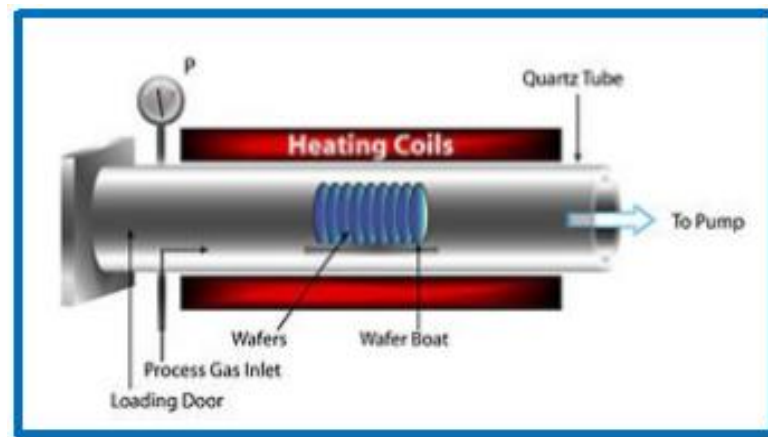


Fig. I .14 schéma de principe de la technique LPCVD [22,23]

I.5.1.4.CVD assisté par plasma (PECVD)

Le principe consiste à appliquer une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'un gaz qui s'ionise facilement (appelé précurseurs). L'ionisation du gaz conduit à l'obtention d'espèces chargées ou non, libres telles que des ions, radicaux libres, atomes et molécules neutres ou excités qui restent en température ambiante. Les électrons sont portés à haute température. Les collisions essentiellement inélastiques entre ces électrons libres et les molécules du gaz produisent les espèces précurseurs actives des réactions chimiques

Nous différencions plusieurs types de procédés PECVD citons:

- ceux assistés par décharges radiofréquences (RF);
- ceux assistés par décharges micro-ondes (MW).
- ceux de résonance cyclotronique électronique PECVD(ECR) . [21]

I.5.1.5.CVD par filament chaud (HWCVD)

Les deux techniques HWCVD et PECVD possèdent presque les mêmes constituants tels que les systèmes de pompage et d'injection de gaz. Elles diffèrent seulement par la source d'excitation. A la place du plasma, la technique HWCVD est basée sur la dissociation des gaz par un filament chaud. Le processus élaboration de par filament chaud se déroule selon les étapes suivantes :

1. Injection du gaz de dépôt sur la surface du filament (voir figure I .15).
2. L'évaporation des radicaux et de la collision en phase gazeuse.
3. Croissance du film sur la surface du substrat

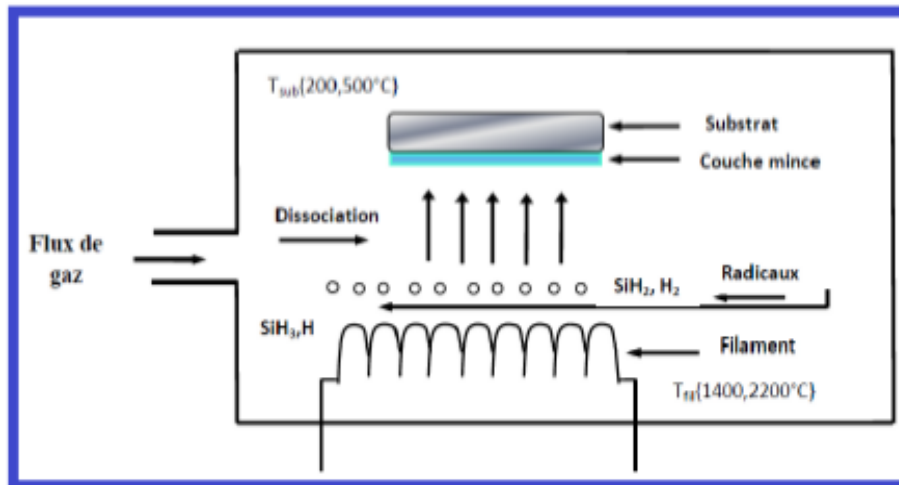


Fig. I .15 Chambre d'élaboration par la technique HWCVD

La température du filament est un paramètre très important puisqu'il influe à la fois sur le taux d'élaboration et sur les propriétés de la couche [25]

Deux régimes de température du filament se présentent:

- Régime haute température : où la température du filament est comprise entre 1800°C et 2000°C.
- Régime faible température : où la température du filament est comprise entre 1400°C et 1600°C.

Trois types de filament sont souvent utilisés : le filament de tungstène W, le filament de Tantale Ta et le filament molybdène Mo. Le filament de tungstène peut changer de température soudainement ainsi qu'il peut subir une rupture lors de l'élaboration. Le filament de tantale présente une longue durée de vie [26]

I.5.2. Sol-Gel

La technique de «Sol-Gel » est l'abréviation de Solution-Gélification elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes. Ce procédé est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette technique de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle . Cette technique permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendue ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux.

I.5.2.1. Principe de Sol-Gel

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification, en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique qui permet l'élimination des composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique[27]

L'élaboration des matériaux par le procédé Sol-Gel transite donc, par quatre étapes importantes :

1. Mise en solution des précurseurs de base.
2. Gélification.
3. Séchage.
4. Eventuellement, un traitement thermique (recuit) [28,29]

Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires. Les étapes finales de gélification, de séchage et d'évaporation se chevauchent dans le temps. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse Sol-Gel. La solution élaborée par voie Sol-Gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (Dip-Coating, Spin-Coating,...)

I.5.2.2. Spin Coating

Cette technique consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée Cette technique d'élaboration peut être décomposée en quatre phases,

1. Le dépôt de la solution
2. Le début de la rotation : la phase l'extérieur de substrat.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. [19]

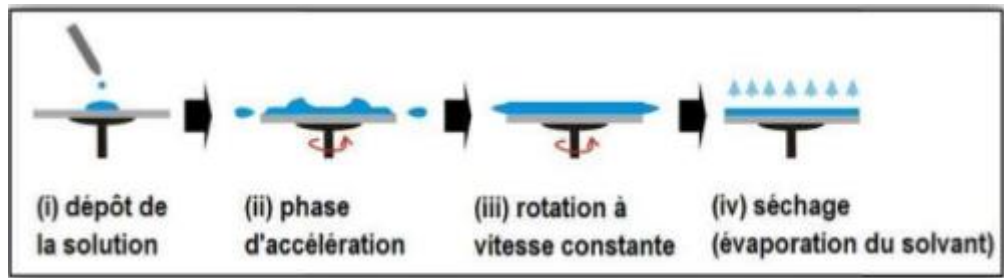


Fig. I.16 Schéma de principe de la synthèse sol-gel

Afin d'obtenir une couche solide, on utilise généralement un solvant assez volatil qui s'évapore au moins partiellement pendant l'opération. Il est également possible de passer l'élaboration à l'étuve, pendant quelques minutes, à une température achever l'évaporation de solvant résiduel.[30]

❖ Paramètres influençant le procédé de spin coating

Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de élaboration (vitesse, accélération) contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de modéliser le calcul d'épaisseur du film déposé. Plusieurs modèles ont été donnés afin d'estimer des films déposés Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors de l'élaboration [31]; pour une solution dont la viscosité est donnée l'épaisseur a été donnée par la relation suivante :

Avec :

c : une constante, e : la vitesse d'évaporation, η : la viscosité de la solution

ω : la vitesse de rotation, ρ : la densité de la solution.

I.5.2.3. Dip-Coating

C'est une technique qui consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière figure (I. 19) Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert est recouvert d'un film uniforme et très poreux

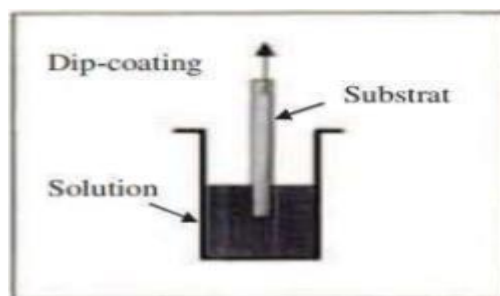


Fig. I .17 technique de dip-Coation

❖ Les avantages du Sol-gel

- a. Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles
- b. Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- c. Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- d. Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- e. élaboration de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- f. Réalisation de dépôts multi –composants en une seule opération.[32]

I.5.3. Spray pyrolyse**I.5.3.1.Principe général du procédé spray**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air [33], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs .

La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. [35]

Cette technique basée sur le transfert de la chaleur et de la masse ,dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat

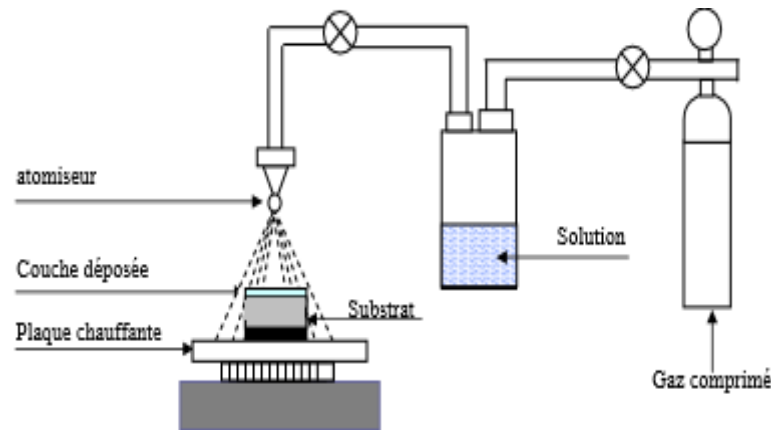


Fig. I .18 Schéma d'un réacteur spray-pyrolyse [44]

➤ A-Pulvérisation

Deux techniques sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- La pulvérisation Pneumatique : La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. [41]

➤ B-La pyrolyse

Spitz et Viguie , ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol

- A basse température (Processus A) : la gouttelette atteint le substrat, le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.
- A températures élevée (processus B) le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité sec arrive sur le substrat en se décomposant en phase solide.
- A températures plus élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime. Il ya donc diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact.
- A températures très élevées (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules solides ou de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.[42]

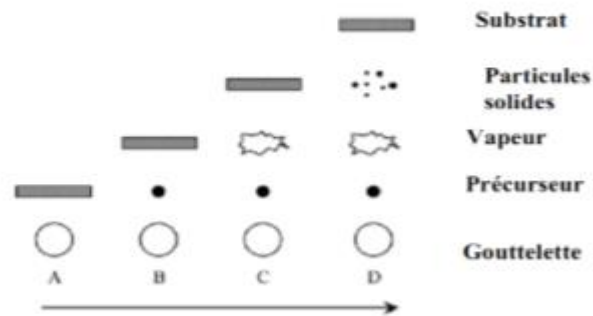


Fig. I .19 processus d'élaboration avec l'augmentation de la température du substrat[43].

➤ **C-Les solutions de départ (source)**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base. Pour obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide [36]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Le préchauffage peut, favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [34].

➤ **D-Génération de gouttelettes (transport)**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [36]

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer .

➤ **E-Réaction chimique sur le substrat (dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200 – 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les

gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [37]

I.5.3.2.Principe du spray ultrasonique

Le principe cette technique est presque similaire à celui de spray pyrolyse, car il s'agit de la pulvérisation de la solution qui contient les constituants (que l'on souhaite déposé), mais dans cette méthode la pulvérisation se fait à l'aide d'un générateur à ultrasons d'où on a tiré son nom (spray ultrasonique).

Donc la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons ; dans notre étude nous avons utilisé la fréquence de 40 KHz, qui est la plus adéquate suivant les études faites par d'autre chercheurs), pour fractionner des films liquides en une multitude de très fines gouttelettes de 40 μm de diamètre.

La formation du spray comprend donc deux étapes : en premier, des ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, en second, les crêtes de ces ondes génèrent des gouttes de taille proportionnelle à la dimension caractéristique des ondes.

Ensuite le jet arrivera sur la surface des substrats qui sont chauffé, à la température désirée et qui permettra l'activation de la réaction chimique a ce niveau la. Et à cette température (Choisit d'une façon judicieuse), certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), et il ne restera que le composé à former (Sulfure d'étain par exemple) qui se déposera sur le substrat [2]

I.5.3.3.Mode de chauffage

➤ A-Chauffage classique

Dans les réacteurs de Spray CVD, l'utilisation d'une plaque chauffante pour le chauffage du substrat est la plus répandue. Son fonctionnement est basé sur l'emploi d'un fil chauffant situé au cœur de la plaque et le contrôle de la température par un thermocouple placé en son centre. Le substrat est posé sur la plaque chauffante pour y être maintenu à la même température [38]

➤ B-Chauffage infrarouge

Le chauffage infrarouge est basé sur le contrôle de la puissance des lampes [39]. Avec asservissement de la température du suscepteur et de la puissance des lampes, un contrôle précis de la température est réalisé. Les radiations infrarouges émises par les lampes sont ensuite absorbées par un suscepteur assurant le maintien en température du substrat

➤ C-Chauffage solaire (four solaire)

Le four solaire est un système de chauffage ou de cuisson fondé sur la capture du rayonnement solaire émis par le soleil, leur transformation en chaleur et de l'utiliser pour le chauffage [40] .

I.5.4. technique d'élaboration par bain chimique CBD

L'élaboration par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au élaboration des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. L'élaboration par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [11].

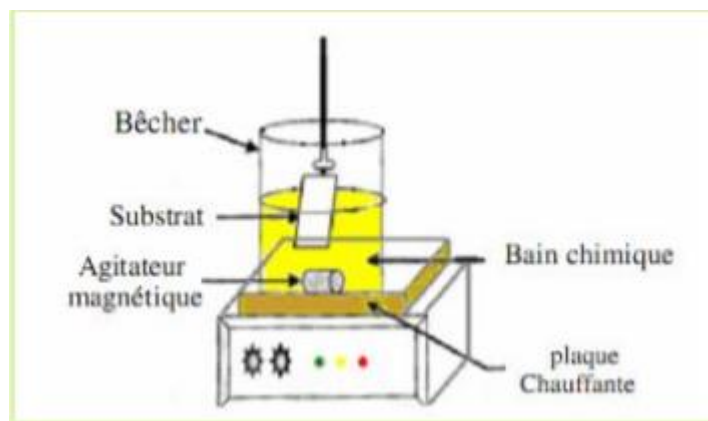


Fig. I.20 Schéma représentatif d'un équipement d'élaboration par bain chimique [11]

I.5.5. Electrodeposition

I.5.5.1.Principe de l'électrodeposition

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodeposition est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.



Cette technique électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la

cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (I.3)

I.5.5.2. Relation de Nernst

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (I.4)$$

Où

- E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),
- R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),
- T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),
- n : le nombre d'électrons mis en jeu,
- F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),
- a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration} [mol.l^{-1}]$), où γ n'est que très rarement égal à un.

On confond cependant très souvent activité et concentration). Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode. La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_1 - E_2 \quad (I.5)$$

Où E_1 : le potentiel appliqué (V), i : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode η_{exp} qui diffère de η par terme IR_s qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s \quad (I.6)$$

I.5.5.3. Relation de Faraday

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M.I. \frac{t}{n.F} \quad (I.7)$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t , la vitesse aura la forme : $v = \frac{\varepsilon}{t}$

La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho.S.\varepsilon \quad (I.8)$$

$$m = M.I. \frac{t}{n.F} = M.I.S. \frac{t}{n.F} \quad (I.9)$$

$$v = \frac{\varepsilon}{t} = \frac{M.I}{n.F.\rho} \quad (I.10)$$

soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro-cristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

I.5.5.4. Etapes d'une réaction électrochimique

➤ Transfert de masse:

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

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

- b. La diffusion : les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- c. La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

➤ **Transfert de charge**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Une polémique reste cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [45]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure (I.17) résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris [46]

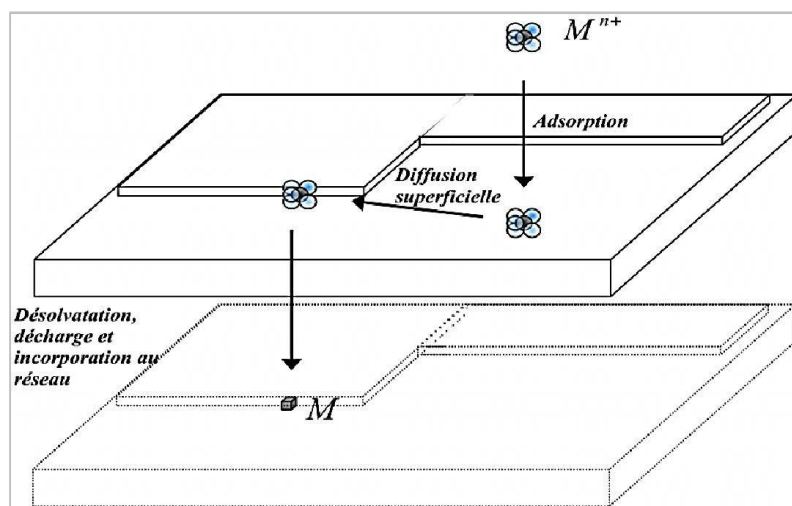


Fig. I.21 Illustration des différentes étapes du transfert de charge [46]

➤ Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction (ad- M cristal), favorisant, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites, à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [46].

I.5.5.5.Facteurs d'un dépôt électrolytique**I.5.5.5.1.Température**

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [47].

I.5.5.5.2.Agitation de l'électrolyse

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [48].

I.5.5.5.3.pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [49,50].

I.5.5.5.4.Densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [51].

Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

I.5.5.5. Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [52].

I.5.5.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [53]. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

I.5.5.7. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [52].

I.5.5.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [52].

Références de chapitre I

- [1] A.Nid , K.Touati Hamad , R. Far , L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire, mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued,(2019)
- [2] O.DARANFAD. Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique. Mémoire de Magister , université des frères Mentouri, Constantine,(2010)
- [3] M. Tinouche , Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas de Sétif (2010)
- [4] http://www.pulvérisation.fr/cathodique/ymj02_chlword4.htm
- [5] http://fr.wikipedia.org/wiki/Pulvérisation_cathodique
- [6] S. HARIECH , Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Mémoire de Magister, université des frères Mentouri, Constantine ,(2009)
- [7] k. BOUCHOUAREB. Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂, Mémoire de Magister, UNIVERSITE D'ORAN Mohamed Boudiaf,(2015)
- [8] A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In₂O₃) par spray ultrasonique», mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [9] M. S. Aida, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Silicium Amorphe Hydrogéné Préparées par Pulvérisation Cathodique : Etude des Effets de la puissance R.F , Thèse de Doctorat
- [10] F. Hadjersi , Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit, Université Ferhat Abbas de Sétif,2018
- [11] K. KAMLI, Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain , Université Mohamed Khider-Biskra,2013
- [12] <http://www.cours.polymtl.caphs4312Labo%20couches%20minces.doc>
- [13] P. Drude, Ann. Phys., 1900, 3, p. 369
- [14] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, MRS Bulletin, 2000, 25(8), p. 58-65

- [15] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 1992
- [16] Kasturi L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, M.G.H. Company, New York, 1975
- [17] A. Marty et S. Andrieu, Croissance et structure des couches minces, *Journal de physique IV Colloque C7*, supplément au *Journal de Physique III*, Volume 6, novembre 1996
- [18] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003
- [19] T. Aanouh, *Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel Spin coating*, mémoire de master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, (2018).
- [20] A. Richart et I. Richart *Les évaporations sous vide, théorie et pratique*, Paris (2000)
- [21] N. Bouziane, *Caractérisation, Modélisation et Simulation des Phénomènes de transport dans les couches de silicium déposées par les techniques PECVD et HWCVD*, thèse de doctorat, Université de Dillali El Liabes Sidi-Bel-Abbes, (2019)
- [22] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/en/chap8c.htm>
- [23] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, 'Thin Film Technology Handbook', III series McGraw-Hill, 640 p., 1998
- [24] T.I Kamins, M.M Mandurah, K.C Saraswat, *J. Electrochem.Soc*, vol. 125, pp. 927932, (1978)
- [25]] Y. Zhou, B.Zhou, J.Gu, M. Zhu, F. Liu, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 564-567, (2008).
- [26] J. K. Rath, B. Stannowski, P. A. T. T. Vanveendaal, M.K. Van Veen, R. E.
- [27] . H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, université des frères Mentouri, Constantine, (2007)
- [28] Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap E.I. Ko, *Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94
- [29] M. Maache, *Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel*, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2014)
- [30] Frégnaux, Mathieu. *Élaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium-dépôt en couches minces nanostructurées*, thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2012)

- [31] Dislich, Helmut, and Paul Hinz. "History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings." *Journal of Non-Crystalline Solids* 48.1 (1982): 11-16.
- [32] [http://rescoll.fr/wpcontent/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1 « Dossier technique : le procédé sol-gel».pdf](http://rescoll.fr/wpcontent/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1«%20Dossier%20technique%20:%20le%20procédé%20sol-gel».pdf) (consulté le 22/05/2018).
- [33] Lenggoro, I. Wuled, et al. "Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method." *Japanese journal of applied physics* 37.3A (1998): L288
- [34] D. Vaufrey, *Réalisation d'OLED à Emission par la surface : Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, UMR CNRS. (2003).*
- [35] K.Okuyama , I.Wuled Lenggorro , Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003): 537-547
- [36] R.Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, *Thèse de Doctorat, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, (2001).*
- [37] B.Corea-Lozano, CH.Comninellis, A.De battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(1996): 83-89.
- [38] Y.Aoun, Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes , *Thèse de Doctorat, Université Mohamed khider-Biskra,(2016).*
- [39] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, *Thèse de doctorat, ENAM-0030 (2009).*
- [40] www.boliviainiti-sudsoleil.org. (15 Mars 2015)
- [41] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes de Zinc et Sulfure de Zinc Préparées par spray ultrasonique, *Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri,(2015)*
- [42] N.Boubrik, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, *Mémoire de Magister, Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou,(2013).*
- [43] A .Derbali , « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)», *Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2011)*
- [44] F.Hadjersi, « Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des

films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit » , Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif,(2011)

- [45] J. Bockris , G.A.Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization* ,Plenum press, New-York (1967) p. 27
- [46] M. Jérémy , *Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$* , thèse de doctorat, l'Université de Reims Champagne- Ardenne,(2004)
- [47] *S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963*
- [48] *L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591*
- [49] *D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.*
- [50] *P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M 1555.*
- [51] *R. H. Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes,DUNOD, 1959*
- [52] *Y. Badé, Revêtements métalliques par voie électrolytique nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000*
- [53] *L. Andropov, électrochimie théorique, Moscou, 1965*

Chapitre II

Techniques de caractérisation des
couches minces

II.1.introduction

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des couches minces qui reposent sur différents principes physiques de base : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique.

Nous rappelons ici brièvement les principes fondamentaux de ces techniques de caractérisation couramment utilisées.

II.2. Caractérisation structurelle.**II.2.1.Diffraction de rayons X « DRX »****II.2.1.1.Définition**

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X. [1] Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström.[2]

II.2.1.2.Principe

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon.

Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.[3]

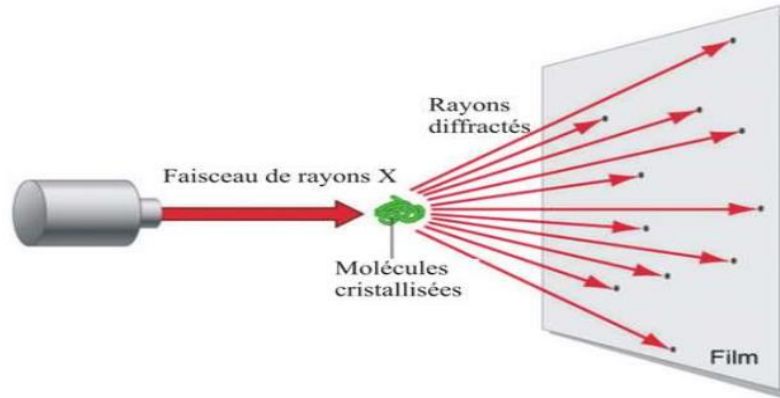


Fig .II. 1 Diffraction des rayons X[4]

II.2.1.2.1. La loi de Bragg

Chacun des faisceaux diffractés se comporte en ce qui concerne sa direction comme s'il était réfléchi selon la loi classique de la réflexion sur l'un des plans réticulaires du cristal : chaque plan cristallographique joue le rôle de miroir et réfléchit environ 10^{-1} à 10^{-3} pour cent de la radiation incidente.

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance inter réticulaire d_{hkl} . Il y a diffraction si la loi appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n \cdot \lambda \tag{II.1}$$

Où n est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction. [5]

On peut démontrer la loi de Bragg en considérant la figure suivante. La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à $2d_{hkl}\sin\theta$. Une interférence additive apparaît lorsque cette différence de marche est un multiple entier n de la longueur d'onde

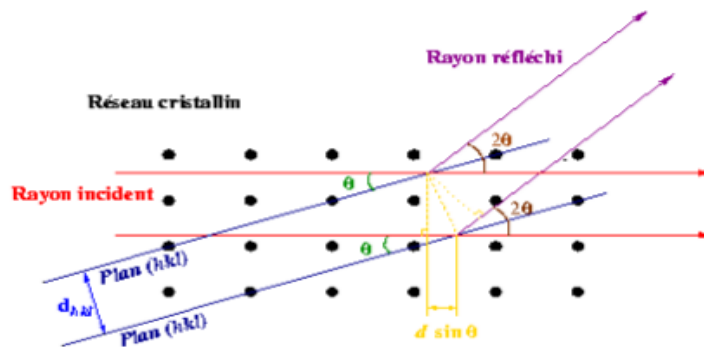


Fig .II. 2 principe de la loi de bragg [1]

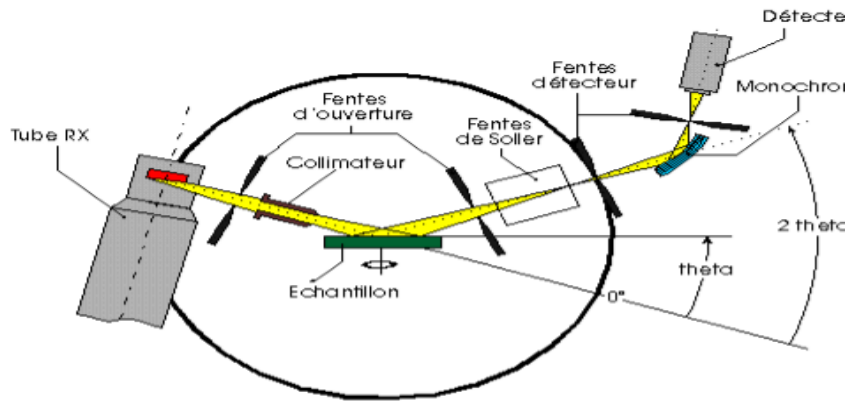


Fig .II. 3 Schéma de principe du diffractomètre[1]

II.2.1.2.2.Taille des cristallites

Taille des cristallites paramètre peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [6] qui s'écrit:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta_{hkl}} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \tag{II.2}$$

Où :

D : Taille des grains en Å ou en nm; λ: Longueur d'onde du faisceau de rayon X;

θ: Angle de diffraction; Δ(2θ) = β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses .

✓ Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian [6]

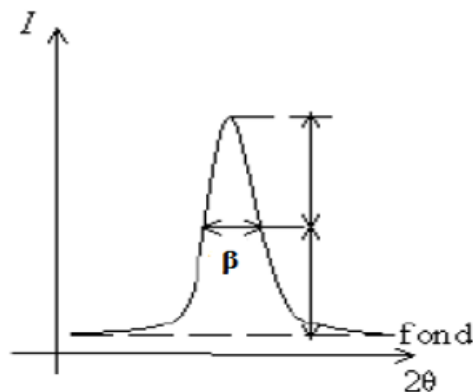


Fig .II. 4 La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [1]

II.2.1.2.3. Détermination des contraintes et la densité de dislocation

La densité de dislocations " δ ", le nombre de cristallites" par unité de surface et les contraintes " ε " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.3})$$

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{II.4})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta_{hkl}}{4} \quad (\text{II.5})$$

En réalité la contrainte ε ainsi calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau.[7]

Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage Δd de l'inter plan par rapport à sa valeur d_0 dans le monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position (décalage) du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité C_{IJ} de chaque plan. Généralement, ces constantes ne sont pas disponibles. Dans la littérature, les autres approches de l'estimation de la contrainte de film comme étant le rapport $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0}$ [6]

II.2.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été découverte en 1928 par Sir C.V. Raman (1888-1970)[8]. La spectroscopie Raman sonde les vibrations au sein des cristaux, liquides et verres. Un spectre Raman est constitué de pics (ou raies) qui donnent les fréquences de ces vibrations.

Le nombre de vibrations, donc de pics, est déterminé par la symétrie du matériau. Les modifications des spectres au cours d'une transition de phase induites par la pression et par la température sont interprétables en termes de changements dans l'agencement des atomes (changements de coordinence) et de mouvements des atomes (mécanismes de changements de phase).

Le principe de la spectroscopie Raman peut être schématisé de la manière suivante. Un cristal est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique. Une partie de cette lumière incidente est diffusée par l'échantillon. Si on analyse cette dernière par un système de réseau

et de détecteur, on observe que la lumière incidente après interaction avec le cristal a perdu ou gagné de l'énergie [9].

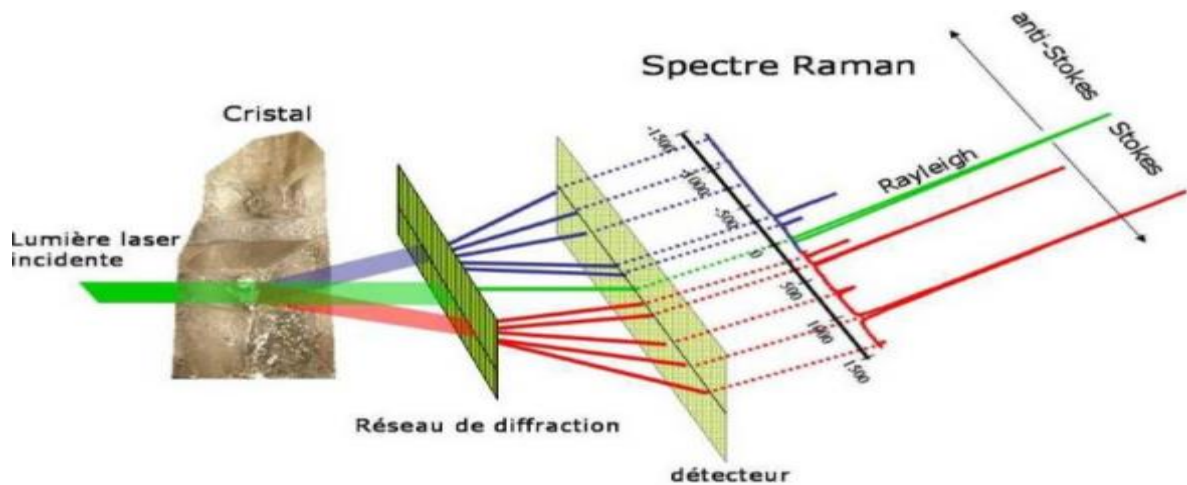


Fig .II. 5 principe de la spectroscopie Raman [5]

II.3.Caractérisations morphologiques

II.3.1.Microscope Electronique à Balayage MEB

II.3.1.1. Définition

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.

La MEB 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 [10]

II.3.1.2.Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents

Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : Réémission d'électrons et de photons ; Absorption d'électrons ; Courants induits ; Potentiels électriques ; Élévation de température locale ; Vibration du réseau

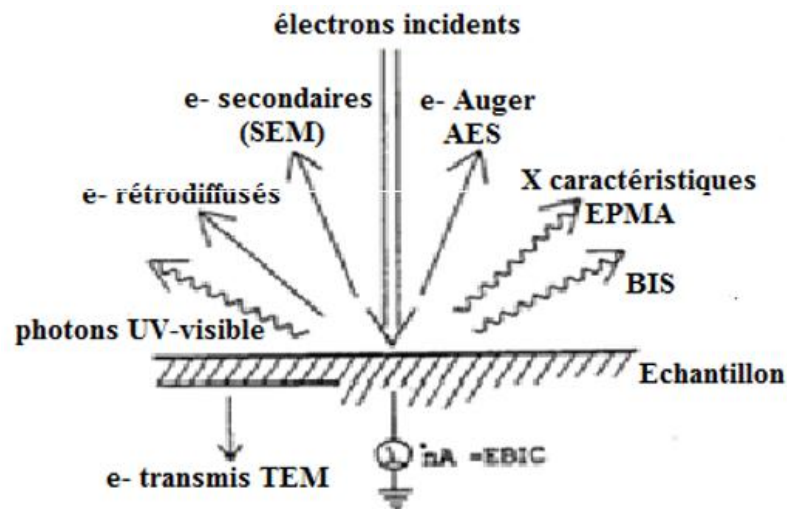


Fig .II. 6 Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisés en MEB [1]

- ❖ En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs :
 - un d'électron secondaire,
 - un d'électrons rétrodiffusés ,
 - un de photons "X".

Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente 2 pics :

- 1 pic de faible énergie (< 50 eV) : c'est le pic des électrons secondaires
- 1 pic de forte énergie (> 50 eV) : c'est le pic des rétro-diffusés

II.3.1.2.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés

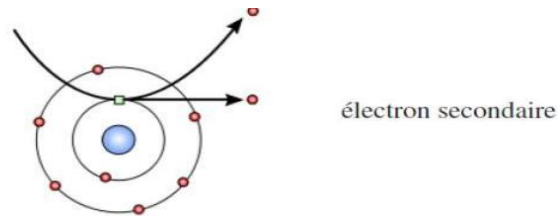


Fig .II. 7 Emission d'un électron secondaire

II.3.1.2.2. Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

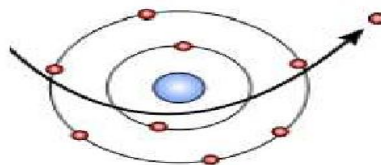


Fig .II. 8 Emission d'un électron rétro-diffusés

II.3.1.3.Fonctionnement

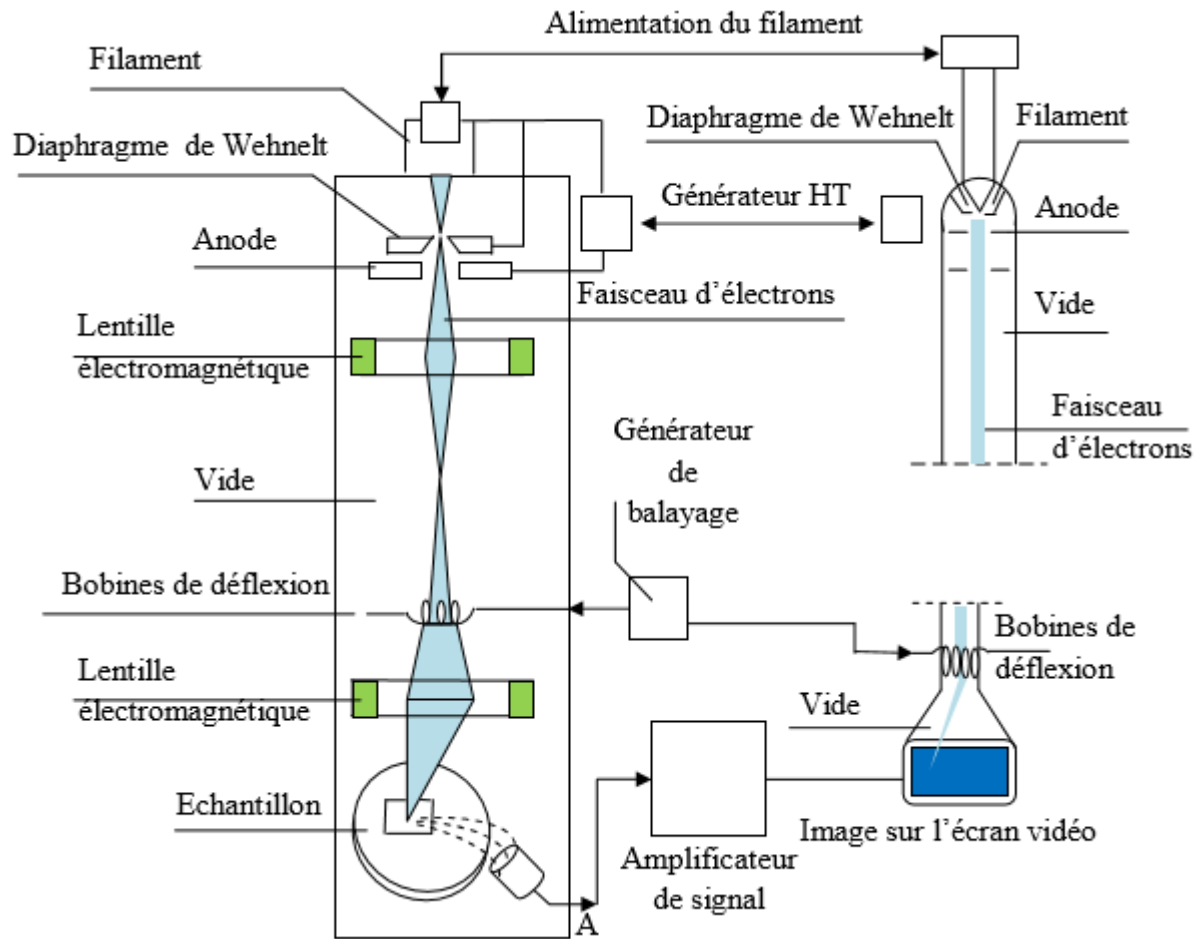


Fig .II. 9 Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage [11]

II.3.1.3.1.Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

II.3.1.3.2. La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel, et se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

II.3.1.3.3. Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

II.3.1.3.4. Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

❖ $A+B$: mode composition

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

❖ $A-B$: mode topographique

Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

II.3.1.3.5. Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X). [2]

II.3.1.3.6. La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement. [12]

II.3.2. Microscope électronique en transmission (MET)**II.3.2.1. Définition**

La microscopie électronique en transmission MET, en anglais TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est «transmis» à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction . [13]

II.3.2.2. Principe

Le microscope électronique en transmission MET utilise un faisceau d'électron à haute tension, (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation [14]

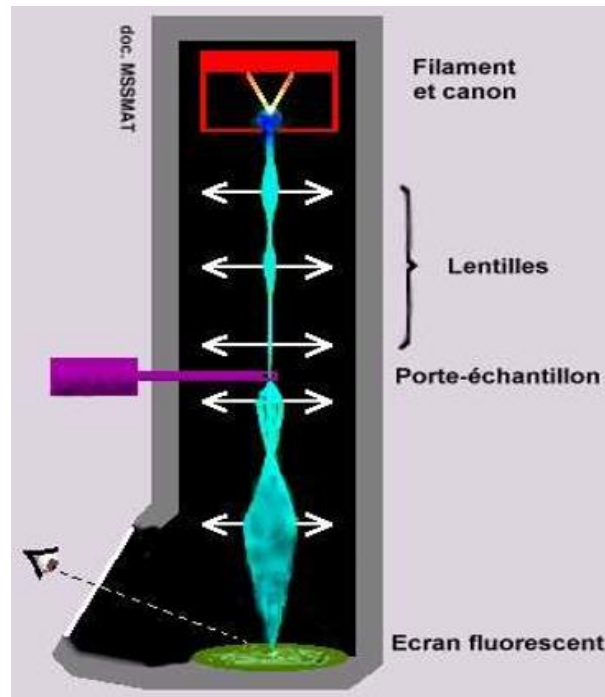


Fig .II. 10 Schéma d'un M.E.T

II.3.2.3. Fonctionnement

II.3.2.3.1. L'objet

A une épaisseur très mince : $\sim 100, 200\text{nm}$

II.3.2.3.2. Le canon à électrons

Les électrons sont produits par 3 sources : W, LaB6 et FEG.

- Par une cathode chaude à effet thermoïonique, lors du chauffage d'un filament de tungstène (W) à $\sim 2700\text{K}$, ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB6, lanthanumhexaboride ou "lab six") à $\sim 1800\text{K}$.

Les électrons sont accélérés par la forte tension d'une anode positive (jusqu'à 200 kV dans le JEOL 2100F, jusqu'à 300 kV dans le Philips CM30 avec LaB6 et aussi 3MeV).

- Par une cathode froide à émission de champ. Ils sont arrachés par effet tunnel, d'une pointe en W extrêmement fine, sous une tension de $\sim 1\text{ kV}$. La source s'appelle canon à émission de champ (canon FEG, Field Emission Gun).

- Le Wehnelt est un cylindre autour de la pointe. Il est à un potentiel légèrement négatif (qq 10kV) pour focaliser les électrons.[2]

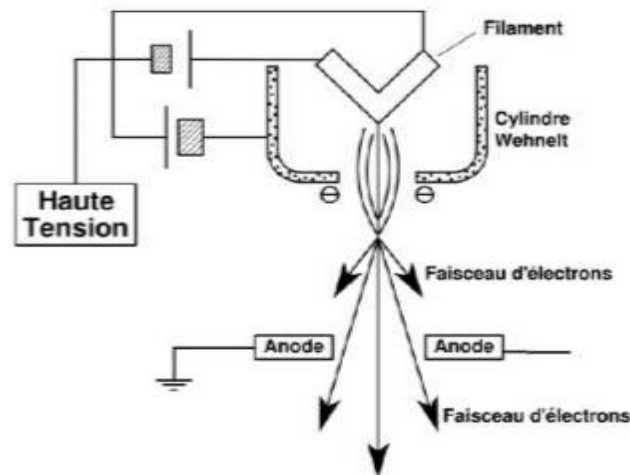


Fig .II. 11 Le canon à électrons

II.3.2.3.3. L'écran

D'observation est un écran fluorescent qui émet de la lumière jaune/verte sous l'impact des électrons ou un film photographique ou une caméra.

II.3.2.3.4. Les lentilles encadrant l'objet

Une lentille ou bobine magnétique est formée par un enroulement de spires par courues par un courant. Elle permet de déplacer le faisceau d'électrons.

– Les lentilles 1 et 2 Elles changent la densité du courant d'électrons et l'ouverture du faisceau et permettent de condenser le faisceau sur quelques nm jusqu'à 0,1 mm de la surface de l'objet. Plus la tache électronique est réduite, plus l'analyse est précise et le grandissement du microscope élevé.

– La lentille – objectif La plus proche de l'échantillon a une distance focale de l'ordre du mm.. Dans le plan focal de la lentille objectif, se forme la figure de diffraction, représentant les caractéristiques géométriques de l'objet et notamment sa périodicité.

– Un jeu de lentilles En aval de l'échantillon forme l'image agrandie de l'objet.

II.3.2.3.5. L'image observée de l'objet est celle obtenue

- Soit dans le plan focal de la lentille objectif, dans le mode diffraction,
- soit dans le plan image de la lentille objective, dans le mode image. [15]

II.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe du microscope à force atomique (AFM) consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur (figure II.12).

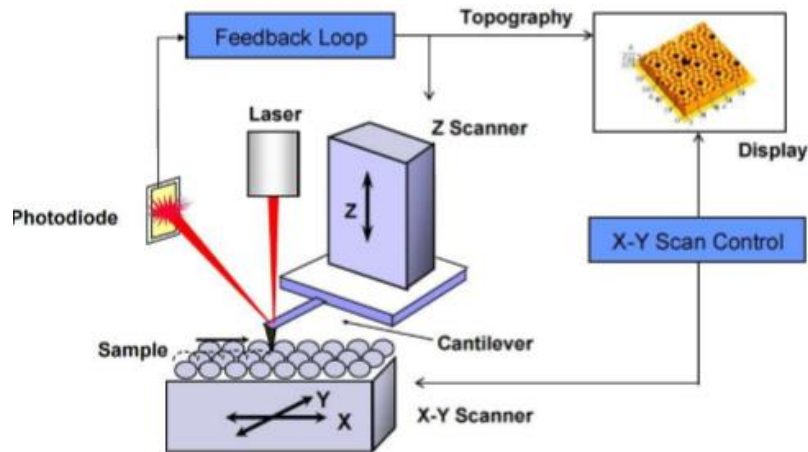


Fig .II. 12 Schéma de principe d'un AFM

Bout de pointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que la constante de raideur du levier varie de 0.5 à 0.006 N/m. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} N.

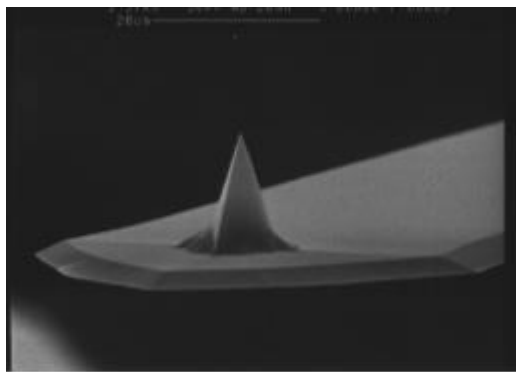


Fig .II. 13 Image d'une pointe AFM

Le type de force qui s'exerce sur la pointe (attractive ou répulsive) est indiqué selon la distance pointe / surface. Ces forces peuvent avoir des origines diverses. Il peut s'agir de force de type Van der Waals, de forces magnétiques, électrostatiques ou encore capillaires selon la nature de l'échantillon analysé. On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure II.14. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant ou vibratoire utilise une pointe

en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.[16]

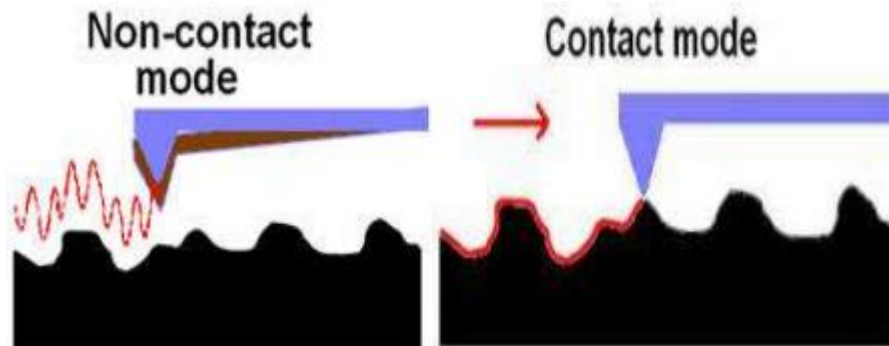


Fig .II. 14 Mode vibratoire (a) et mode contact (b) en AFM [16]

II.4.Les caractérisation optique

II.4.1.Spectroscopie UV-Visible

4.1.1.définition

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique [17] non destructive qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule depuis un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique.[16]

II.4.1.2. principe

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [18].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau UV-Vis.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance $T(\%)$ est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [19].

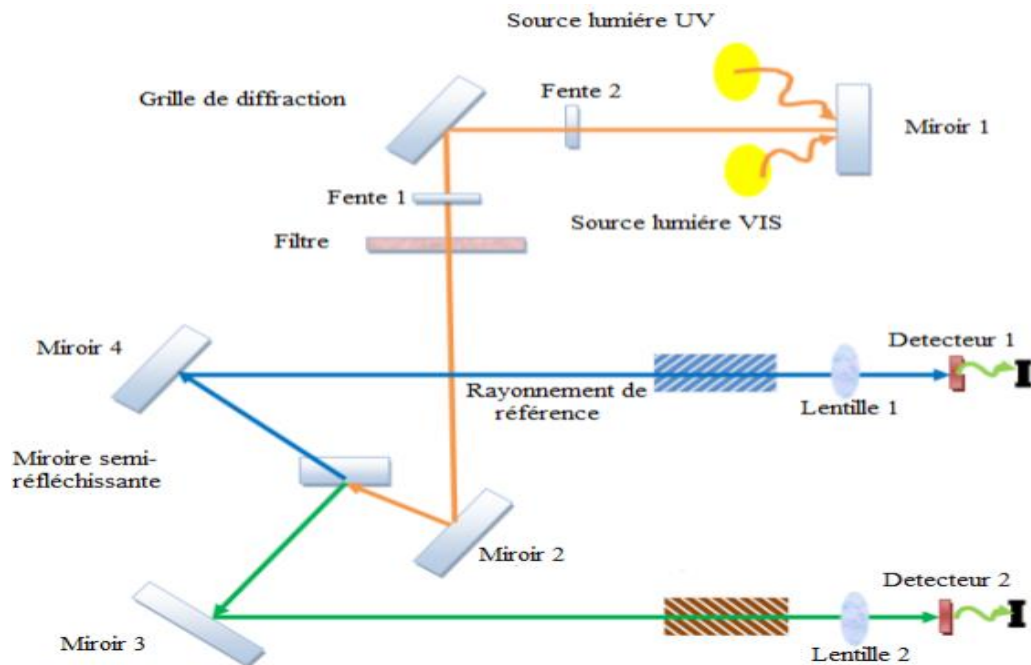


Fig .II. 15 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach[20].

II.4.1.3. Détermination de l'épaisseur

Il existe différentes techniques pour mesurer l'épaisseur parmi celles-ci, on cite ces techniques:

II.4.1.3.1. La profilométrie (mesure mécanique)

Dans cette technique l'épaisseur des couches est déterminée grâce à la marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt. L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un palpeur (pointe en diamant) qui se déplace à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu. Ce palpeur reste en contact permanent avec l'échantillon avec un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnelle à l'épaisseur de la marche [21].

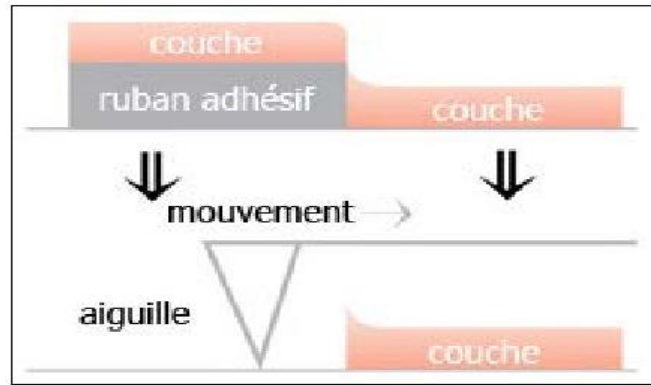


Fig .II. 16 Mesure de l'épaisseur par un profilométrie

II.4.1.3.2. Les franges d'interférence

Si on est dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse de l'autre part, des réflexions multiples de la lumière vont se présenter entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minimas et des maximas en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes des deux maximas consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [22].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \tag{II.6}$$

Tel que n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$N_{12} = 2s \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} + (s^2 + 1) \tag{II.7}$$

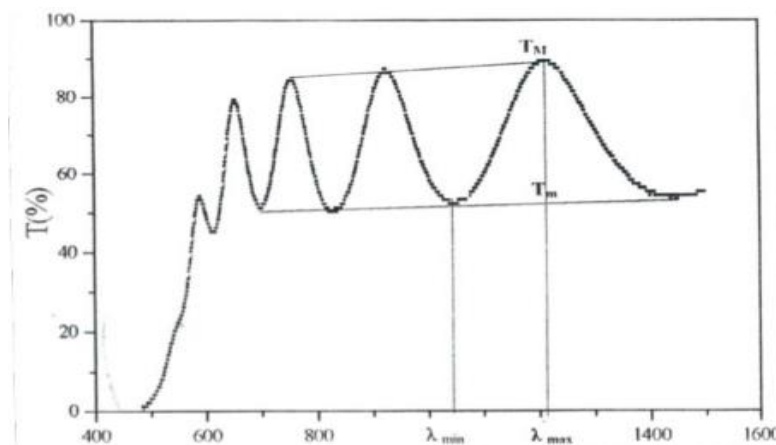


Fig .II. 17 Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [5]

II.4.1.4. Détermination du coefficient d'absorption

Détermination du coefficient d'absorption Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [23].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{II.8}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \tag{II.9}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente ; I : l'intensité lumineuse transmise ; α : le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche

➤ **Les spectres d'absorption α**

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \tag{II.10}$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \tag{II.11}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [24].

II.4.1.5. Détermination du gap optique

Détermination du gap optique Pour déterminé le gap optique. On trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ sachant que $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{angström})}$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g [5].

II.4.1.6. Détermination de la largeur de queue de bande

Sur la nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante : [25]

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.12})$$

En calculant la pente logarithmique, $\frac{1}{E_{00}}$ dans cette région, le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente.

II.4.1.7. Détermination du seuil d'absorption optique

Dans le domaine de forte absorption $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons hv est donné par :

$$(\alpha \cdot hv)^{1/2} = B(hv - E_g) \quad (\text{II.13})$$

Où B est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique [25,26]

II.4.2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

II.4.2.1. définition

Cette technique, désignée le plus souvent par l'acronyme RBS (Rutherford Back scattering Spectrometry) est une technique d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques. C'est une technique non destructive et indépendante des liaisons chimiques et permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ($\sim 1 \mu\text{m}$) du matériau.

II.4.2.2. Principe

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est basée sur la mesure des énergies des particules rétrodiffusées lorsqu'on bombarde un matériau par un faisceau d'ions de haute énergie (de 1 à 5 MeV).

Il s'agit d'une méthode quantitative qui permet d'identifier et de quantifier les différents constituants d'une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs centaines d'Angströms. Un accélérateur Van de Graaf génère des particules 4He^+ monocinétiques. Les particules incidentes sont rétrodiffusées élastiquement par les atomes de la couche, leur direction et leur énergie sont alors modifiées. Connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, il est possible d'en déduire la nature de l'élément sondé, la composition en éléments et l'épaisseur de la couche. Le schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Le spectre obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la

largeur et l'aire sont proportionnelle respectivement à l'épaisseur x de la couche et au nombre d'atomes par unité de surface [27]

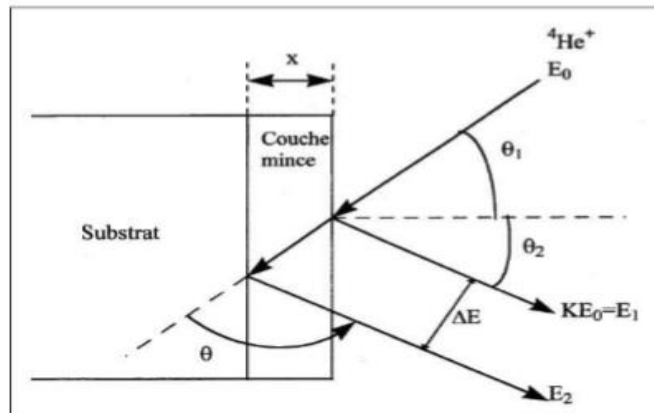


Fig .II. 18 : Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford RBS. E_0 correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision, E_1 est l'énergie d'un ion rétrodiffusé à la surface de la couche mince et E_2 est l'énergie d'un ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche [17]

II.4.2.3. Concepts de base

Il existe quatre concepts de base dans la RBS qui induisent les paramètres nécessaires pour mener à bien l'analyse.

II. 4. 2.3.1. Le facteur cinématique K

L'énergie d'un ion rétrodiffusé après la collision (E_1) est proportionnelle à son énergie avant la collision avec un atome de la couche (E_0):

$$E_1 = KE_0 \tag{II.14}$$

La détermination du facteur K suppose que la collision entre les particules incidentes et les atomes de la couche mince est élastique. Ainsi, lorsqu'un ion incident $4He^+$ de masse M_1 et de vitesse constante subit une collision avec un atome immobile de masse M_2 , son énergie est partiellement transférée à l'atome immobile, à condition que des réactions nucléaires n'aient pas lieu. Le facteur cinématique K est donné par la relation suivante :

$$K = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \tag{II.15}$$

Donc, le facteur cinématique K dépend des masses des deux particules qui entrent en collision et de l'angle de rétrodiffusion. Ainsi, la connaissance de la masse M_1 des ions 4He^+ et des énergies E_0 (fixée) et E_1 (mesurée) permet de déterminer la masse M_2 des atomes de la couche et la nature de l'élément sondé

II.4.2.3.2. Section efficace de diffusion

Connaissant la masse M_1 et l'énergie E_0 de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion θ , il est possible de déterminer la masse M_2 de l'atome cible grâce à la mesure de E_1 . La densité d'atomes par unité de surface Nt de l'élément i est donnée par:

$$Nt = \frac{A_1 \cos\theta_1}{Q\Omega\sigma_1(E_0, \theta)} \tag{II.16}$$

Où A_1 est l'aire du pic pour Q ions incidents, Ω est l'angle solide de détection, θ_1 l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et $\sigma_1(E_0, \theta)$ la section efficace différentielle. Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace est donnée par:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right) \frac{4 \left\{ \left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta\right)^2\right)^{1/2} + \cos\theta \right\}^2}{\left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta\right)^2\right)^{1/2}} \tag{II.17}$$

Avec :

E : énergie du projectile juste avant la rétrodiffusion, Z_1 : numéro atomique du projectile

M_1 : masse atomique du projectile, Z_2 : numéro atomique de l'atome-cible

M_2 : masse atomique de l'atome-cible

II.4.2.2.3. Perte d'énergie

La différence d'énergie d'une particule rétrodiffusée à la surface et rétrodiffusée à une profondeur x est donnée par:

$$E(x) = KE_0 - \{S\}x \tag{II.18}$$

Où $\{S\}$ est le facteur de perte d'énergie en rétrodiffusion défini par:

$$\{S\} = K \left\{ \frac{dE}{dx} \right\}_{\text{aller}} \frac{1}{\cos\theta_1} + \left\{ \frac{dE}{dx} \right\}_{\text{retour}} \frac{1}{\cos\theta_2} \quad (\text{II.19})$$

$\{S\}$ permet de convertir l'échelle d'énergie en échelle de profondeur.

II.4.2.2.4. Straggling

La perte d'énergie spécifique $\frac{dE}{dx}$ est assujettie à une fluctuation statistique dont l'importance augmente avec l'épaisseur. D'après Bohr, si une particule perd une énergie moyenne ΔE sur une épaisseur Δx , alors l'énergie de straggling autour de ΔE a une variance donnée par :

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 Z_2 N \Delta x \quad (\text{II.20})$$

Avec :

N : Nombre d'atomes cible par cm^3

Z_1 : Particule incidente.

Z_2 : Particule cible

e : Charge de l'électron [16]

II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.[30]

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse.[28]

II.5. Caractérisation électrique .

II.5.1. Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée sandwich.[31]

❖ La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V = R \cdot I \quad (\text{II.21})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

- I : c'est le courant qui passe entre les points.
- R : la résistance de la couche

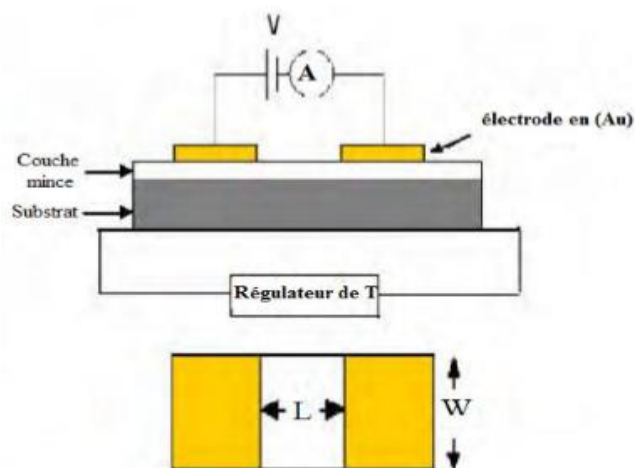


Fig .II. 19 Montage de la technique de deux points.

II.5.2. Détermination des caractéristiques électriques

II.5.2.1. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-20V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un Keithely qui permet mesurer des faibles courants. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire $I(V)$. Le calcul de la conductivité électrique est relié à ces paramètres selon la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{W}{Ld}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{II.22})$$

R est la résistance électrique de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques :
L est distance inter-électrodes, d est l'épaisseur, et W est la hauteur de l'électrode

II.5.2.2. Calcul de l'énergie d'activation

Lorsque' on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_0}{KT}\right) \quad (\text{II.23})$$

E_a : est l'énergie d'activation.

K : est la constante de boltzmann.

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 20°, dans l'intervalle 25-100°C, nous avons calculé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, dont la pente donne l'énergie d'activation [29]

II.6. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont classées en deux catégories :

- Les techniques stationnaires;
- Les techniques non stationnaires (transitoires).

II.6.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte les couples redox dans la solution

II .6.1.1. Technique de droites de Tafel

Il s'agit ,en fait d'une technique d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (Fig.II.20), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $i_{corr}(A.cm^2)$.

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \frac{2.3(E - E_{corr})}{b_c} \right\} \quad (II.24)$$

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (II.25)$$

Avec : b_a : potentiel anodique
 b_c : potentiel cathodique

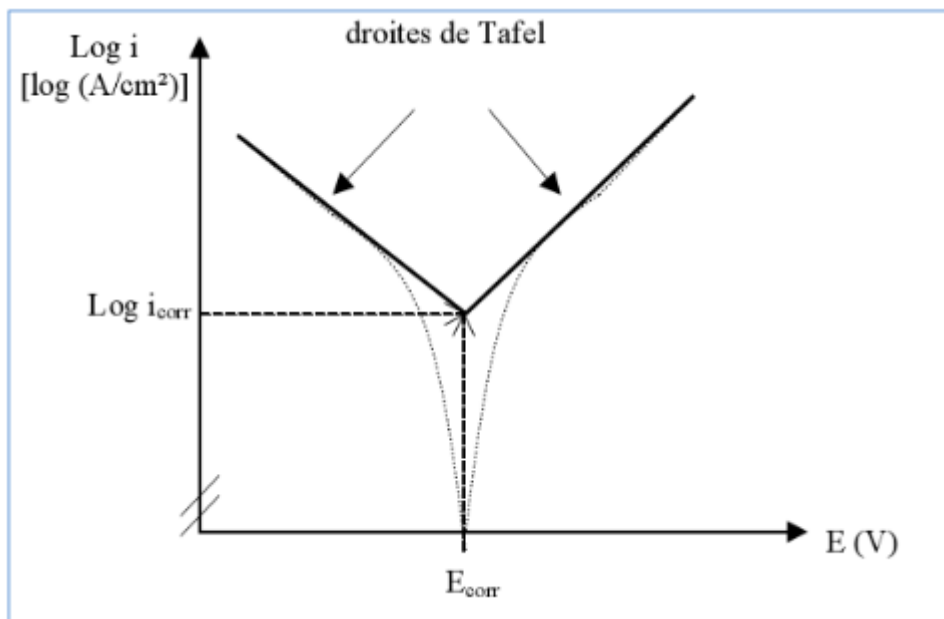


Fig.II. 20 détermination du courant de corrosion par la technique des droites de Tafel

Cette technique peut être aisément mise en oeuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- ❖ les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

- ❖ les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

II.6.1.2. Technique de la résistance de polarisation (R_p) (Stern et Geary)

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation, qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion [27,28]. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé comme suit :

Avec :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.26})$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (\text{II.27})$$

Cette constante B , mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes. Il est toutefois possible de déterminer B par calibration à partir de mesures de pertes de masse.

II.6.2. Techniques transitoires

Les différentes techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué: une impulsion, un balayage ou modulation.

II.6.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire reposant sur la mesure d'une fonction transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut

admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste, en un point de fonctionnement du système, à surimposer au potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, une régulation galvanostatique peut également être utilisée en ajoutant une perturbation $\Delta(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée au courant stationnaire I_0 et dans ce cas, la réponse en potentiel est enregistrée.

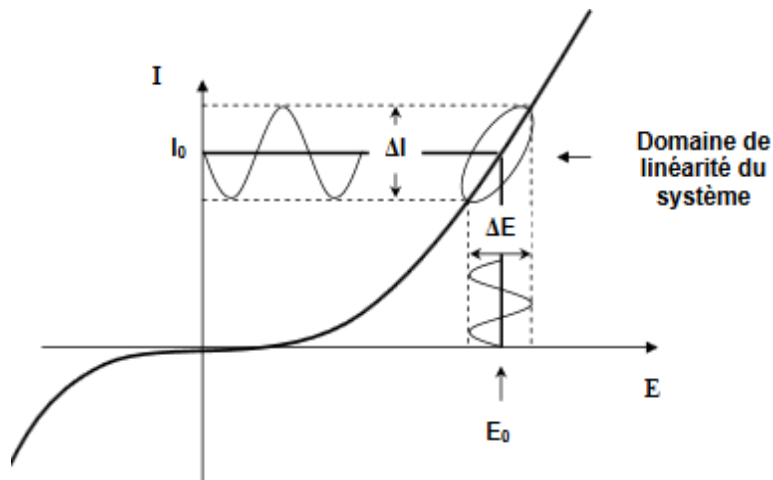


Fig .II. 21 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire . autour de ce point, le comportement électrochimique du système est supposé être linéaire

Le choix du type de régulation, potentiostatique ou galvanostatique, dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant/potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme

$$E(t) = E_0 + \Delta(t) \tag{II.28}$$

$$\Delta(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \tag{II.29}$$

où ω est la pulsation de perturbation (en rads^{-1}) et $\omega = 2\pi f$ (f est la fréquence en Hz). Si l'amplitude $|\Delta E|$ reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, la réponse en courant du système est alors de la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta(t) \tag{II.30}$$

$$\Delta(t) = |\Delta I| \sin(\omega t) \tag{II.31}$$

Où φ est la déphasage entre (t) et (t) .

il est à noter que $|\Delta I|$ dépend de ω et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation les signaux (t) et (t) sont illustrés sur la figure

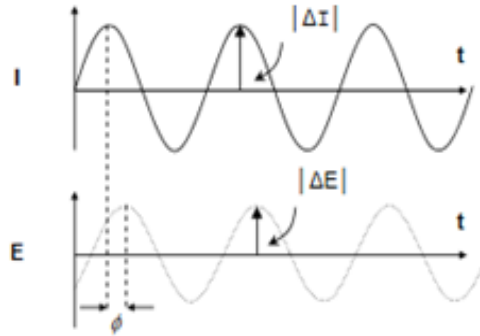


Fig .II. 22 Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie pour chaque pulsation ω

$$z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \tag{II.32}$$

Où $\Delta(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, c'est-à-dire respectivement à $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$.

L'impédance Z du système qui est une valeur dépendante de la pulsation ω , peut être représentée soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes

$$z(\omega) = |z|e^{j\varphi} \tag{II.32}$$

$|z|$ représente le module et φ l'argument de l'impédance.

$$z(\omega) = ReZ + jIm Z \tag{II.32}$$

ReZ et $jIm Z$ représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance . les relations entre ces quantité sont :

$$|Z|^2 = (ReZ)^2 + (ImZ)^2 \tag{II.32}$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{ImZ}{ReZ}\right) \tag{II.33}$$

$$Re(Z) = |Z|\cos\varphi \tag{II.34}$$

$$\text{Im}(Z) = |Z|\sin\varphi \quad (\text{II.35})$$

Deux représentations sont classiquement utilisées pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de l'impédance et le déphasage, en fonction du logarithme décimal de la fréquence. La seconde représentation consiste à tracer dans le plan complexe, le vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie réelle et l'opposé de la partie imaginaire. Cette représentation, appelée diagramme de Nyquist, est une représentation paramétrique en fréquence. En électrochimie, on préfère représenter $-(Z)$ en fonction de $Re(z)$ plutôt que en fonction de (z) car la plupart des systèmes ont une réponse capacitive. Les diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées [34]

II.6.2.2. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est déterminée après un temps d'immersion « t » et est calculée par la formule suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \quad (\text{II.36})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.37})$$

Δm représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps « t ». S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante:

$$E(\%) = \frac{V^0 - V}{V} \times 100 \quad (\text{II.38})$$

Où V^0 et V représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [30]

Références de chapitre

- [1] K. KAMLI , Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain , Mémoire de Magister , Université Mohamed Khider-Biskra ,(2013)
- [2] L.GHALMI , Etude des différentes techniques de caractérisation:par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO ,Mémoire de Master,Université de Tlemcen, (2018).
- [3] Eaglabs, Diffraction des rayons X, analyse XRD
- [4] Christophe Aronica ,Erwann Jeanneau , Catherine Simand ,la-cristallographie-et-la-diffraction-aux-rayons-x, (2009
- [5] k. Bouchouareb , Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂ , Mémoire de magister , Université Mohamed Boudiaf ,(2015)
- [6] A. Djelloul ,Elaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS Pour les applications cellules solaire, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf Oran , (2011)
- [7] Z. Abada, etude des cellules photovoltaïques à base de gainp et gaas à haut rendement., mémoire de magister, université Mentouri de Constantine ,(2000)
- [8] S. Mignoni Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photo réfractives de LiNbO₃ dopé, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine – Metz, (2010)
- [9] A. Harhira : Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : approche expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, (2007)
- [10] RUSTE, Microscopie électronique à balayage -Principe et équipement.
- [11] A. TABI, N. TAHMI , Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain par spray pyrolyse , Mémoire de Master , Université Mohamed Boudiaf - M'sila ,(2019)
- [12] Mssmat.ecp.fr, Microscope électronique à balayage.
- [13] Microscopie électronique en transmission, wikipedia.
- [14] Principes, microscope électronique a transmission, Mssmat, ecp.
- [15] J.Faerbe, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde

- électronique,(2004).
- [16] F. Karmiche , Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique , thèse de doctorat , Université Frères Mentouri Constantine ,(2015)
- [17] F.Hadjersi , Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit , mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif ,(2011)
- [18] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank , A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997)
- [19] R. JURGEN MEYER-ARENDRT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995)
- [20] A.Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [21]] K. T. Ramakrishna Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat.Techn.151 -152 (2002)110 113.
- [22] Güngör, Journal of Research in physics Vol. 27, No. 1, 9 – 14 (1998).
- [23] S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (1995)
- [24] D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [25] G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.
- [26] Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics 'Vol 27, No.1, 9-14 (1998).
- [27] F. Kermiche, « élaboration et étude physico-chimique de silicures de fer », Mémoire de Magitère, Université de BATNA, (2007)
- [28] I. Amroune , B. Bendjedi, Effet de la température de dépôt du système CuO-Cu₂O par spray chimique , Mémoire de Master , Université Mohamed Boudiaf de M'Sila , 2018
- [39] O. Daranfad , Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, université Mentouri de Constantine
- [30] L.S.Roman, Valaski , C.D.Canestraro,E.C.S.Magalhaces, C.Person , R.Ahuja , E.F.da Sliva Jr,I.Pepe,A.Ferreira da Sliva , « optical band-edge absorption of oxide compound SnO_2 »Applied Surface science 252,2006.
- [31] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613

- [32] H. Messaoudi , Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caffeine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale , mémoire de magister ,université du 20Aout 1955-skikda, 2014
- [33] E. NOUIKER, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface,thèse de doctorat, université de constantine, (2009)
- [34] M.Ganzalo Galicia Aguilar, ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE GLOBALE ET LOCALE DELA CORROSION DU MAGNESIUM ET DES ALLIAGES DE MAGNESIUM AZ91 , thèse de doctorat , université Paris 6,2006.

Chapitre III

Résultats & discussions

III. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter le dispositif expérimental et les conditions opératoires utilisées pour l'électrodéposition des revêtements Ni-P sur un substrat d'acier de type X52. Pour caractériser ces revêtements nous avons utilisés les techniques de caractérisations suivantes: la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, les mesures mécaniques. D'autre part, sera donc consacré à l'interprétation des résultats obtenus. Dans un premier temps, nous présentons l'étude de l'influence de la variation de la densité de courant appliquée sur les différentes propriétés des dépôts composites nickel-phosphore élaborés par voie électrolytique sur des substrats d'acier préalablement traités à savoir : la morphologie, la structure cristalline, la microdureté, la composition chimique des dépôts et la tenue à la corrosion dans un milieu agressif.

III.1. Matériaux et procédures expérimentales**III.1.1. Substrat utilisé**

Dans cette étude nous avons utilisés comme cathode un substrat d'acier de la norme API 5L, de grade X52 . La forme des échantillons est rectangulaire avec une surface de 2cm^2 , ont été utilisés comme substrat pour déposé des revêtements Ni - P

III.1.2. Anodes utilisé

Nous avons utilisé deux pièces de Nickel pure comme anode pour garantir l'enrichissement de bain électrolytique par des ions de nickel.

III.1.3. Caractéristique du bain d'électrodéposition

Le bain utilisé dans notre étude a été choisi d'après les travaux de Mahalingam et al [1]. Le rôle de ses différents composants a été décrit en détail dans le chapitre II. Le tableau III.1 illustre les principales caractéristiques du bain utilisé. Lors de l'électrodéposition, la valeur de pH du bain est 3, la température entre (75-80 °C) et sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Le bain a été changé pour chaque dépôt afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité et de garantir la bonne reproductibilité des essais.

| Composition | Formule chimique | Concentration (g/L) | Le rôle |
|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| Sulfate de Nickel hydraté | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 52 | Source de nickel |
| Hypophosphite de sodium hydraté | $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 26 | Source de phosphore |
| Saccharine | $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ | 0,1 | Agent complexant |
| Chlorure de sodium | NaCl | 24 | Conductivité |
| Acide borique | H_3BO_3 | 40 | pH |

Tableau III.1. Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrodéposition

III.1.4. Caractéristique des matériels utilisés

Les matériels utilisés dans notre étude ont été présentés dans le tableau III.2.

| Matériel | Type - Model |
|--|----------------------------------|
| Agitateur mécanique avec barreau aimanté | LMS-1003 |
| Diffractomètre des rayons X | BRUKER-AXS-D8 |
| Microscope électronique à balayage de type | JEOL JSM-6390LV |
| Générateur de courant continu | Model 1601 |
| Multimètre | PM 2517 E |
| Balance électronique | FA-2004B |
| Microscope optique | UNITRON A6-1588 |
| Microduromètre | Wolpert Wilson Instruments-402UD |
| Potentiostat | PGP-201 ; 301 |
| Polisseuse | MECAPOL P260 |
| pH-mètre | 903 |

Tableau III.2. Matériels utilisés

III.1.5. Préparation des substrats

La préparation des substrats avant l'électrodéposition est une étape préalable pour tout revêtement. Nous avons préparé des substrats d'une surface de 2 cm^2 de l'acier, lié à un fil conducteur et enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (Figure III.1). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. En suite, Consiste en un polissage,

dégraissage, puis d'un décapage, suivi un rinçage avec l'eau distillé. Cette opération est utilisé pour obtenu à une bonne adhésion des revêtements Ni-P sur le substrat (l'acier).

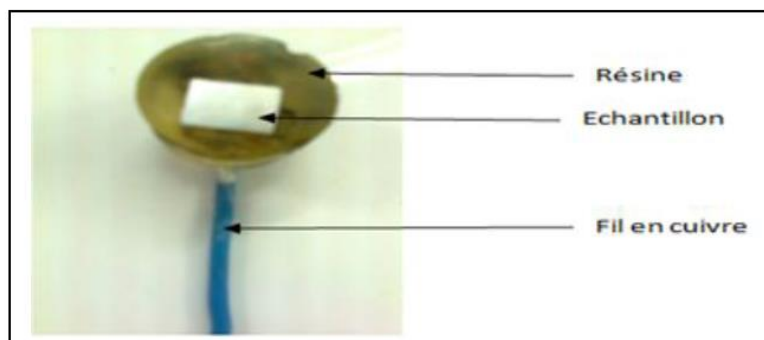


Fig. III 1 Electrode de travail (acier).

III.1.5.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique a été effectué sur les substrats de l'acier avec des papiers abrasifs aux grains de carbure de silicium (grade de 120 à 1200). L'échantillon est ensuite nettoyé à l'acétone, rincé à l'eau distillée et puis séché. Avant chaque expérience.

III.1.5.2. Caractéristique du bain de dégraissage

Après le polissage mécanique nous avons fait le dégraissage de nos substrats dans une solution alcaline contenant un mélange du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) [2]. La composition du bain de dégraissage est présentée dans le tableau (III.3). L'opération est réalisée pendant 3 minutes dans les conditions suivantes : La densité de courant $j = 4 \text{ A.dm}^{-2}$, une température environ de 35°C et sous agitation mécanique.

| Composants | Formule chimique | Concentration (g/L) |
|---------------------|--------------------------|---------------------|
| Hydroxyde de sodium | NaOH | 15 |
| Carbonate de sodium | Na_2CO_3 | 50 |

Tableau III. 3 Composition chimique du bain de dégraissage

III.1.5.3. Caractéristique du bain de décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé dans une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl 10% en volume) qui a été préparé à partir d'une autre solution concentré (HCl 37 %). Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 2 min.

III.1.5.4. Caractéristique du bain de Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique des échantillons, on fait le rinçage immédiatement par l'eau distillée, l'acétone puis par la solution de notre bain.

III.1.6. Elaboration du revêtement Ni-P en régime continu

III.1.6.1. Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage

L'électrodéposition des alliages Ni-P en régime continu à différentes densités de courant a été effectuée, dans le but de préparer des alliages anti corrosion. Nous décrivons la technique d'électrodéposition utilisée dans notre étude afin d'élaborer des dépôts Ni-P. Celle-ci consiste à imposer différentes densités de courant (1 à 9 A.dm⁻²) entre la cathode (acier) et l'anode (Nickel pur) plongées dans un bain contenant des sels métalliques de l'alliage. Les constituants du dispositif expérimental sont illustrés sur la figure (III.2). Nous avons utilisé un bécher de volume de 300 ml, placée sur une plaque chauffante et d'agitation, reliée à un pH mètre et thermomètre pour mesurer le pH et la température du bain. Par la suite, la distance entre les électrodes est environ de 1 cm entre l'anode et la cathode.

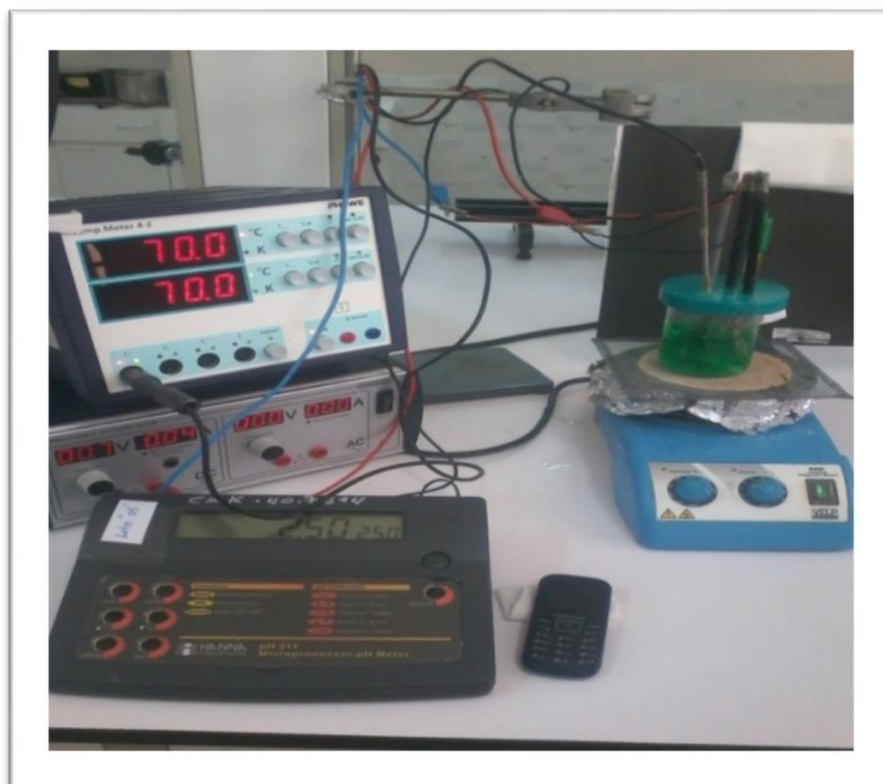


Fig. III 2 Le dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.

III.1.7. Elaboration des dépôts**III.1.7.1. Variation des paramètres d'élaboration****III.1.7.1.1 Variation de la densité de courant**

L'électrodéposition des alliages Ni-P en régime continu a été effectuée en faisant varier les densités de courant de (1- 9 A.dm⁻²), L'effet de la variation de ce paramètre sur les caractéristiques des dépôts sera ensuite étudié par des analyses morphologiques, microstructurales, compositionnelles et Le comportement électrochimique des alliages dans un milieu 1 M HCl .

III.1.8. Techniques de caractérisation**III.1.8.1. Analyse microstructurale**

La microstructure des alliages est influencée par la densité de courant appliqué. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la microstructure des différents dépôts obtenus nous avons utilisés différentes techniques de caractérisation, tel que l'analyse par la diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous résumons ici le principe de chacune technique et définissons leur cadre d'utilisation dans le cas de notre étude.

III.1.8.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude de la caractérisation structurale des matériaux exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les différentes phases et d'obtenir des informations sur la microstructure (mise en évidence d'une texture cristallographique, estimation de taille de grains ...). En outre, est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayons X (l'onde électromagnétique) tombe sur un matériau.

L'appareil utilisé dans cette étude est un diffractomètre BRUKER-AXS-D8. Le schéma d'un diffractomètre est présenté sur La figure III.3.a. La source des rayons X est fournie par une anticathode en cuivre ($\lambda K_{\alpha} \text{Cu} = 0,154056 \text{ \AA}$). La largeur du faisceau est contrôlée par la taille des fentes utilisées afin d'obtenir une résolution optimale. Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de 10 à 90° est balayé par un pas de 0,03°, un temps de comptage de 1s. En outre les caractéristique d'alimentation du tube sont V=40 kV et I= 40 mA.

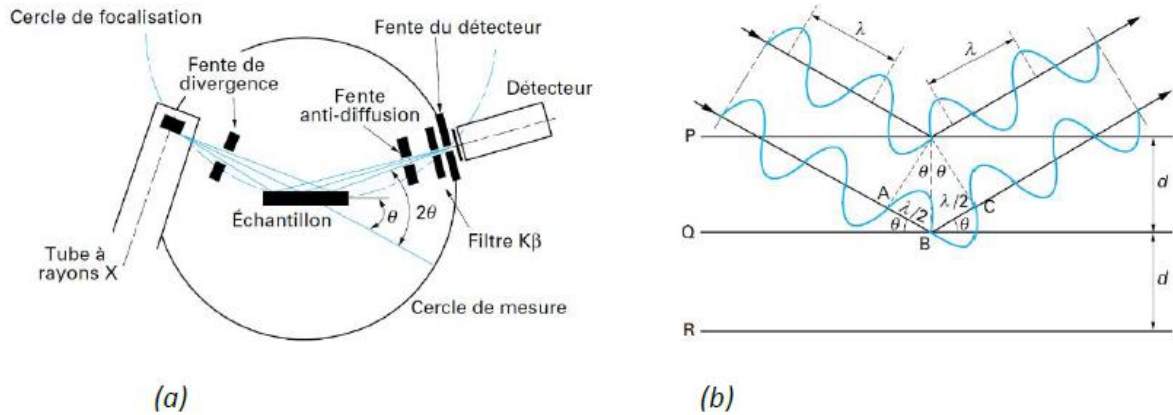


Fig. III 3 (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) représentation de la Loi de Bragg [3,4].

III.1.8.3. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.3.b). Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin\theta \tag{III-1}$$

Où :

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire des plans d'indice (hkl);

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X;

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface des dépôts étudié ;

n : Ordre de réfraction (égal à 1),

III.1.8.4. Détermination des propriétés structurales

La détermination de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer [5] (équation III.2). Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos\theta} \tag{III.2}$$

Où,

β : Largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (Fig. III.4),
(FWHM (Full width half maximum).

D : Dimension linéaire moyenne des cristallites ([D] = nm).

θ : est l'angle de diffraction en radian.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

k : Constante de Scherrer $k = 0,9$.

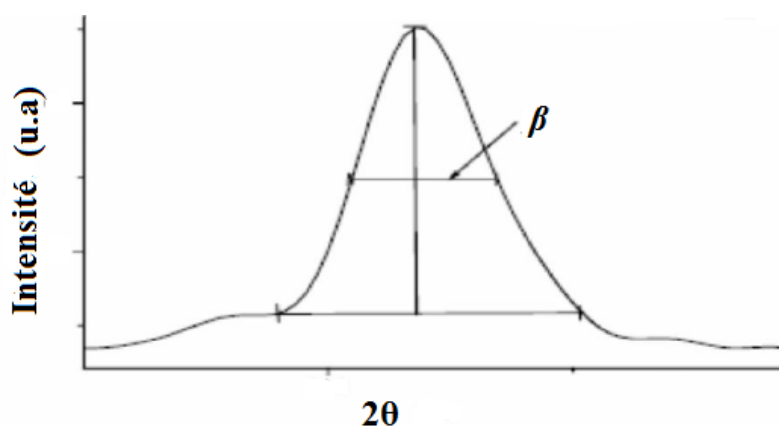


Fig. III 4 Illustration montrant la définition de β à partir de spectre de diffraction des rayons X

III.1.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Microscopie Electronique à Balayage est une technique a pour but d'obtenir des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), et la composition chimique de l'échantillon, l'orientation cristalline et la présence des défauts à l'aide de trois signaux résultants de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Les trois signaux principalement utilisés en microscopie sont les émissions d'électrons dits « secondaires » ayant une faible énergie donner des informations sur la morphologie de surface, Les électrons rétrodiffusés réagissent avec la matière et sont réémis avec une énergie cinétique élevée qui dépend de la nature des éléments chimiques. Ceux qui possèdent un numéro atomique élevé produisent davantage d'électrons rétrodiffusés que les autres. Les électrons rétrodiffusés offrent donc une information complémentaire à celle de l'analyse topographique. En outre, les rayons X. L'observation des revêtements après le polissage mécanique et l'électrochimique.

Les analyses dispersives en énergie (EDX) couplées avec la MEB nous ont permis d'évaluer la composition chimique et d'avoir une première estimation du niveau de contamination dans nos dépôts. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) utilisé est de type MEB FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200, (figure III.5).

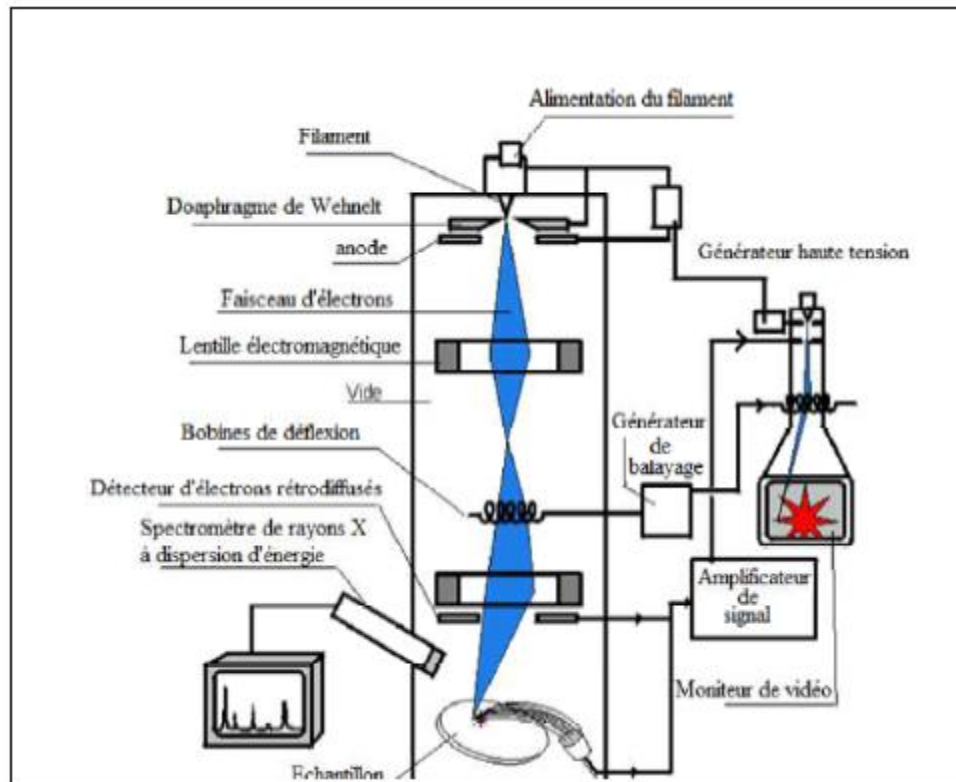


Fig. III.5 Principe de fonctionnement du Microscopie Electronique à Balayage (MEB) Couplé à l'analyse EDX.

III.1.9.1 Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)

Cette technique présentée par CASTING en 1951 permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons.

III.1.9.1.1. Principe d'EDS

Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Li-Si qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. La précision

peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée [2].

Dès que l'on a le spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. L'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations est fait par traitement informatique qui se base sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

L'analyse élémentaire EDS des échantillons a été réalisée à l'aide de microscope Philips XL 30 ESEM (CRNA)

III.1.10. Microscope optique

Les sections polies du l'acier sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi d'une part, les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen grandissement, d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement. Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [6].

III.1.11. Caractérisation mécanique

III.1.11.1. Technique de mesure de la dureté

Les propriétés mécaniques telles que la microdureté est une caractéristique très importante pour la qualité d'un métal. L'emploi d'un certain revêtement, dans une application particulière, dépend de sa résistance aux actions extérieures dont ses qualités mécaniques. Celles-ci varient fortement avec les conditions d'électrodéposition, la composition de la solution, la présence ou l'absence des substances tensioactives, la granulométrie des particules électrodéposés, ...etc.

Une microdurimètre de type Wolpert Wilson Instruments-402UD appartenant au département de physique de l'université de Biskra a été utilisé pour évaluer la microdureté Vickers dans notre étude. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet de 136° . Le schéma de la mesure est présenté en figure III.9 et III.10. La méthode

utilisée est celle de Vickers qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la micro dureté des couches minces. L'empreinte laissée dans la surface à essayer par une pyramide en diamant à base carrée, permet d'accéder à l'indice de micro dureté de Vickers (H_v). La valeur de la microdureté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de cinq mesures au minimum. [7]

Le pénétrateur est appliqué pendant une durée de 10 s à la surface du matériau. L'empreinte formée sur la surface se forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (d_1) et (d_2) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (d) en effectuant la moyenne de (d_1) et (d_2) (Equation III.3). En prenant en moyenne cinq mesures pour chaque échantillon.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{III.3})$$

La dureté Vickers est définie par la formule suivante: [8, 9]

$$H_v = \frac{1,189 F}{d^2} \quad (\text{III.4})$$

$$H_v = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{gd^2} \quad (\text{III.5})$$

Où H_v : Durté vickers ;

F : force appliquée (N)

d : Moyenne de deux diagonales de l'empreinte (mm), $g = 9.80665$



Fig. III 5 Schéma de microduromètre

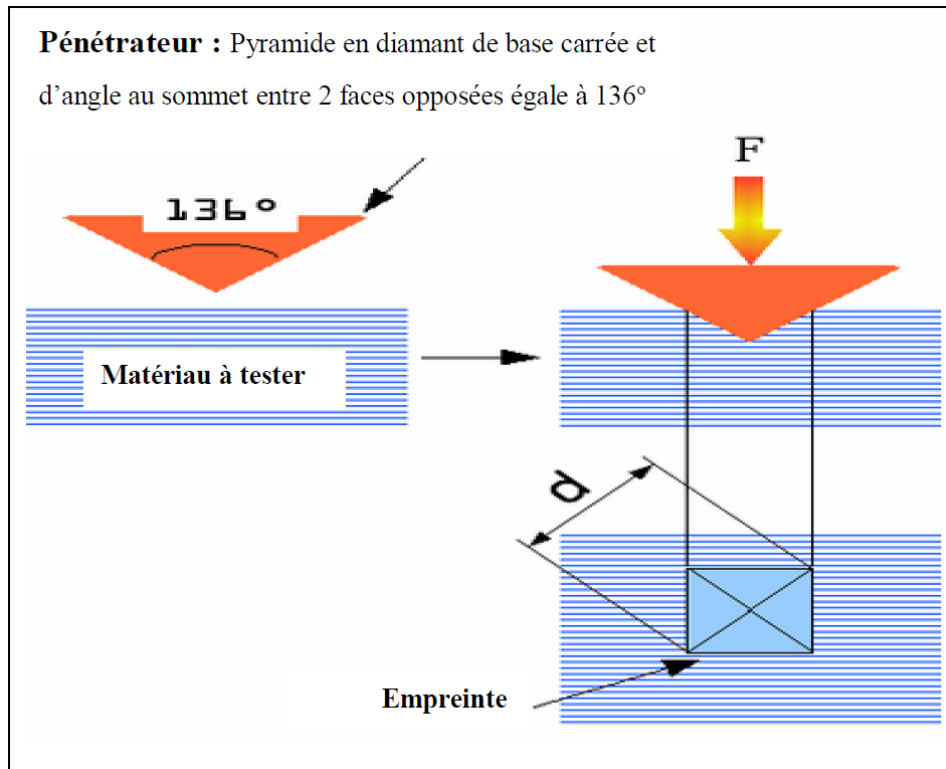


Fig. III 6 Schéma de principe de la mesure de la microdureté par la méthode Vickers [4]

III.1.11.2. Mesure de l'adhérence du dépôt

L'adhérence au substrat fait partie des caractéristiques importantes et essentielles du processus de revêtement où le dépôt est bon et durable uniquement si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

Pour tester l'adhérence des dépôts Ni-P. Nous avons effectué une teste qui connut sous le nom de choc thermique. Cet essai consiste à placer les échantillons revêtus dans un four pendant 30 minutes à une température 300 °C). Ensuite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [10].

III.1.11.3. L'épaisseur de revêtement

Pour déterminer l'épaisseur des dépôts on utilise la loi de Faraday stipule que la masse(g) du dépôt est proportionnelle ou courant I(A) qui a traversé la cuve électrolytique pendant un temps (30 minutes) :

$$\Delta m = \frac{A \cdot I \cdot t}{F \cdot Z} = \rho \cdot S \cdot e_{th} \quad (\text{III.6})$$

$$e = \eta \cdot e_{th} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A \cdot I}{Z \cdot S \cdot \rho} \cdot t = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (\text{III.7})$$

Où :

e_{th} : l'épaisseur théorique du dépôt (mm)

e : l'épaisseur réelle du dépôt (mm)

η : rendement du bain de Nickel (0.98)

Δm : masse de dépôt(g)

F : constante de Faraday

Z : nombre des électrons.

I : le courant(A).

A : masse atomique.

ρ : masse volumique.

S : la surface immergée dans le bain (dm²).

III.1.12. Techniques d'évaluation de la corrosion

Les techniques électrochimiques ont utilisés pour étudier le comportement à la corrosion des revêtements Ni- P dans un milieu HCl en absence et en présence des inhibiteurs de corrosion. Les techniques électrochimiques peuvent être classées en trois groupes distincts: technique de la masse perdue, technique stationnaire et la technique non stationnaires dites transitoires.

III.1.12.1. Technique de la masse perdue.

La technique la plus précise est la mesure de la perte de masse, cependant elle présente trois inconvénients, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai.

L'utilisation de cette technique pour étudier le comportement à la corrosion des revêtements Ni-P en présence et en absence de l'inhibiteur de corrosion dans un milieu 1 M HCl pendant 15 jours. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface S, pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température ambiante. Après cette période d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés.

Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et le taux de corrosion pour chaque revêtement. La vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par l'expression suivante et exprimée en $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1})$.

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{III.8})$$

Où :

Δm : la perte de masse exprimée en (g) ;

t : le temps d'immersion en (an) ;

S : la surface de l'échantillon en (cm^2) .

Le taux d'inhibition E (%) est calculé par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

Où :

V_{corr} : la vitesse de corrosion sans inhibiteur ;

V : la vitesse de corrosion avec inhibiteur.

III.1.12.2. Techniques électrochimiques

Dans le cadre de l'étude de la corrosion des revêtements Ni-P dans un milieu 1M HCl, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes, des techniques dites stationnaires et des techniques transitoires.

III.1.12.2.1. Techniques stationnaires

L'utilisation de la technique stationnaire pour étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; prennent en compte tous les couples redox dans la solution [11].

III.1.12.2.2. Test de polarisation

Le potentiomètre ont utilisé pour confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaire anodique et cathodique de l'électrode de travail. Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans

la figure (III.8), est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode. Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGP Model 201. Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: les échantillons Ni-P comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail. Les courbes de polarisation ont été interprétées à l'aide du logiciel voltamaster 4. Ce test reste toutefois insuffisant pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation de test de polarisation devient alors indispensable.

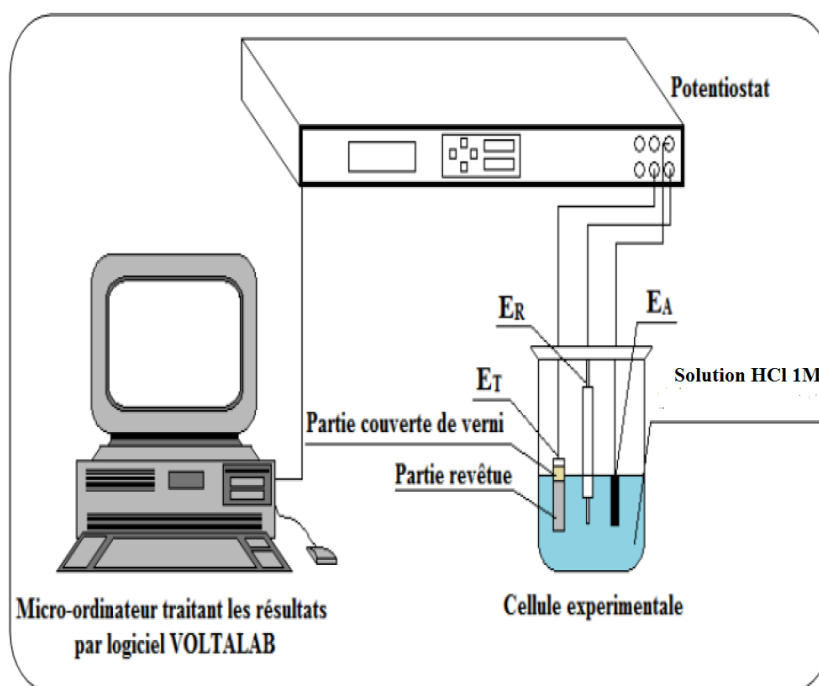


Fig. III 7 Dispositif de polarisation

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations, le temps d'immersion de l'électrode de travail est de 30 minutes. Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -300 à 100 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

III.1.12.3. Techniques transitoires

III.1.12.3.1. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique est illustré à la figure (III.9). Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: Echantillon Ni-P comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

Le trace des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectuée à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGZ301 associé au logiciel <<Volta Master4 >> et avec une amplitude de signal 10 mV, la gamme de fréquence 10 kHz - 10 mHz avec une amplitude de perturbation de 10 mV.

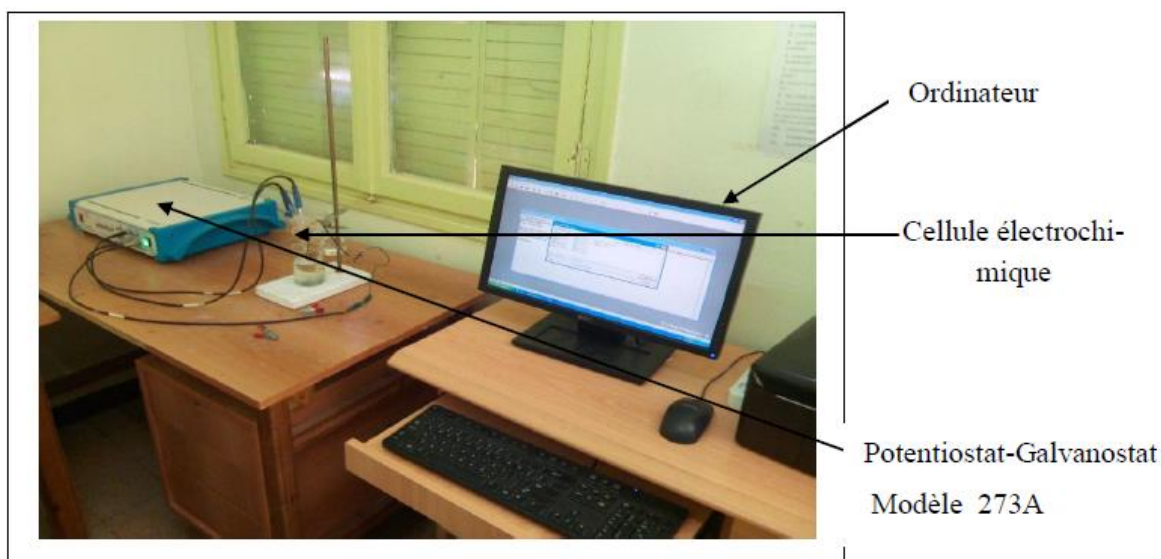


Fig. III 8 Montage pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Effets de la densité de courant

Pour étudier l'effet de la densité de courant sur les différentes propriétés des revêtements composites Ni-P, nous sommes dans l'obligation de varier la densité de courant de 1 à 9 A.dm².

III.2.1.1. Adhérence des dépôts

Un dépôt n'est donc bon et durable que si son adhérence au substrat est meilleure. A cet effet, nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique selon la norme ASTM.B571.

Afin de tester l'adhésion des revêtements Ni-P, les échantillons ont été chauffés à 300 °C pendant 30 minutes puis immergés dans l'eau à température ambiante. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [12, 13]. Ces tests, nous ont mené à conclure que les revêtements ont une très bonne adhérence. Cette performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt, vu qu'un dépôt ne peut être acceptable que si l'adhérence au substrat est de bonne qualité.

III.2.2. Caractérisation des dépôts**III.2.2.1. Effet de la densité de courant sur la morphologie**

L'examen des différents revêtements Ni-P électrodéposés par microscopie électronique à balayage montre que toute la surface du substrat est recouverte d'une manière homogène et compacte. On outre, on observe bien que la morphologie de la couche Ni-P évolue différemment selon la valeur de la densité de courant appliquée figure (III.10). De plus, la morphologie de surface semble être composée de nodules de structures de type «chou-fleur» typiques aux matériaux amorphes [14]. On constate également que la forme des grains est sphérique pour tous les dépôts. Une légère différence de la frontière entre les nœuds qui augmente progressivement avec l'augmentation de la densité de courant. La taille moyenne des grains varie entre 14,40 et 52.71 nm. Il me semble que la morphologie de la couche Ni-P déposée avec une densité de courant 5 A.dm⁻² est typique figure (III.10. c). L'observation au MEB des dépôts composites Ni-P obtenus avec une densité de courant de 9 A.dm⁻² montre que la morphologie des couches examinées est significativement influencée par l'augmentation de la densité de courant, ceci se traduit par un détachement de grains dans des endroits précis probablement dû à la contamination du substrat figure (III.10.e).

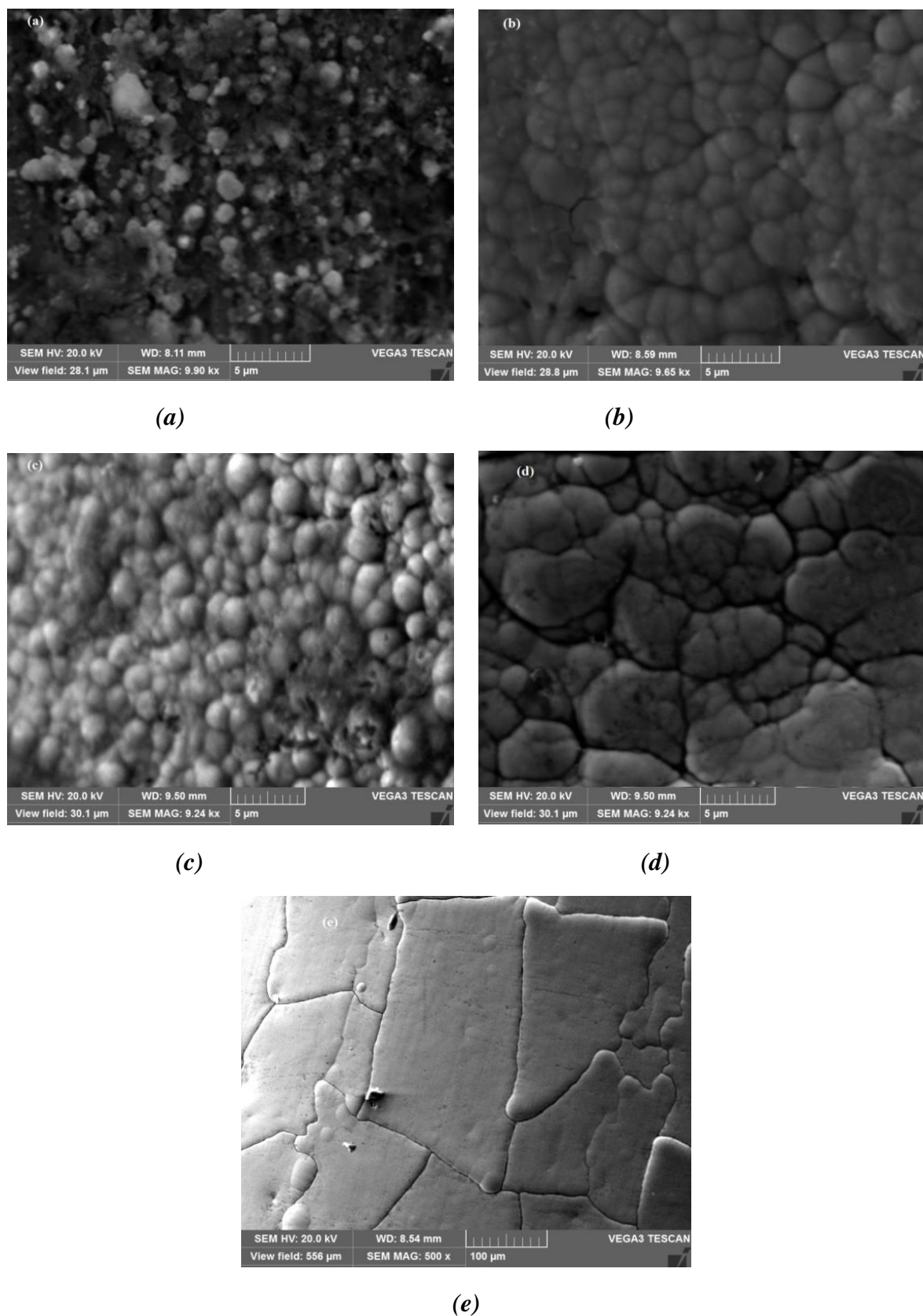


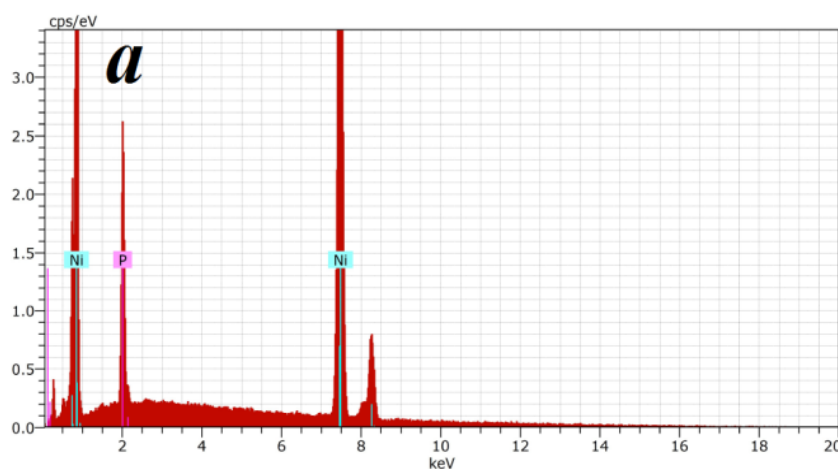
Fig. III 9 Morphologie des dépôts composites Ni-P obtenus à différentes densités de courant : (a) 1 A. dm⁻², (b) 3 A. dm⁻²; (c) 5 A. dm⁻², (d) 7 A. dm⁻² et (e) 9 A. dm⁻².

Lorsque la densité de courant augmente, la taille des grains diminue. Les petites cristallites sont agrégées en nodules plus gros d'une taille moyenne comprise 14,40 nm. Les figures III .10 (b, d, e) montrent chacune une zone fissurée de revêtements Ni-P déposés. Cette zone de fissure peut être attribuée aux contraintes internes provoquées par l'intensification de la réaction hydrogène [1]. Il est à noter que la morphologie de ces revêtements est similaire à celles obtenues par T. Mahalingam et K. Dhanapal [14, 15].

III.2.2.2. Effet de la densité de courant sur la composition chimique des dépôts

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt. Afin d'évaluer l'effet de la densité de courant sur la teneur en P du revêtement, des échantillons ont été préparés avec différentes densités de courant, de (1 à 9 A.dm⁻²) et de température du bain (75-80 °C). L'effet de la densité de courant sur la teneur en P (% en poids) des alliages est illustré dans les figures (III.11) et (III.12) respectivement.

Les résultats ont montré que la teneur en phosphore des revêtements Ni-P diminue avec l'augmentation de la densité de courant. En général une diminution de la teneur en phosphore avec l'augmentation de la densité de courant est rapportée dans la littérature par de nombreux auteurs, bien qu'une grande dispersion entre les valeurs de densité de courant des différents auteurs soit observée [16]. Ce comportement est dû à l'augmentation du mouvement des ions Ni⁺² vers la cathode suite à la variation de la densité de courant. L'augmentation de la densité de courant provoque une baisse de la teneur en phosphore dans le dépôt, qui peut être attribuée à une restriction partielle des particules de phosphore par les ions nickel.



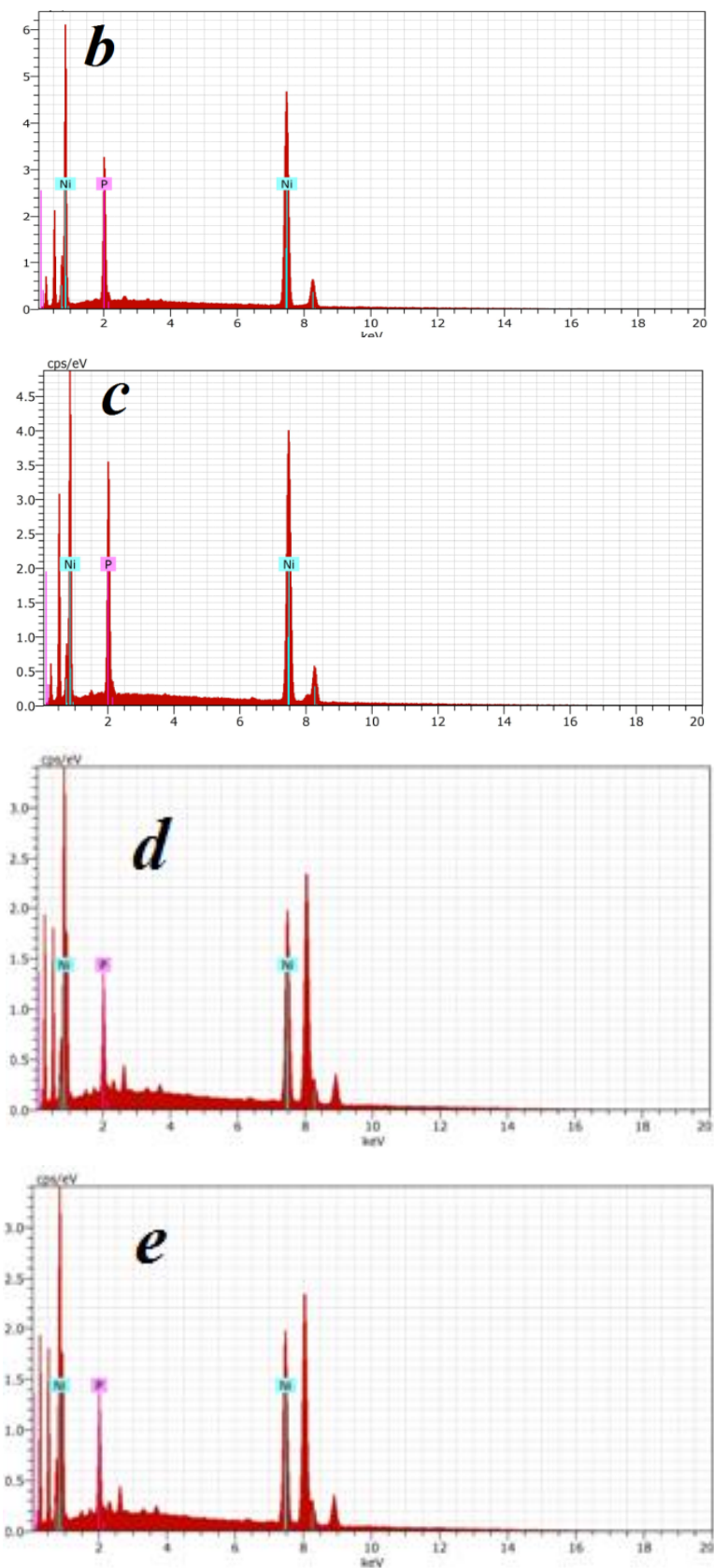


Fig. III 10 Spectre EDS des dépôts Ni-P et la distribution des éléments dans le dépôt: (a) 1 A. dm^{-2} , (b) 3 A. dm^{-2} ; (c) 5 A. dm^{-2} , (d) 7 A. dm^{-2} et (e) 9 A. dm^{-2}

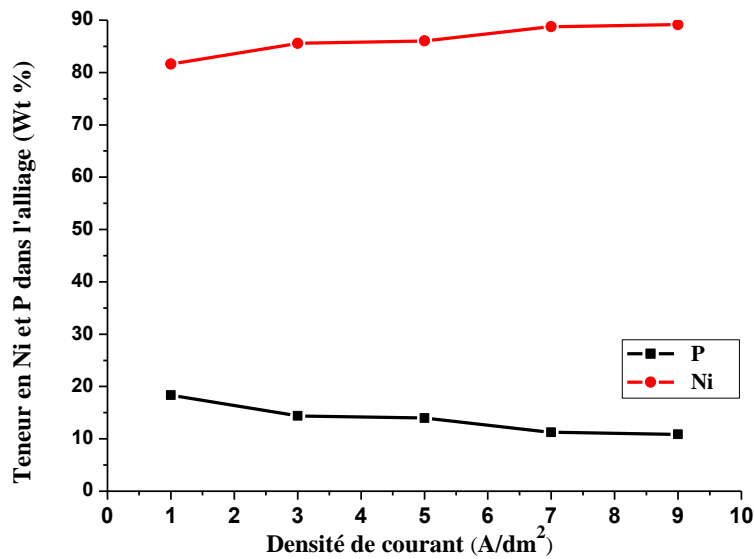


Fig. III 11 Influence de la densité du courant appliquée sur la composition des alliages Ni-P.

III.2.2.3. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

La structure de l'alliage Ni-P a été déterminée à l'aide de l'instrument de diffraction des rayons X avec un rayonnement Cu-K α de longueur d'onde 1,5406 Å. La figure (III.13) montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des revêtements Ni-P déposés pendant 30 min avec différentes densités de courant. L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités peuvent être dus à la réduction de la taille des grains et l'introduction des défauts cristallins.

D'après la figure (III. 13), aucun pic de diffraction de l'acier n'est trouvé dans tous les spectres indiquant que les substrats sont complètement recouverts par le revêtement Ni-P, ce qui prouve que les fissures susmentionnées étaient superficielles et n'ont pas atteint le substrat. Les détails structurels de Ni et Ni₃P ont été calculés en utilisant les modèles de référence: 98-004-3397 et 98-005-4177 respectivement.

Les dépôts élaborés présentent une nature amorphe avec un large pic autour de 44,360 indiquant le plan (111) du nickel, et des plans de (013) et (730) du Ni₃P à la densité de courant de $j = 1 \text{ A. dm}^{-2}$ comme indiqué sur la figure (III. 13). Par la comparaison entre les spectres, nous remarquons qu'il y a un décalage du pic (111), ces comportements peuvent être liés à la distorsion du réseau cristallin suite à la diffusion des atomes du phosphore dans le réseau du nickel. Il a été montré que les dépôts électrolytiques texturés associent un mélange de grains fins et gros. Cela signifie que les petits grains sont orientés aléatoirement et présentent souvent une forte concentration de défauts [17].

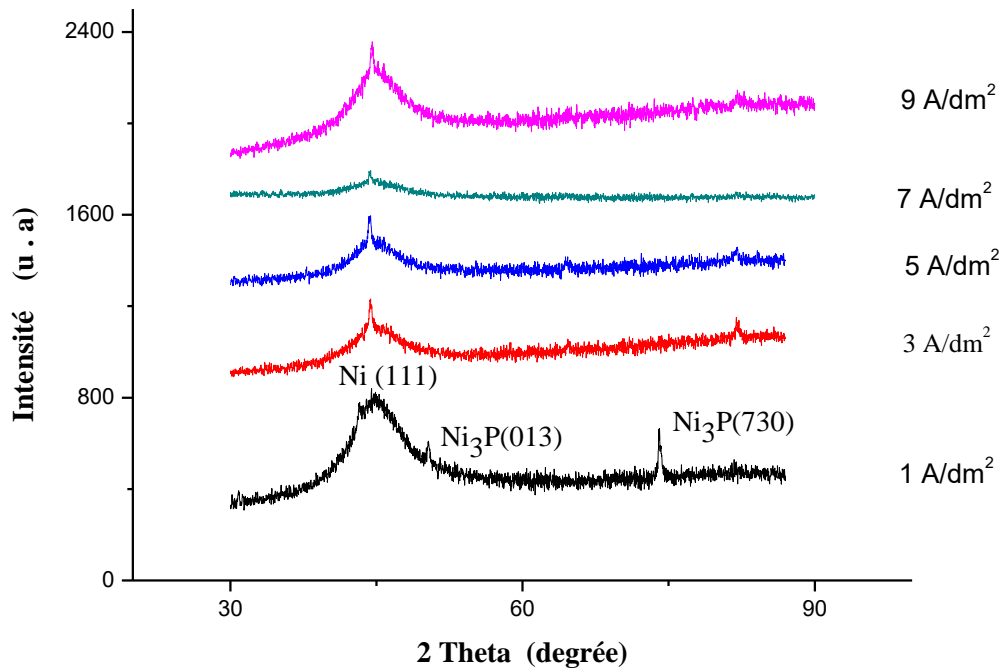
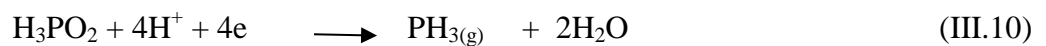


Fig. III 12 Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant appliquée

Il n'apparaît pas des pics de phosphore, ce qui devrait être expliqué comme suit: Dans les solutions aqueuses, le phosphore ne pouvait pas être déposé seul [18]. Cependant, il peut être déposé en présence d'un métal du groupe du fer tel que le nickel, ce phénomène est appelé Co-dépôt (incorporation) [19]. Étant donné que l'incorporation directe du phosphore dans la matrice du nickel n'est pas possible, le mécanisme indirect proposé par Ratzker et al. [20] est la réaction probable pour la formation de films d'alliage Ni-P. Les deux réactions possibles suivantes conduisent au dépôt simultané de Ni et de P dans notre travail actuel:



Une autre raison serait qu'à faible densité de courant appliquée, de fortes limites de phase Ni_3P se forment.

III.2.2.4. Taille des cristallites

La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer modifiée par Warren Biscoe [17]

$$\tau = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.12})$$

Où

θ est la position du pic dans le diffractogramme des Rayons X.

β est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH).

λ est la longueur d'onde (en Å).

τ est la taille des cristallites.

A partir des valeurs de la taille des cristallites de Ni pour les dépôts obtenus, qui a été calculée de la largeur du pic de diffraction (111), nous observons qu'elle est influencée par la densité de courant (fig. III.14). Suite à l'augmentation de la densité de courant nous observons une diminution de la taille des cristallites des dépôts Ni-P. La valeur maximale 52,71 nm pour le dépôt Ni-P (1A.dm⁻², 18,37 Wt % de P); et une valeur minimale 14,40 nm pour le dépôt Ni-P (5 A.dm⁻², 13,97 Wt %), tableau (III.4).

Malgré que les changements de la taille des grains ne sont pas significatifs, nous observons une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du la densité de courant et la concentration de phosphore.

| Densité de courant (A/dm ²) | Teneur en phosphore (Wt %) | Position (2 θ) | FWHM | Taille des cristallites (nm) |
|---|----------------------------|------------------------|--------|------------------------------|
| 1 | 18,37 | 44,4027 | 0,3149 | 52.71 |
| 3 | 14,42 | 44,4294 | 0,1968 | 42,16 |
| 5 | 13,97 | 44,5878 | 0,3360 | 14,40 |
| 7 | 11,23 | 44,3544 | 0,5760 | 24,69 |
| 9 | 10,88 | 43,2755 | 0,1574 | 26,35 |

Tableau III.4 . Taille des cristallites des revêtements Ni-P.

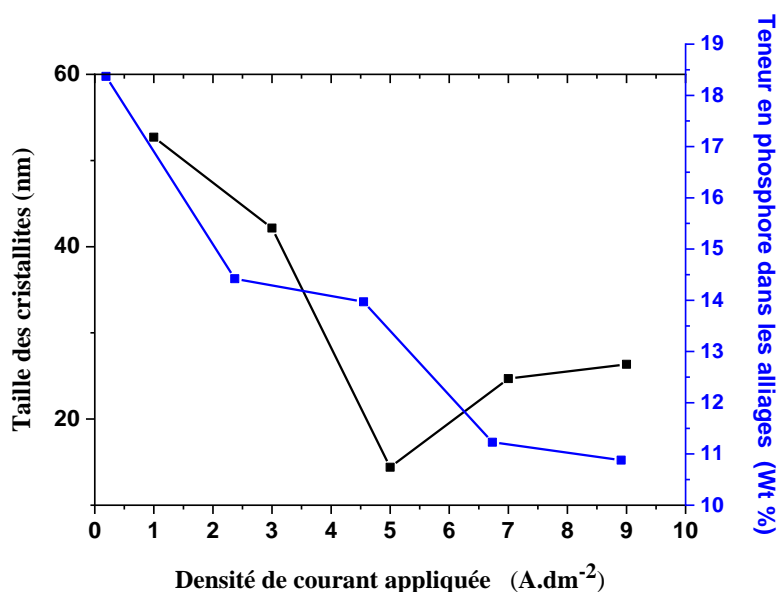


Fig. III 13 Taille des cristallites des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant.

III.2.2.5. Epaisseur de revêtement Ni-P

Pour calculer l'épaisseur des dépôts, nous utilisons la loi de Faraday qui stipule que la masse (g) du dépôt est proportionnelle au courant I(A) qui traverse la cuve électrolytique pendant un temps (30 minutes), à partir de l'équation (III.6) et (III.7)

| Densité de courant (A.dm ⁻²) | m_i (g) | m_f (g) | Δm (g) | Epaisseur (nm) |
|--|-----------|-----------|----------------|----------------|
| 1 | 7.0084 | 7.0189 | 0.0105 | 0.001878 |
| 3 | 6.5531 | 6.5723 | 0.0192 | 0.003434 |
| 5 | 6.8906 | 6.9243 | 0.0337 | 0.006025 |
| 7 | 6.5473 | 6.5964 | 0.0491 | 0.008780 |
| 9 | 6.2016 | 6.2625 | 0.0609 | 0.010890 |

Tableau III.5. Epaisseurs des revêtements Ni-P

A partir de tableau (III.5), on déduit que la valeur de l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la densité de courant (relation proportionnelle entre l'épaisseur et le courant imposé) comme il est illustré dans la figure (III. 15).

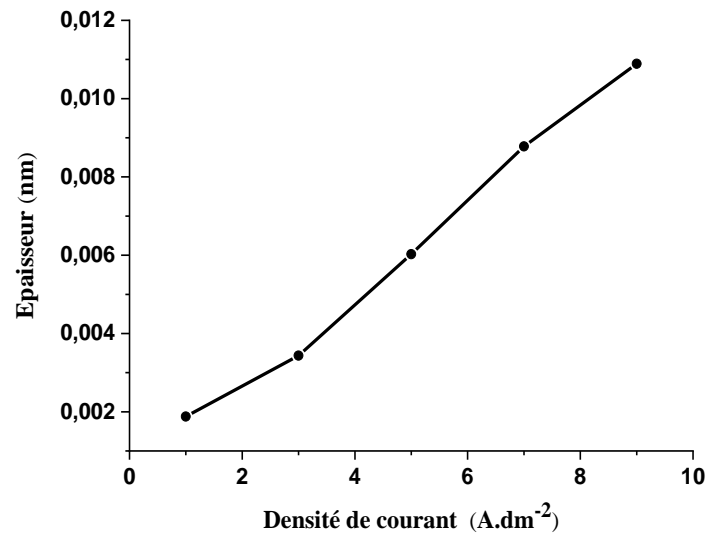


Fig. III 14 Courbe de l'épaisseur en fonction de la densité de courant appliqué.

III.2.2.6. Mesure de la microdureté

La figure (III.16) présente la dureté des échantillons revêtus de Ni-P. Les valeurs sont la moyenne de cinq mesures. Il est clair que la dureté des revêtements Ni-P augmente avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur maximale pour une valeur de la densité de courant 5 A.dm⁻². Nous pouvons clairement voir que les revêtements ont atteint une dureté plus élevée pour la densité de courant 5 A.dm⁻². Au-delà de cette valeur, on constate une diminution de la dureté. Autrement dit, la dureté est inversement proportionnelle à la teneur en phosphore (Figure (III.17)). Le revêtement obtenu à 5A.dm² avec la teneur en P (13,97% en poids de P) possède le plus haut degré de dureté: 350,47 HV_{N100}, tandis que 312,65 HV_{N100} est obtenu pour le revêtement de l'échantillon à 1 A.dm⁻² avec le contenu le plus élevé en P (18,37% en poids). La diminution de la dureté de l'échantillon à 7 A. dm⁻² et 9 A.dm⁻² peut être expliqué d'une part, par la présence de fissures, d'autre part, par le détachement de grains. En plus, l'augmentation de la dureté en raison de l'existence de composé Ni₃P dans le revêtement [20,21].

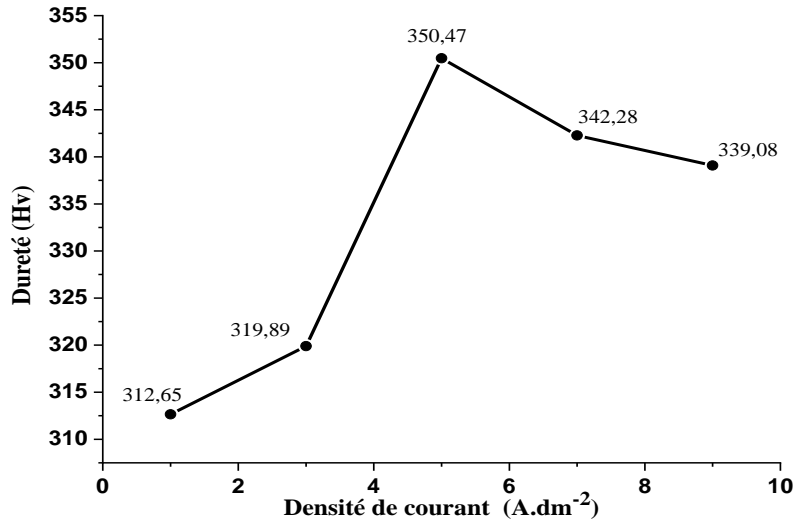


Fig. III.16. Variation de la microdureté des dépôts Ni-P en fonction de la densité du courant

Fig. III 15 Variation de la microdureté des dépôts Ni-P en fonction de la densité du courant

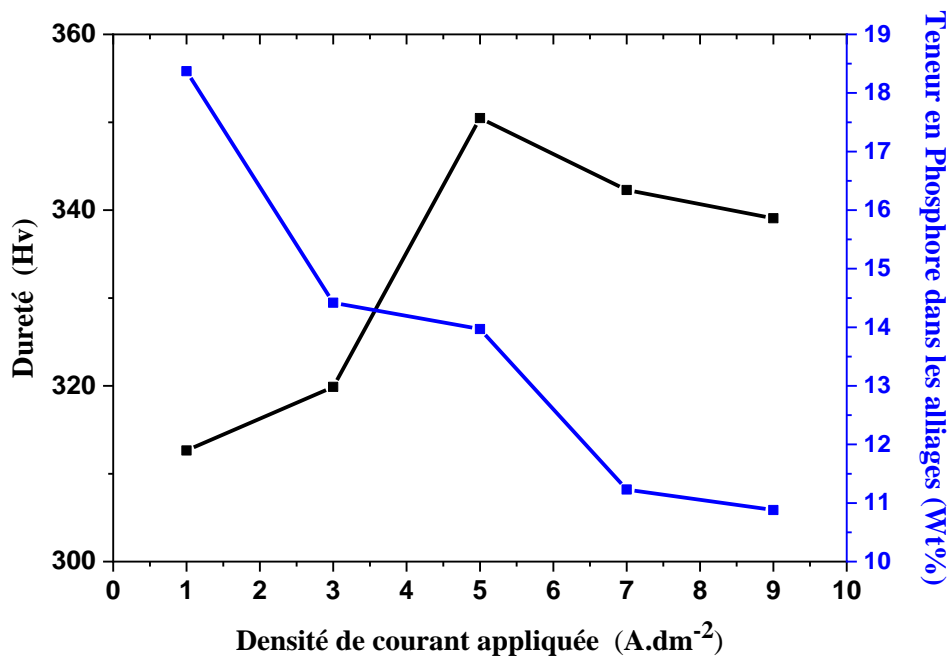


Fig. III 16 Effet de la densité de courant appliquée sur la dureté et la teneur en phosphore dans les alliages

III.2.2.7. Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans 1M HCl.

III.2.2.7.1. Technique de la masse perdue.

Les tests de corrosion ont été effectués selon la méthode gravimétrique par immersion des échantillons élaborés par voie électrolytique dans une solution agressive de HCl (1M)

pendant une durée de 15 jours à température ambiante. Ensuite, les échantillons seront retirés et rincés avec de l'eau distillée, séchée et pesés. Le taux de corrosion a été calculé par la formule suivante:

$$T_{corr} = \frac{365. \Delta m}{S. t} \quad (\text{III.13})$$

Où

T_{corr} : Taux de corrosion en (g/cm²/an).

Δm : différence de masse en (g).

S : surface immergée en (cm²).

t : temps d'immersion en (an).

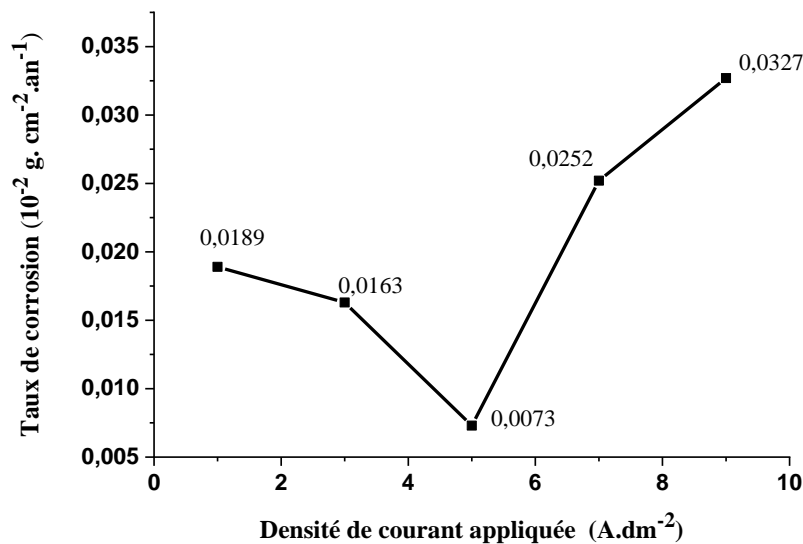


Fig. III 17 Variation du taux de corrosion pour les dépôts en fonction des densités de courant

Sur la base des résultats obtenus sur la Figure (III.18), nous pouvons dire que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur minimale $0,0073.10^{-2}$ (g.cm⁻².an⁻¹) relative au taux élevé de phosphore (13,97 Wt %) correspondante à la densité de courant optimale de 5 A .dm⁻². Au-delà de cette valeur de la densité de courant, on constate une augmentation remarquable de la vitesse de corrosion. Cela est dû à la présence de fissures et au détachement de dépôt dans des sites déterminés cas de dépôt élaboré à $J = 9$ A.dm⁻² par exemple. En conséquence, on peut dire que 5 A.dm⁻² est l'excellente valeur de la densité de courant qui donne un dépôt de bonne tenue à la corrosion et possède une valeur de dureté élevée.

III.2.2.7.2. Courbes de polarisation (courbes potentiodynamiques)

Le comportement électrochimique des dépôts Ni-P élaboré par voie électrolytique avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M a été réalisé avec la technique de polarisation potentiodynamique, une vitesse de balayage de 1mV/s et la température ambiante. Nous présentons par les courbes de Tafel les résultats cinétiques obtenus sur la figure (III.19).

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), le taux de corrosion, la résistance de polarisation (R_p), en milieu HCl 0,1 M sont répertoriées dans le Tableau (III.6).

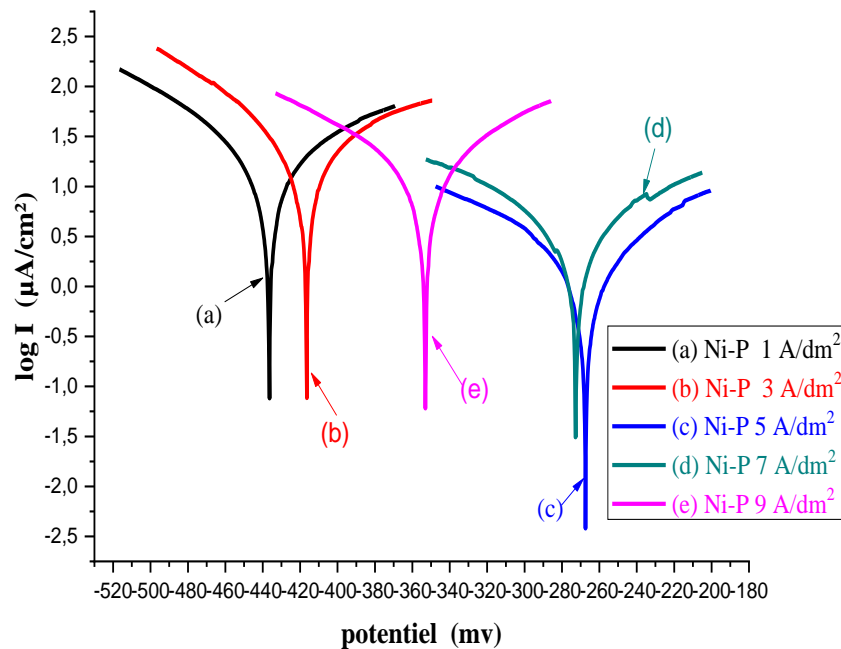


Fig. III 18 Courbes de polarisation des revêtements Ni-P électrodéposés pour différentes densités de courant.

| J (A.dm ⁻²) | E (i=0) (mV) | R _p Ω.cm ² | I _{corr} (μA/cm ²) | T _{corr} (μm/y) |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| 1 | -436.5 | 934.98 | 20.1053 | 235.1 |
| 3 | -416.5 | 668.83 | 26.2974 | 307.5 |
| 5 | -267.4 | 9.71x10 ³ | 2.0636 | 24.13 |
| 7 | -272.5 | 4.06x10 ³ | 3.8793 | 45.37 |
| 9 | -353 | 1.03x10 ³ | 14.0098 | 163.8 |

Tableau III.6 Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P dans le milieu agressif 1M HCl, obtenus à partir des droites de Tafel.

Puisque la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistance à la corrosion. Donc, les résultats du tableau ci-dessus montrent bien que le revêtement Ni-P élaboré à une densité de courant de 5 A.dm⁻² possède une bonne tenue à la corrosion dans le milieu corrosif considéré, en raison du potentiel de corrosion plus positif ($E_{\text{corr}} = -267,4$ mV), densité de courant de corrosion plus faible ($i_{\text{corr}} = 2,0636$ μm.cm⁻²) et résistance de polarisation plus élevée ($R_p = 9,71.10^3$ ohm.cm²)

L'augmentation de la résistance à la corrosion du revêtement Ni-P est due à la réaction du phosphore avec le milieu acide pour former des anions hypophosphites (H₂PO⁻²). Ce dernier agit par adsorption sur la surface de l'électrode et formant une barrière entre l'alliage et l'électrolyte [22]. La variation de la vitesse de corrosion possède le même aspect que celle obtenue par la technique de la masse perdue et par conséquent, on peut conclure que ces deux techniques sont fiables.

III.2.2.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour mieux comprendre l'effet de la variation de la densité de courant sur le comportement vis-à-vis le milieu corrosif (comportement à l'interface) des revêtements. Des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées dans le milieu corrosif 1M HCl en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV sur un domaine de fréquence de 10 kHz à 10 mHz, afin de caractériser le comportement électrochimique des alliages Ni-P électrodéposés avec différentes densités de courant allant de 1 A.dm⁻² à 9 A.dm⁻².

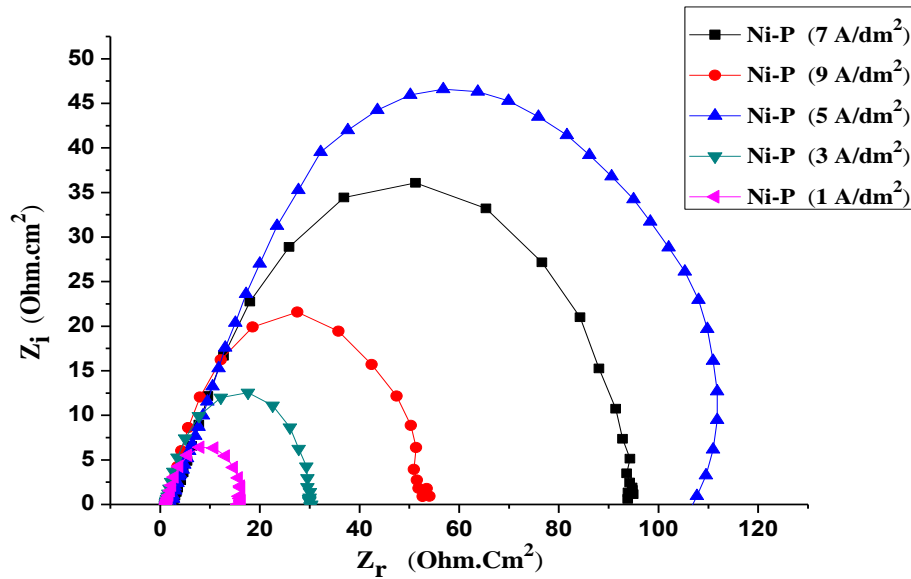


Fig. III 19 Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P déposé avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M.

Les diagrammes de Nyquist, obtenus pour différents dépôts Ni-P (Figure III. 20) montrent que la taille des boucles capacitives, augmentent avec l'augmentation de la densité de courant de la déposition jusqu'à ($J = 5 \text{ A.dm}^{-2}$) puis diminuent.

Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène [22-28]. Les valeurs des résistances de transfert de charge, déterminées à partir des limites basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant pour une densité de courant 5 A.dm^{-2} . L'extrapolation des boucles capacitives sur l'axe des réels a permis d'estimer la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et de calculer ensuite la capacité de double couche (C_{dl}) en utilisant l'équation suivante:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max} \times R_{tc}} \quad (\text{III.14})$$

Où f_{\max} est la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

| Densité de courant (A/dm ²) | R _s (Ω.Cm ²) | R _{tc} (Ω.Cm ²) | C _{dc} (μF cm ⁻²) |
|--|--|---|---|
| 1 | 2,457 | 15,76 | 780,32 |
| 3 | 1,875 | 28,36 | 422,60 |
| 5 | 3,694 | 114,7 | 277,2 |
| 7 | 4,789 | 92,79 | 320,68 |
| 9 | 2,965 | 49,91 | 402,56 |

Tableau III.7 Paramètres de corrosion des alliages Ni-P, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu 1M HCl

Conclusion

- Les différents résultats de caractérisation des revêtements Ni-P obtenus par électrodéposition ont montré que le comportement des dépôts élaborés est étroitement lié aux conditions opératoires, particulièrement à la densité de courant.
- Le dépôt Ni-P élaboré à une densité de courant 5A.dm⁻² possède une bonne tenue à la corrosion dans le milieu agressif 1M HCl et une dureté élevée.

Références de chapitre III

- [1] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, Hosun Moon, Yong Deak Kim, *Materials Characterization*, Vol. **58** (2007) 800-804
- [2] H. Ben Temam, Synthèse par voie Electrochimique de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra,(2007).
- [3] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO, (1996).
- [4] Niusha Shakibi Nia. Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures. Thèse doctorat. Université de La Rochelle, (2014).
- [5] R. Mishra, R. Balasubramaniam, *Corrosion Science*, Vol. **46**, No.12 (2004) 3019-3029.
- [6] R.Levy, M.Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4 (1989), M 1680.
- [7] W. Metzger et Th. Florian, *Traitements de surface*, Vol. **532**, (1983) 67-70.
- [8] Y.T.Cheng, C.M.Cheng, *Applied physics letters*, Vol. **73**, (1998)
- [9] J-L. Halary, *Introduction à la mécanique des polymères*, INPL, (1995)
- [10] H. B. Temam, A. Chala, S. Rahmane, *Surface & Coatings Technology*, Vol. **205**, (2011) S161–S164.
- [11] W. B.Rossiter, F. J.Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, Wiley-Interscience, Vol. **2**, 1986.
- [12] E. Guettaf. Temam, H. Ben. Temam, S. Benramache, *Chine Physics B* Vol.**24**, (2015), 108202.
- [13] A. R. Katrtzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. Academic Press, New York, (1982) 63-113
- [14] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, Hosun Moon, Yong Deak Kim, *Materials Characterization*, Vol. **58**, (2007) 800–804.
- [15] K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **166**, (2015), 153-159.
- [16] A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, *Journal of Coatings Technology and*

- Research, Vol. **9**, No. 6, (2012), 785–797.
- [17] P. M. Vereecken, I. Shao and P. C. Searson, [Journal of The Electrochemical Society, Vol. 147, No.7](#), (2000), 2572-2575.
- [18] H. Ben. Temam, A. Chala, S. Rahmane, Surface & Coatings Technology, Vol. **205**, (2011) S161–S164.
- [19] E.M. Fayyad, A.M. Abdullah, M.K. Hassan, A.M. Mohamed, G. Jarjoura, Z. Farhat, Emergent Materials, Vol.1, (2018) 3-24.
- [20] M. Czagany, P. Baumli, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, Vol.53, (2017) 327- 332.
- [21] E.M. Fayyad, A.M. Abdullah, M.K. Hassan, A.M. Mohamed, G. Jarjoura, Z. Farhat, Coatings, Vol. **8**, No.37 (2018) 1- 13.
- [22] R. B. Diegle, N.R. Sorensen, C.R. Clayton, M.A. Helfand, Y.C. Yu, Journal. Electrochemical. Society. Vol. **135**, (1988), 1085 – 1092.
- [23] K. O. Orubite, N. C. Oforka, Mater Letters. Vol. **58** (2004) 1768 - 1772.
- [24] A. D. Mercier, «Proceedings of the 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors» Ann.Univ. Ferrara (Italie) (1980).
- [25] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Corrosion Science. Vol.50 (2008) 1498 - 1504.
- [26] F. S. de Souza, A. Spinelli, Corrosion Science. Vol. **51** (2009) 642- 649.
- [27] O. K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, Corrosion Science. Vol. **51** (2009) 2790 - 2793.
- [28] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, Corrosion Science. Vol. **51** (2009) 1935- 1949.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la réalisation et la caractérisation des revêtements de nickel phosphore par la technique d'électrodéposition dans le but d'améliorer la structure, la morphologie, la dureté et la résistance à la corrosion de ces derniers qui ont trouvé une large étude et applications dans ce domaine de recherche. Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées l'influence de la densité de courant, sur les propriétés des alliages Ni-P électrodéposés en régime continu sur des substrats d'acier .

Pour ce but, nous avons utilisé les techniques suivantes: la diffraction des rayons X, la microscope électronique à balayage, la microdureté, ainsi que l'étude potentiodynamique pour évaluer le comportement à la corrosion. Au cours de cette étude, nous avons pu dégager les conclusions suivantes

- ✓ Les analyses morpho-structurales par MEB ,ont mis en évidence que la morphologie évolue différemment selon la densité de courant appliquée, la taille moyenne des grains déterminée en utilisant l'équation de Scherrer est variée entre 14,40 et 52.71 nm . les grains sont de la forme sphérique pour tous les échantillons et composés de nodules de structures de type «chou-fleur» typique des matériaux amorphes
- ✓ La diffraction de rayons X montre que , la structure est amorphe avec un large pic autour de $44,360$ indiquant le plan (111) du nickel, et des plans de (013) et (730) du Ni_3P à la densité de courant de $j = 1 \text{ A. dm}^{-2}$ comme indiqué sur la figure (III. 13). Par la comparaison entre les spectres, nous remarquons qu'il y a un décalage du pic (111), ces comportements peuvent être liés à la distorsion du réseau cristallin suite à la diffusion des atomes du phosphore dans le réseau du nickel
- ✓ Pour calculer l'épaisseur des dépôts, nous utilisons la loi de Faraday , on déduit que la valeur de l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la densité de courant
- ✓ Le test de microdureté, sur les différents revêtements, a montré que la dureté des revêtements Ni-P augmente avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une 5 A.dm^{-2} , Au-delà de cette valeur, on constate une diminution de la dureté , peut être expliqué par la présence de fissures, le détachement de grains.
- ✓ Les tests de corrosion ont été effectués selon la méthode gravimétrique par immersion des échantillons élaborés par voie électrolytique dans une solution agressive de HCl (1M) on peut dire que 5 A.dm^{-2} est l'excellente valeur de la densité de courant qui donne un dépôt de bonne tenue à la corrosion et possède une valeur de dureté élevée.

- ✓ Les Courbes de polarisation des revêtements Ni-P électrodéposés pour différentes densités de courant montrent bien que le revêtement Ni-P élaboré à une densité de courant de 5 A.dm^{-2} possède une bonne tenue à la corrosion dans le milieu corrosif considéré, en raison du potentiel de corrosion plus positif ($E_{\text{corr}} = -267,4 \text{ mV}$), densité de courant de corrosion plus faible ($i_{\text{corr}} = 2,0636 \text{ }\mu\text{m.cm}^{-2}$) et résistance de polarisation plus élevée ($R_p = 9,71.10^3 \text{ ohm.cm}^2$)
- ✓ Les diagrammes de Nyquist, obtenus pour différents dépôts Ni-P montrent que la taille des boucles capacitives, augmentent avec l'augmentation de la densité de courant de la déposition jusqu'à ($J = 5 \text{ A.dm}^{-2}$) puis diminuent.

Résumé

L'objet de ce travail est l'étude de l'influence de la densité de courant sur les différentes caractéristiques mécanique et corrosion des revêtements Ni-P. Les dépôts sont obtenus par la technique d'électrodéposition sur un substrat d'acier. Les dépôts sont analysés par diverses techniques de caractérisation telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB) suivie d'une microanalyse (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la microdureté et la tenue à la corrosion par deux techniques (la méthode de la masse perdue et la polarisation potentiodynamique) suivie de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été mises en œuvre pour mieux caractériser les revêtements Ni-P ainsi élaborés. Les résultats démontrent que Les dépôts obtenus sont lisses, amorphes et uniformes et les revêtements déposés à une densité de courant de $5 A.dm^{-2}$ présentent, la microdureté supérieure et le meilleur revêtement de protection contre la corrosion.

Les mots clé : Ni-P ; la densité de courant ; électrodéposition ; corrosion , la microdureté

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير كثافة التيار على الخصائص الميكانيكية وخصائص التآكل لطلاءات Ni-P. يتم الحصول على الرواسب بتقنية الطلاء الكهربائي على ركيزة فولاذية. وتم تحليل الرواسب من خلال تقنيات توصيف مختلفة مثل: الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) متبوعاً بالتحليل الدقيق (EDS)، حيود الأشعة السينية (XRD)، الصلابة ومقاومة التآكل بتقنيتين (طريقة الكتلة المفقودة والاستقطاب الديناميكي الفعال) المتبعة بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) لتوصيف أفضل لطلاءات Ni-P التي تم تطويرها على هذا النحو. وأظهرت النتائج أن الرواسب التي تم الحصول عليها ناعمة وغير متبلورة وموحدة وأن الطلاءات المترسبة بكثافة تيار تبلغ $5 A.dm^{-2}$ لها صلابة عالية والأفضل كطلاء للحماية من التآكل.

الكلمات المفتاحية: Ni-P الطلاء الكهربائي التآكل كثافة التيار

Abstract

The object of this work is the study of the influence of current density on the various mechanical and corrosion characteristics of Ni-P coatings. The deposits are obtained by the technique of electroplating on a steel substrate. The deposits are analyzed by various characterization techniques such as: scanning electron microscopy (SEM) followed by microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), microhardness and corrosion resistance by two techniques (the method of lost mass and potentiodynamic polarization) followed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were implemented to better characterize the Ni-P coatings thus developed. The results demonstrate that the deposits obtained are smooth, amorphous and The coatings deposited at a current density of $5A.dm^{-2}$ exhibit uniform, superior microhardness and the best corrosion protection coating.

Keywords: Ni-P; Electrodeposition; Current densities; Corrosion;