



**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARRA
- BOUMERDES -**



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

**DEPARTEMENT
DE GENIE DES MATERIAUX**

***LMC : LABORATOIRE DES MATERIAUX
MINERAUX ET COMPOSITES***

MEMOIRE

En vue de l'obtention du Grade de magister
En : Physique et Mécanique des Matériaux

THEME :

Contribution à l'étude des couches minces anti-corrosives déposées par pulvérisation cathodique.

Présenté par :

Mr: SILI Moncef

Dirigé par :

Mr : ABAIDIA Sedik el Hak

Devant le Jury :

Saidi Djaffar

M.R

C.R.N.D

Président

Baddidi Bouda -Ali

M.R

C.S.C

Examineur

Saadi Mouhamed

C.C

FS.UMBB

Examineur

Abaidia Seddik El Hak

M.C

FS

Rapporteur

- Mars 2006 -

Dédicaces

**A mes feux parents
A ma merveilleuse famille**

Remerciements

Je remercie mon promoteur Abaidia de m'avoir donner la chance de travailler à ses cotés.

Kadi pour toute l'aide qu'il m'a apporté.

Mes amis : Massinissa, Toufik...

Je remercie toute l'équipe des couches minces LMMC avec laquelle j'ai passé des moments agréables et que je n'oublierai jamais.

WIEN2k

Pourbaix
(111)

.DFT

(PVD)

ZnO

ZnO

Résumé

Le travail présenté constitue une contribution pour la réalisation de couches de protection anticorrosives ayant des propriétés structurales et physiques particulières.

Ce travail comprend une recherche bibliographique sur l'état de l'art de la technique du traitement de la corrosion, à savoir les inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection du cuivre dans les différents milieux, ainsi que l'état de la technique des revêtements par la voie atomique.

Dans le deuxième chapitre nous effectuons une étude des diagrammes de Pourbaix du cuivre dans l'eau et dans une solution saline que nous traçons en utilisant le code de calcul TERMOCALC.

Dans le troisième chapitre une étude par la D.F.T des propriétés d'adsorption d'oxygène sur la surface (111) du cuivre a été effectuée. Au quatrième chapitre nous avons étudié les mécanismes de diffusion à l'intérieur des couches d'oxygène non stoechiométriques ; ainsi il a été montré l'influence de la stoechiométrie des couches d'oxyde sur le mécanisme de diffusion.

Une étude des paramètres expérimentaux (pression, puissance,) et des mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation cathodique, qui permettent de réaliser des dépôts des couches de ZnO a été présentée au chapitre cinq. L'étude des propriétés anti corrosives et optiques des couches déposées est donnée au chapitre six avec une conclusion sur la qualité des dépôts ainsi obtenus.

Table des matières

Introduction Générale

Chapitre I : Etat de l'art

1. Etat de l'art	4
1.1. Revêtement et traitement anti corrosif des surfaces	4
1.2. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection du cuivre	5
1.2.1. Dans les milieux acides	6
1.2.2. Dans les milieux neutres	7
1.2.3. Cas de Triazole Phosphanate	9
1.2.4. Autres inhibiteurs	9
2. 1.2.5. Limites et inconvénients des Inhibiteurs	10
3. Les dépôts Comme traitement anticorrosif	12
2.1. Classification des dépôts atomistiques	13
2.2. Dépôts par évaporation	14
2.3. Les procédés d'évaporation dans une atmosphère réactive (RE)	15
2.4. Dépôt par ablation laser	15
2.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	16
2.6. Principe de la (PECVD)	16
2.7. Dépôt par (PECVD)	17

Chapitre II : Corrosion du cuivre et Diagramme de Pourbaix

1. Le cuivre	18
1.2. Propriétés physiques du cuivre	18
1.3. Le cuivre et ses alliages	19
1.4. Résistance à la cavitation	20
2. Diagrammes de Pourbaix du cuivre et influence du PH du milieu sur la corrosion du cuivre	21
2.1. Principe de base	21
2.2. Mise en jeu de l'énergie de Gibbs	22
2.3. Le potentiel chimique	22
2.4. Réactions chimiques	23
2.5. Potentiel électrochimique	24
3. Présentation des diagrammes	25

Chapitre III : Etude de la surface du cuivre

1. Introduction	28
2. Description de la surface du cuivre	29
3. Joints de grains	30
4. La DFT (Density Fonctionnel Theory)	31
5. Etude de la surface (111) du cuivre	32
4.1. Propriétés structurales et électroniques de la surface (111) du cuivre	33
4.2. Propriétés structurales et électroniques de l'oxygène sur la surface (111) du cuivre	35

Annexe (L'équilibre de la surface)

Chapitre IV : Diffusion et croissance des couches d'oxydes

Introduction	40
1. Lois phénoménologiques générales de l'oxydation	41
2. L'affinité pour l'oxygène	42
3. Base de la diffusion	43
3.1. Cas où la concentration superficielle est constante	44
4. Relation entre transport et diffusion	46
4.1. Equation de Nersnt Einstein	46
5. Diffusion et transport dans les composés	47
5.1. Coefficient de diffusion intrinsèque	47
5.2. Coefficient d'inter diffusion	49
5.3. Diffusion dans les composés	50
5.4. Concentration des défauts ponctuels dans les oxydes non stoechiométriques	51
6. Application à l'oxydation du cuivre et origine de la loi parabolique.	52
7. Discussion	53

Chapitre V : Pulvérisation cathodique

Introduction	54
1. La pulvérisation cathodique diode.	55
1.1. Principe.	56
1.2. Pulvérisation cathodique diode continue.	57
1.3. Fonctionnement.	58
1.4. Tension d'allumage et loi de <i>Pachen</i> .	59
1.5. Les différentes zones de la décharge luminescente.	59
2. Géométrie des électrodes.	61
3. Limite du dispositif diode.	62
4. Pulvérisation cathodique (Radio fréquences).	63
5. Description d'un plasma froid.	64
6. Définition des concepts et description des mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation cathodique.	64
6.1. Libre parcourt moyen.	65
6.2. Les collisions inélastiques.	66
6.3. Les collisions élastiques.	66
7. Démarches suivies pour la réalisation des couches protectrices.	67
7.1. Règles de sécurité du matériel.	68

7.2. Démarches expérimentales.	69
8. Microstructure, nucléation et croissance.	70
8.1. Phénomènes aux contacts.	70
8.2. Nucléation et croissance à trois Dimensions.	71
8.3. Nucléation et croissance à deux dimensions.	72
8.4. Nucléation et croissance de (S K).	72
8.5. Interface entre le dépôt et le substrat.	73

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Introduction.	76
1. Mesures expérimentales de l'impédance électrochimique.	77
2. Démarches expérimentales pour la réalisation des couches de ZnO.	78
2.1. Nettoyage des échantillons.	78
2.2. Premier échantillon DC.	79
2.3. Deuxième échantillon DC.	80
2.4. Troisième échantillon DC.	81
2.5. Analyse par diffraction X	82
2.6. Analyse de la transmittance optique	85
3. Caractérisation des échantillons traités par pulvérisation cathodique RF magnétron	
3.1. Diffraction des rayons X	88
3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	89
3.3. Propriétés optiques	92
4. Discussion générale des résultats.	94

Introduction générale

Les traitements des surfaces font maintenant partie des sciences des matériaux. Dans de très nombreux secteurs industriels les dépôts par voie sèche, souvent appelés dépôts physiques connaissent un développement important et régulier depuis plus d'une décennie. Ceci est dû au fait qu'ils sont nettement moins polluants que les traitements par voie humide, mais aussi qu'ils permettent de satisfaire aux normes environnementales de plus en plus sévères.

Comme pour de nombreux procédés, le traitement des surfaces doit être adapté aux problèmes à résoudre, à la propriété d'usage recherchée et non l'inverse.

La corrosion peut être définie comme une attaque chimique par un environnement agressif, tel que les solutions aqueuses, les sels, ou les gaz corrosifs. Les dépôts sont utilisés surtout contre les corrosions suivantes.

-Aqueuses.

-A chaud (parfois appelée corrosion sèche).

Dans notre travail, nous allons présenter brièvement dans le premier chapitre les techniques actuelles de protections à savoir les inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection du cuivre, et nous présenterons leur efficacité et limites, ainsi que les différentes techniques de réalisation des revêtement par voie sèche.

Au second chapitre nous tenterons de présenter les différentes propriétés physico-chimiques du cuivre et des alliages cuivreux, ainsi que leurs caractéristiques corrosives en déterminant le diagramme de Pourbaix qui présente les limites thermodynamiques de la stabilité du cuivre avec ces produits de corrosion, en utilisant le code de calcul THEMO_CALC.

Au troisième chapitre nous procéderons à l'étude par la DFT (Density Fonctionnel Theory) de la surface du cuivre, et nous nous intéresserons aux propriétés d'adsorption des atomes d'oxygène à la surface (111) du cuivre où nous tenterons de comprendre les mécanismes d'adsorption à la surface par le modèle « Supercell ».

La corrosion du cuivre et de nombreux métaux commence par la formation à la surface d'une couche fine d'oxyde qui freine considérablement la vitesse de corrosion, et pour que la corrosion se poursuive, il faut que l'oxygène vienne à la rencontre du métal par un mécanisme de diffusion à travers la couche d'oxyde que nous tenterons d'étudier dans le chapitre IV. Les couches d'oxydes formées naturellement en plus du fait qu'elles soient minces présentent des imperfections, des écarts à la composition stoechiométrique au mieux un gradient d'écart à la

stoechiométrie depuis l'interface cuivre/oxyde à l'interface oxyde/environnement, qui font que la corrosion se poursuit.

Ainsi la stabilité chimique donnée par l'enthalpie libre de formation, la continuité, l'uniformité, l'adhérence de ces couches de passivation sont des facteurs qui empêchent les réactifs de venir à la rencontre du cuivre massif, et sont des facteurs qui ont motivé notre choix de la couche de ZnO et le choix de la technique de pulvérisation cathodique comme technique de revêtement que nous détaillerons au chapitre V.

Encore faut il comprendre la technique de pulvérisation, les mécanisme mis en jeu lors du traitement pour le choix du procédé et les paramètres de dépôt tels que la pression partielle d'oxygène, la distance inter électrodes, le choix du dispositif magnétron la surface de la cible ...etc.

Dès lors que nous nous somme fixé comme contraintes de revêtir par une couche mince de ZnO en veillant à la transparence et à ne pas altérer l'aspect extérieur des échantillons traités. La transparence des couches de ZnO que nous avons réalisé est supérieure à 85 %, celle ci est due à son important Gap optique que nous avons déterminé pour les couches déposées.

Nous concluons par une proposition de traitement anticorrosif , et par la détermination des paramètres permettant d'obtenir des couches minces de ZnO déposées en maintenant le substrat froid, pour une contribution à l'étude d'une couche mince anticorrosive pour des applications de revêtement d'œuvres d'art de cuivre soumises à une corrosion dans les atmosphères salines.

Chapitre I

Etat de l'art

1. Etat de l'art

1.1. Revêtement et traitement anticorrosif des surfaces

Les traitements et revêtements de surface ont de nombreuses applications en matière de protection anti corrosive, les matériaux métalliques sont les plus concernés par la protection au moyen de plusieurs types de traitements et de revêtements de surface, parmi ces matériaux on trouve en premier lieu les métaux ferreux (aciers doux et inoxydables), ensuite viennent les alliages cuivreux et les alliages légers, à cause de leurs corrosivités importantes, et aussi de leurs diverses utilisations [9].

Les choix d'un traitement ou d'un revêtement anticorrosif dépendent de nombreux critères, parmi lesquels les propriétés d'emploi du matériau traité. Aux propriétés anticorrosive s'ajoutent donc d'autres propriétés souhaitables au cas concerné : cosmétiques, décorative, fonctionnelles tribologiques, électriques, dureté superficielle...etc.

Jusqu'à un passé récent et en dehors de la peinture qui constitue un moyen de protection spécifique, les traitements et revêtements de surface anti corrosifs se déclinaient en deux grandes familles « traitements à chaud » et ceux « à froid ». La famille des traitements à chaud rassemblait et rassemble toujours l'ensemble des procédés par immersion ou par protection de métal en fusion ; Tandis que celle des traitements à froid regroupait principalement les traitements en phase aqueuse, également appelée traitement de surface par voie humide (TSVH).

Le développement relativement récent des procédés physiques (PVD) et chimique (CVD) de dépôt et à qui nous nous intéressons en particulier enrichit la panoplie des traitements anticorrosifs, comme ils se pratiquent aussi à chaud. Mais en phase vapeur un consensus est alors établi pour classer ces dernières dans la famille des traitements par voie sèche (TSVS).

Dans les traitements et revêtements par voies humides, les procédés sont d'origines électrochimiques, ils se répartissent en quatre branches principales respectivement caractérisées par leurs natures (chimique ou électrolytiques) et leurs caractères (anodique ou cathodiques).

La famille des traitements à chaud rassemble les traitements classiques de galvanisation à chaud et les projections à chauds et autres traitements « à la flamme ». En raison des mécanismes liés au processus d'élaboration puis d'adhérence du revêtement protecteur, les traitements à chaud ont une forte affinité avec la métallurgie, l'adhérence est assurée par la voie de diffusion d'origine thermique entre le substrat et le dépôt [9].

La famille des traitement par voie sèche réunit deux branches distinctes, celles des dépôts chimiques Chemical Vapor Deposition (CVD) et celle des dépôts physiques Physical Vapor Deposition (PVD) que nous allons détailler dans notre travail.

Cette branche de traitement par (PVD) présente de nombreuses analogies avec celle des traitements électrolytiques de la famille des (TSVH) .

1.2. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection du cuivre.

Nous exposons ici quelques études récentes qui portent sur l'efficacité de certains inhibiteurs dans les milieux neutres et acides agressifs pour le cuivre.

Les inhibiteurs sont des substances qu'on ajoute en petites quantités, et qui permettent de diminuer ou d'annuler l'agressivité du milieu vis-à-vis du métal:

On peut les classer en 5 catégories:

- 1-La première catégorie regroupe les inhibiteurs qui agissent en formant un produit insoluble à la surface, ils peuvent être cathodiques anodiques ou mixtes.
- 2- La deuxième catégorie regroupe les inhibiteurs qui agissent en formant un film d'oxyde à la surface, ainsi les chromâtes et les nitrites déterminent la formation d'un film 30 à 120 fois plus épais que celui formé spontanément à l'air. [10].
- 3- La troisième catégorie regroupe les inhibiteurs qui agissent par adsorption à la surface, ce sont des composés organiques qui peuvent aussi présenter un caractère anodique ou cathodique ou mixte. Ils sont principalement constitués d'amines gras et leurs dérivés, les sels d'ammonium quaternaire, les amidoamines, les ethanolamines, les aldéhydes, les alcools ; Cependant pour être efficace, l'inhibiteur doit être soluble [10].
- 4- La quatrième catégorie regroupe les inhibiteurs dits de décapage, ils sont utilisés pour éviter que l'attaque du métal ne se poursuive pas ; On les ajoute dans les bains acides en petites quantités
Dans le cas de l'acide chlorhydrique on utilise de l'hexaméthylène tetramine (ou urotropine).
- 5- La cinquième catégorie regroupe les inhibiteurs volatiles : ils peuvent se vaporiser et venir en contact avec le métal à protéger. Ils présentent un grand intérêt. Ils sont en général des nitrites ou des carbonates organiques de dicyclohexylamine, carbonate de dicyclohexylamine, la benzylamine, et la cyclohexylamine sont de très bons inhibiteurs mais ils présentent des difficultés d'application [10].

Il est important de noter que les quantités nécessaires pour provoquer l'action inhibitrice sont très importantes dès lors que le milieu dans lequel ils doivent agir n'est pas étanche.

1.2.1. Inhibiteurs utilisés dans la protection du cuivre dans les milieux acides.

Dans les milieux où le PH est situé entre 2 et 5, la dissolution du cuivre est très rapide, comme nous allons le montrer à travers le diagramme de Poubaix, et la formation d'une couche de passivation est impossible ; Le cuivre est seulement passivé dans les milieux faiblement acide, et les solutions alcalines par la formation d'une couche d'oxyde à la surface.

L'utilisation des inhibiteurs d'adsorption est très fréquente dans les milieux acides, où leurs structures moléculaires sont déterminantes pour leurs efficacités.

Le THIAZOLE et ses dérivés sont d'une utilité incontournables dans la protection du cuivre. En effet, leurs structures contiennent des atomes d'azote et de soufre et qui sont recommandés en tant que structure de base pour l'inhibition [1].

Les études récentes de l'influence de la composition de l'inhibiteur ont montré que la surface du cuivre serait partiellement recouverte par une couche inhibitrice dans l'ordre de quelques couches atomiques.

Une comparaison a été effectuée entre les dérivés de THIAZOLE à savoir le Benzylidene, Dioxotetrahydro Thiazole (BDT) ($C_{10}O_2H_7SN$) et Isopropylbenzylidene, Benzylidene, Dioxotetrahydro, Thiazole (IPBDT) ($C_{13}O_2H_{13}SN$).

L'efficacité de (IPBDT) par rapport à (BDT) est donnée dans le **tableau (1)**

dans une solution 0.1 M Na_2SO_4		
solution	taux de perte de masse en ($\mu m / an$)	η (%)
sans	126	—
IPBDT	15	89
BDT	18	86

Tableau (1): donnant les pertes de masse et les taux d'efficacité de l'inhibiteur.[1]

L'analyse détaillée de la surface du cuivre soumis au deux dérivés de THIAZOLE montre des taux d'oxygène moins importants dans le cas de (IPBDT).

La composition en pourcentage atomique dans la poudre et sur la surface Cu(111) .

TYPE	5-BDT		5-IPBDT	
	At.%		At.%	
	poudre	sur Cu surface	poudre	sur Cu surface
O 1s	14.9	25.27	13.6	15.9
N 1s	7.8	1.67	5.8	1.5
C 1s	70.6	56.60	75.0	53.7
S 2p	6.8	1.13	5.6	1.7
Cu 2p	–	15.32	–	27.2

Tableau (2): Composition atomique sur la poudre et sur la surface du cuivre.[1]

Ce faible taux d'oxygène fait en sorte d'empêcher l'oxydation, la longueur de la chaîne atomique de (IPBDT), et responsable du recouvrement plus efficace des sites d'adsorption.

1.2.2. Les inhibiteurs de corrosion du cuivre dans les milieux neutres.

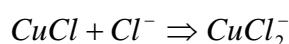
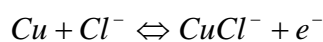
Les composés organiques comprenant des atomes d'azote et de soufre sont utilisés pour protéger les métaux de la corrosion. Le Benzotriazole (BTA) est l'un des plus importants inhibiteurs de corrosion du cuivre, ainsi que ses dérivés ; Cependant l'inconvénient du (BTA) est sa toxicité.

En conséquence, pour des obligations de protection de l'environnement, leurs utilisations sont très limitées. [2]

Dans les milieux neutres les nouvelles études montrent l'efficacité de (imidazoles) et ces dérivés dont la composition est présentée **figure (1)**, ces dérivés présentent d'importantes propriétés inhibitrices tout en respectant l'aspect environnemental, dans les milieux neutres, et ce malgré leurs mauvaises solubilités dans ces derniers [2].

Le mécanisme de dissolution du Cu dans une solution de Cl est largement étudié, il est généralement admis que la dissolution anodique est influencée par la concentration du Cl, indépendamment du PH, pour les solutions de concentration inférieure à 1 M.

Le mécanisme est exprimé comme :



La réaction cathodique :

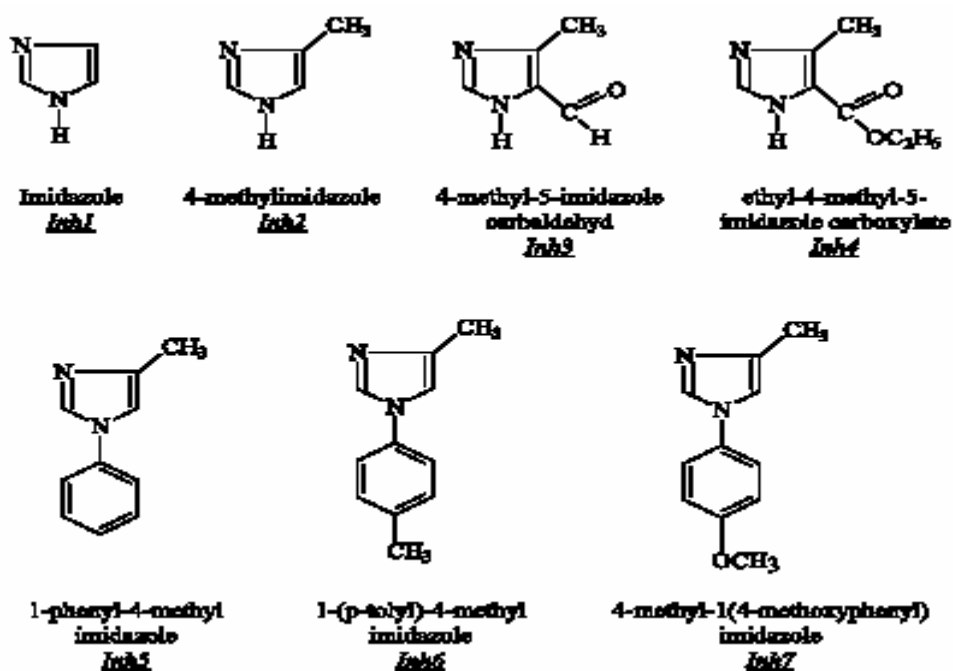
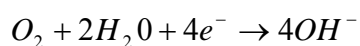


Figure (1): Compositions chimiques. [2]

Les compositions optimales de ces dérivés et leurs efficacités obtenues sont exposées dans le **tableau (3)**. Ce tableau montre que ces inhibiteurs peuvent attendre des efficacités variant entre 60% et 90%. Mais présentent des dépendances à la température qui font que leurs applications se limitent aux conditions ambiantes.

Solution	E_{corr} (mV)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	b_a (mV dec ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	α (%)
35 °C					
3% NaCl	-262	192	61	15.94	
+ Inh1	-272	170	54	8.22	48.43
+ Inh2	-267	171	57	8.13	48.99
+ Inh3	-274	168	60	6.87	56.91
+ Inh4	-246	114	48	4.36	72.65
+ Inh5	-152	209	95	1.54	90.36
+ Inh6	-187	205	100	3.31	79.25
+ Inh7	-201	173	100	6.19	61.17
45 °C					
3% NaCl	-259	215	61	25.45	
+ Inh1	-280	184	57	12.72	50.01
+ Inh2	-269	197	60	16.00	37.13
+ Inh3	-281	150	58	11.13	56.27
+ Inh4	-256	149	59	7.75	69.57
+ Inh5	-238	162	163	6.34	75.08
+ Inh6	-230	186	176	9.85	61.29
+ Inh7	-219	153	105	9.38	63.13
55 °C					
3% NaCl	-268	305	59	50.62	
+ Inh1	-294	197	59	19.16	62.14
+ Inh2	-287	193	63	24.09	52.41
+ Inh3	-289	156	58	15.11	70.15
+ Inh4	-263	190	59	14.01	72.32
+ Inh5	-268	188	54	21.33	57.86
+ Inh6	-234	263	162	27.73	45.21
+ Inh7	-229	177	88	20.75	59.01

Tableau (3): Tableau montrant les différentes efficacités en fonction de la température. [2]

La densité de courant de corrosion a été calculée en utilisant la relation **Stern-Geary**

$$i_{corr} = \frac{b_c \cdot b_a}{2.3(b_a + b_c)R_p} \cdot [2]$$

Ainsi il a été montré dans le **tableau (3)** que (inh5) avec une concentration 5.10^{-3} a une efficacité meilleure que les autres dérivés du Imidazole, et que son efficacité, ainsi que celle des autres dérivés diminue quand la température augmente.

1.2.3. Autre inhibiteur, cas deTRIAZOLE phosphanate.

D'autres composés ont récemment montré des propriétés très importantes dans la protection du cuivre, ainsi les dérivés deTRIAZOLE phosphanate, dont la structure est donnée à la **figure (2)**, peuvent avoir des efficacités très importante.[11].

Les résultats des analyses sont présentés dans le **tableau (4)**.

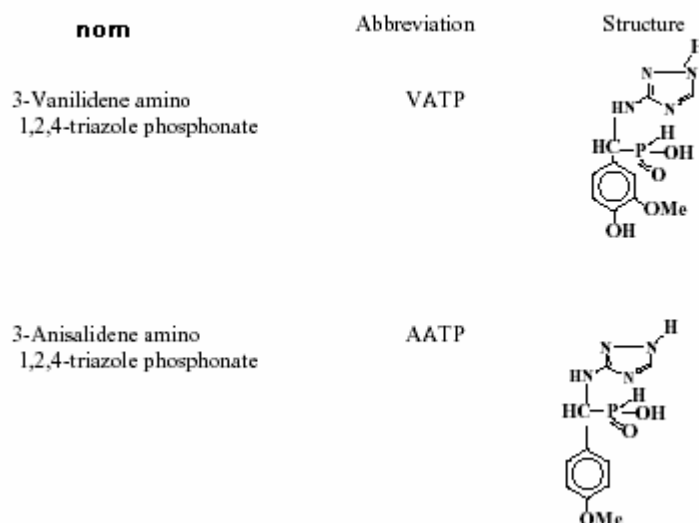


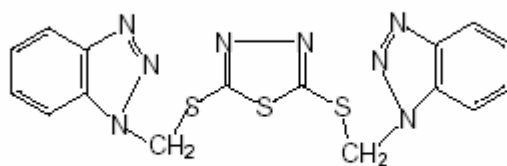
Figure (2) : Structure chimique de TRIAZOLE phosphanate [11].

composé	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	taux de cor (mpy)	IE (%)
sans	-165	1.6	0.73	-
VATP	-140	0.37	0.169	76.87
AATP	-178	0.38	0.174	76.25

Tableau (4): Les taux d'efficacité des deux composés [11].

1.2.4. Autre inhibiteur

Nous présentons aussi un autre inhibiteur, et son efficacité dans les divers milieux,



Structure de -(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide (BBTD).

Figure (3) : Composition chimique. [13]

solution	Concentration de BBTD en mol l ⁻¹	Taux de corrosion en g ⁻² h ⁻¹	efficacité
HCl	0	6.425	-
HCl	10 ⁻³	1.336	79.2
NaCl	0	0.1255	-
NaCl	10 ⁻³	0.0156	87.6

Tableau (5) : Taux de corrosion et efficacité dans (3% NaCl) et dans 0.5 M HCl. [13]

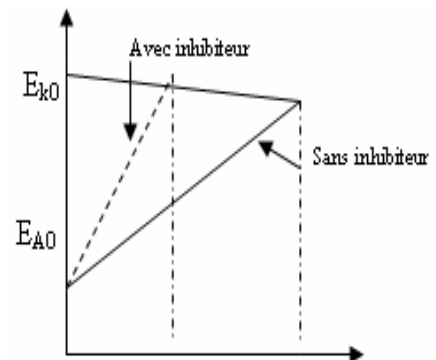
1.2.5. Limites et inconvénients des inhibiteurs.

Les inhibiteurs présentent un danger car ils peuvent avoir un effet contraire à celui de la protection d'où il faut faire très attention quant à leurs conditions d'utilisation et à la maîtrise de leurs modes d'action.

Les courbes de polarisation peuvent être représentées par les relations:[10]

$$E_A = E_{A0} + f(i/S_A)$$

$$E_b = E_{k0} + f(i/S_k)$$



Si on considère S_A et S_k , les surfaces des anodes et des cathodes, et si on suppose tout d'abord que la pile fonctionne sous contrôle cathodique, la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes. Dans le cas où l'inhibiteur est cathodique la surface des cathodes diminue quand la concentration de l'inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. La courbe de polarisation cathodique va tourner autour de E_{k0} et la courbe de polarisation anodique va rester inchangée. Même si la quantité de l'inhibiteur est insuffisante l'intensité du courant de corrosion diminue $i'_c < i_c$.

Si maintenant l'inhibiteur est anodique la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente, il en résulte que si la quantité de l'inhibiteur est insuffisante c à d une partie des anodes restent nues et la densité de courant devient très élevée ceci conduit à une importante corrosion en piqûres.

2. Les dépôts comme revêtements anticorrosifs

Les dépôts jouent un rôle important dans la science des matériaux certaines techniques permettent d'élaborer des matériaux dont les propriétés sont supérieures à d'autres méthodes d'élaboration.

2.1. Classification des dépôts atomistiques

Dans les techniques de dépôts atomistiques les espèces constituant les dépôts sont des atomes, des ions et des molécules. Les techniques dont je présente les principes de fonctionnement, dans ce travail ne sont pas les seules existantes, mais elle permettent de résoudre la majorité des problèmes posés par les dépôts physiques dans l'industrie d'aujourd'hui et dans notre dépôt anti corrosif en particulier.

Dépôts atomistiques		
Dans milieux passifs	Dans milieux gaz réactifs	Dans le milieu plasma
-Ablation laser -Evaporation	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	- <i>Pulvérisation.</i> -Ion plating. -Evaporation dans une atmosphère réactive (ARE). -Dépôt chimique en phase vapeur (PEVCD).

Tableau (6): Classification des dépôts atomistiques.

2.2. Dépôts par évaporation

Dans cette technique, les vapeurs diffusent dans le vide dans un hémisphère au dessus de la source tel que représenté dans sur **la figure 5**, la fraction de masse totale évaporée d'une source dM_r/M_e déposée sur une surface élémentaire dA_r de cet hémisphère dépend de son rayon et des angles θ et φ selon la loi de cosinus

$$\frac{dM_r}{dM_e} = dA_r \frac{\cos \varphi \cos \theta}{\pi r^2} \quad [17].$$

Le dépôt sur une surface plate n'a pas la même épaisseur homogène, il faudrait utiliser plusieurs sources, ou appliquer un mouvement oscillatoire au substrat, la vitesse d'évaporation augmente avec la différence de pression de vapeur de la source et de la pression ambiante, c'est pour cela que le dépôt a lieu dans une enceinte sous vide sous pression typiques de 10^{-6} hPa . Cependant pour obtenir des dépôts purs on applique parfois un vide $P=10^{-10}$ hPa.

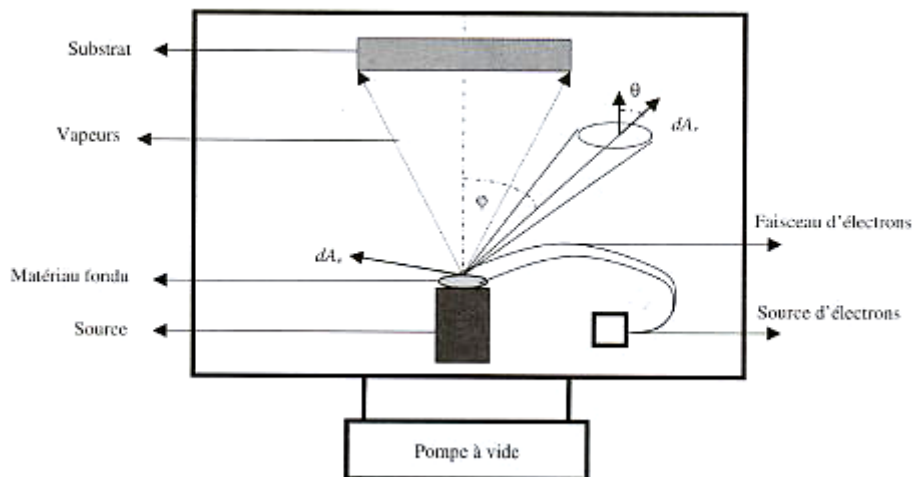


Figure (5): Un schéma d'installation typique d'évaporation est montré.
*** Evaporation par bombardement électronique (EBPVD).***

a) Sources de vapeurs.

Les méthodes d'évaporation peuvent être classées selon les méthodes de chauffage de la source,

1. Le chauffage par effet joule.
2. Le chauffage par bombardement électronique (EBPVD).
3. Le chauffage par arc électronique.
4. Le chauffage par les photons (PLD).

b) Milieu.

Les vapeurs sortant d'une source diffusent vers le substrat dans différents milieux « Vide, Gaz réactifs, Plasma... »

Le procédé d'évaporation dans lequel les vapeurs traversent le vide s'appelle (dépôt physique en phase vapeur) (PVD).

L'évaporation sous vide est utilisée pour obtenir des métaux (Ti, Ni, Mg ... etc., surtout l'aluminium).

Alliages métalliques (Cu-Ni, Ni-Cr, Ni-Fe .Ti –Al .Ag-Cu)

-Avec des sources multiples.

-Par évaporation flash.

-Par évaporation séquentielle suivie par un traitement thermique après dépôt

-Par (EBPVD) d'une seule source dont la composition est plus faible en élément de vapeur p* plus faible.

2.3. Les procédés d'évaporation dans une atmosphère réactive (RE) et dans un plasma

Ces procédés se caractérisent par l'introduction d'un gaz réactif ou d'une décharge électrique ce dernier procédé est souvent appelé dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma (PEVCD) et il est très pratique pour obtenir un dépôt de Al_2O_3

Pour avoir une réaction dans le plasma, il faut augmenter la fréquence de collision entre la vapeur et les molécules du gaz et donc diminuer leur libre parcours moyen, c'est pourquoi le dépôt est réalisé sous une atmosphère de pression élevée de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} hPa.

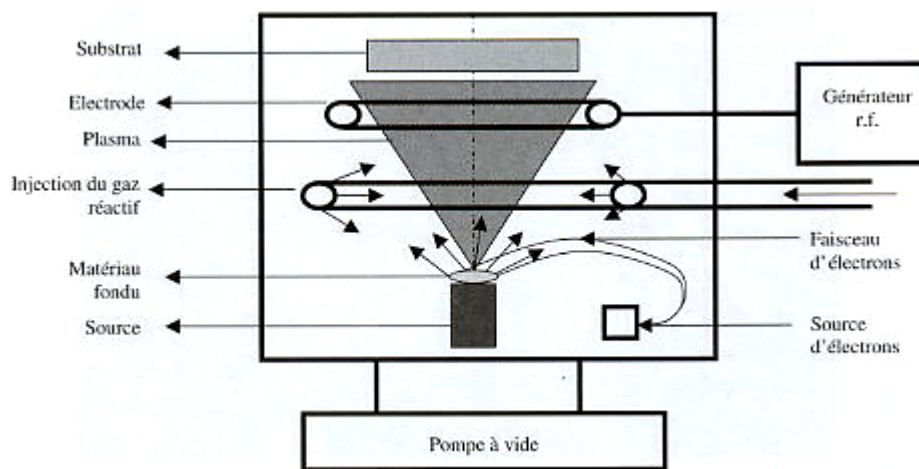


Figure (6) : Schéma d'installation d'évaporation réactive (RE) et d'évaporation activée par plasma) [17].

Les composés qui peuvent être synthétisés par évaporation d'une source métallique dans le plasma (ARE) sont des carbures, des oxydes, des sulfures.

Exemples.

source	Gaz plasmagène	Composés synthétisés par évaporation (ARE)
Ti	N_2	Ti_2N , Ti_2N^+ TiN, TiN
Al	O_2	Al_2O_3 (phases α ou γ)
Si	O_2	SiO_2

Tableau (7): Exemple de composés synthétisés par (ARE). [17].

2 4. Dépôt par ablation laser (PLD)

Cette technique a été lancée en 1963 par les études de l'interaction de la lumière avec les solides, elle a été peu à peu oubliée et remise enfin en valeur vers la fin des années 80, le grand avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des dépôts stoechiométriques.

Principe :

Les photons sont absorbés par la cible dans une profondeur qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement. L'énergie se transforme en chaleur qui fond la surface de la cible et provoque l'évaporation.

Les vapeurs diffusent vers le substrat et le rayonnement d'une impulsion est absorbé par ces vapeurs en formant un plasma dont les ions peuvent atteindre 1000 eV

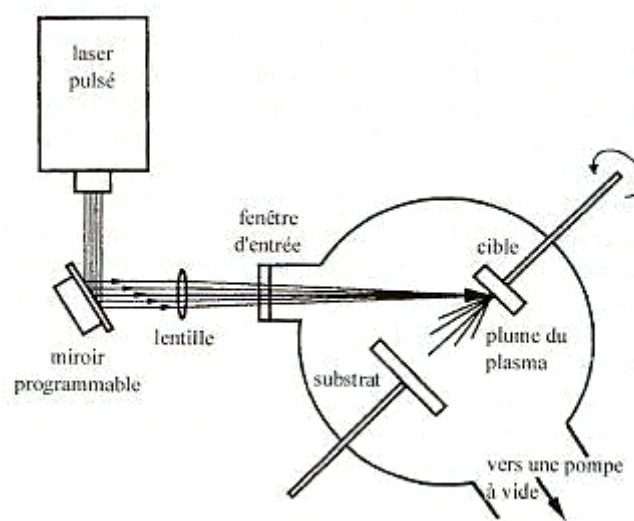


Figure (7) : Schéma d'une installation (PLD). [17].

L'épaisseur du dépôt est déterminée par deux facteurs :

- 1 Fréquence du laser.
- 2 L'usure de la cible.

La fréquence des lasers à Eximères est de l'ordre de 100 Hz .et la vitesse des dépôts est de l'ordre de 50 $\mu\text{m/s}$ et sa surface devient très rugueuse avec le temps, pour éviter cela, il faut mettre la cible en mouvement pour assurer une usure uniforme.

2.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CV D)

Les procédés (CVD) peuvent être classés comme suit :

1. CVD thermique
2. CVD assisté par plasma (PECVD)
3. CVD assisté par laser (LCVD).

a) Principe de CVD thermique.

La (CVD) est le plus important des procédés industriels de dépôts chimique en phase vapeur.

La théorie de la C.V.D thermique est basée sur la thermodynamique des réactions chimiques qui permet d'établir l'équilibre des phases en fonction de la température et de la pression, les calculs permettent de faire un choix adéquat des paramètres expérimentaux : pression- température- la composition du gaz.

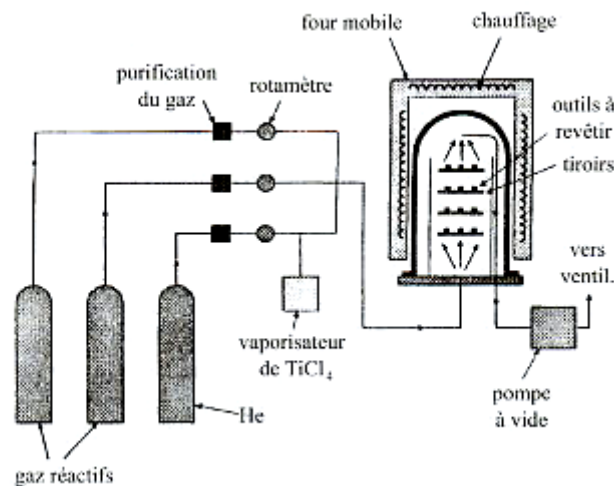


Figure (8): Schéma de principe d'un procédé de dépôt (CVD). [17].

2.6. Principe de la (PECVD)

L'un des principaux inconvénients de la (CVD) thermique est la haute température que la réaction d'excitation du milieu actif peut diminuer.

En effet, la réaction de dissociation thermique entre les atomes A et B par exemple nécessite une énergie d'activation ΔE , si les deux atomes sont excités dans un plasma, ils deviennent A*

B* et l'énergie d'activation devient $\Delta E^* < \Delta E$, ce qui implique que la réaction a lieu à une température plus basse. Ceci est le principe de la (CVD) assistées par plasma (PECVD).

Dépôt	Température de dépôt (CVD) thermique en C°	Température de dépôt (PECVD) en C°
TiC	900 - 1100	500
SiO ₂	800 - 1100	300

Tableau (8): Exemple de composés synthétisés par (PECVD). [17]

2.7. Dépôt par (LCVD).

Principe.

Les réactions peuvent être assistées par rayonnement laser de deux façons :

1. Le laser chauffe le substrat (LCVD thermique).
2. Le laser interagit avec le milieu actif (LCVD Photochimique)

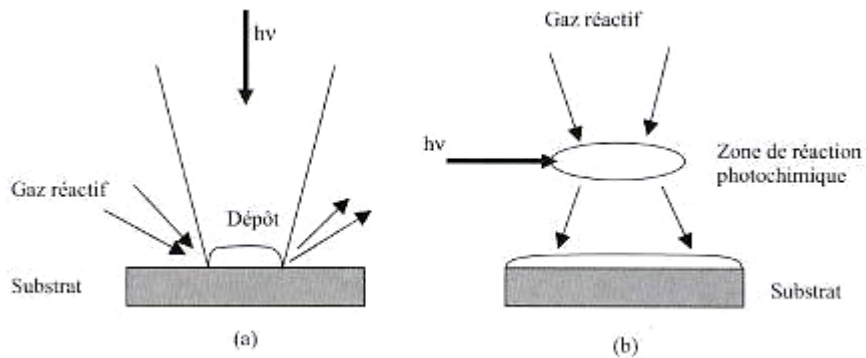


Figure (9) : Principe du procédé (LCVD) : thermique (a), photochimique (b).

Exemple :

Dépôt	Gaz réactif	Pression en (hPa)	Laser/ λ (μm)
C	C_2H_2 C_2H_6 , CH_4	-----	Ar-Kr/0.488-0.647
SiO_2	SiH_4, N_2O	1000	Kr/ 0.531

Tableau (9): Exemple de composés synthétisés par (LCVD) [17].

Chapitre II

Corrosion du cuivre et diagrammes de Pourbaix

1. Le cuivre.

1.1. Principales caractéristiques physiques du cuivre. [4]

Masse atomique	63,54. (u)
Masse volumique	8,9 à 8,95. (g/cm ³)
Température de fusion	1083. (°C)
Coefficient de dilatation	16,5 × 10 ⁻⁶ . (K ⁻¹)
Conductivité thermique à 273,2 K	403 (pour 428 Ag). (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
Résistivité électrique à 20°C	1,72 (pour 1,6 Ag). (μΩ · cm)

1.2. Le cuivre et ses alliages.

Le cuivre combine un grand nombre de caractéristiques, comme une conductibilité électrique et thermique très élevée. Il s'usine facilement; sa résistance mécanique est grande lorsqu'il est allié à un autre métal. Il résiste relativement mieux que la plupart des métaux à la corrosion en atmosphères urbaine, marine et industrielle ainsi que dans l'eau, c'est un métal noble qui, de plus, résiste aux solutions neutres et alcalines. Il est utilisé dans la tuyauterie, pour les vannes, les tubes d'échangeurs, les arbres....etc.

Le cuivre et ses alliages couvrent une importante marge de caractéristiques mécaniques résumées au **Tableau (1)**.

Matériaux	Composition %	résistance à la traction (Mpa)		limite élastique (Mpa)		allongement %		dureté Rockwell	
		Dur	Mou	Dur	Mou	Dur	Mou	Dur	Mou
Cuivre très pur	99.9Cu	315	225	275	70	5	40	b-50	f-35
Cuivre au béryllium	98Cu, 1.9Be, 0.2Ni, ou CO	1380	480	1035	210	2	35	c-38	b-65
Laiton rouge	85Cu, 15Zn	480	275	380	105	7	45	b-76	b-5
Laiton de coulée	85Cu, 5Zn, 5Pb, 5Sn	-	225	-	105	-	25	-	b-7
Laiton	70Cu, 30Zn	525	330	415	118	10	65	b-83	b20
Métal muntz	60Cu, 40Zn	550	370	415	140	15	45	b87	b45
Bronze au phos.A	95Cu, 5Sn, 0.25P	550	330	450	140	8	50	b86	b28
Bronze au phos. D	90Cu, 10Sn, 0.25P	704	455	480	190	12	65	b98	b55
Bronze l'aluminium	92Cu, 8Al	725	450	450	170	7	60	b 96	b50
Everdur 1010	96Cu, 3Si, 1Mn	656	400	415	150	7	60	b92	b35
Laiton d'allum.(AS)	77Cu, 21Zn, 2Al, 0.04As	585	360	415	140	10	65	b 85	b 30
Amirauté arsénique	71Cu, 28Zn, 1Sn, 0.04As	-	330	-	125	-	65	-	b25
Cupronickel 10	88Cu, 30Ni, 0.5Fe, 0.4Mn	415	280	290	150	15	45	b68	b25
Cupronickel 30	69Cu, 30Ni, 0.5Fe, 0.6Mn	480	380	415	150	10	45	b80	b35
Nickel argent	65Cu, 25Zn, 10Ni	607	380	480	140	7	42	b87	b30

Tableau (1): Caractéristique mécaniques du cuivre et alliages.[7].

1.3. Résistance à la cavitation.

La cavitation est une forme d'usure mécanique. Un métal ayant subi une cavitation a une apparence semblable à un métal piqué. Le phénomène de dégradation mécanique s'explique simplement par le fait que de petites particules sont arrachées par effet de choc. Il est souvent le cas où la corrosion et l'action mécanique conjuguent leurs efforts, et accélèrent ainsi ces deux phénomènes.

La cavitation comporte d'une part une usure électrochimique par élimination du film protecteur, et d'autre part une usure mécanique attribuable à l'éclatement des bulles de gaz.

La protection consiste en l'élimination des possibilités de formation des bulles, du choix du matériau l'adition d'air et par protection cathodique.

Les résultats exprimant les résistances relatives à la cavitation pour quelques alliages du cuivre sont regroupés dans le **Tableau (2)** [7].

Type	Etat	Composition %									Eau douce	Eau de mer
		Cu	Sn	Zn	Mn	Si	Ni	Fe	Pb	Al		
Bronze (Cu, Zn, Sn)	Laminé	60	1	39	-	-	-	-	-	-	69.5	65.2
Laiton (Cu, Zn)	Laminé	60	-	40	-	-	-	-	-	-	77.8	68.7
Laiton (Cu, Zn)	Laminé	85	-	15	-	-	-	-	-	-	115.2	101.3
Laiton (Cu, Zn)	Laminé	90	-	10	-	-	-	-	-	-	134.9	122.8
Bronze (Cu,Al)	Coulé	89	-	-	-	-	b	-	-	10	15.3	14.5
Bronze (Cu,Sn,Ni)	Coulé	87.5	11	-	-	-	1.5	-	-	-	54.6	62.4
Bronze (Cu,Su,Pb)	Coulé	88	10	-	-	-	-	-	2	-	60.4	48.5
Bronze (Cu,Si)	Coulé	92-94	-	b	-	3-4	-	b	-	b	42.6	40.4
Bronze (Cu,Si,Mn)	Coulé	94	-	-	1	5	-	-	-	-	52.4	54.5
Bronze(Cu,Zn,Al,Mn)	Forgé	60-70	-	20-30	-	-	-	-	-	-	19.2	19.9
Bronze(Cu,Zn,Fe,Mn)	Coulé	58	-	40	-	-	-	b	-	b	53.0	55.4
Bronze (Cu,Zn,Sn)	Coulé	88	10	2	-	-	-	-	-	-	65.8	57.4
Nickel (Cu,Fe,Si)	Coulé	32-33	-	-	-	4	62-63	2	-	-	20.0	21.4
Nickel(Cu,Fe,Mn)	Etiré	29	-	-	1	-	68	1	-	-	53.3	53.2
Nickel(Cu)	laminé	70	-	-	-	-	30	-	-	-	86.2	87.6

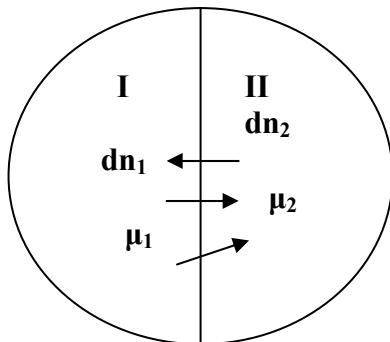
Tableau (2): Perte de poids du cuivre et de ses alliages à 25°C pour 60 minutes d'exposition en mg /h).

2. Diagrammes de Pourbaix et influence du pH du milieu sur la corrosion du cuivre.

Le phénomène de corrosion est accompagné par un transfert de matière entre le métal et l'environnement, il est utile de rappeler quelques notions de thermodynamique liées aux transferts de matière.

Considérons le système isolé de la **figure (2)**, composé de deux sous systèmes ouverts I et II.

2.1. Principe de base.



Dans un système isolé
tel que :

$$V_1 = V_2.$$

$$T_1 = T_2.$$

$$P_1 = P_2.$$

Figure (2). Système isolé.

La matière est transférée de I vers II.

Tel que

dn_1 le nombre de moles de I et dn_2 dans II.

La variation de l'entropie s'écrit :

$$dS = \frac{1}{T} (dE + pdv - \sum_k \mu_k dn_k) \dots \dots \dots \text{Equation de Gibbs}$$

à $V = \text{cte}$.cette équation devient :

$$dS = \frac{1}{T} (\mu_I - \mu_{II}) dn_{II} > 0$$

La figure (3) montre le sens du flux de la matière en fonction des potentiels chimiques.

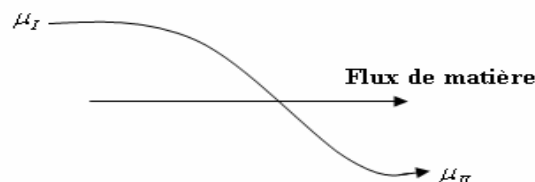


Figure (3) : flux de matière en fonction du potentiel chimique.

2.2. Mise en jeu de l'énergie de Gibbs

$$G = E + PV - TS \quad .$$

Dans les conditions isobare- iso thermiques

$$dG_{T,P} = dE + d(PV) - d(TS)$$

L'énergie d'un système comprenant K constituants

$$dE = TdS - PdV + \sum_K \mu_K dn_K \quad .$$

Dans les conditions isobare_ isothermique

$$dG_{T,P} = \sum_K \mu_K dn_K \quad .$$

On peut effectuer une extension de l'équation de Gibbs et écrire :

$$dG_{T,P} = dW = \begin{cases} \sum_K \mu_K dn_K . \\ \sum_k \mu dn_K . \end{cases}$$

dW serait le travail comprenant les effets dus aux transferts éventuels de la matière chargée.

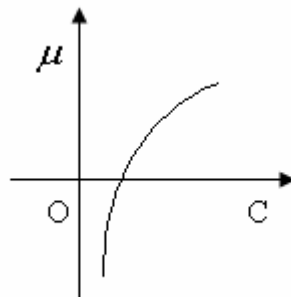
Si en plus nous ajoutons la condition isochore $V = 0$, nous déduisons que pour qu'il y est processus irréversible il faut que : $dG_{T,P} < 0$.

2.3. Forme du potentiel chimique

L'expérience montre que lorsque la concentration C varie de dC, μ varie de d μ selon la loi :

$$d\mu = RT dC/C \Rightarrow \mu = \mu_0 + RT \log C$$

μ_0 est le potentiel chimique standard



$$\mu_0 = RT \log C_0$$

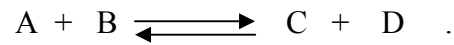
Si $C_0 = 1$ mole à P et T

$$\mu_0 = 0$$

Figure (4) : Potentiel chimique en fonction de la concentration.

2.4. Réactions chimiques.

Considérons la réaction équilibrée.



La variation d'enthalpie libre de réaction à T et P constants, s'écrit :

$$\Delta G_{T,P} = (\mu_C^0 + \mu_D^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0) + RT \log \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_0 + RT \log K$$

A l'équilibre.

$$\Delta G_{T,P} = 0 \Rightarrow \Delta G_0 = -RT \log K_{eq}$$

2.5. Potentiel électrochimique.

Lorsque la matière est chargée électriquement l'énergie électrique $q\Psi$, où q est la charge d'une mole.

$$\tilde{\mu} = \mu + ZF\Psi$$

$\tilde{\mu}$: est le potentiel électrochimique incluant éventuellement le transfert de matière chargée .

$$\Delta G_{T,P} = \sum_k \tilde{\mu}_K \Delta n_K \quad \text{pour } K \text{ constituants .}$$

Dans le cas d'un seul ion dont la concentration est C_I et C_{II} dans deux compartiments à l'équilibre.

$$\Delta G_{T,P} = 0 \Rightarrow \psi_I - \psi_{II} = \frac{RT}{ZF} \text{Log} \left(\frac{C_I}{C_{II}} \right) \dots \text{Equation de Nerst}$$

Dans les réactions intervenants dans les phénomènes de corrosion.

A l'équilibre chimique.

$$\sum \nu_i B_i = 0$$

Tel que ν_i : coefficient de stochiométrie

B_i : les espèces chimiques

La variation de l'enthalpie libre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta G_0 \Rightarrow a_i = 1$$

Le choix de l'état standard est fixé par les conventions suivantes dans les réactions intervenant dans la corrosion.

- Solutés : $a_i = C_i / C_{0,i}$ $C_{0,i} = 1$,

Qui a les propriétés d'une solution infiniment diluée $a_i = f_i C_i$.

- Gaz: l'état standard est celui des gaz parfait :

$$a_i = f_i P_i / P_{0,i}$$

on admet que $f_i = 1$, $P_{0,i} = 1 \text{ atm}$

et comme les pressions sont rarement élevées en corrosion : $a_i = P_i$.

- Les solvants : l'état standard est fixé par l'état pur

$$X_i = N_i / \sum_j N_j \quad a_i = f_i X_i.$$

La thermodynamique permet de calculer l'énergie libre dans le cas des métaux purs et du cuivre en particulier placé dans des conditions bien définies, par la suite elle permet de prévoir son comportement. Le diagramme indique les limites thermodynamiques de stabilité du cuivre par rapport à ces ions dans le milieu et aux produits de réactions. Ce diagramme est établi à 25°C. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut passer dans le métal est 10^{-1} mole/ litre [10].

Nous présentons à la **figure (6)** le diagramme de Pourbaix du cuivre calculé en utilisant le logiciel de calcul **TERMO CALC** ,

3. Diagramme de Pourbaix du cuivre.

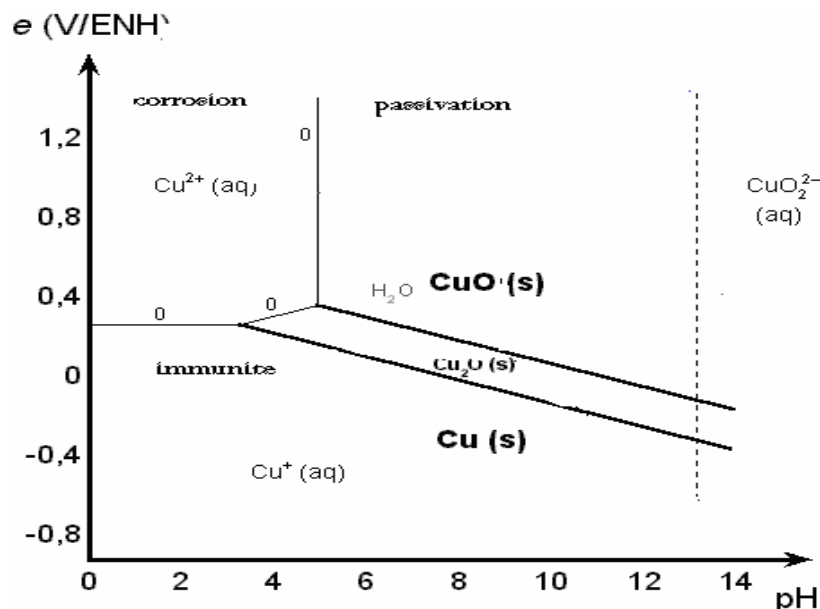
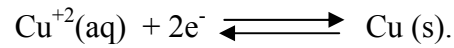


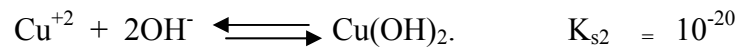
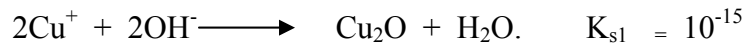
Figure (5) : Diagramme de Pourbaix du cuivre. 25°C .et H₂O.

Les équilibres électrochimiques :



$$E = E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + \frac{RT \ln 10}{2F} \cdot \text{Log} (a\text{Cu}^{+2}).$$

Les équilibres acido basiques hétérogènes:



La droite horizontale sépare le domaine de stabilité du cuivre et celui des ions Cu^{+2} . Au dessus, le cuivre peut s'oxyder et au dessous les ions Cu^{+2} peuvent être réduits.

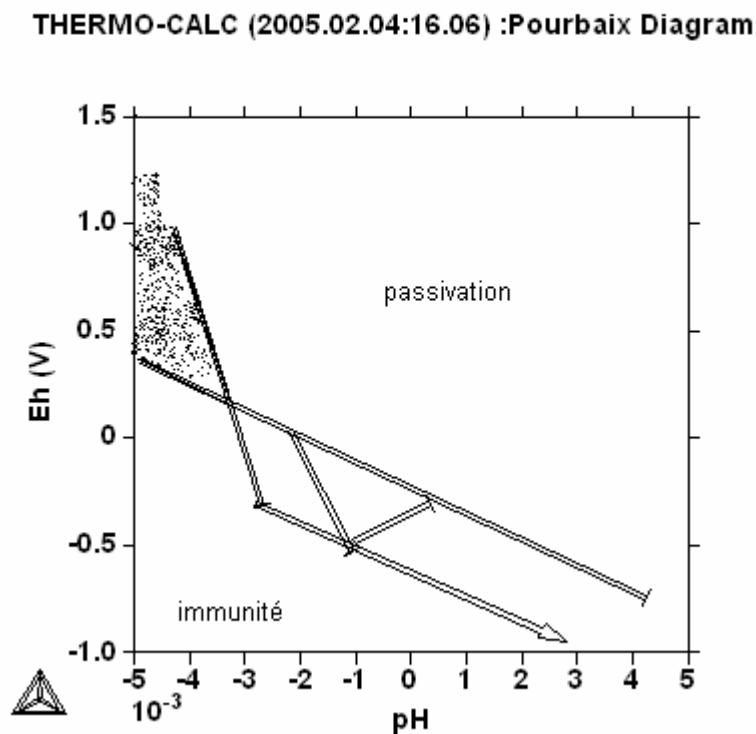


Figure (6) : Diagramme de Pourbaix du cuivre calculé par THERMO-CALC à 25°C dans une solution (3 % NaCl) et la pression 1 bar.

Discussion :

L'examen de ce diagramme montre les conditions théoriques de corrosion où les ions solubles du métal sont stables, et les zones de passivation où les oxydes du métal sont stables, dans lesquelles la corrosion est impossible du point de vue thermodynamique, dans ce cas le cuivre peut probablement résister à la corrosion. Dans les milieux acides le cuivre est corrodable. L'examen des deux diagrammes présentés dans les figures (5) et (6) montre le rétrécissement des zones d'immunité du cuivre dans la solution (NaCl à 3%) dû à l'étendue des zones de passivation lié à la formation supplémentaire d'autres phases après introduction de la solution (NaCl 3%), les zones de passivation du métal ne sont pas des conditions où le métal est obligatoirement protégé, si les produits de la corrosion n'adhèrent pas aux substrats, ou si la couche de passivation présente des imperfections la corrosion se poursuit.

Il est très important de noter ici que ce diagramme n'indique aucunement la cinétique des réactions, mais il constitue tout de même un bon guide dans la recherche et dans la détermination des conditions où la corrosion peut se manifester.

Chapitre III

Etude de la surface du cuivre.

1. Introduction

La surface dans les matériaux est la limite de continuité de la matière et de l'interface de réaction, dans laquelle les molécules de la phase gazeuse ou de la phase liquide viennent à la rencontre du matériau.

C'est l'endroit où les liaisons sont créées et d'autres sont rompues, ainsi il est logique de penser que pour comprendre les propriétés des matériaux, et plus particulièrement celles liées à sa croissance et à sa corrosion, et comment le protéger on doit passer par la compréhension de la surface. Toutes les caractéristiques d'une surface métallique peuvent être divisées en quatre groupes.

Lorsque la dimension des grains est grande, l'influence de l'orientation des cristaux peut se manifester, la vitesse de corrosion peut être très différente en fonction de leurs orientations, les joints de grains qui possèdent une plus haute enthalpie libre que le réseau constituent des régions où la corrosion peut se développer de façon préférentielle.

Le polissage d'une surface métallique par un abrasif même très fin a pour effet d'écrouir le métal.

Le phénomène se manifeste à une distance de la surface qui peut atteindre plusieurs dizaines de microns, au dessous de la zone désorientée apparaît une zone dans laquelle les cristaux ont une orientation privilégiée, ce n'est qu'à une profondeur de 20 à 30 μm que l'on retrouve une structure monocristalline [10].

Le cuivre contenant des atomes étrangers s'attaque plus rapidement, en plus de l'attaque chimique il y a l'attaque électrochimique qui est due d'une part aux piles locales constituées par le métal et les atomes étrangers, ou entre ses propres composés d'une autre part.

Il existe presque toujours à la surface du cuivre un film de nature variable d'épaisseur pouvant aller de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. La nature du milieu dans lequel se trouve le métal peut influencer sur la nature de ce film lorsque ce film est continu et recouvre entièrement le métal, il constitue une barrière entre le métal et le réactif on dit que le métal est passif, cette passivation peut être encore renforcée en ajoutant dans le réactif des corps appelés « inhibiteurs de corrosion ».

Le comportement vis-à-vis de la corrosion peut être aussi sensible au profil micro géométrique. En effet, les irrégularités de la surface augmentent la surface du métal en contact avec le réactif, et les pointes ont une réactivité plus grande que les surfaces planes, en plus les

creux peuvent être le siège de phénomène de corrosion par différence de concentration en oxygène.

Il faut ajouter encore que la contamination des surfaces par les huiles, les graisses ou autres corps peuvent empêcher la formation de couches de passivation. Ainsi, une simple empreinte digitale peut être le point de départ d'un phénomène de corrosion.

2. Description de la surface du cuivre

Les atomes de la surface possèdent moins de liaisons que ceux situés à l'intérieur du matériau massif, l'énergie libre du solide augmente d'une quantité dG pour construire une surface d'aire dA [3].

$$dG = \gamma dA \dots (1)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \dots (2)$$

L'énergie de surface est donnée par :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n_i} \dots (3)$$

Dans un métal de structure CFC comme le cuivre un atome possède 12 voisins, l'énergie à fournir pour rompre ces liaisons équivaut à l'enthalpie de sublimation, elle est de 336 KJ/mol, 3.49eV/ atome, 80.4Kcal/mol pour le cuivre, c'est l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en atomes neutres à 0K à 1atm.

Les atomes possèdent 9 voisins s'ils appartiennent à une surface dont l'orientation correspond au indices de Miller (111) avec une valeur moyenne de 10^{19} atomes par m^2 .

On peut estimer l'énergie de la surface en première approche à quelques 1.1 J/m^2

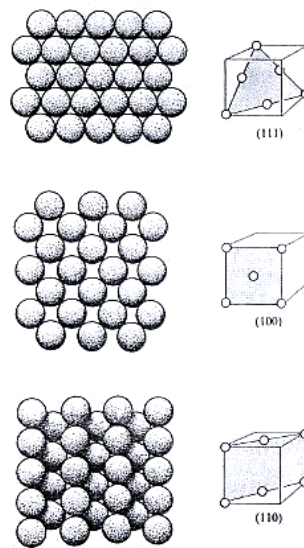


Figure (1) : Représentation des plans (111), (100), (110) CFC du cuivre.
L'énergie de la surface augmente dans l'ordre : $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$.

Les surfaces d'orientation (111) sont d'un point de vue thermodynamique les plus stables.

3. Première conséquence : « Les joints de grains ».

Les joints de grains représentent une discontinuité dans l'arrangement régulier des atomes. L'équation (1) permet de calculer le changement d'enthalpie libre, mais il faut remplacer l'énergie de surface γ par l'énergie de joints de grains γ_{gb} , cette dernière augmente avec l'écart d'orientation entre les grains qui forment le joint mais reste toujours inférieur à l'énergie de surface. Ainsi à cause de leur énergie plus élevée les atomes situés aux joints de grains sont souvent les sites de réactions privilégiées, lors d'une attaque chimique ou électrochimique, d'une autre part la structure plus ouverte des joints de grains rend ces sites propices à la ségrégation des impuretés.

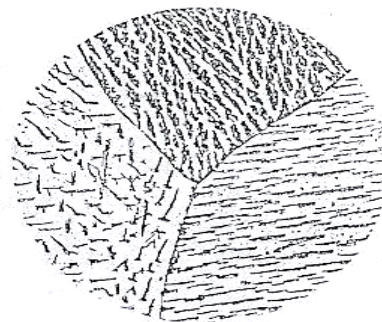


Figure (2) : Image montrant des germes d'oxyde de cuivre sous basse pression ($\times 350$).

Cette figure montre des germes de la cuprite Cu_2O formés sur le cuivre, sous pression 10^{-4} Torr d'oxygène. La morphologie des grains est en relation avec l'orientation cristallographique du métal, le nombre de germe est plus grand quand la température est plus basse et la pression est plus élevée, il existe donc une réactivité préférentielle du métal à l'aplomb des défauts de structure telles que les dislocations.

Ainsi les germes se forment au sein du film comme se développe un cristal dans une solution sursaturée [7].

1. Comment obtenir l'énergie de la surface en utilisant la DFT :

Le manque de compréhension qui accompagne les mécanismes qui déterminent les phénomènes de corrosion et de catalyse est largement dû aux ordres de grandeurs liées au temps et aux dimensions.

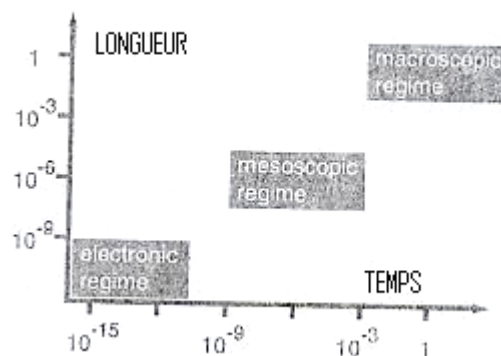


Figure (3) : Représentation des échelles espace et temps.

Les processus moléculaires se produisent à l'échelle atomique et les transitions de phases, la corrosion, la catalyse où la croissance sont dans l'ordre de 10^{-6} secondes.

Une simple dissociation prend 10^{-15} secondes, la diffusion à travers une distance de 10nm doit prendre un temps de quelques picosecondes mais la combinaison des différents processus fait en sorte que les phénomènes prennent plus de temps.

Pour la corrosion (comme pour la croissance) les temps réels sont plutôt longs, le détachement des atomes se produit à une vitesse d'une couche atomique par minute.

Tout les phénomènes sont déterminés par le régime de la partie gauche **Figure (3)**, et sont décrit dans les autres régimes. La nature physique n'est pas la même dans les différents régimes, le régime de gauche décrit les électrons et les interactions entre atomes et molécules,

cependant les autres régimes sont régis par des paramètres macroscopiques et les lois de la thermodynamique ainsi que la mécanique statistique.

Le régime électronique nous renseigne sur ce que peut arriver, et les processus trouvés dans ce régime relèvent des divers processus moléculaires possible et décidées par la physique dans les autres régimes, ainsi il faut savoir combiner la théorie de la structure électronique et mécanique statique. La physique de la partie gauche est décrite par

« Density functional theory (DFT) », elle est appelée aussi « first principles theory » en latin « ab initio, tous les paramètres sont évalués à travers des calculs self-consistant des structures électronique ».

Pour décrire les propriétés et les performances des matériaux réels, la corrosion par exemple, il faut aller au-delà du calcul de la structure électronique, pour cela il y a quatre différentes méthodes appliquées à des situations différentes.

1. Dans le cas où on veut suivre le mouvement des atomes en détail, on utilise « la dynamique moléculaire ab initio » ab initio se réfère au fait que les forces agissantes sont calculées par « DFT » et les atomes suivent les lois de Newton.
2. Dans le cas des systèmes contenant de l'hydrogène l'équation de Schrödinger est résolue pour le noyau où l'énergie potentielle du Hamiltonien (DFT énergie totale) l'énergie du point 0 l'effet Tunnel est pris en compte.
3. Pour les systèmes qui ne sont pas en équilibres thermodynamiques et sont déterminés par la dynamique des atomes, la méthode de monte carlo est la plus appropriée.
4. Enfin, pour les systèmes en équilibres thermodynamiques ou proches, ici il est important de considérer la possibilité d'échange de particules avec l'environnement, si on veut décrire la ségrégation à la surface, les transitions de phases à la surface en fonction de la température, ou même de la chaleur on utilise (Lattice gas hamiltonien), elle nous permet d'évaluer la fonction de partition ainsi que tout les potentiels thermodynamiques.

4. Etude de la surface (111) du cuivre

4.1. Propriétés structurales et électroniques de la surface propre (111) du cuivre.

La surface d'un solide cristallin est généralement définie par les couches atomiques les plus externes du solide, approximativement les trois premières qui sont proche de la surface et qui sont différentes de celles de l'intérieur du solide. La surface peut être complètement

propre ou recouverte d'atomes étrangers déposés au dessus (adsorption) ou incorporés à la surface (substitution). L'intérieur du volume du cristal est appelé **substrat**.

Dans le cas d'une surface propre, l'arrangement des atomes reproduit celui du massif (bulk), à l'exception de la distance inter planaire qui varie pour les dernières couches près de la surface supérieure. Ce phénomène est appelé la relaxation multicouche. Lors de la relaxation, les atomes du même plan de surface conservent leur structure d'origine (dans le volume), seul change la distance entre ces atomes et ceux de l'intérieur du volume.

La structure de la surface est en général bi périodique, cela veut dire que la structure est périodique dans deux dimensions uniquement. Comme nous l'avons déjà mentionné, la surface peut adopter la structure du substrat pur (surface propre) ou bien celle du dépôt sur le substrat.

Dans notre cas, nous avons étudié la surface propre (111) du cuivre (CFC). Ces plans sont considérés les plus compacts de la structure CFC, et ils sont représentés dans la **Figure (4.1), et (4.2)**. Ils correspondent aux plans A, B et C obtenus en empilant des sphères (voir **Figure (4.1), et (4.2)**). Il faut remarquer que chaque plan compact a deux types de sites où l'on peut placer une sphère, La structure CFC est obtenue en plaçant une couche de sphères sur l'un des sites possibles et la couche suivante sur l'autre site, on parle d'empilement ABC.

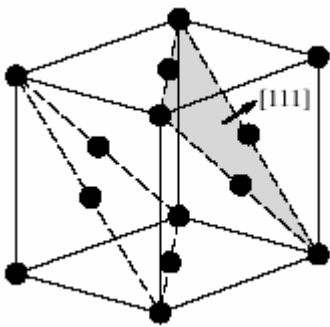


Figure (4.1) La structure CFC, les plans compacts (111) sont indiqués par les lignes en traits.

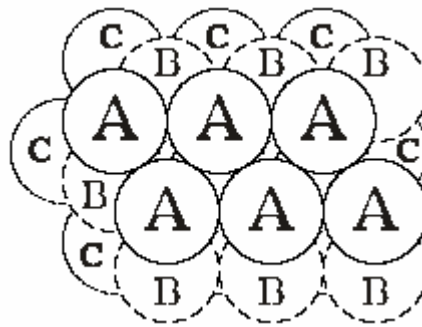


Figure (4.2) Les couches compactes de la structure CFC. avec l'empilement ABC.

Dans ce travail, la surface (111) est représentée par un modèle dit "supercell". Il consiste à casser la périodicité du cristal en introduisant le vide selon une direction (z, par exemple). Cela produit une cellule composée d'une succession de multicouches et de régions de vide répétées infiniment dans la direction z, **figure (5)**. Il est important de vérifier que le vide est suffisamment grand pour éviter l'interaction entre deux couches successives, mais il faut aussi que l'épaisseur des multicouches soit conséquente de façon que l'interaction entre les deux faces du bloc multicouches soit négligeable.

Nous avons effectué une série des calculs, en utilisant la méthode GGA, afin de déterminer la structure relaxée, l'énergie de surface et les propriétés électroniques de la surface. Les paramètres utilisés sont regroupés dans le **Tableau (1)**.

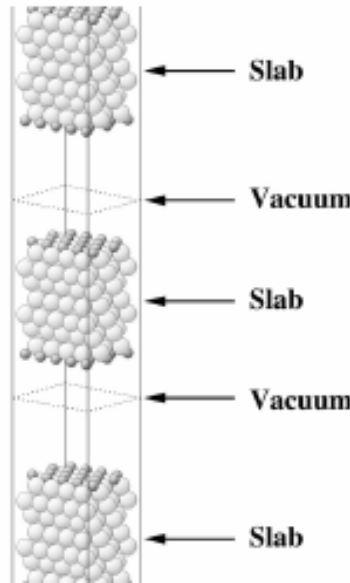


Figure (5) : Illustration de l'approche du modèle supercell.

paramètre	Surface propre Cu(111)
R_{mt} (bohr)	2.20
l_{max}^{wf}	12
l_{max}^{pot}	4
E_{wf}^{max} (Ry)	16.7
E_{pot}^{max} (Ry)	169
k-points irréductible pour la maille p(1x1)	20
k-points irréductible pour la maille p(2x2)	10
k-points irréductible pour la maille p(1x2)	8

Tableau (1). Les paramètres utilisés dans les calculs de surface.

	Energie de surface $\gamma(\text{J/m}^2)$	Relaxation de surface		Fonction de travail W (eV)
		$\Delta d_{12}(\% d_{\text{bulk}})$	$\Delta d_{23}(\% d_{\text{bulk}})$	
Notre travail : GGA LDA	1.542 1.012	-0.1 -0.09	+0.3 +0.05	4.85 5.27
Autres Résultats GGA LDA	1.32 ^[19] 1.94 ^[20]	-1.0 ^[19] -3.1 ^[21] , -1.4 ^[22] -2.48 ^[23]	+0.1 ^[19] +1.6 ^[21] , -0.04 ^[22] -0.04 ^[23]	4.76 ^[19] 5.10 ^[20]
Résultats Expt.	1.83 ^[24]	-0.7 \pm 0.5 ^[25] -0.3 \pm 0.5 ^[26]		4.94 ^[24]

Tableau (2) : Résultats obtenus en comparaisons avec d'autres résultats.

4.2. Propriétés structurales et électroniques de l'adsorption de l'oxygène sur la surface (111) du cuivre:

L'étude de l'adsorption de l'oxygène sur la surface propre du cuivre (111) est modélisée par le dépôt d'une monocouche (monolayer (ML)) d'atomes d'oxygène sur la surface considérée. Cette étude nécessite la connaissance des sites possibles à recevoir les atomes d'oxygène. Ainsi, comme le montre la **figure (6)**, les sites réguliers de la surface Cu(111) sont :

- Au dessus de l'atome de cuivre ;
- Cavité entre trois atomes de cuivre, selon l'arrangement CFC (ABCABC...) ou hexagonal (ABAB...).
- Le pont entre deux atomes de cuivre ;

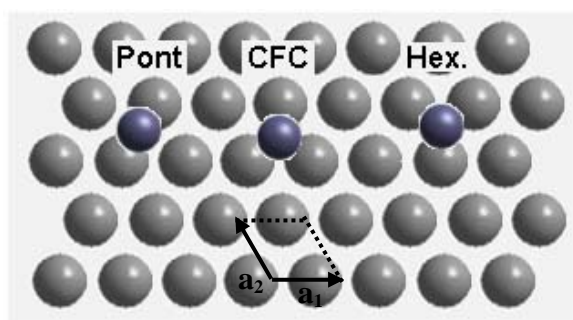


Figure (6) : Les sites d'adsorption possibles sur la surface (111) de cuivre, La cellule primitive (1x1) est présentée sur le schéma.

Parmi les sites mentionnés, certains sont plus favorables à l'adhésion des atomes d'oxygène que d'autres, selon bien sûr leur énergie.

Comme nous l'avons déjà cité, la surface est représentée par deux vecteurs unitaires, dans le cas de la surface (111), les deux vecteurs de base (1x1) forment un angles de 120 ° ou 60°, **figure (6)**. Ils sont liés au paramètre d'équilibre de maille par l'équation :
 $|a_1| = |a_2| = a_0/\sqrt{2}$.

La figure (6) vue de dessus de la surface Cu(111), les atomes de cuivre sont représentés par des grands cercles, blanc (1^{ère} couche), gris clair (2^{ème} couche), gris foncé (3^{ème} couche). Les petits cercles noirs sont les atomes d'oxygène.

L'adsorption de l'oxygène sur le Cu(111) est étudiée pour différents taux de recouvrement (Θ) allant de 0 jusqu'à 1 monocouche (ML) avec un pas de 0.25 ML. Il est à noter que 0 ML correspond à la surface propre de cuivre (pas de dépôt) alors que 1 ML signifie que la surface de cuivre est complètement recouverte par l'oxygène (c'est-à-dire, le nombre d'atomes d'oxygène est égale au nombre d'atomes du cuivre du plan de la surface en question).

Structure	Θ	CFC	HEX.
O-(2x2)	0.25 ML	1.152	0.766
O-(2x1)	0.50 ML	2.081	2.053
O-(1x1)	1.00 ML	0.543	0.543

Tableau (3) : Valeurs des énergies de travail en fonction des taux de recouvrement de la surface.

Annexe

L'équilibre de la surface

Quand une surface est en contact avec un environnement réel, par exemple une atmosphère contenant de l'oxygène et de l'eau, les molécules et les atomes de l'environnement peuvent s'adsorber à la surface et/ou les atomes de la surface peuvent aller à l'environnement. Ce qui est appelée réellement une surface stable est un fait d'une moyenne statistique entre les processus d'adsorption et de désorption, la composition de la surface en équilibre thermodynamique dépend du type de l'atmosphère ambiant, par exemple la pression partielle de H₂O et O₂.

Si nous considérons l'oxyde de cuivre en équilibre thermodynamique, l'énergie que prend un atome d'oxygène pour le déplacer en dehors de la surface, ou en dehors de la phase gazeuse O₂, ou en dehors de la phase gazeuse H₂O sont égales, cette égalité dans l'exemple de l'oxygène c'est la définition de l'équilibre thermodynamique.

Si les potentiels chimiques des différents espèces ne sont pas les mêmes dans leurs différentes coexistences dans les différentes phases, le système est contraint de changer, par exemple, en altérant la géométrie de la surface, jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

Ce processus est le mécanisme typique de la corrosion, il peut être ralenti cinétiquement, si un film d'oxyde se forme à la surface et atteint une certaine épaisseur.

Cependant les composés de la corrosion qui se forment à la surface ne sont pas en équilibre avec le métal massif, la connaissance de la composition de la surface et sa géométrie est un véritable pré requis pour décrire les processus de corrosion et de catalyse.

La corrosion est plus importante dans les atmosphères aqueuses et ici la corrosion dans l'eau, les solutions électrolytiques, faites par la dissolution des sels dans l'eau sont d'un caractère électrochimique, où le mécanisme de base est tel que les atomes du métal deviennent ions et se déplacent dans les solutions pour former des composés plus stables tel que « l'oxyde de cuivre », c'est ce qu'on appelle « réaction anodique » et pour le processus de corrosion il doit y avoir un autre mécanisme correspondant à la « Réaction cathodique » qui accepte les électrons.

La corrosion débute en formant film mince et si ce film est dur et imperméable et s'il adhère bien à la surface du matériau la corrosion s'arrêtera ou se réduit significativement. Après une épaisseur de 2 à 5 nm c'est le phénomène de passivation.

Chapitre IV

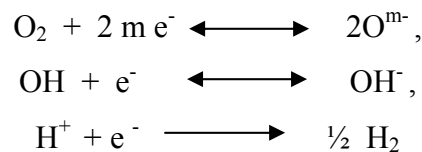
Diffusion et Croissance des couches d'oxyde

Introduction

Les réactions de corrosion qui ne font pas intervenir l'eau ou les solutions aqueuses sont appelées sèches « dry réaction », et les autres sont appelées humides « wet réaction »

La corrosion peut être représentée comme une réaction chimique à l'interface entre un métal et le non métal qui est l'environnement, le premier produit de la réaction a toujours la forme d'un oxyde du métal.

Par exemple : la réduction du non-métal peut être :

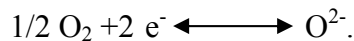


Pour les réactions sèches qui se produisent généralement à hautes températures, les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz peuvent être vues comme (respectivement), anodes et cathodes.

La réaction anodique met en jeu les électrons de valence et crée des cations de métal.



La réaction cathodique est celle qui accepte les électrons, dans notre cas l'ionisation de O_2 , pour former des atomes O chargés négativement.

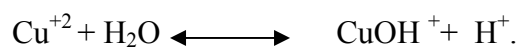


La chimisorption de ces atomes causent un champ électrique ainsi le système tentera de réduire ce champ en transportant les ions d'oxygène à l'intérieur (diffusion) et en tirant les ions du métal à la surface (ségrégation). Ce transport de masse détermine la formation de la corrosion. i.e : la formation d'oxydes.

Dans le cas de réaction humide, la réaction anodique est la même, sauf que les ions du métal diffusent dans la solution, un potentiel électrique est créé entre le métal et la solution et les charges sont séparées ainsi les électrons extraits des atomes du métal peuvent réagir avec les protons pour former l'hydrogène.



Les protons peuvent être créés par la réaction suivante :



Les deux réactions précédentes avec la réaction cathodique représentent le processus de dissolution.

a. Evolution linéaire de l'oxydation :

Cette évolution peut être représentée par la loi :

$$Y=Kt,$$

où Y représente la variation du poids,

t, le temps

Cette loi d'évolution est suivie par les métaux alcalins et alcalineux terreux. La masse volumique des oxydes est supérieure à celle du métal, l'oxygène peut toujours atteindre le métal, puisque la couche d'oxyde est discontinue.

b. Evolution logarithmique de l'oxydation :

Cette évolution peut être représentée par la loi :

$$Y=K \log (Dt+E)$$

Cette variation a été observée dans le cas du zinc, où il y a diffusion interstitielle du métal résultant de la présence de boursouflures dans la pellicule d'oxydes.

c. Evolution parabolique de l'oxydation :

Cette loi d'évolution a été constaté sur le cuivre. Ainsi, la masse volumique de l'oxyde est inférieure à celle du métal. La couche d'oxyde est continue et le mécanisme de diffusion du métal à travers l'oxyde est régit par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche de Cu_2O .

d. Evolution asymptotique ou horizontale.

C'est la loi la plus recherchée, elle est présente dans le silicium, l'aluminium et le chrome. La diffusion du métal et de l'oxygène ne peut se produire à travers une couche mince d'oxyde de ces éléments, la corrosion s'arrête dès qu'une couche mince recouvre le métal.

Cette propriété nous intéresse dès lors qu'on veuille recouvrir le cuivre d'une couche mince protectrice.

2. L'affinité pour l'oxygène.

Pour comparer l'affinité du Cu avec les autres métaux, on peut faire appel aux valeurs de l'enthalpie de formation des l'oxydes ΔH^0 rapportées à la fixation d'une molécule gramme d'oxygène.

Métal	oxyde	ΔH	ΔG	
Au	Au ₂ O ₃	- 0.6	12.4	Très faible
Cu	Cu₂O	80.8	70.0	Faible affinité
Si	SiO ₂	209.9	196.9	Très forte
Al	Al ₂ O ₃	266.4	258.2	Très forte

Tableau (1) : ΔH et ΔG représentent ΔH^0_{298K} ΔG^0_{298K} en Kcal/mole O₂. [3].

3. Bases de la diffusion.

Le transport de la matière, présence d'un gradient de concentration $J = -\frac{\partial c}{\partial x}$, est régi par un flux particules dans le sens descendant donné par la loi de Fick suivante :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots (1)$$

D représente le coefficient de diffusion (cm² .S⁻¹)

Si on considère la présence de force de transport, cette loi devient

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \dots\dots\dots (2)$$

Avec $\langle v \rangle$ vitesse moyenne

Les équations (1) et (2) sont utilisées en régime permanent ($J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = cste$)

En régime non permanent c à d quand le flux varie avec le temps, on doit compléter avec une équation de bilan.

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \dots\dots\dots (3)$$

Si on admet que D et $\langle v \rangle$ sont indépendants de la concentration on obtient la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (5)$$

3.1. Cas où la concentration superficielle est constante.

La résolution de ces équations dépend des conditions initiales ainsi que des conditions aux limites

Si on admet que la concentration superficielle est constante, on aura :

Conditions initiales $t = 0, x > 0, c(x,0) = c_0$

Conditions aux limites $\forall t > 0, x = 0, c(0,t) = c_s$

La solution s'écrit :

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \dots\dots (6)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

Ainsi, dans l'exemple d'une atmosphère qui impose une concentration superficielle constante.

$$c_0 = 0$$

$$\frac{c}{c_s} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

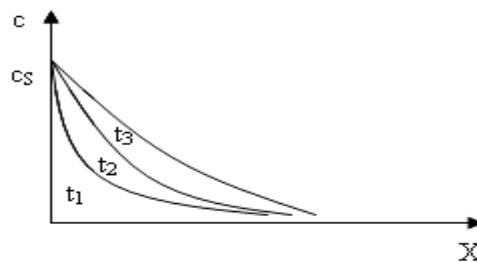


Figure (2) : Evolution du profil de la concentration.

En pratique on portera $\operatorname{Argerf} \left(\frac{c}{c_s} \right)$ en fonction de x ou $\frac{x}{\sqrt{t}}$, on doit obtenir des droites dont la pente permet de calculer D.

Dans la réalité, $c_s = cte$, est une condition qui n'est pas toujours vérifiée. Ceci est dû au fait que l'introduction de l'espèce diffusante se fait par réactions chimiques ou à travers des processus d'adsorption, qui se révèlent être plus lents que la diffusion.

On introduit ainsi le flux d'entrée

$$J(o,t) = K [C_s^0 - C_s(t)] \dots\dots\dots(8)$$

Avec K constante de réaction,

Et $C_s(t)$ et C_s^0 les concentration à l'équilibre.

$$\frac{C - C_0}{C_s^0 - C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp \left(\frac{x + 2hDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \dots\dots\dots(9)$$

Si on pose $h = K/D$, on peut étudier les cas limites :

- $K \ll D \rightarrow h \rightarrow 0$, l'équation 9 prévoit l'absence de diffusion $(C - C_0) = 0$
- $K \gg D \rightarrow h \rightarrow \infty$ l'équation prévoit la loi erfc.

Notons que: toutes ces relations restent vraies tant que D ne dépend pas de la concentration.

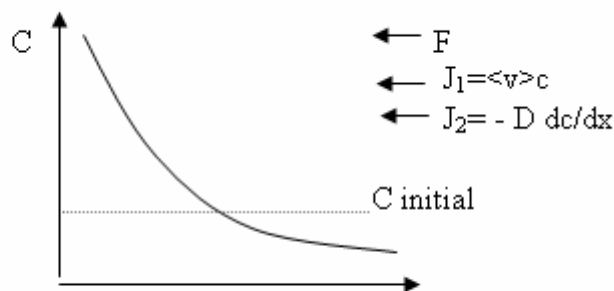
4. Relation entre transport et diffusion

4.1. Equation de Nernst Einstein.

L'effet combiné entre le transport et la diffusion peut conduire à un état stationnaire donné par :

$$J = 0 \rightarrow D \frac{dC}{dx} = \langle v \rangle C \dots\dots\dots(1)$$

Si la force de transport dérive d'un potentiel $F = -\frac{d\phi}{dx}$



Profil d'une concentration stationnaire

A l'équilibre la distribution de l'espèce considérée doit suivre une loi de distribution de Boltzmann.

$$C(x) = cte. \exp\left[-\frac{\phi(x)}{KT}\right] \dots\dots\dots(2)$$

Cette expression doit être solution de 13 ainsi :

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c}{KT} \frac{d\phi}{dx} = \frac{cF}{KT}$$

D'où $\frac{\langle v \rangle}{D} = \frac{F}{KT}$ Equation de Nernst Einstein

Si la force est électrique $F=q E$

On introduit la mobilité ν telle que $\langle V \rangle = \nu E$

$$\nu/D = q/KT \dots \dots \dots (3)$$

L'équation de Fick devient

$$J = \langle \nu \rangle C - D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J = \langle \nu \rangle C - \frac{DqC}{KT} E \dots \dots \dots (4)$$

5. Diffusion et transport dans les composés

5.1. Coefficient de diffusion intrinsèque.

On désigne par coefficient de diffusion intrinsèque un coefficient de diffusion « global » qui dans une solution solide regroupe les termes de diffusion proprement dite et de transport ceci est possible à chaque fois que la force de transport est proportionnelle au gradient de concentration

$$J_A = -\bar{D}_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$\bar{D}_A = D_A \left[1 - \frac{C_A}{KT} \frac{F_A}{\partial C_A / \partial x} \right] \dots \dots \dots (5).$$

En l'absence de force F_A ,

$$\bar{D}_A = D_A$$

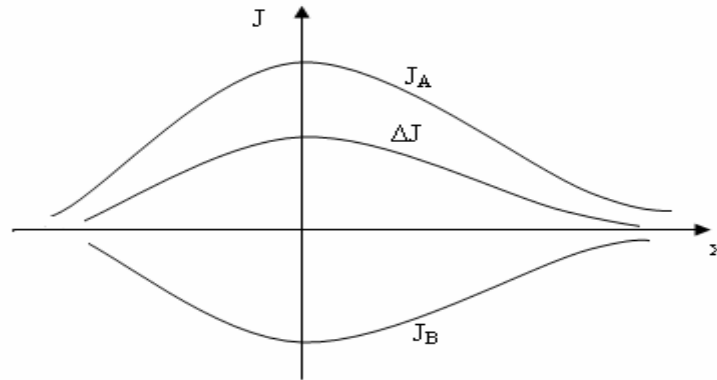
5.2. Coefficient d'inter diffusion.

Ce coefficient mesure en quelque sorte le taux du mélange au cours de l'inter diffusion

$|J_A| = |J_B|$, les flux étant proportionnels aux coefficients intrinsèques $\bar{D}_A \neq \bar{D}_B$

D'où un flux net de matière $\Delta J = |J_A| - |J_B|$ dans le sens $A \xrightarrow{\text{vers}} B$.

ΔJ varie avec x , et il s'annule au extrémités de l'échantillon on s'attend donc à ce que ΔJ dans les cas les plus simples passe par un maximum.



L'inter diffusion A/B avec l'hypothèse $D_A > D_B$ en tout point n'est possible que par un mécanisme de diffusion mettant en jeu des défauts ponctuels.

La présence des lacunes et la conservation du nombre de sites par unité de volume imposent un flux de lacunes J_L tel que en tout points.

$$J_L = J_A + J_B = 0 \dots\dots\dots (6).$$

Le flux $|J_L| = |J_A| + |J_B| = \Delta J$ étant non conservatif c à d variable avec l'abscisse, des défauts ponctuels doivent être créés en certaines parties de l'échantillon et annihilés en d'autres régions.

Le coefficient d'inter diffusion est donné par l'équation de Darken [5] :

$$\tilde{D} = N_B \bar{D}_A + N_A \bar{D}_B \dots\dots\dots (7).$$

5.3. Diffusion chimique dans les composés.

Lorsqu'un composé tel que la couche d'oxyde de cuivre présente des écarts à la composition stoechiométrique, il est le siège de processus de diffusion sous l'effet du gradient de composition (potentiel chimique).

Considérons le composé binaire $A_{1-\delta}X$, où δ désigne l'écart à la stoechiométrie, on modifie la composition de la surface en variant la pression partielle des vapeurs de A ou X

Comment évolue le profil de composition $\delta_1 \rightarrow \delta_2$?

$$J_A = -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial \delta}{\partial x} \dots\dots\dots (7)$$

Puisque $C_A = n(1 - \delta)$, n est le nombre de sites de sous réseau A par unité de volume.

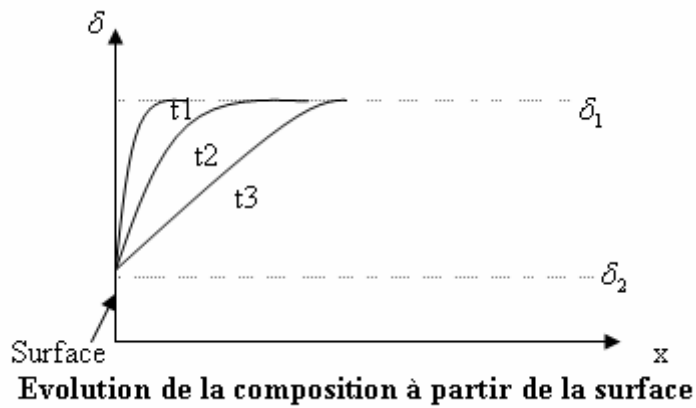
On introduit un coefficient \tilde{D} qui permet d'exprimer le flux proportionnel au gradient de l'écart à la stœchiométrie.

Ce système est équivalent à un système solide /solide

$$\frac{A_{1-\delta_1} X}{A_{1-\delta_2} X}$$

La composition aux interfaces restant constantes :

$$\bar{\delta} = \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2).$$



Dans le cas où $D_A \gg D_X$.

\tilde{D} s'écrit [5]. :

$$\tilde{D} = N_X D_A \frac{\partial(\mu_X/kT)}{\partial \log N_X} \dots\dots\dots (8).$$

Avec k , la constante de Boltzman,

T , la température absolue en Kelvin,

μ_X : Potentiel chimique de l'espèce X.

Où nous avons noté :

$$n_{total} = [1 + (1 - \delta)] \text{ (Nombre de sites d'un sous réseau)}$$

$$n_A = (1 - \delta)$$

$$n_X = 1$$

D'où sera la fraction molaire dans la relation de Darken

$$N_A = \frac{1 - \delta}{2 - \delta} \dots\dots\dots (9)$$

$$N_X = \frac{1}{2 - \delta}$$

Calculons le facteur thermodynamique, à l'équilibre atmosphère/ composé s'écrit :

Soit :

$$d\mu_x = \frac{1}{2} kT d \log P_{x_2} \dots \dots \dots (10)$$

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial \mu_x}{\partial \log N_x} = \frac{1}{2} \frac{\partial \log P_{x_2}}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial \log N_x}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial \log P_{x_2}}{\partial \delta} (2 - \delta)$$

$$\tilde{D} = N_x D_A \frac{2 - \delta}{2} \frac{\partial \log P_{x_2}}{\partial \delta}$$

$$\tilde{D} = \frac{1}{2} D_A \frac{\partial \log P_{x_2}}{\partial \delta} \dots (11)$$

Pour les composés $M_a X_b$ on remplace $\frac{1}{2}$ par $b/2a$

Ainsi pour aller loin il faut disposer d'une relation entre $\delta = f(P_{x_2})$

On utilise pour cela un modèle de défauts responsables des écarts à la stoechiométrie.

5.4. Concentration des défauts ponctuels dans les oxydes non stoechiométriques.

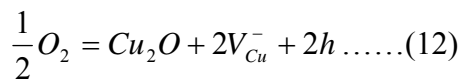
Les oxydes non stoechiométriques possèdent un léger excès de cations M^{n+} ou d'anions O^{2-} , leur formule générale correspond à $M_{1+s}O$ et $M_{1-s}O$ [3].

Dans les oxydes $M_{1+s}O$, les électrons compensent la charge positive due à l'excès de cations c'est le cas des semi conducteurs du type n tels que le ZnO.

Dans les oxydes $M_{1-s}O$ ce sont les trous qui compensent la charge négative due à l'excès d'anions, c'est le cas des oxydes du type p comme le Cu_2O [3].

Il existe un équilibre entre l'oxygène et les lacunes cationiques, pour un oxyde monovalent Cu_2O .

Ainsi



En posant que C_p (la concentration des trous)

$$CV_{Cu}^- = C_p$$

On obtient :

$$CV_{Cu}^- = KP_{O_2}^{\frac{1}{8}}$$

L'écart à la stoechiométrie est dû aux lacunes de Cu, qui α fois chargées négativement, elle est donné par :

$$\delta = [V_M] \propto P_{O_2}^m$$

$$\frac{\partial \log \delta}{\partial \log P_{O_2}} = m = 1/8$$

L'expression (8) devient :

$$\tilde{D} = \frac{1}{4} D_{Cu} \frac{1}{\frac{1}{8} \delta} = 2 D_{Cu}$$

Comme on le voit la différence de mobilité des défauts atomiques et électroniques engendrent un champ électrique (Le champ de Nernst) qui accroît le flux des défauts ponctuels et réduit celui des défauts électroniques compensant ainsi la différence des mobilités *C'est le cas de diffusion ambipolaire.*

6. Application à l'oxydation du cuivre pur et origine de la loi parabolique

Considérons un métal pur Cu formant un oxyde $Cu_{2-\delta}O$

La réaction s'effectue à la surface et se poursuit par migration des lacunes du métal et des trous à travers la couche d'oxyde, sous l'effet du gradient du potentiel chimique, à l'équilibre celui-ci prend des valeurs déterminées par la température aux interfaces métal /oxyde et oxyde/atmosphère, la couche d'oxyde présente donc un gradient de composition, c'est-à-dire un gradient d'écart à la stœchiométrie.

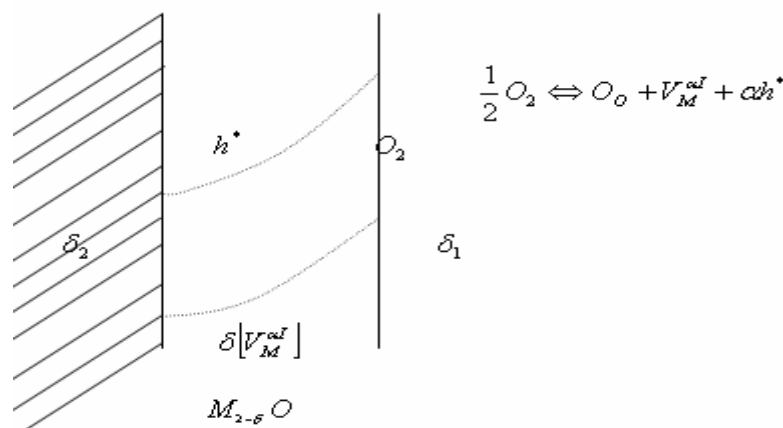


Figure (3) : Cas de diffusion ambipolaire, lacunes négatives et trous positifs.

La différence de mobilité des deux espaces engendre un champ de Nernst.

$$J_v = -\tilde{D} \partial(n\delta) / \partial z \dots\dots\dots(13)$$

Dans le cas le plus simple, une seule espèce de défauts majoritaires et \tilde{D} est indépendante de la composition, le gradient de l'équation se réduit à : $n(\delta_1 - \delta_2) / Z_0$,

En désignant par Z_0 l'épaisseur de la couche d'oxyde

$$J_v Z_0 = \tilde{D} n(\delta_1 - \delta_2)$$

δ_1 et δ_2 , représentent les écarts à la stœchiométrie aux deux interfaces.

Il se forme une mole de Cu_2O pour J_v dt lacunes par unité d'aire

Il se formera un volume d'oxyde de $J_v \frac{\Omega}{2} dt$, (Ω , volume molaire) d'aire unité et d'épaisseur dZ_0

$$\frac{dZ_0}{dt} = J_v \frac{\Omega}{2} = \tilde{D} \frac{n(\delta_1 - \delta_2)}{Z_0} \dots(14)$$

Puisque $n\Omega = 1$

D'où la loi de croissance parabolique.

$$\frac{dZ_0}{dt} = \frac{K_p}{Z_0}$$

Soit, $Z_0 = (2K_p t)^{1/2}$ avec la constante parabolique d'oxydation ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$$K_p = 2\tilde{D}(\delta_1 - \delta_2).$$

Discussion :

Dans le cas général il faut prendre en compte les contributions des défauts cationiques et des défauts ioniques au transport de matière et donc à la croissance de la couche d'oxyde.

Un type de défauts est prédominant dans la majeure partie des cas et le coefficient de diffusion du défaut prédominant est relié au coefficient de diffusion chimique.

Les valeurs δ_1 et δ_2 sont imposées et la température et la pression partielle de l'atmosphère d'oxygène sont données

Souvent δ_2 est négligeable devant δ_1 .

$$K_p \approx \tilde{D} \delta_1 = 4D_{\text{Cu}} \delta_1 \dots\dots (15)$$

δ est égal à la fraction molaire de lacunes prise pour la valeur P_{O_2} de l'atmosphère oxydante.

Le caractère ambipolaire de la diffusion, et de ce fait l'existence d'un champ de Nernst, se traduit pratiquement par un facteur multiplicatif X2 du coefficient d'autodiffusion de l'espèce diffusante.

La stoechiométrie des couche d'oxyde sont à l'origine des mécanismes de diffusion à l'intérieurs des couches d'oxydes ainsi nous envisageons dès lors que l'on veuille élaborer des couches de protection, à ce que ces couches ne présentent pas d'importants écarts à la stoechiométrie, qui favorise les mécanismes de diffusion étudiés au cours de ce chapitre. Ce que nous présenterons dans la partie expérimentale (**Chapitre VI**).

Chapitre V

Pulvérisation cathodique

Introduction

La technique de l'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique repose sur le principe d'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque ce dernier est bombardé par un flux de particules énergétiques. Ces particules sont généralement des ions d'argon Ar^+ du plasma, accélérés dans le champ électrique, la cible est portée à une différence de potentiel par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont diffusées dans toutes les directions. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelée substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles vont former une couche mince. Le plasma, appelé aussi décharge lumineuse, est à la base de la pulvérisation cathodique.

Dans ce chapitre nous exposerons la technique de pulvérisation cathodique, nous présenterons les principes de base de cette technique, nous discuterons des mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation, les ordres de grandeurs des paramètres dont dépend une décharge plasma telles que la distance inter électrode la géométrie des électrodes ainsi que la tension, afin d'obtenir un meilleur choix des paramètres expérimentaux, dans nos dispositifs expérimentaux telles que la pression de travail, la pression partielle d'oxygène la distance inter électrodes, la puissance ...etc, nous décrirons en second lieu les démarches expérimentales suivies afin d'obtenir des dépôts de ZnO. Ensuite, nous présenterons les microstructures des couches déposées par PVD, où nous discuterons les paramètres influents sur la qualité et les caractéristiques de ces dernières.

1. La pulvérisation cathodique diode

1.1. Principe.

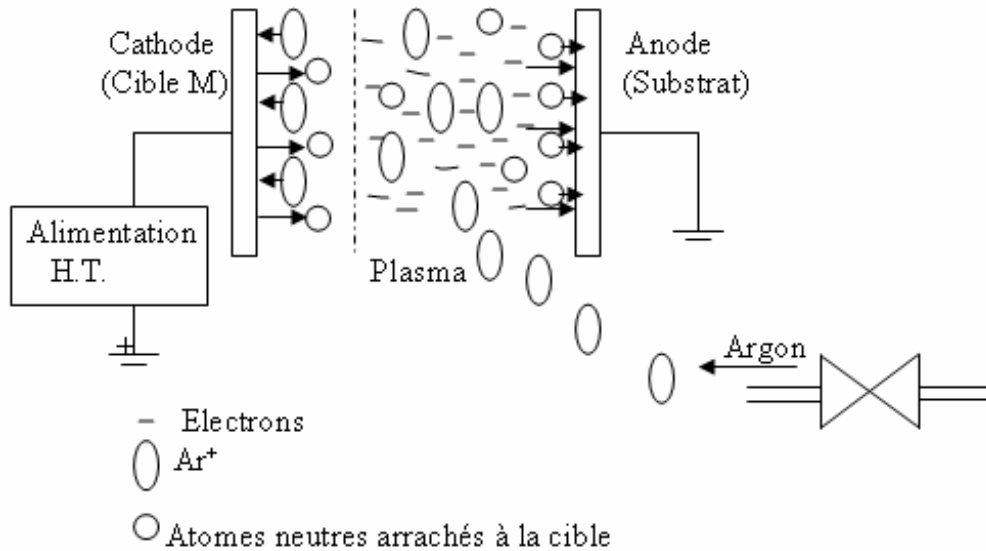


Figure (1) : Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode

1.2. Pulvérisation cathodique diode continue

Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle d'environ 10^{-3} mbar, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes cathode et anode distantes de quelques centimètres. La cathode sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé est au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle est le substrat est reliée à la masse.

1.3. Fonctionnement.

Après avoir fait le vide et laisser remonter la pression jusqu'à environ 10^{-1} ou 10^{-2} torr si on examine la courbe intensité potentiels aux bornes du dispositif, on peut répartir la décharge en cinq zones.

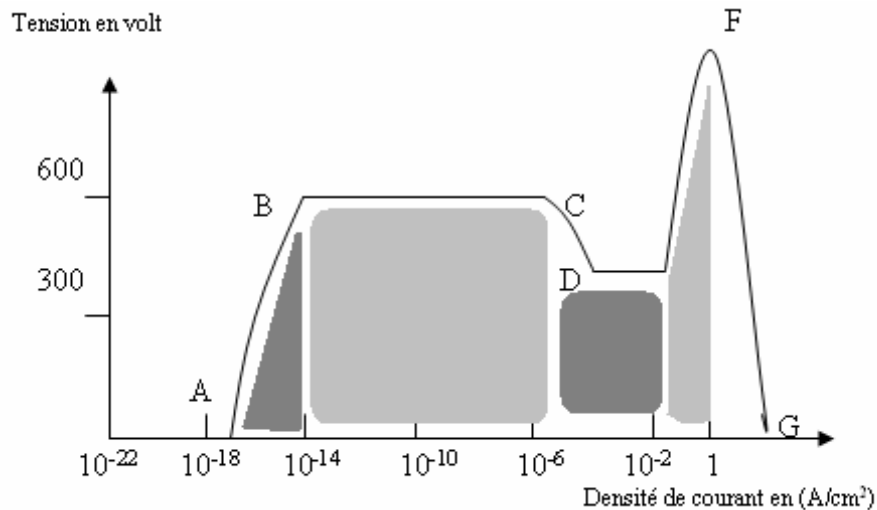


Figure (2) : la courbe tension courant dans un plasma d'Argon 10^{-3} [12].

a) La décharge obscure.

C'est la zone AB de la figure, lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forment un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente très lentement avec la tension, car lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 Volt, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules donc la densité de courant reste dans la gamme 10^{-16} 10^{-14} ampère/cm² dans ce cas un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence.

b) La décharge Thomson.

C'est la zone BC, quand la tension appliquée est supérieure à 600 Volt la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît et les collisions entre les électrons et les atomes neutres ne sont plus élastiques. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique ce qui provoque de nouvelles ionisations.

c) La décharge luminescente normale.

Au-delà du point C, c'est la zone de transition CD suivie de DE où il apparaît une décharge luminescente normale. L'émission des électrons et des ions ici est provoquée par le choc des électrons avec les atomes neutres. À ce moment, la décharge se maintient même avec une tension très faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de la pression, et l'intensité du courant croît avec la pression dans le régime de décharge luminescente normale. Si la cathode est concave, l'intensité du courant peut être dix fois plus grande qu'avec une cathode lisse et plate.

Dans la zone DE l'intensité du courant est encore faible car la chute cathodique reste constante tant que la gaine ne recouvre pas complètement la surface de la cathode .

Ainsi et afin de disposer d'un grand courant la pulvérisation cathodique fonctionne dans la zone EF ou DECHARGE ANORMALE.

d) La décharge luminescente anormale.

C'est la zone EF si on augmente le courant au delà du point E la chute de potentiel dépend de l'intensité du courant et de la pression du gaz et de la pression, car dans la décharge normale quand le courant augmente la luminescence remplit toute la région de la cathode , et si le courant augmente encore les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent s'étendre ce qui diminue la distance entre la cathode et la couche d'ions, en conséquence il faut augmenter la chute de potentiel pour avoir plus de courant.

e) Décharge luminescente d'arc.

C'est la zone FG, si on travaille en régime anormal, une augmentation de courant risque de transformer anormale en décharge d'arc, la tension entre les deux électrodes s'abaisse brutalement et le courant augmente brutalement "c'est le court circuit."

Enfin pour avoir un film uniforme la pulvérisation doit s'effectuer dans une condition de décharge anormale pour que la surface soit complètement recouverte, cette brutale augmentation du courant peut être à l'origine de la destruction du dispositif cathode et alimentation.

1.4. Tension d'allumage est loi de Paschen.

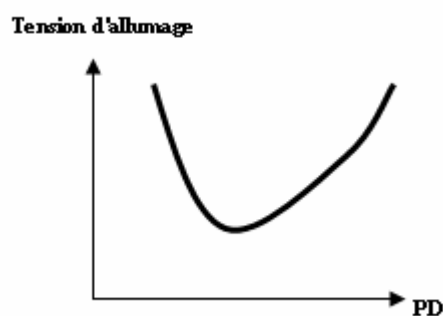


Figure (3) : Courbe de Paschen.

La tension d'allumage V ne dépend que du produit PD c'est la loi de Paschen, elle passe par un minimum, si la pression est très basse ou si la distance entre électrode est très petite les électrons secondaires ne peuvent pas provoquer des ionisations, et si la pression est très grande ou la distance est très importante les ions peuvent perdre leurs énergie à cause

des collisions inélastiques ainsi ils auront une énergie faible pour provoquer des électrons secondaires à la cathode.

Important:

Ainsi dans les dispositifs où la distance entre les électrodes est petite il faut augmenter la pression pour faire démarrer la décharge lumineuse et il faut surveiller que la pulvérisation se fasse de préférence à droite de la courbe de Paschen.

1.5. Les différentes zones de la décharge lumineuse.

1-Zone obscure d'Aston

2-Zone lumineuse cathodique

3-Zone obscure de Crooke

4-Zone lumineuse négative

5-Zone Zone obscure de Faraday

6-Zone colonne positive

8-Zone obscure anodique

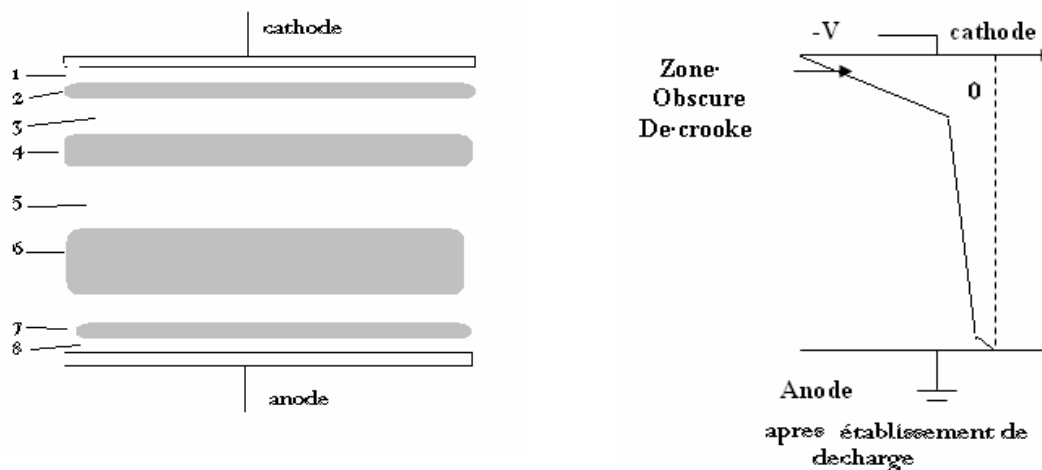


Figure (4) : Schéma illustratif des différentes zones de la décharge [12].

Interprétation des différentes zones.

Tout en haut il y a la zone obscure d'Aston (1) les quelques électrons émis par la cathode n'arrivent pas encore à ioniser des atomes.

Juste après vient une zone brillante (2), ces électrons arrivent à exciter des électrons et émettent ainsi un rayonnement lumineux visible. Si les électrons sont encore accélérés ils arrivent à ioniser les atomes neutres, dans cette zone les ions positifs qui viendraient de la

zone luminescente négative (voir plus loin) et qui possèdent une énergie faible peuvent se recombiner avec les électrons en provoquant la luminescence.

La zone de **Crooke (3)** après la zone luminescente les électrons accélérés ont du mal à se recombiner avec les ions dans cette zone d'où l'obscurité. quand les électrons quittent cette zone ils ont acquis une énergie suffisante pour provoquer des ionisations.

La zone de luminescence négative **(4)** à cause de la valeur élevée de leurs masses, les ions se déplaceraient lentement vers la cathode, ils forment une zone d'espace qui s'accumule dans cette zone, c'est dans cette zone que s'effectue la plupart de la chute de potentiel, dans cette zone il y a une grande probabilité de recombinaison des électrons avec les ions, ce qui provoque la luminescence négative.

2. Géométrie des électrodes.

La distance entre les électrodes doit être optimisée, en effet si la distance est trop grande, la décharge est concentrée au centre des électrodes, et si elle est trop petite la décharge est dispersée, ce qui provoque le bombardement exclusif des bords de la cathode dans les deux cas l'homogénéité du film est mauvaise en générale cette distance doit être comprise entre 1 cm et plusieurs dizaines de cm,

Comme on peut placer l'enceinte dans un champ magnétique ce champ tend alors à localiser le plasma par suite à l'action de la force de Lorentz sur les particules chargées, on peut alors augmenter la densité du plasma au voisinage de la cible, ce qui permet d'augmenter l'efficacité du dispositif.

3. Limites du dispositif « diode ».

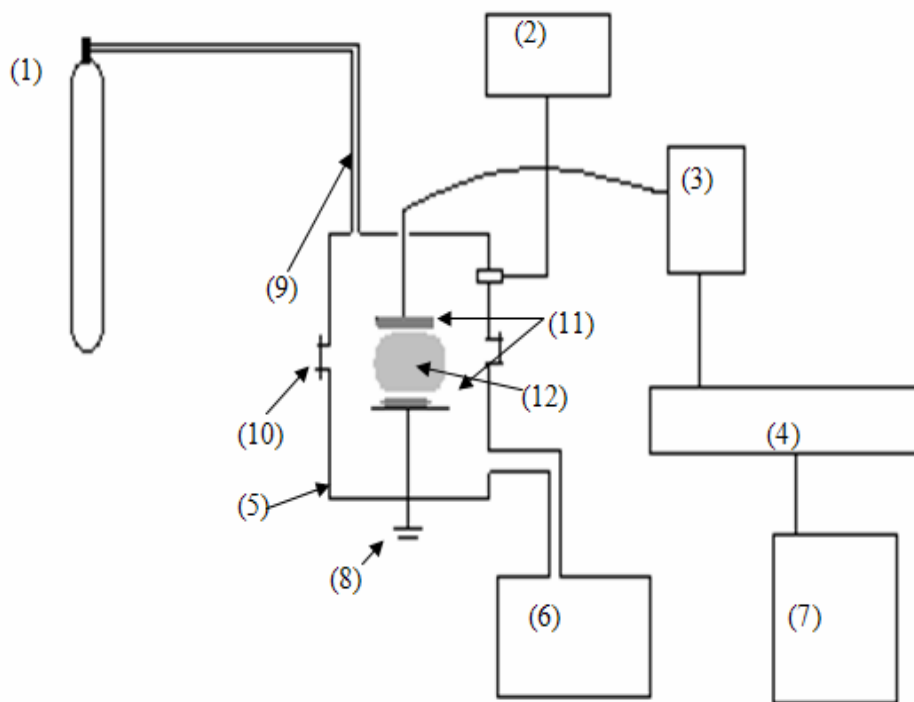
Le système de pulvérisation cathodique DC, diode présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre, son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'une valeur élevée de la pression ($10^{-1}, 10^{-2}$ torr) pour entretenir une décharge stable, en effet aux pressions élevées, on observe une quantité non négligées d'imputées, en provenance principalement de :

- Du gaz de bombardement, par exemple de l'argon occlus dans les couches
- De l'atmosphère résiduelle ; par exemple de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou des molécules organiques, qui ne peuvent être totalement éliminés du fait de la faible dynamique de pompage dans la gamme de pression considérée.

Et le désavantage essentiel et surtout de ne pas pouvoir pulvériser n'importe quel matériau isolant ou conducteur.

4. La pulvérisation cathodique « Radio fréquences ».

Dans le cas qui nous concerne des lors que l'on veut pulvériser des matériaux isolants comme indiqué plus haut le dispositif diode s'avère inadéquat, ce qui nous oblige à installer un dispositif (hautes fréquences) .ce dispositif présente la même structure que celui de (diode), mais on remplace le champ électrique continu par un champ alternatif à haute fréquence plus précisément **13.54 Mhz**, ie une période de 15.76 ns avec un potentiel (1KV crête -crête ajustable) .



- | | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| (1) Réservoir d'argon | (8) Masse |
| (2) Jauge de pression | (9) Vannes et micro vannes |
| (3) Adaptateur d'impédance du plasma | (10) Lunettes |
| (4) Générateur de fréquence | (11) Electrodes |
| (5) Enceinte sous vide | (12) plasma |
| (6) Pompage | |
| (7) Alimentation | |

**Figure (5) : Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique Hautes fréquences »
Du laboratoire LMMC de Boumerdés ».**

5. Description d'un plasma froid.

Un gaz ionisé (un plasma) contient des ions, des électrons, et des particules neutres, le plus souvent et la plupart d'entre elles sont dans un état excité avec des densités spatiales (respectivement Ni, Ne, et Nn), l'ensemble est électriquement neutre, c'est-à-dire que la densité des ions est égale à la densité des électrons. Cette neutralité résulte des forces électrostatiques liant les espèces chargées, elle est réalisée ainsi sur une échelle appelée Longueur de Debye « De ».

Que représente cette longueur ?

Elle est définie par la formule :

$$De = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{N_e q_e^2}} \quad [12]$$

ϵ_0 = La constante diélectrique

K_B = La constante de Boltzmann : $1.38 \cdot 10^{-38} \text{ J/K}$

T_e = La température des électrons, ($T_e = 23200 \text{ K} = 2 \text{ eV}$)

N_e = La densité des électrons en Cm , (q_e = la charge des électrons en coulombs)

Son ordre de grandeur se calcule par la formule pratique

$$De = 6.9 \sqrt{\frac{T_e(\text{K})}{N_e(\text{cm}^{-3})}} = 743 \sqrt{\frac{T_e(\text{eV})}{N_e(\text{cm}^{-3})}} \quad [12]$$

Exemple pour une pression de $7.5 \cdot 10^{-4}$ torr, la densité d'électrons N_e est égale à $2.6 \cdot 10^9 / \text{cm}^3$

$De = 0.2 \text{ mm}$.

L'énergie qu'il faut pour séparer un électron et un ion sur une distance égale à la longueur de Debye est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique $K_B T_e$.

Les valeurs de la température sont déterminées par la formule :

$$\frac{1}{2} M_j V_j^2 = \frac{3}{2} K_B T_j \quad (j = i, e, n),$$

M_j : est la masse de l'espèce j ,

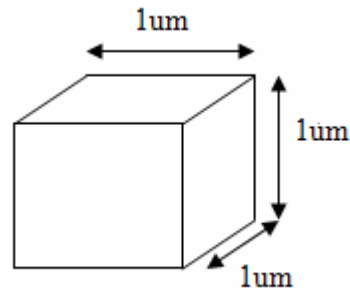
T_j : est la température absolue de l'espèce j ,

V_j : est la vitesse de l'espèce j ,

La température T_j de l'espèce j de masse M_j est déterminée par la règle de l'équipartition de l'énergie.

6. Définition des concepts et description des mécanismes intervenant lors de la pulvérisation cathodique

Il existe 35 molécules gazeuses dans un volume de $1 \mu\text{m}$ cube à 10^{-3} torr et 0°C



Donc dans notre enceinte de 48 litres environ il y a $4 \cdot 10^{10}$ molécules.

La vitesse des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions

Les électrons émis et accélérés dans le champ électrique crée par l'anode ont une certaine probabilité d'entrer en collision avec les molécules d'argon constituant le gaz de basse pression .induisant : Ionisation- Recombinaison- Excitation –Relaxation

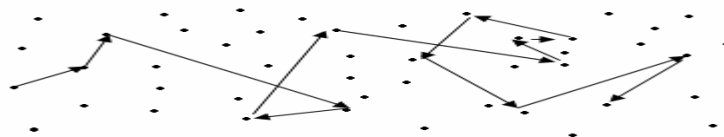
Tableau montrant les vitesses calculées selon la formule d'équipartition de l'énergie

gaz	He	H2	H2O	N2	Ar	CO	CO2	Hg	O2
Vitesse moyenne à 15°C (m/s)	1200	1700	570	450	380	450	360	170	430

Tableau (1) : Les différentes vitesses des particules gazeuses

6.1. Libre parcours moyen.

Ces vitesses sont la plupart supérieures à la vitesse du son, mais ce qui fait que les molécules de gaz ne se propagent pas à cette vitesse est le fait des collision « le libre parcours moyen est la distance parcourue par un atome de gaz entre deux collision »cette notion a été introduite pour la première fois par CLAUSIUS .ainsi sa trajectoire devient chaotique.



La formule pour les molécules d'un gaz de diamètre d à pression p et à température T .

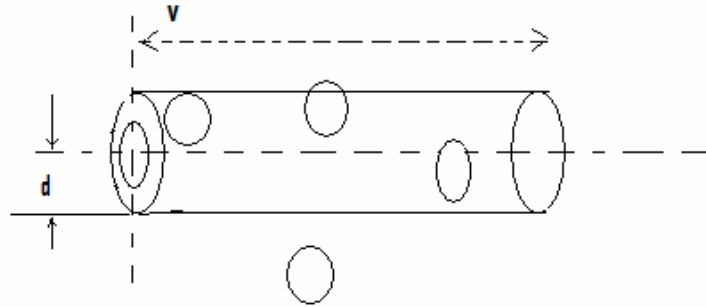
$$\lambda = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} = 2.331 \cdot 10^{-20} \frac{T}{d^2 p} \text{ (en cm)} \quad (1) \quad [12]$$

K_B : est la constante de Boltzmann $1.38.10^{-23}$ j/k.

T :est la température absolue (en kelvin).

P: est la pression (en torr).

d :est le diamètre de la molécule.



Si on considère que les molécules ne bougent pas, et on néglige la distribution de la vitesse des molécules. La probabilité de collision :

$$\psi' = npd^2v,$$

tel que d est le diamètre de la molécule

Si on tient compte de la distribution de la vitesse de la molécule

$$\psi' = \sqrt{2}npd^2v$$

La longueur du cylindre est divisée par la probabilité de collision pour obtenir la distance entre deux choc c à d le libre parcourt moyen λ .

$$\lambda = \frac{v}{\psi} = \frac{v}{\sqrt{2}npd^2v} = \frac{1}{\sqrt{2}npd^2} \quad [12]$$

En posant $p = n K_B T$, on retrouve la formule (1).

Par exemple pour une molécule d'argon dont le diamètre est égale à $3.68.10^{-8}$ cm .pour une pression de 10^{-3} torr et pour une température de $T = 300$ K, on obtient une valeur de 5.1cm.

pression (torr)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
Lpm (cm)	5	0.5	0.05	0.005

Tableau (2) : Libre parcourt moyen à différentes pressions [17].

La notion du libre parcourt moyen pour une molécule est beaucoup plus simple pour un gaz que pour un plasma froid car les espèces en présence sont des ions , électrons, ont à la fois des sections efficaces et des vitesses différentes ,

Le libre parcourt moyen pour un ion d'argon est donné par :

$$\lambda = \frac{1}{n\pi d^2} = \sqrt{2}\lambda \quad [12]$$

Ou λ est le libre parcourt moyen pour une molécule d'argon, la vitesse des ions est plus grande que celle des molécules du gaz à cause de l'effet du champ électrique

Quand aux électrons, leur vitesse est beaucoup plus grande que celle des molécules à cause de leurs faibles masses on pose le diamètre des électrons est $\frac{d}{2}$, plus petit que d

$$\lambda_e = \frac{1}{n\pi(\frac{d}{2})^2} = 4\sqrt{2}\lambda$$

gaz	O2	Ar
λ (cm)	5.40	5.3
λ_i = (cm)	7.67	7.52
λ_e = (cm)	30.2	30.2

Tableau (3) : Représentation du L.p.m des espèces d'un plasma à la température 25°C et pour une pression de 1 torr.[12]

Discussion.

L'enceinte dont nous disposons au niveau du laboratoire est en acier, et elle est reliée directement à la masse, ce qui produit une décharge répartie sur toute l'enceinte, ce qui constitue un handicap des lors que l'on veuille que la décharge soit localisée au dessus de l'échantillon à recouvrir .ainsi nous avons été menés à effectuer une extension de la masse de façon à ce que le libre parcourt moyen soit inférieur à la distance entre la cathode et la masse. Et ainsi laisser seulement la décharge au niveau de l'échantillon .comme le montre le schéma. Ainsi la décharge ne peut s'effectuer sur l'extension de la masse car la distance à la cathode est inférieure au libre parcourt moyen.

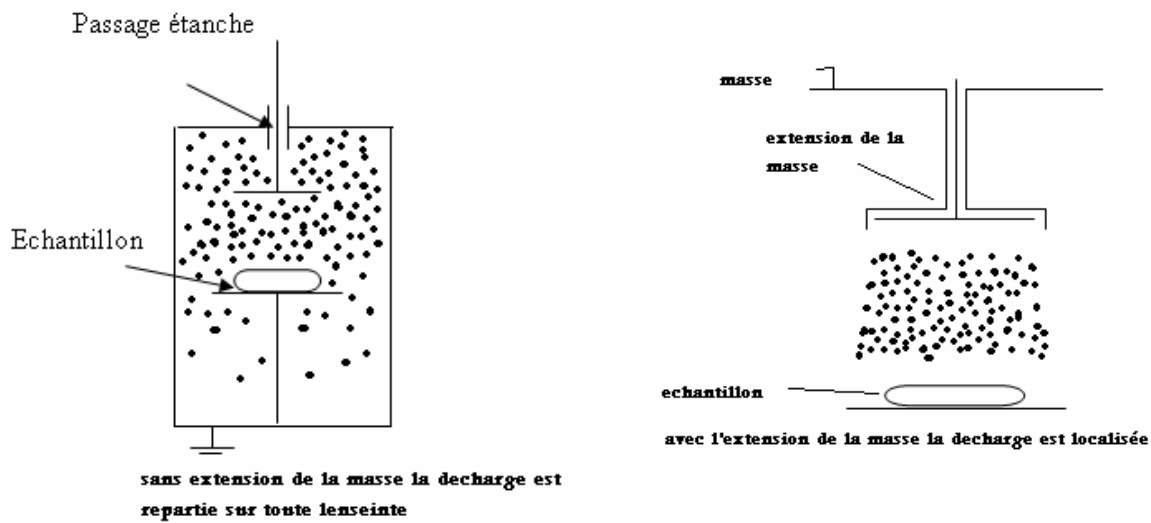


Figure (6) : Confinement du plasma entre les électrodes plates.

Important : Le flux des atomes du gaz sur la surface de l'enceinte à une pression de 1mbar et à une température de 20° est de $2.7 \cdot 10^{17}$ particules par centimètre carré et par seconde.

$$\text{Flux} = \frac{n\bar{c}}{4} = \frac{P\bar{c}V}{4K_B T} \quad [17]$$

Où n est la densité du gaz et \bar{c} est la vitesse moyenne des molécules.

On peut donc dire que pour une pression de 10^{-3} mbar et un coefficient de collage de 100%. La vitesse de déposition à la surface est de 1 à 10 couche atomique par seconde. dans nos dispositifs nous envisageons des vitesses de dépôt du même ordre ce qui nous oblige à avoir un vide résiduelle d'au moins 10^{-4} mbar si nous ne voulons pas polluer les couches déposées.

6.2. Les collisions élastiques.

Elle ne jouent aucun rôle, par contre les collisions inélastiques donnent naissance à des réactions conduisent à la création d'atomes excités: les ions,

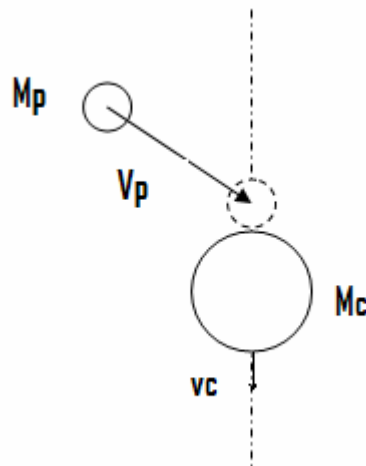


Figure (7) : Collision inélastique entre un projectile et une cible immobile.

L'énergie transférée par un choc élastique selon la loi de conservation de la quantité de mouvement.

$$E_c^f = E_c^i \frac{4M_p M_c \cos^2 \theta}{(M_p + M_c)^2}.$$

6.3. Collision inélastique.

Dans le cas d'un choc inélastique, une particule chargée de masse M_p et de vitesse V_p percute un atome de masse M_a et de vitesse $V_a=0$; la conservation de l'impulsion est la même que la formule précédente.

L'expression de l'énergie transférée.

$$ef = \frac{E_a}{E_p} = \frac{M_p V_{a1}^2}{M_p} \left[\frac{2M_a V_{a1}}{\frac{M_a}{M_p} (M_a + M_p) V_{a1}^2 + \Delta U^2} \right]^2 \quad [17].$$

On remarquera que l'énergie transférée peut être importante même si les masses sont très différentes. D'où le rôle important que jouent les chocs inélastiques dans les plasmas froids.

Discussion.

L'énergie transférée est maximale quand $\theta=0$, et si les masses sont égales. On parle souvent de rendement de pulvérisation ou « **sputtering yield** » qui est le rapport entre le nombre des atomes éjecté et le nombre des ions projetés, ce rendement dépend

évidement de l'énergie transmise, mais aussi de la nature des liaisons de la cible, l'énergie minimale pour que l'atome soit éjecté de la cible est $E_p^i = 25eV$ [17]

Les atomes éjectés ont des énergies comparable à celles des ions projectiles c à d dire de quelque dizaines à 100 eV.

Par contre les vitesses atteintes par des espèces évaporées qui sont de l'ordre de 0.1 à 0.5 EV.

Matériaux de la cible	Be	Al	Si	Cu	Ag	W	Au
M_c (uma)	9	27	28	64	106	184	197
Rendement de pulvérisation	0.51	1.05	0.50	2.35	2.4-3.1	0.57	2.4

Tableau (4) : Données de quelques rendements de pulvérisation. [17].

En résumé on peut dire que le rendement est une caractéristique du couple ion- cible, il change en fonction de l'énergie des ions, l'état cristallographique, l'orientation de la cible (géométrie), température, la masse des partenaires, la pression,

Si les deux masses sont très différentes le rendement S ne change pas en fonction de l'orientation c'est le cas du couple (cuivre Argon) par exemple.

Si les partenaires ont des masses très voisines S varie en fonction de l'orientation et avec l'énergie de bombardement et quand l'énergie est très grande relativement à l'énergie seuil du solide le rendement va diminuer car les ions s'enfoncent dans la cible.

Le plus grand avantage de la pulvérisation cathodique est la possibilité d'obtenir des dépôts de tous matériaux, cette situation idéale a lieu quand :

- 1-Il n'y a pas de diffusion atomique.
- 2-La cible ne se décompose pas.
- 3-Les conditions de transport de toutes les espèces pulvérisées vers le substrat sont similaires.
- 4-Il n'y a pas de réaction chimique avec aucune composante de ces espèces.

Important: Lorsque l'on pulvérise une cible de ZnO, la composante la plus volatile est éjectée plus facilement. C'est pourquoi pour les oxydes deviennent déficitaires en oxygène, pour éviter cela on utilise une atmosphère riche en oxygène.

7. Démarches suivie pour la réalisation de la couche protectrice.

Dans le cadre de notre travail nous avons réalisé sur des échantillons de cuivre d'environ 100 cm² des dépôts de ZnO par pulvérisation cathodique assistée par un champs magnétique, nous avons utilisé deux dispositifs, le premier diode continue (DC), et le second Radio fréquence RF,

Le dispositif avec lequel nous avons réalisé la première série de couche protectrice est un dispositif de pulvérisation cathodique *diode continu magnétron* du laboratoire des couches minces de l'université M M Constantine, le système magnétron consiste en un aimant permanent en forme d'anneau autour de la cathode qui permet d'allonger la trajectoire des électrons. et ainsi augmenter les collisions et du coup la vitesse de dépôt.

Le deuxième dispositif dans lequel nous avons travail est un dispositif de pulvérisation RF de fréquence 13.56 Mhz dont l'enceinte de 48 litres en aciers muni d'u aimant permanent en forme d'anneau au voisinage de la cible de Zinc de 28.3 Cm² .le générateur radio fréquence est muni d'un adaptateur d'impédance qui permet de réguler grasse à un système de capacités et d'inductances la puissance réfléchié.

Discussion.

Du fait de la force de Lorentz les espèces chargées sont contraintes de décrire des spirales autour des lignes du champs magnétique créés par l'aimant permanent. Le libre parcourt moyen est réduit et la probabilité de collision est augmentée .sur une distance plus petite la probabilité d'ionisation est augmentée. Ce qui nous permet de travailler à des pressions de l'ordre de 10⁻² sans risque d'extinction de la décharge, conformément la loi de Paschen **figure (3)**, ainsi le L P M à cette pression est de l'ordre de 0.5 Cm, inférieure à la distance inter électrodes.

- Première conséquence la tension d'allumage est diminuée.
- La décharge est maintenue à des pressions pouvant aller jusqu'à 10⁻⁴ mbar.
- Les distances inter électrodes peuvent être réduites .sans risque d'extinction de la décharge.
- Augmentation de la densité du plasma et ainsi améliorer le rendement et la vitesse de croissance des couches déposées.

La cible. Le dispositif DC est munie d'une cible de rayon 1.2 Cm et d'un aimant rapproché de la cible, ce qui conduit à des densités de puissance nécessitants un système de refroidissement de la cible.

Le dispositif RF est muni quand à lui d'une cible plus grande de rayon 3.Cm est muni d'un aimant permanent à proximité de la cible, la distance entre l'aimant et la cible est aussi

plus importante que l'intensité du champ magnétique qu'il débite, ces deux facteurs ajoutés au temps de dépôt justifient le choix de munir ou non la cible d'un système de refroidissement. Dans le cas qui nous intéresse et vu la surface importante de la cible et le fait que l'on ait écarté légèrement l'aimant ie augmenter la distance entre l'aimant et la cible font que la cible ne soit soumise à des températures très élevée.

7.1. Règles de sécurité du matériel.

Pour allumer une décharge en tenant compte des conditions de sécurité des équipements nous trouvons utile de définir des règles indispensables à la sécurité du matériel .que nous classons dans quatre règles principales.

- 1- la continuité, il faut toujours procéder avant tout dépôt à la vérification de la continuité en testant avec un ohmmètre. Ainsi tout court circuit peut endommager le générateur de tension.
- 2- L'alimentation, vérifier à ce que tous les équipements soient branchés et alimenter.
- 3- Les vannes, l'important dans les vannes est de vérifier à ce que toutes les vannes, micro vannes et l'entrée d'air, soient songeusement fermés.
- 4- Le système de pompage (les pompes). Il faut veiller surtout à ce que la pompe secondaire ne soit pas mise en marche dans des pressions très élevées car cela risque d'endommager la pompe,

7.2. Démarches expérimentales.

- 1- Ainsi nous ouvrons la vanne de la pompe primaire et laisser pomper jusqu'à une pression de 10^{-2} mbar pour allumer la pompe secondaire. ce qui nous ramène à $1.2 \cdot 10^{-4}$ mbar . $1.2 \cdot 10^{-4}$ mbar étant le minimum de pression à laquelle nous pouvons accéder à l'aide du système de pompage dont nous disposons.
- 2- Nous injectons de l'oxygène jusqu'à environ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, de façons à laisser un pompage dynamique.
- 3- Arrivée, à cette pression nous injectons de l'argon jusqu'à atteindre 10^{-1} mbar afin de pouvoir allumer la décharge.
- 4- Nous allumons la décharge et nous réglons le débit d'argon pour atteindre une pression de $2 \cdot 10^{-2}$, qui sera la pression de travail, ce qui correspond à une pression partielle de 25 % d'oxygène. et nous fixons ainsi la puissance.
- 5- Nous ouvrons le cache substrat pendant une durée du dépôt .et nous le fermons.

8. Microstructure, nucléation, croissance.

Les premiers instants de contact des espèces avec cette surface déterminent l'adhésion des dépôts au substrat, dans le cas des dépôts atomistiques, les espèces énergétiques rebondissent sur la surface avant de trouver un endroit favorable à l'accrochage, cet endroit devient un centre de nucléation les grains qui croissent à partir de ce centre peuvent avoir la forme de colonnes, la structure amorphe du dépôt résulte souvent d'une faible énergie des espèces le constituants.

La condensation des espèces sur le substrat suivie par leur nucléation et leur croissance dépend des variables qui sont associées aux :

Procédé du dépôt, matériaux de dépôt, matériaux du substrat.

En ce qui concerne le procédé, les variables les plus significatives sont :

- 1- l'énergie cinétique des espèces au contact avec le substrat.
- 2- la vitesse de croissance du dépôt étant une fonction du flux d'espèces constituant le dépôt qui dépend à son tour de la productivité de la source de sa géométrie et celle du substrat.

8.1. Phénomènes aux contacts.

Les processus élémentaires sur la surface d'un substrat sont :

- le contact des espèces (atomes, ions...)
- la perte d'énergie cinétique de ces espèces par une ou plusieurs réévaporation et leurs diffusion vers un centre de nucléation pour créer un cluster.
- la croissance du cluster à trois dimensions pour devenir un îlot.
- la croissance des îlots pour couvrir la surface entière du substrat.

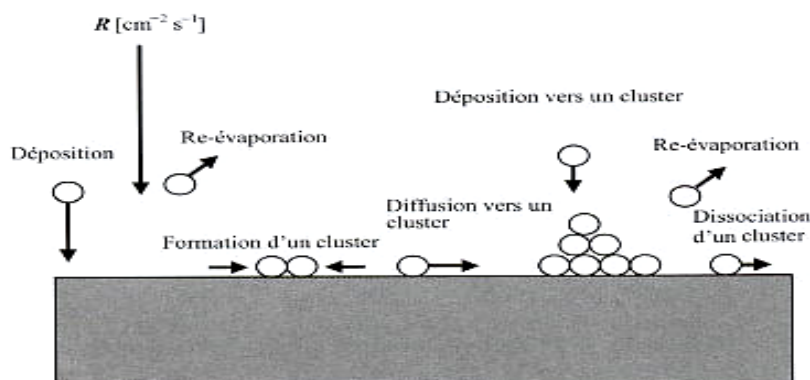


Figure (8) : Schéma élémentaire au début de la nucléation.

8.2. Nucléation et croissance à trois dimensions.

Ce type concerne en général le cas des matériaux de dépôt bien différents de celui du substrat.

Les atomes arrivés sur les substrats peuvent être adsorbés par les substrats par voie physique ou par voie chimique, l'adsorption chimique a lieu surtout lorsque les atomes du dépôt et du substrat ont une grande affinité chimique ainsi les atomes ne sont pas mobiles sur la surface, ce type d'adsorption donne une très bonne adhésion du film.

L'adsorption physique a lieu entre les espèces neutres (force de van der Waals) proportionnelle à 10^{-7} , et elle donne une faible adhésion du film au substrat.

Les ad-atomes forment d'abord des clusters, ces derniers dépassent une certaine taille critique pour pouvoir croître et devenir des îlots, cette taille dépend du dépôt (T_d) et qui diminue lorsque le flux d'espèces (R) augmente, si on suppose que le nombre de sites de nucléation sur la surface est constant, pour un flux constant elle diminue avec la température (T_d),

Lorsque le substrat est à basse température le nombre des centres de nucléation augmente et le film est composé de grains fins, si T_d descend en dessous d'une certaine température la structure du film devient amorphe.

Pour T_d donnée la taille critique diminue lorsque le flux des espèces augmente fait la croissance de T_d favorise la mobilité des ad-atomes sur la surface

les clusters croissent pour devenir les îlots, la croissance est réalisée par capture des ad-atomes, des clusters et par coalescence avec les autres îlots, la force qui anime la coalescence est la réduction de l'énergie surfacique, c'est pourquoi les îlots sont généralement arrondis.

la coalescence des îlots continue et entre ces îlots restent des trous et des canaux qui sont par la suite remplis par nucléation secondaire le film atteint son épaisseur finale par croissance des îlots dans la direction perpendiculaire au substrat la taille des grains est donc comparable à la valeur de l'épaisseur finale du dépôt.

8.3. Nucléation et croissance à deux dimensions.

Ce type de nucléation se produit lorsque le dépôt a une composition similaire à celle du substrat (Pb sur Cu) (Bi sur Cu).

Les clusters se développent pour former une couche monoatomique au lieu de croître en trois dimensions, la croissance des clusters et leur coalescence en îlots sont similaires à la nucléation en trois dimensions mais l'épaisseur des clusters et des îlots ne dépassent pas celle

d'un atome, de même, l'influence de la technique de dépôt exprimée par les paramètres T_d et R sur le taux de nucléation est la même que dans le cas tridimensionnelle.

Après la formation d'une couche atomique commence la croissance de la deuxième couche atomique.

8.4. Nucléation et croissance de STRANSKI –KASTANOV (S K).

Elle commence par la nucléation selon un modèle bidimensionnel, suivie par une croissance à trois dimensions, ce mécanisme - d'un dépôt d'un métal sur un autre métal et à basses température (T_d) quand la mobilité des ad atomes est réduite la première couche est réduite par réaction chimique ou par contrainte mécanique le flux d'espèces arrivant par la suite sur le substrat rencontre une surface différente et la croissance a un caractère tridimensionnel. Cu sur Ag (111), Cu sur Mo (100).

8.5. L'interface entre le dépôt et le substrat.

L'interface entre le dépôt et le substrat détermine l'adhésion d'un dépôt atomistique en général on peut distinguer quatre sortes

1- l'interface abrupte : S'il y a un changement abrupte dans la composition chimique sur une distance de 0.2 à 0.5 nm. elle se caractérise par une faible adhérence car les ad atomes adhèrent à la surface par les forces faibles de (Van Der Waals) l'adhérence de ce type d'interface peut être améliorée par activation de la surface.

2- Interface diffusion : Elle se caractérise par un changement graduel de composition chimique, elle apparaît quand les deux sortes d'atomes sont solubles l'un dans l'autre, avec une température (T_d) suffisamment haute pour permettre la diffusion, c'est pourquoi ce type d'interfaces adhèrent à la surface avec une très bonne adhérence.

3- Interface composée : Elle a lieu quand il y a formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat, ce type d'interface nécessite une diffusion au préalable, la formation d'une nouvelle phase peut être accompagnée d'un changement de volume qui introduit des fissurations à l'interface néanmoins la formation d'un composé à l'interface favorise l'adhérence du dépôt au substrat.

4- Interface pseudo diffusion : Elle a lieu quand on introduit un changement graduel de la composition chimique durant le dépôt.

La phase de nucléation du dépôt au substrat une épaisseur d'environ 100 nm la surface devient complètement recouverte la croissance du dépôt commence à partir de cette épaisseur.

la microstructure d'une grande majorité des revêtements atomistiques se caractérise par des grains en forme de colonnes.

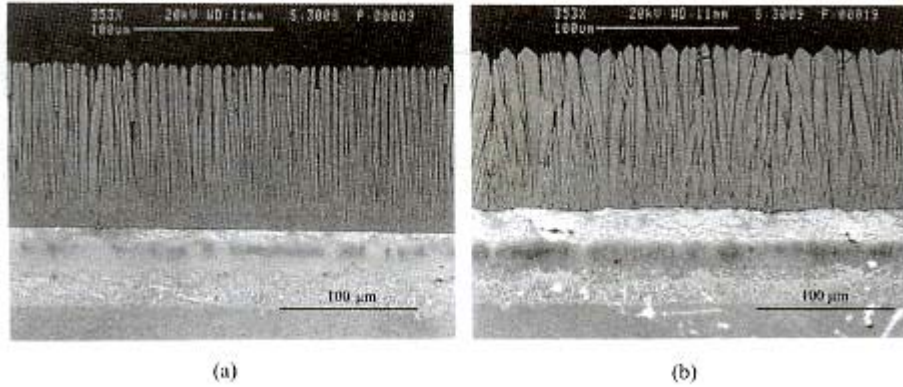


Figure (9) : Microstructure d'un dépôt de ZrO_2 obtenue par (EBPVD)

La surface a été activée par sablage [17].

Chapitre VI

Résultats et discussions

Introduction.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur, photoconducteur, il peut servir de guide d'onde optique, sa température de fusion est de 1975 ° C. C'est un cristal à structure Hexagonale de type Wurtzite^s appartenant à la classe 6mm [16]. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. C'est un matériau anisotrope. C'est en tant que matériau piézoélectrique qu'il est en majeure partie Utilisé en applications dans le domaine des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécanique. [15]. La fabrication d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique permet d'obtenir un matériau piézoélectrique d'excellente qualité par le contrôle des paramètres de dépôt. Les rayons X nous permettent de dégager l'axe préférentiel [002] qui donne le meilleur caractère piézoélectrique de l'oxyde de zinc. [15]

La réalisation d'hydromètre à détection mécanique est une application directe de ce matériau. Le principe utilisé est celui de la microbalance à quartz (MBQ) où l'augmentation de la masse apparente du quartz provoque un glissement de la fréquence de résonance. En suivant la variation de cette fréquence on peut mesurer le taux d'humidité.

L'enthalpie libre de formation donne l'affinité du métal à l'oxygène, plus cette enthalpie est grande plus le métal réagira à l'oxygène. Dans le **Tableau (1)**, nous donnons l'enthalpie libre de formation de l'oxyde de zinc en comparaison à quelques oxydes, nous remarquerons la bonne stabilité chimique de ZnO.

Oxyde	$\Delta G/Kjmol^{-1}$	E/V potentiel standard
Al ₂ O ₃	- 1154.9	-0.766
Cr ₂ O ₃	- 1058	- 0.599
ZnO	-318.3	- 0.420
Cu ₂ O	- 148.1	0.462
CuO	-134	0.535

Tableau (1) : La valeur de l'enthalpie libre de formation de ZnO est inférieure à celle de Cu₂O [9].

1. Mesure expérimentale de l'impédance électrochimique.

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique, on utilise aujourd'hui le plus souvent un analyseur de fonctions de transfert (TFA).

Un générateur fournit un signal sinusoïdal, la réponse du système étudié est un signal sinusoïdal qui diffère par une amplitude et une phase. L'intégration entre 0 et t , t étant un multiple de la période du signal fournit la partie réelle S_{Re} et imaginaire S_{Re} .

Le schéma de principe est représenté dans la **figure (1)**. Le diamètre de la cellule utilisée dans nos mesures est de 30cm^2 .

Nous introduisons l'échantillon dans la solution (NaCl à 3%) équivalent à la concentration moyenne d'eau de mer [10], et nous mesurons le potentiel de corrosion. La surface en contact avec la solution corrosive qui est de 30cm^2 , qui est égale au diamètre de la cellule de mesure.

Après une période transitoire, le potentiel se stabilise autour d'une valeur stable. Il est très important ici de noter que nous devons attendre que le potentiel atteigne une valeur stable. Nous devons laisser l'échantillon immergé pendant une période de 24 h pour stabiliser parfaitement le potentiel de notre électrode de travail qui est la surface de notre échantillon en contact avec la solution saline.

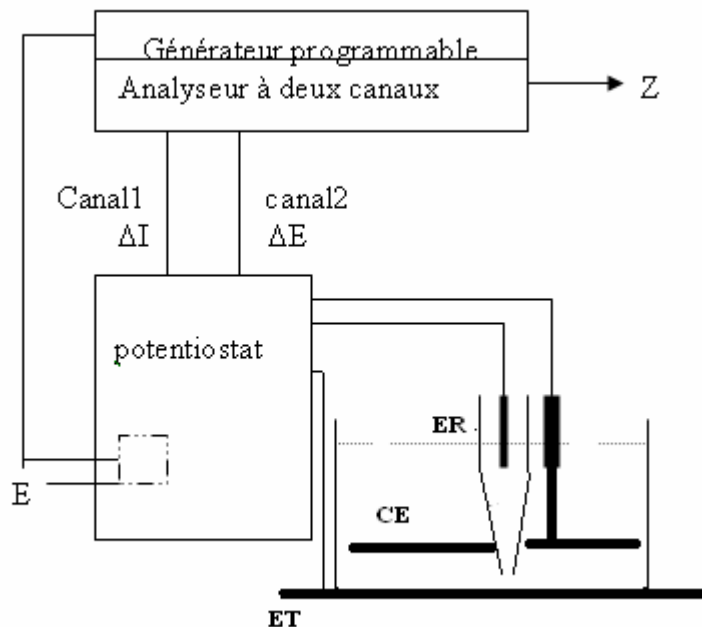


Figure (1) : Schémas de principe de la cellule d'analyse.

2. Démarches expérimentales pour la réalisation de la couche protectrice.

2.1. Nettoyage des échantillons.

Les échantillons traités sont des plaques de cuivre d'épaisseur 3 mm et de dimensions 12 x 7 cm, dont la composition chimique est donnée par l'analyse fluorescence X ; voir **Tableau (2)**. Nous procédons par le nettoyage des l'échantillons, avec un papier abrasif très fin, nous tenons à préciser que le nettoyage est uniquement introduit comme un moyen d'enlever les impuretés apparentes et non comme moyen de polir la surface, car dans le cas qui nous intéresse il s'agit de traitement des œuvres d'art métalliques pour lesquelles il est exigé une prudence quand au moyens utilisés pour le nettoyage. Nous rinçons enfin avec l'eau distillée.

<i>Composition du substrat</i>	<i>Concentration %</i>
Mg	0.299
Al	0.968
P	0.032
S	0.139
Cl	0.196
K	0.133
Ca	0.342
Ti	0.050
Fe	0.080
Cu	97.497
Zn	0.073
As	0.047
Pb	0.144

Tableau (2) : *Composition du substrat par la fluorescence X des échantillons nus.*

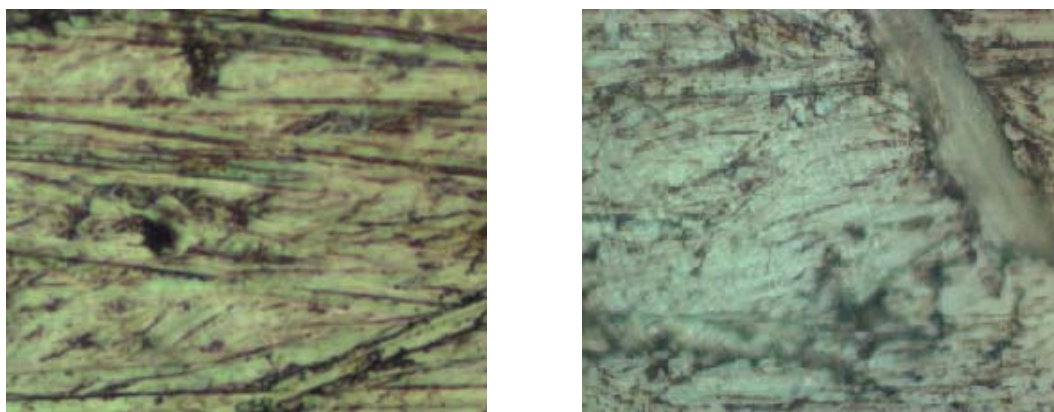


Figure (2.1) : X500 Surface de l'Echantillon Nu **Figure (2.2) :** X 1000 Echantillon Nu

Fig(2) : Au microscope optique, le profil de la surface des échantillons nus (sans traitement) « différentes photographies à différentes échelles d'agrandissements », montre les stries dues au nettoyage par le papier abrasif ou nous pouvons remarquer que la surface présente des zones creuses et des endroits surélevés marquant des pointes le long des stries. Des endroits sombres et d'autres plus clairs probablement dus à des composés de natures chimiques différentes ou bien à des impuretés.

Ainsi nous avons obtenu les valeurs suivantes après 48h d'immersion dans une solution (NaCl à 3 %). Le potentiel mesuré de l'électrode se stabilise à : -0,22V. (Stable dans le temps).

Nous avons choisi de balayer les fréquences, des plus élevées 100000Hz au plus basses 0.001Hz et nous avons opté pour une distribution logarithmique des fréquences.

L'amplitude du signal utilisé est de 0.05mA.

Nous représentons ci-dessous les résultats de mesure de l'impédance électrochimique d'un échantillon nu.

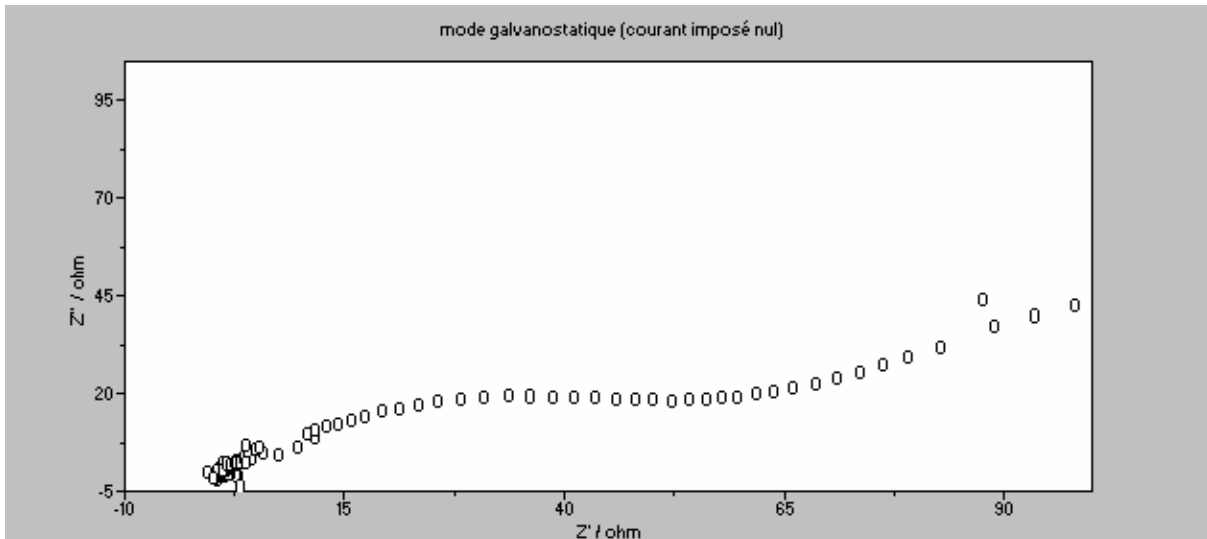
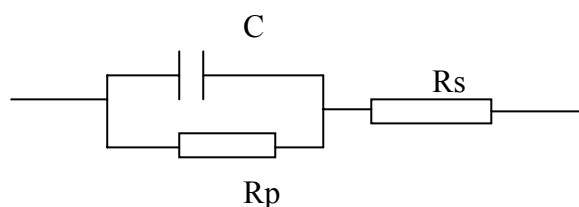


Figure (3) : Mesure électrochimique d'impédance après 24h d'immersion de l'échantillon nu dans (NaCl à 3%).

Le diagramme de Nyquist (figure 3) présente la réponse du système (interface métal/solution) où nous pouvons apercevoir la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance de l'interface. Il existe toujours à la surface un film d'oxyde qui introduit une résistance à l'interface. Ici l'interface est représentée par le modèle ci-dessous, (une résistance en parallèle avec une capacité), nous pouvons voir sur la figure le demi-cercle de diamètre 71Ω . Plus la résistance est grande ou la capacité est petite et plus l'interface présente une barrière à la corrosion du métal massif qui est accompagnée d'un passage de courant à travers l'interface.



Résistance de la solution 1.39Ω .

Résistance de polarisation 71Ω .

Capacité 2.1m F .

Figure (4) : Modèle simplifiée. de l'interface métal/ solution.

La première série d'échantillons est traitée en selon les démarches suivantes:

Après le nettoyage nous effectuons un vide de 10^{-4} mbar, nous injectons par la suite de l'oxygène jusqu'à atteindre une pression de $6 \cdot 10^{-3}$ mbar, on complète ensuite avec L'Argon jusqu'à 10^{-1} mbar pour pouvoir allumer la décharge, une fois la décharge allumée on règle le

débit d'Argon jusqu'à atteindre la pression de travail ie 2.10^{-2} mbar.et nous retirons le cache pour des durées de traitement de :

15mn pour le premier échantillon (A.1).

30mn pour le deuxième échantillon (A.2).

60mn pour le troisième échantillon (A.3).

La valeur de la chute de potentiel: **550Volt**

La valeur du courant: **120 milliampères**

Ces trois premiers échantillons ont été traités dans le réacteur du Laboratoire des couches minces de Constantine. C'est un réacteur DC Magnétron à courant continu.

2.2. Premier échantillon (A.1) :Durée 15 mn

L'analyse de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'échantillon (A.1)

La figure montre le résultat de l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique, après 24h d'immersion le potentiel se stabilise à 0,128V.

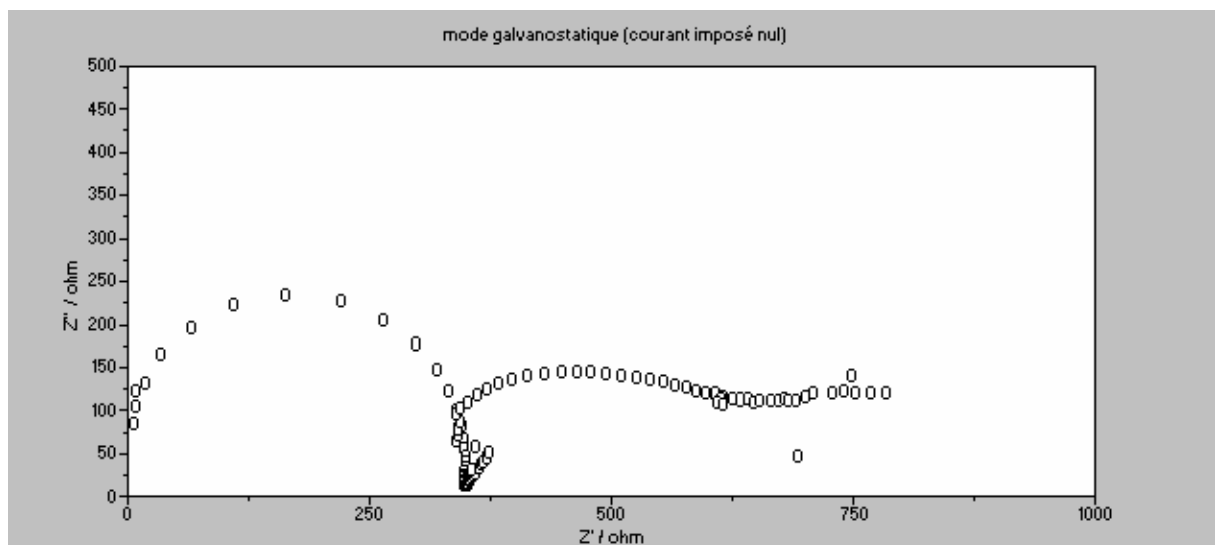


Figure (5) : Mesure électrochimique d'impédance après 24h d'immersion (NaCl à 3%).

Fig (5) : Elle montre le diagramme de Nyquist après le traitement. Le demi cercle indique la présence d'un film isolant protecteur à l'interface, qui introduit une résistance de 390Ω , à l'interface qui est une résistance très faible. Le premier demi cercle correspond au film de ZnO déposé.

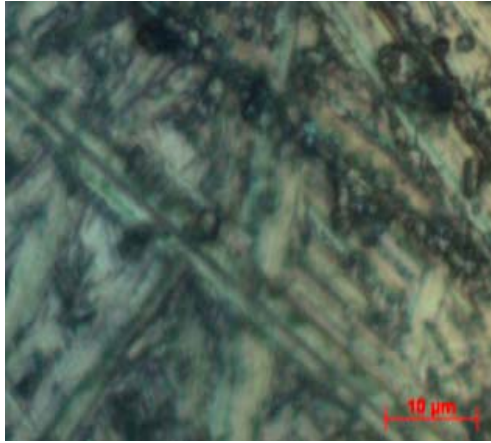


Figure (6.1) : X1000 Revêtu

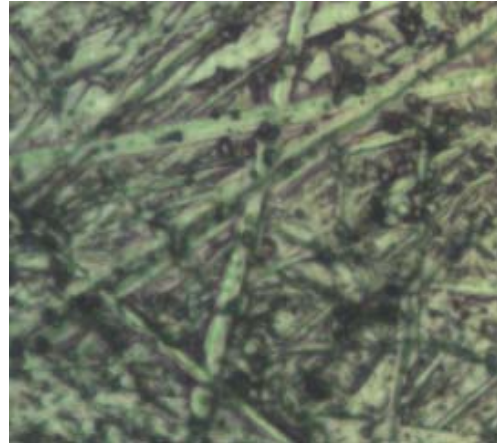


Figure (6.2) : X500 Revêtu

Photographies après dépôt avec les différents agrandissements de l'échantillon (A.1).

Fig (6) : La microscopie optique nous permet de voir les variations du profil de la surface après le dépôt de la couche protectrice. Nous pouvons observer ainsi les deux photographies avec deux agrandissements différents, ou nous observons des stries qui n'apparaissent pas avant le dépôt de notre couche mince, **figure (6.1)** et **(6.2)**. La réactivité préférentielle des pointes engendrées par les stries engendre des micro cratères que nous observons le long des stries. Elles sont probablement en mesure de perforer la couche de ZnO formé à la surface. La faible valeur de la résistance est ainsi due à la porosité importante du revêtement.

2.3. Deuxième échantillon (A.2) : Durée 30 mn

Nous reprenons les mêmes démarches expérimentales pour réaliser un autre dépôt sur le même type de substrat, de façon à augmenter le temps de dépôt. Et le temps de dépôt est 30mn.

Le dépôt obtenu est de très mauvaise adhérence il s'arrache à la moindre égratignure, ajouté à cela le changement de l'aspect de la surface de l'échantillon qui présente un fond noirâtre au centre. Nous effectuons des observations par microscopie optique à différents agrandissements des échantillons que nous présentons dans les **figures (6.1)** et **(6.2)**.

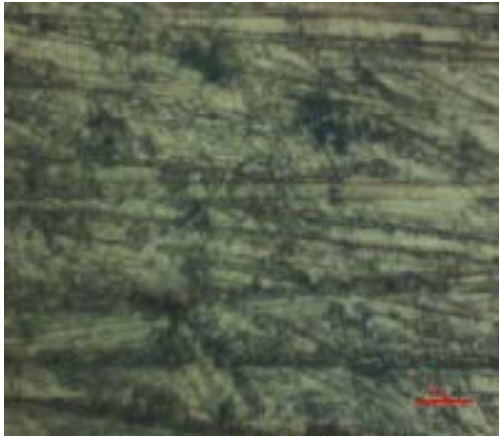


Figure (7.1) : X1000

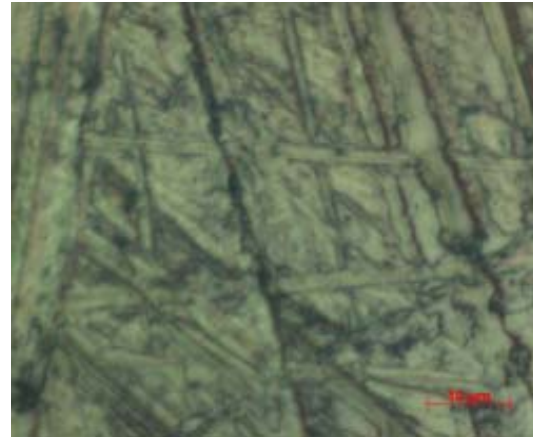


Figure (7.2) : X1000

Micrographie de la surface l'échantillon A-2

Fig (7) : Nous observons deux profils différents de la surface. Au centre nous observons un fond noirâtre où les cratères sont plus nombreux et loin du centre le nombre de ces derniers diminue et on retrouve la transparence. Les stries sont à peine visibles sur la **figure 7.1** et largement visibles sur la **figure 7.2**. Il est important de noter que la couche de protection obtenue dans ces conditions ne répond pas aux exigences qui sont la transparence et l'adhérence.

2.4. Troisième échantillon (A.3) : durée 60 mn.

Nous avons réalisé un dépôt en veillant à respecter les mêmes démarches expérimentales, pour une durée de dépôt de 60 mn. Nous avons ainsi obtenu une couche de très mauvaise adhérence, et noté que l'échantillon était très chaud. La couche de ZnO déposée se détachait au fur et à mesure que le substrat refroidissait. Nous avons attribué cela au fait de la différence entre les coefficients de dilatation thermiques du cuivre qui est le substrat, et l'oxyde de Zinc qui est la couche mince.

2.5. Analyses par diffraction des rayons X.

Elle nous permet d'identifier le matériau déposé et de juger de son caractère mono ou polycristallin. La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline, la position de la raie sur la contrainte et le nombre de raie sur le caractère mono ou polycristallin. Nos échantillons ont été analysés par diffraction X au sein de notre laboratoire avec l'appareil de marque (Philips Expert). Les échantillons A.1 et A.3 n'ont pas été analysés par DRX car le revêtement s'est dégradé.

La figure 8 montre le spectrogramme de l'échantillon (A.2). Le spectre montre que nous avons une croissance suivant une axe préférentielle [002] qui donne le meilleur caractère piézoélectrique [15].

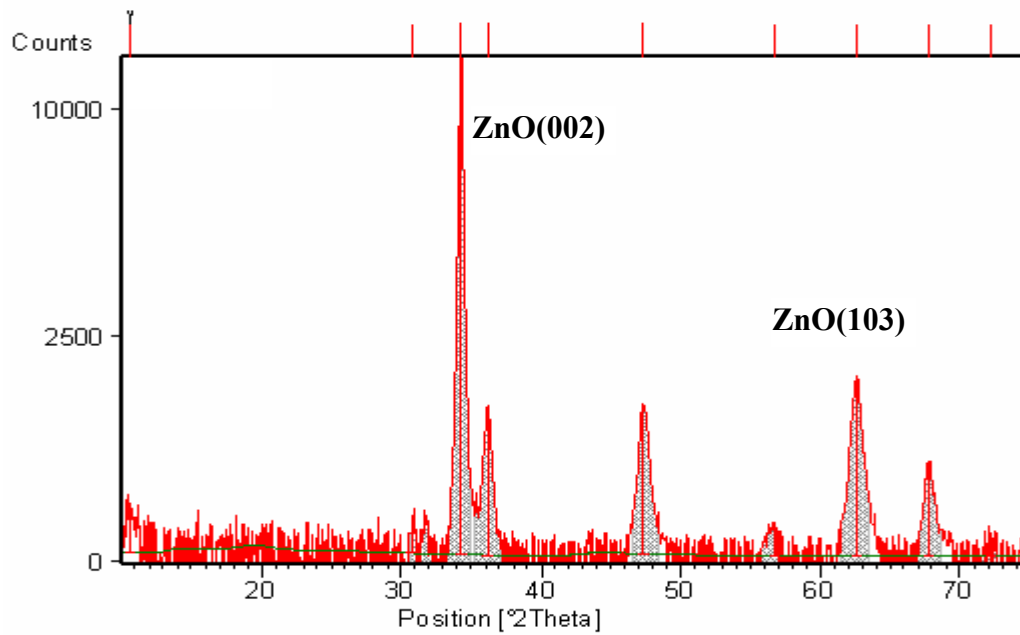


Figure (8) : Spectre de diffraction de l'échantillon (A-2) 30 mn , 100 Watt, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Les deux pics les plus importants.

2θ	Intensité	
34,2733	11492,48	(002)
62,5764	1674,51	(103)

2.6. Transmittance optique de la couche déposée.

La figure (9) présente le spectre obtenu par spectromètre UV-VIS-IR donnant la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) de la couche déposée de ZnO sur du verre.

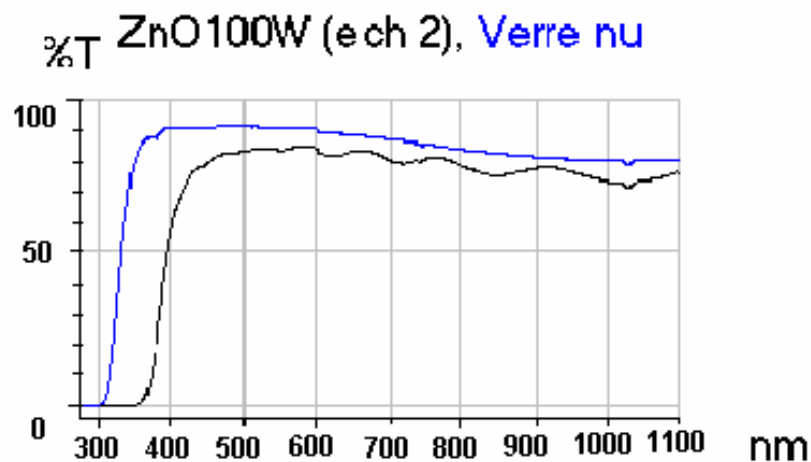


Figure (9) : Courbe de transmittance UV Visible de la couche déposée sur du verre ordinaire.

Le verre utilisé comme substrat est un verre ordinaire transparent

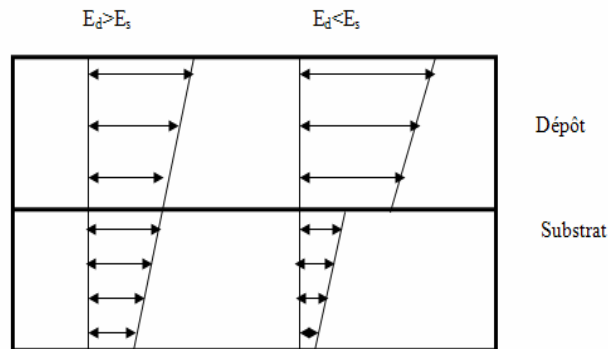
Discussion des résultats :

Les couches de ZnO déposées par DC magnétron possèdent une très bonne transmittance de l'ordre de 85% dans le visible et une homogénéité dans la répartition de cette transmittance dans le domaine du visible comme le montre **la figure (9)**.

Les revêtements de ZnO déposés par DC magnétron (courant continu) s'altèrent facilement car le substrat atteint des températures élevées, ce qui dégrade rapidement les propriétés du revêtement.

La transparence de ZnO est due principalement à son important Gap optique d'environ 3,28 eV que nous déduisons à partir des courbes de transmittance et d'absorption. L'exploitation de la courbe de transmittance nous permet d'évaluer l'épaisseur de la couche déposée, sachant que cette dernière présente des ondulations interférométriques, caractéristiques des couches minces transparentes d'une épaisseur comparable à la longueur d'onde. Nous avons estimé l'épaisseur du revêtement obtenu au bout de 30mn à environ 4 μ m, ce qui a été confirmé par profilomètre tactile.

Il faut tenir compte de la compatibilité des propriétés thermiques et mécaniques. Ces propriétés jouent un rôle important dans le dépôt à haute température. Quand le dépôt se refroidit, un grand écart entre le coefficient de dilatation thermique du matériau de dépôt et celui du substrat mène à la génération de contraintes thermiques qui peuvent dépasser le seuil de résistance du matériau et le fracturer. Les premiers instants du dépôt déterminent l'adhérence de celui-ci au substrat. La vitesse des espèces composant le dépôt (les ions d'oxygène O⁻, les atomes de Zn issus de la pulvérisation de la cible) est liée directement à la chute de potentiel (450Volts dans notre cas). Ces espèces sont en mesure de s'implanter à l'intérieur du substrat si leurs vitesses sont suffisamment importantes. Cette croissance favorise la formation d'une interface dont la composition varie graduellement du substrat au dépôt améliorant l'adhérence de ce dernier.



Phénomènes aux contacts :

Figure (10) : Phénomènes de tensions aux contacts

3. Deuxième série d'échantillons :

La deuxième série d'échantillons a été traitée dans le réacteur RF magnétron à 13.56 MHz. au laboratoire LMMC.

Pour améliorer l'adhérence nous envisageons de réduire la vitesse de dépôt et ce pour pouvoir garder le substrat froid, l'augmentation de la température du substrat est due au bombardement de ce dernier. En réduit la densité de puissance en augmentant le diamètre de la cible afin de diminuer le flux d'espèces bombardant le substrat.

Conditions expérimentales :

Diamètre de la cible de Zinc : 61 mm

Distance entre les électrodes : 30 mm

Puissance RF : 150 Watt,

Temps de dépôt : 60 mn

Pression Résiduelle : 10^{-4} mbar

Pression de travail : $2 \cdot 10^{-2}$ mbar

Tension d'autopolarisation de la cathode : -1000 Volts

Echantillon (B.1) : Pression partielle d'oxygène : $6 \cdot 10^{-3}$ mbar

Echantillon (B.2) : Pression partielle d'oxygène : $9 \cdot 10^{-3}$ mbar

Echantillon (B.3) : Pression partielle d'oxygène : $2 \cdot 10^{-3}$ mbar

Ces trois échantillons ont été traités dans le réacteur du Laboratoire de couches minces du LMMC. C'est un réacteur RF Magnétron à 13.56 MHz.

Caractérisation des échantillons traités par pulvérisation RF magnétron.

3.1. Diffraction des rayons X.

Nous présentons sur les **figures (11.1), (11.2), (11.3)** les spectres de diffraction des rayons X des couches obtenues dans conditions respectives.

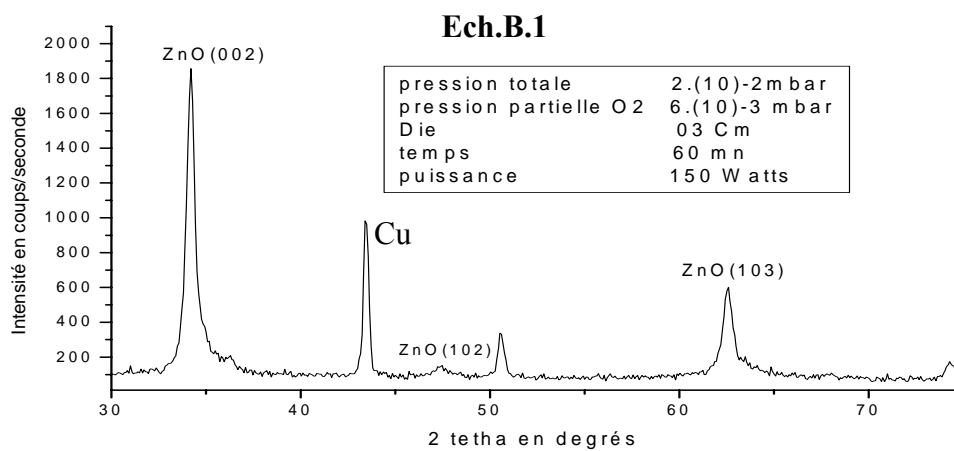


Figure (11-1) : Diagramme de diffraction X de l'échantillon (B-1).

Fig(11-1) : En incidence rasante, on distingue la direction privilégiée de croissance (002). La hauteur du pic se situe autour de 1800 coups/seconde le deuxième pic est caractéristique du substrat (Cu). La couche obtenue a une épaisseur d'environ 400nm. La cathode est au potentiel de -1080 Volts.

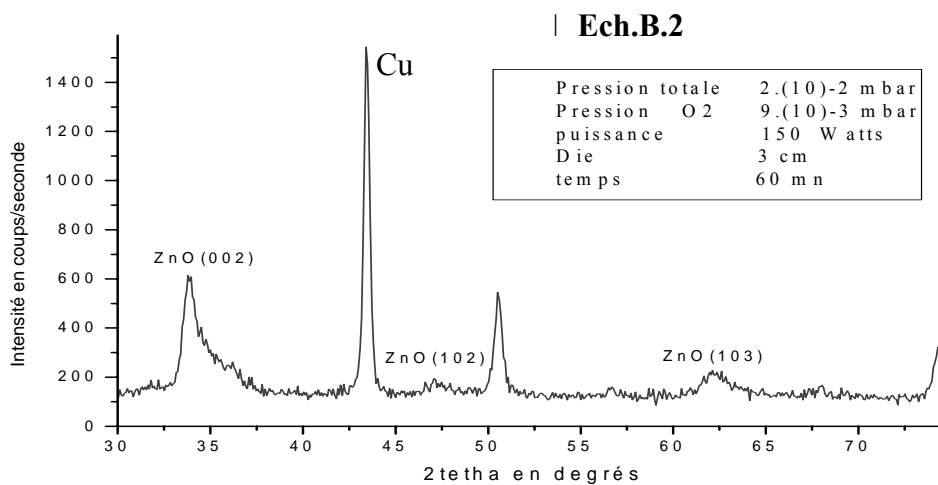


Figure (11-2) : Diagramme de diffraction X de l'échantillon (B-2).

Fig (11-2) : Nous pouvons relever la direction privilégiée de croissance (002) et la diminution des intensités des pics de diffraction relatifs au ZnO du à la diminution de l'épaisseur de la couche de (ZnO) et l'augmentation de ceux relatifs au cuivre. (900c/s pour l'éch :**B.1**) et (1400 c/s pour l'éch :**B.2**). La valeur du potentiel de la cathode est de : - 930Volts.

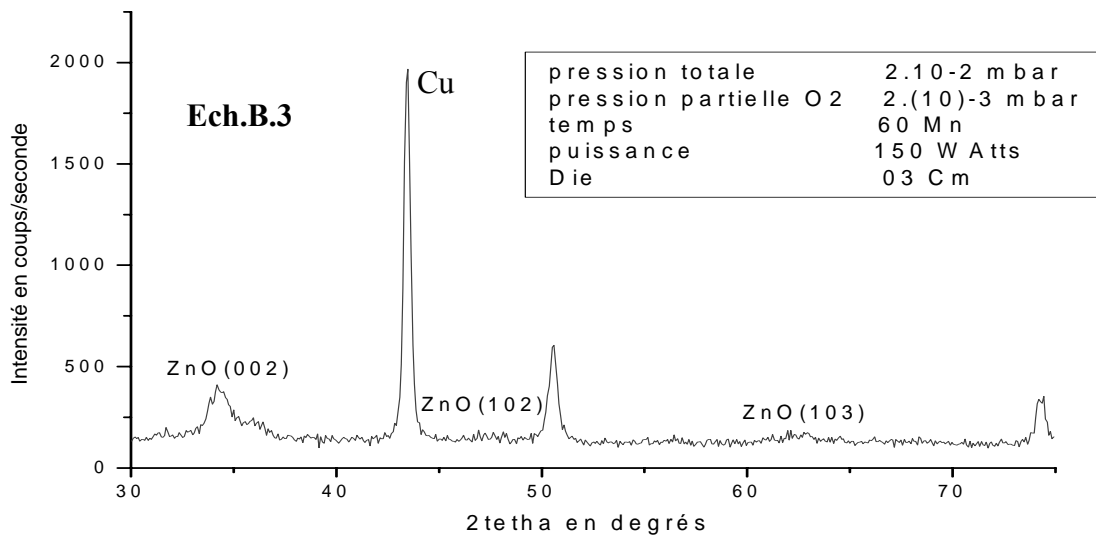


Figure (11-3) : Diagramme de diffraction X de l'échantillon (**B.3**)

Fig (11-3) : En plus de la direction privilégiée (002), on relève la quasi disparition des pics (102) et (103) relatifs au ZnO et l'augmentation des pics relatif au cuivre (2000c/s), et la diminution du pic ZnO (002) à 400 c/s. La valeur du potentiel de la cathode est de : - 1040Volts

3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique des trois échantillons sont montrées sur les **figure (12.1)**, **figure (12.2)** et **figure (12.3)** respectivement pour les échantillons **B-1** , **B-2** et **B-3**.

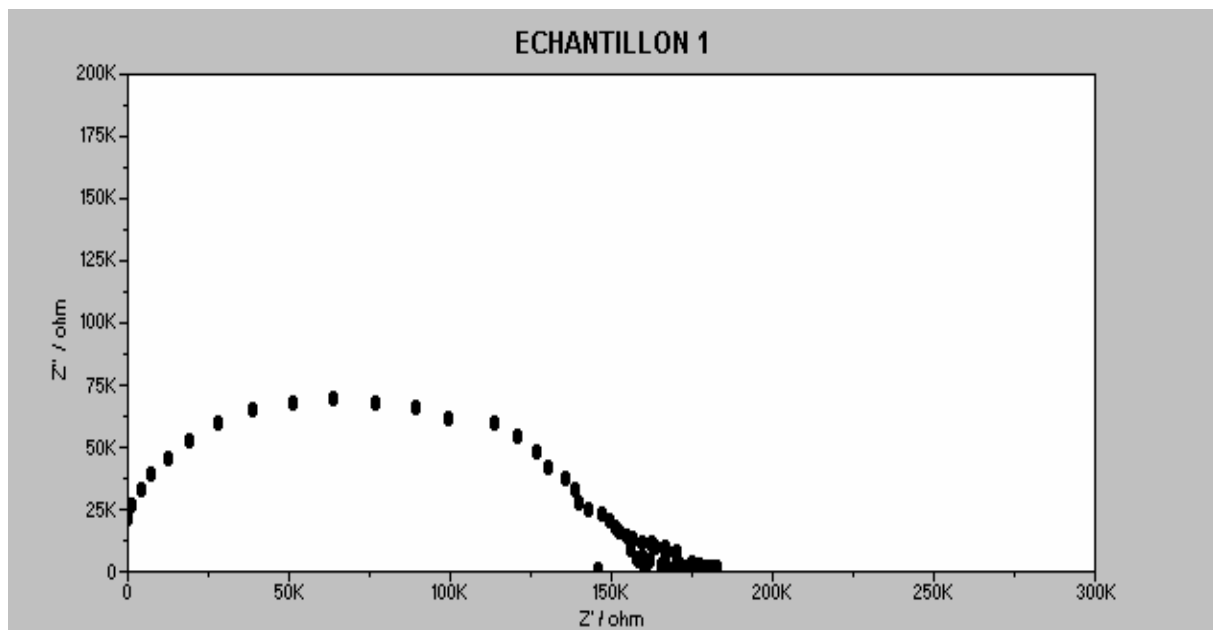


Figure (12-1) Echantillon B-1 après 24 H D'immersion dans une solution (NaCl à 3%)

Fig(12-1) : Le diagramme de Niquist de l'échantillon (**B-1**) présente le demi cercle relatif à la présence d'un revêtement isolant. La valeur élevée de la résistance ($>150K\Omega$) montre que le revêtement ne présente pas de porosité et permet d'isoler complètement la surface du substrat. L'épaisseur de la couche est de 400 nm. Cet échantillon présente une excellente adhérence et une transparence supérieure à 90 %.

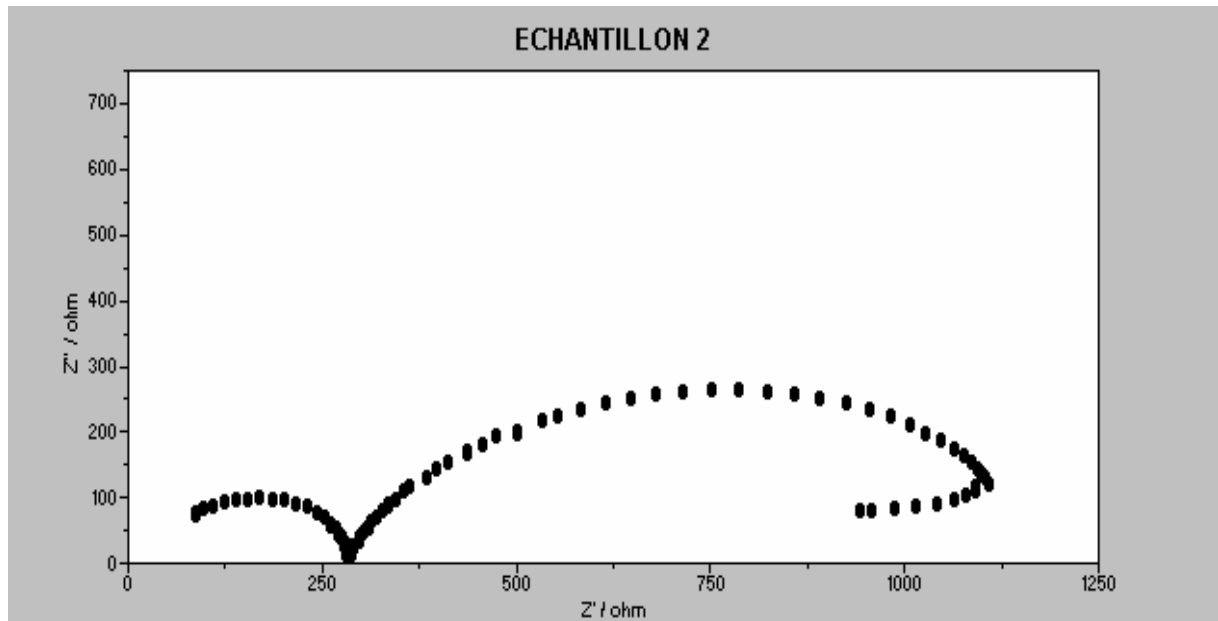


Figure (12-2) : Echantillon B-2 après 24 H d'immersion dans une solution (NaCl à 3%).

Fig (12-2) : Le revêtement effectué est de faible épaisseur (environ 100 nm). Le diagramme de Nyquist montre le premier demi cercle qui représente la résistance du film. Cette résistance chute à une valeur de 270Ω qui est une résistance très faible comparée à celle introduite par le premier revêtement. Cette chute est due à la faible épaisseur de la couche de protection (ZnO), qui présente une porosité importante. Cette porosité est montrée plus loin dans figure **fig(15-2)**.

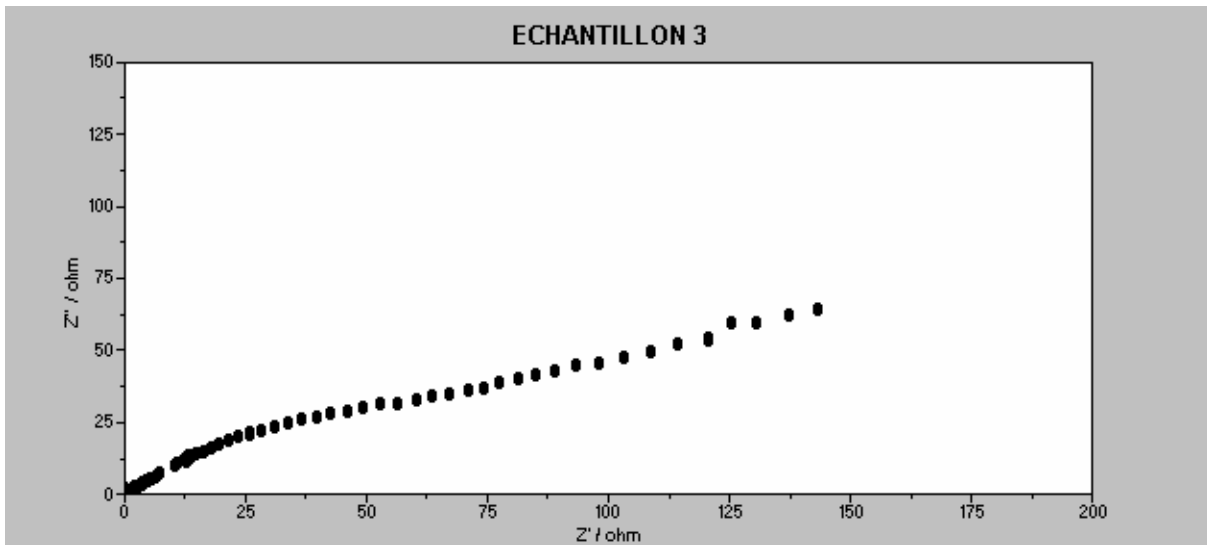


Figure (12-3) : Echantillon B-3 après 24 H d'immersion dans une solution (NaCl à 3%)

Fig(12-3) : Le diagramme de Nyquist est identique à celui d'un échantillon nu, nous observons que le dépôt n'apporte aucune résistance supplémentaire au substrat dans la solution saline, la très faible épaisseur de la couche déposée est liée à la diminution de la pression partielle de O_2 . La proportion des atomes de Zn pulvérisées est supérieure à celle de l'oxygène, l'épaisseur de la couche est d'environ 80 nm

3.3. Propriétés optiques.

Les mesures de la transmittance optique UV Visible et proche infrarouge sont présentées sur les Figure (13.1), (13.2).

La courbe de transmittance des couches minces transparentes présente quand son épaisseur est de l'ordre de centaines de manomètres des ondulations interférométriques permettant l'évaluation des épaisseurs des couches déposées.

Les spectres de transmission, absorption et réflexion de l'échantillon de verre traité dans les condition de l'échantillon (B-1) : 60mn, 150 Watt, 6.10^{-3} mbar d'oxygène, et 2.10^{-2} mbar pression de travail sont représentés ci-dessous :

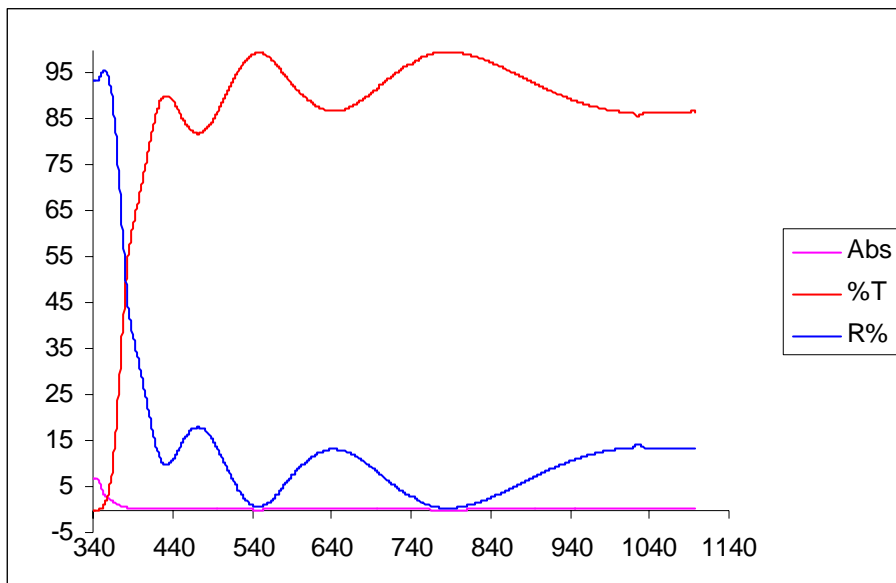


Figure (13.1) : Spectre de transmission, réflexion et absorption.

Fig (13-1) : La transparence de la couche de ZnO déposée sur du verre ordinaire est supérieure à 90%. Il faut noter que les dépôts présentent un très léger fond jaunâtre probablement dû aux impuretés, nous pouvons y remédier en utilisant un groupe de pompage adéquat qui nous permettra d'atteindre des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-6} mbar.

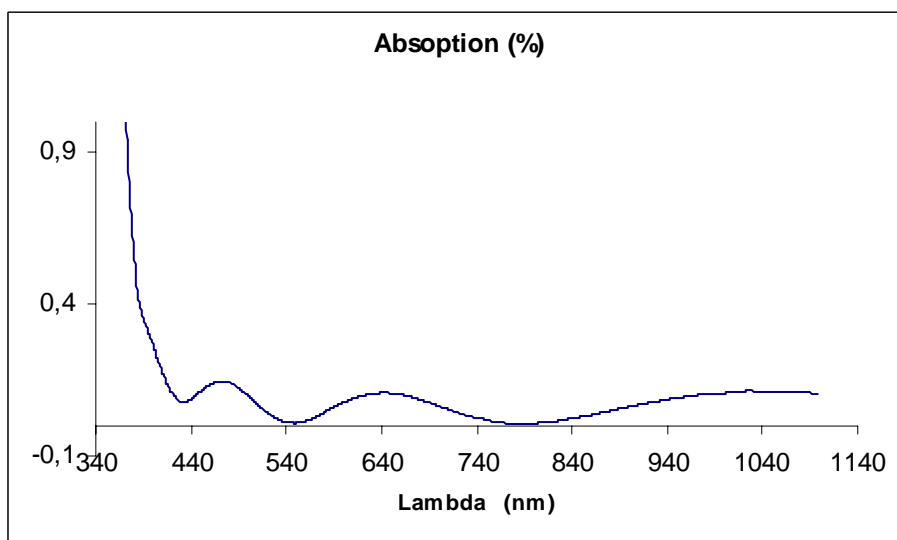


Figure (13.2) : Spectre d'absorption du ZnO (400 nm).

Discussion :

L'épaisseur de la couche déposée est de 400 nm.

L'exploitation des données de (T, R, A) dans le domaine de l'UV-Vis nous permet d'évaluer le gap optique des couches déposées en utilisant la relation $\alpha^2 = h\nu - E_g$ [18] pour déterminer le gap E_g .

Nous traçons la courbe α^2 en fonction de l'énergie des photons donnée par la relation

$$E = \frac{hc}{\lambda} .$$

α est défini par la relation : [18]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right).$$

Nous représentons sur la figure ci-dessous la variation du gap optique en fonction de l'énergie.

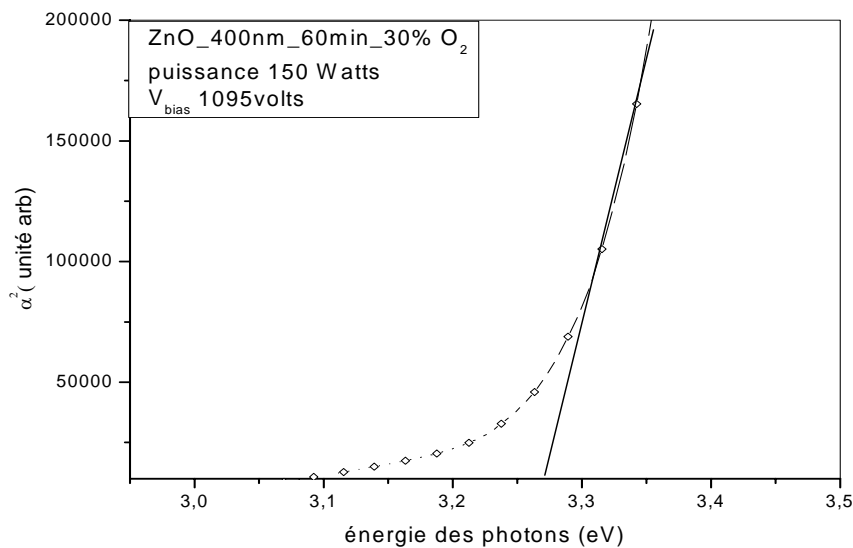


Figure (14) : Evaluation du gap optique.

Le gap optique des couches minces de ZnO est peut sensible aux paramètres de dépôt, il se situe en majeure partie autour de 3.27 - 3.28 (eV). Les résultats obtenus dans d'autres travaux confirment cette marge [16], [18]. La transmittance des couches de ZnO est due principalement à l'important gap optique.

4. Discussion générale

Les couches déposées par pulvérisation RF magnétron ont une meilleure adhérence. La diminution de la vitesse de dépôt avec du flux bombardant le substrat à pour effet de garder celui-ci à la température ambiante. La diminution de la vitesse de dépôt est attribuée à la diminution de la densité de puissance sur la cible,

Nous pouvons voir la variation de la quantité de ZnO déposée en fonction de la pression partielle d'oxygène. La vitesse de croissance du dépôt est une fonction du flux des espèces le constituant (celui des atomes de Zn et celui des atomes d'oxygène) .

Le flux d'atomes de Zn est directement lié à la productivité de la source qui est liée à son tour à la géométrie et à la pression dynamique de travail. Dans notre cas la pression de travail est fixée à $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Le flux d'oxygène est quand à lui fixé par la pression partielle de O_2 . L'augmentation de cette dernière est responsable de la diminution du taux de pulvérisation de la cible de Zinc. Nous pouvons conclure que la quantité de ZnO déposée est optimisée en fonction de la pression partielle d'oxygène. Cette quantité diminue quand la pression partielle d'oxygène décroît au dessous d'une certaine valeur, du fait que l'oxygène (nécessaire à la formation de ZnO) se raréfie. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un mélange 70 % Ar et 30 % O_2 .

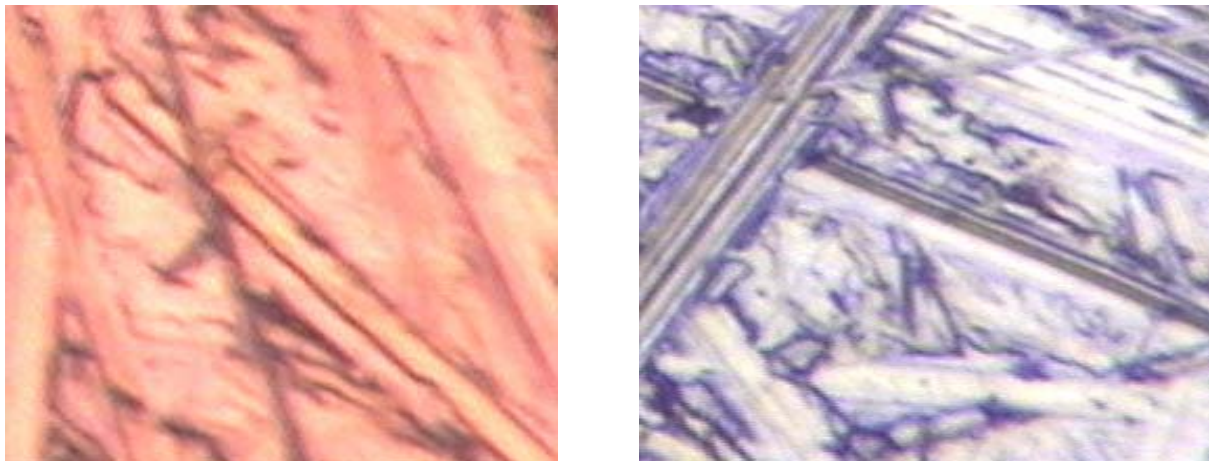
Ainsi, au dessous d'une certaine pression partielle de O_2 nous remarquons l'augmentation de la conductivité de la couche d'où sa fragilité, comme nous le montre si bien les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique Figure (12-3). Le substrat ainsi que la couche sont rapidement détériorées par le sel , et cela à cause de la proportion des atomes de Zn par rapport à ceux de l'oxygène.

De l'autre coté quand la pression partielle d'oxygène est augmentée au delà d'une certaine valeur la productivité de la source diminue en raison de la diminution de la proportion des atomes d'Ar dans l'enceinte. La résistance du film protecteur de la figure (12-2), déposé à la pression partielle d'oxygène de $9 \cdot 10^{-3}$ mbar atteint une valeur e 270 Ω . La résistance maximale à la corrosion a été obtenu dans les conditions optimales qui sont : $6 \cdot 10^{-3}$ mbar O_2 , complétée à $2 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar pour la pression de travail, 150 Watt.

La figure (12.1) montre une impédance autour de $150 \text{ K}\Omega$, elle représente une excellente couche de protection contre la corrosion

Nous avons effectué des observations par microscopie optique pour évaluer les degrés et les modes d'attaque des différents revêtements en lumière blanche et filtrée. Nous pouvons observer sur les figures (15.1)(15.2)(15.3) les micrographies des surfaces des échantillons **B.1, B.2, B.3**.

Photographies de l'échantillon B.1



*Figure (15.1) : Image de microscopie optique de deux endroits X 400
Ech B-1. Après 72 H d'immersion dans une solution NaCl à 3 % .*

Fig (15-1) : Les figures montrent une continuité du revêtement déposé dans les conditions optimales
Ech (B-1). (400 nm)

Après 72H d'immersion dans la solution saline (NaCl à 3 %) , les deux photographies prises avec des filtres de lumière différents montrent clairement que la surface est complètement protégée et isolée. Nous distinguons nettement la surface du substrat ce qui montre que notre couche de protection est transparente et aucune piqûre de corrosion.

Photographies de l'échantillon B.2

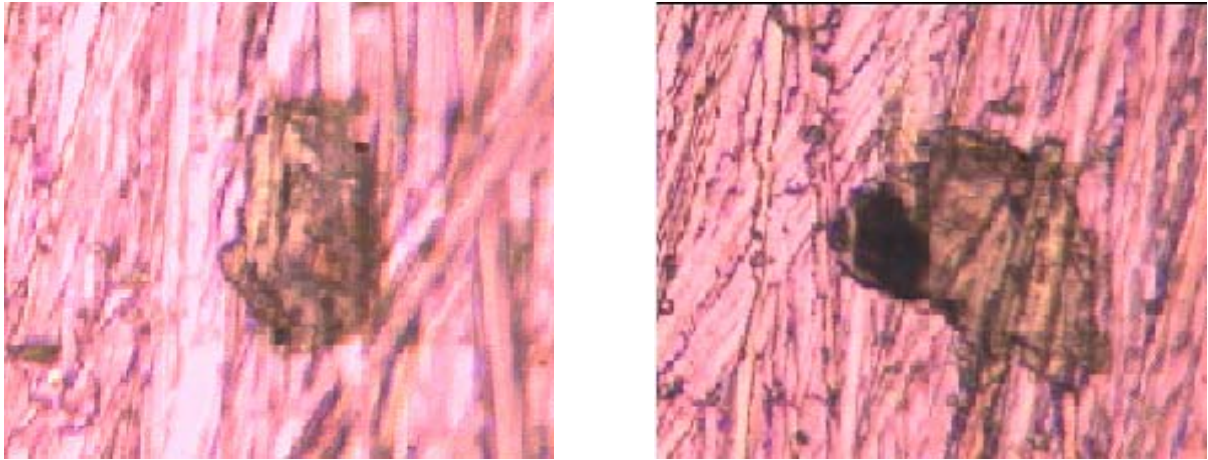


Figure (15.2): Micrographie optique de la surface de l'échantillon B.2 X400 après 72 H d'immersion dans la solution (3% NaCl).

Fig(15-2) : Les photographies montrent des endroits où le revêtement est détérioré. Vu la faible épaisseur du revêtement on voit des zones où la corrosion se développe d'une manière préférentielle. La surface étant découverte et petite la densité de courant de corrosion augmente énormément dans ces endroits (c'est la piqûre de corrosion), caractéristique des revêtements cathodiques. L'échantillon présente une densité de piqûre très importante.

Photographies de l'échantillon B.3

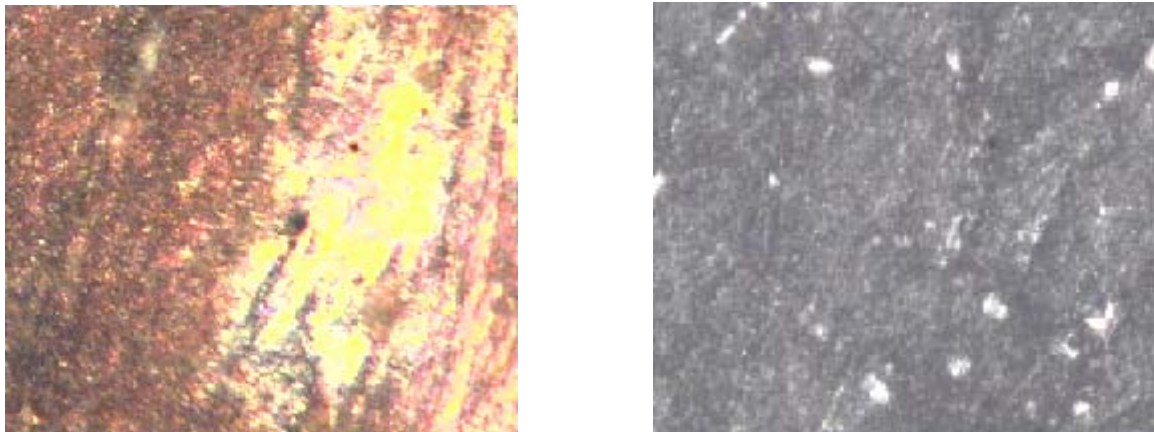


Figure (15.3) : Echantillons (B.3) X400 après 24 H d'immersion dans une solution (3% NaCl)

Fig(15-3) : On observe une corrosion généralisée sur toute la surface (Les points en clair présentent les restes du revêtement), on peut relever la détérioration rapide de l'échantillon **B-03**. du au caractère métallique du revêtement.

La faible épaisseur de l'échantillon **B-2** laisse des endroits très fragiles à l'attaque par la solution corrosive, ces endroits constituent des points où la corrosion se manifeste par des piqûres comme celle montrée dans la figure (15.2), ou la corrosion se développe d'une manière préférentielle. Bien que la quantité du métal attaquée soit faible, les piqûres de corrosion sont plus dangereuses à cause du mode d'attaque et la vitesse de propagation de ces dernières pouvant altérer sensiblement les propriétés du substrat.

Nous pouvons relever la bonne tenue du revêtement de l'échantillon (**B.1**) et l'absence de piqûres. Pour un traitement efficace et uniforme sans porosités, il faut une épaisseur minimale du revêtement. Nous avons estimé cette épaisseur minimale au environ de 350 nm. Le revêtement obtenu dans les conditions de l'échantillon (**B-01**) présente une bonne adhérence et constitue une excellente protection contre la corrosion.

Table des references

- [1]. Adsorption and corrosion protection behavior of thiazole derivatives on surfaces
Solid state ionics 141_142(2001) 81_97.2001.
- [2]. Copper corrosion inhibitors in near neutral media ,Helene Otmic, Ema Stupnisek-
lisac (faculté of engineering and technology of Zagreb .Savska c1610000 Zagreb Croatia
nov(2002).
- [3]. Corrosion et chimie des surfaces et des métaux , série traité des matériaux 12 (Dieter
Landolt) CH1015 Lausanne (1997).
- [4]. Physique de l'état solide (Charles Kittel) 7eme « édition Dunod paris 1998 »
- [5]. Diffusion J. Philibert , chez JOUVE st Denis PARIS 13431 (Juillet 1990).
- [6]. Catalysis and corrosion : the theoretical surface_science context (Cathrine Stampfl).
Northwestern university Il60208-3112, USA May 2001.
- [7]. Précis de corrosion (jean_jacques Lamoureux chez Beauchemin Itée 1994 (Quebec).
- [8]. Cours PG module : (thermodynamique des phénomènes irréversible) Mr : Hidibel.
- [9]. Source: J.F Bosch , prévention de la corrosion , entreprise moderne d'édition , 1972.
- [10]. Métallurgie générale Edition DUNOD 1995.
- [11]. Corrosion inhibition of copper by new triazolephosphonate derivatives S. Ramesha*, S.
Rajeswaria, S. Maruthamuthu^b. Department of Analytical Chemistry, University of Madras,
Chennai 600025, (India janvier 2004).
- [12]. Yan-mei JIANG , Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur de L'Université
PARIS XI ORSAY , (thèse Soutenue le 4 décembre 1992).
- [13]. Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-
(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media Da-quan Zhang*, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou
Electrochemical Research Group, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090,
PR China (October 2003).
- [14]. Analyse et technologie des surfaces et couches minces Hans Jorg Mathieu et Erich
Bergmann presses polytechniques et universitaire romande CH_1015 première édition 2003
- [15]. Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs
Piézoélectriques .Gérald Ferblantier, Alain Foucaran CEM2-CNRS.
- [16]. T.K. Subramanyam, B. srivanisulu naidu, S. Uthanha physical proprieties of Zinc
Oxides prepared by DC reactive magnetron , technical university of Munich Germany (Cryst
Res Tech 2000).
- [17]. Dépôts physiques Lech Pawlowski presse polytechniques et universitaire romande 2003.

- [18]. A Toumiat¹, S Achour¹, A Harabi¹, N Tabet², M Boumaour and M.Maallemi Effect of nitrogen reactive gas on ZnO nanostructure development prepared by Thermal oxidation of sputtered metallic zinc. *Nanotechnology* **17** 658–663. Silicon. (2006).
- [19]. Z. Xiang et al. *Phys. Lett. A*, 337, 247, (2005).
- [20]. H.M. Polatoglou, H. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 1877.
- [21]. G. Bozzolo, et al. *J. Comput. Aided Mater. Des.* 1 (1993) 285.
- [22]. S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7893.
- [23]. T. Ning, Q. Yu, Y.Y. Ye *Surf. Sci.* 206 (1988) L857.
- [24]. F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [25]. S.P. Tear, K. Roll, M. Prutton, *J. Phys. C: Condens. Matter* 14 (1981) 3297.
- [26]. S.Å. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, P. Westrin, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 576