



HAL
open science

Etude des proprietes electriques des couches d'oxyde minces sur aluminium en relation avec leur hydratation et leur morphologie.

Alain Frichet

► **To cite this version:**

Alain Frichet. Etude des proprietes electriques des couches d'oxyde minces sur aluminium en relation avec leur hydratation et leur morphologie.. Chimie. Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 1991. Français. NNT : 1991PA066127 . tel-04232896

HAL Id: tel-04232896

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04232896v1>

Submitted on 9 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

METALLURGIE

présentée

par M Alain FRICHET

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES
D'OXYDE MINCES SUR ALUMINIUM EN RELATION AVEC
LEUR HYDRATATION ET LEUR MORPHOLOGIE .**

Soutenue le : 7 JUIN 1991

devant le jury composé de :

M Y. FARGE

M C. FIAUD

M P. GIMENEZ

M M. KEDDAM

M D. SCHUHMANN

M J. VEREECKEN

Alain FRICHET

Titre :

Etude des propriétés électriques des couches d'oxyde minces sur aluminium en relation avec leur hydratation et leur morphologie.

Résumé :

Cette étude porte sur les propriétés diélectriques des couches d'oxyde minces sur aluminium.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S.) a permis d'étudier l'hydratation des couches d'alumine ultra-minces à partir des modifications des dispersions diélectriques qu'elle induit. Nous avons montré que les phénomènes de polarisation dipolaire (Debye) et de fractalité géométrique de l'interface oxyde/solution ne peuvent être à l'origine de ces dispersions.

Grâce aux modélisations électriques réalisées, nous avons pu mettre en évidence une réversibilité de l'hydratation dans ses premiers stades ; cette hydratation conditionne l'adhérence de revêtements polymères.

La généralité de la description des dispersions diélectriques utilisée a été confirmée par l'étude des couches de conversion phosphochromique pour lesquelles la technique d'impédancemétrie constitue un outil de caractérisation structurale performant.

Mots clés :

- impédance interfaciale
- aluminium
- oxyde d'aluminium mince
- propriétés diélectriques
- dispersion diélectrique
- hydratation
- couche de conversion
- adhérence des polymères
- traitements de surface

Ce travail a été réalisé principalement au Centre de Recherches de Voreppe (société du groupe Péchiney) dans le cadre d'une collaboration scientifique entre l'UPR 15 CNRS (Laboratoire de Physique des Liquides et d'Electrochimie) et la société CRV SA.

Je tiens à remercier M. FROMENT pour m'avoir permis de profiter des compétences de son laboratoire et M. KEDDAM qui a dirigé cette étude en donnant les orientations principales au moment où il le fallait. Je suis également très sensible à l'aide fondamentale qu'il m'a apportée pour la rédaction de ce manuscrit.

Je voudrais également faire part de toute ma gratitude à M. GIMENEZ, chef du groupe Surfaces au Centre de Recherches de Voreppe qui a été l'initiateur de cette étude et qui m'a permis de travailler dans son service dans des conditions exemplaires. Il m'a donné toute liberté de travail en me montrant l'enjeu industriel que représentait une meilleure connaissance des propriétés des couches d'oxyde sur aluminium.

A l'intérieur de Péchiney ,je remercie la Direction de la Recherche et du Développement et particulièrement M. LOGEROT qui a financé cette étude , Mme PERCHERON -GUEGAN pour ses conseils et M. FARGE qui m'a fait l'honneur de présider le jury .

Enfin, je remercie toutes les personnes, chercheurs, techniciens et secrétaires, avec qui j'ai collaboré, aussi bien au laboratoire de physique des liquides et d'électrochimie qu'au Centre de Recherches de Voreppe. Je pense en particulier à MM. TAKENOUTI, CACHET, LADET, JEAN, RABIET, TERRONI, SCHMIDT, DUNLOP et THORNE ainsi qu'à Mmes BRIN, CHOQUET et Mlle MOULIN.

Merci donc à tous pour avoir fait en sorte que cette thèse m'ait permis d'approfondir mes connaissances fondamentales tout en étudiant un matériau industriel et se soit déroulée dans une ambiance de travail chaleureuse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES COUCHES D'OXYDE D'ALUMINIUM	4
I.1 Généralités sur les oxydes d'aluminium	4
I.1.1 Structures des différents oxydes	4
I.1.2 Croissance des couches d'oxyde	6
I.1.3 Stabilité des oxydes d'aluminium	9
I.2 Caractéristiques diélectriques des couches d'oxyde d'aluminium hydratées	12
I.2.1 Caractéristiques diélectriques de la boehmite et de la pseudoboehmite	12
I.2.2 Caractéristiques diélectriques de l'alumine γ	13
II. LES DISPERSIONS CAPACITIVES - ETAT DE LA QUESTION	14
II.1 Les modèles physiques	14
II.1.1 Les modèles de base	14
II.1.2 Les modèles supposant des variations spatiales des caractéristiques diélectriques	19
II.2 Les formulations mathématiques	24
II.3 Le critère énergétique	25
II.4 Les fractales	26
II.5 Discussion	28

III. ETUDE EXPERIMENTALE DE COUCHES MINCES D'OXYDE D'ALUMINIUM HYDRATEES - INFLUENCE DE L'HYDRATATION SUR LES CARACTERISTIQUES DIELECTRIQUES	29
III.1 Le matériau	30
III.1.1 L'alliage	30
III.1.2 Les différentes couches d'oxyde et leur élaboration	30
III.1.3 Caractérisations physicochimiques des couches	32
a) Ellipsométrie	
b) Spectroscopie infrarouge	
c) Spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA)	
d) Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)	
e) Rugosimétrie	
f) Microscopie par effet tunnel	
g) Discussion	
III.2 La caractérisation par mesure d'impédance	40
III.2.1 La technique	41
III.2.2 Le dispositif	44
III.2.3 Conditions de mesure - Reproductibilité	45
III.2.4 L'exploitation des résultats	47
a) Diagramme de Nyquist	
b) Diagramme de Bode	
c) Diagramme de Cole et Cole	
III.3 Résultats et interprétation des mesures d'impédance sur couches d'oxyde d'aluminium peu hydratées	51
III.3.1 Généralités sur l'allure des graphes de Nyquist, Bode, Cole et Cole des couches peu hydratées	51
III.3.2 Influence de la présence superficielle de résidus de laminage	52
III.3.3 Modifications des caractéristiques diélectriques des couches d'oxyde par déshydratation et hydratation	55
a) Résultats	
b) Discussion	

III.3.4	Modélisation électrique des couches minces peu hydratées	59
	a) Loi de dispersion capacitive	
	b) Schéma électrique équivalent - Simulation	
	c) Discussion	
III.3.5	Influence des variables opératoires	68
	a) Influence de la polarisation des échantillons	
	b) Influence du pH de la solution hydratante	
	c) Influence de la concentration de l'électrolyte	
	d) Influence de la nature du sel de l'électrolyte	
	e) Influence du solvant	
	f) Influence de la température	
	g) Influence de l'hydratation sur les paramètres B, 1-n, Co	
III.3.6	Discussion sur l'origine physique de Co	81
III.3.7	Discussion sur l'interprétation des dispersions capacitives observées à partir des différents modèles existants	82
	a) Interprétation à partir du modèle de Debye	
	b) Interprétation à partir du modèle de Maxwell-Wagner	
	c) Interprétation à partir du modèle d'Young	
	d) Interprétation à partir de la notion de fractalité géométrique	
	e) Conclusion	
III.3.8	Applications	97
III.3.8.1	Lien entre les caractéristiques diélectriques des couches d'oxyde d'aluminium et l'adhérence d'un polymère	97
	a) Le matériau - Les techniques d'analyses	
	b) Lien entre l'adhérence du polyéthylène et l'hydratation de la couche d'oxyde évaluée par impédance	
	c) Etude de l'hydratation par ESCA et SIMS	
	d) Conclusion	
III.3.8.2	Utilisation de l'impédancemétrie pour la caractérisation de l'hydratation et de la résistance à l'hydratation de différents types de couches d'oxyde sur aluminium	103
III.4	Conclusion sur les couches d'oxyde d'aluminium peu hydratées	105

IV. ETUDE DES COUCHES DE CONVERSION PHOSPHOCHROMIQUE	107
IV.1 L'élaboration - Le matériau	107
IV.2 Mesures d'impédance	108
IV.2.1 Allures des graphes de Nyquist, Bode, Cole et Cole	109
IV.2.2 Origine physique de la résistance basse fréquence	111
IV.2.3 Modélisation électrique - Calcul des différents paramètres du circuit équivalent - Simulation	114
a) Modélisation électrique	
b) Calcul des différents paramètres	
c) Simulation	
IV.2.4 Influence des variables opératoires sur les paramètres du circuit équivalent	121
a) Résultats	
a.1) Influence de l'épaisseur de la couche	
a.2) Influence de la résistivité de l'électrolyte	
a.3) Influence de la température	
a.4) Liens entre $C1_{inf}$ et B1	
b) Résumé des points établis et discussion	
IV.3 Détermination de la composition chimique par SIMS et ESCA - Profils de concentration en profondeur	129
IV.3.1 Les techniques d'analyse	129
IV.3.2 Résultats	130
IV.3.3 Discussion	133
IV.4 Discussion générale sur les couches de conversion	134
CONCLUSION GENERALE	139
Bibliographie	142
Annexe 1 - Tableau des résultats sur les couches de conversion	
Annexe 2 - Profils SIMS et ESCA (échantillon de 150 Å d'épaisseur)	

INTRODUCTION

L'utilisation de l'aluminium dans l'industrie de l'emballage est assez récente. Aujourd'hui, une grande partie des boîtes-boisson, aérosols ou capsules en tout genre sont réalisés en aluminium. Bien que l'aluminium soit un métal passif, il est nécessaire en général de le revêtir d'un polymère (vernis ou film plastique), en particulier pour remédier aux dommages subis par le film d'oxyde lors des opérations d'emboutissage. De plus, les milieux alimentaires "salés" contenant des chlorures se révèlent très agressifs vis-à-vis du film passif et peuvent donc conduire, en l'absence de revêtement organique protecteur, à une corrosion du métal.

Le problème qui se pose alors, comme dans tous les cas où deux matériaux sont assemblés, est l'adhérence du revêtement polymère sur l'aluminium.

Avec l'aluminium, il est possible dans certains cas de faire adhérer le revêtement directement sur la couche d'oxyde d'aluminium superficielle. Cependant, il est fréquent que le métal à revêtir subisse un traitement spécifique de surface agissant en tant que promoteur d'adhésion et de barrière vis-à-vis de l'accès d'espèces chimiques susceptibles de provoquer une corrosion du métal. Le film issu du traitement de surface peut alors ne pas être composé exclusivement d'oxyde d'aluminium.

Il est bien connu que les oxydes d'aluminium ont tendance à s'hydrater en atmosphère humide ou directement par immersion et que cette hydratation a des conséquences catastrophiques sur l'adhérence ultérieure du polymère que l'on va déposer.

Dans ces conditions, évaluer l'hydratation d'un oxyde d'aluminium est un enjeu important. Cependant, il s'agit d'un problème extrêmement délicat compte tenu de la très faible épaisseur des couches d'alumine superficielles (en général $< 50 \text{ \AA}$).

Dans le cas où le support du revêtement polymère a été réalisé par traitement de surface, le film passif obtenu est en général plus épais ($> 150 \text{ \AA}$) et plus résistant à l'hydratation. C'est alors la morphologie de la couche qui est le facteur déterminant de la résistance finale du complexe traitement de surface/polymère au contact de milieux agressifs (alimentaires par exemple).

Cette étude se propose d'utiliser les mesures électriques pour caractériser d'une part l'hydratation des films d'oxyde d'aluminium ultraminces et, d'autre part, la morphologie d'une couche de traitement de surface très utilisé industriellement.

Les mesures d'impédance sont en général utilisées en électrochimie pour étudier les mécanismes réactionnels à une électrode de métal nu. Cependant, de nombreuses études ont été réalisées par impédancemétrie pour caractériser la résistance à la corrosion de films passifs épais ou encore de systèmes oxyde/polymère. Dans ce cadre, des modélisations en termes de circuit électrique équivalent à l'interphase sont effectuées pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus par mesure d'impédance.

Cette approche se heurte souvent au problème de l'absence d'équivalent électrique pour certaines branches du circuit équivalent. L'exemple le plus marquant est l'impédance de diffusion qui n'a pas d'équivalent électrique (impédance proportionnelle à la fréquence à la puissance $-1/2$). Plus générales encore sont des lois de puissance en f^{-n} avec n non entier compris entre 0 et 1.

Un certain nombre de modèles ont été élaborés pour tenter d'expliquer des variations des constantes diélectriques des matériaux avec la fréquence. Le modèle de base est le modèle de Debye qui rend compte du phénomène de relaxation dipolaire dans les matériaux contenant des dipôles en faible interaction. Malheureusement, expérimentalement on trouve pratiquement toujours un écart avec les prévisions théoriques qui est l'expression de l'existence de lois de dispersion en puissance non entière de la fréquence.

Des interprétations en termes de distribution de constante de temps basées sur le caractère supposé hétérogène des matériaux ont alors été proposées. Plus récemment, la notion de fractalité des interfaces est apparue pour expliquer ces lois de dispersion. A ce jour, aucune interprétation ne fait l'unanimité dans le monde scientifique et il est en fait probable que selon les systèmes étudiés les causes diffèrent. D'une manière générale, on doit remarquer qu'il est difficile de trancher entre ces différentes interprétations compte tenu du faible nombre de paramètres expérimentaux pris en compte dans la plupart des études publiées.

Une des spécificités de notre travail a donc été de décrire les dispersions capacitives en explorant un ensemble de paramètres expérimentaux plus large que dans les études précédentes : il s'agit de l'hydratation, la composition, la température, la nature de l'électrolyte, l'épaisseur de la couche ... Nous chercherons alors à confronter nos résultats expérimentaux avec les différents modèles qui décrivent ces phénomènes de dispersion tout en faisant apparaître des lois simples régissant l'évolution des paramètres de dispersion en fonction des variables opératoires directement contrôlables.

Une seconde motivation est de relier les propriétés diélectriques particulières des couches (et leurs causes) avec leur mode d'élaboration et ensuite avec le comportement à l'usage du matériau revêtu (lien entre hydratation et adhérence). Pour atteindre les deux buts définis ci-avant, une étape de modélisation est nécessaire pour chaque film passif étudié.

Notre étude comporte quatre parties. La première concerne le matériau (oxyde d'aluminium). La seconde fait un état des connaissances sur les phénomènes de dispersion capacitive et résume les différents modèles existants. L'étude expérimentale des couches d'oxyde d'aluminium ultraminces peu hydratées est décrite dans la troisième partie. La quatrième est consacrée à des couches de traitement de surface obtenues par conversion phosphochromique.

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES COUCHES D'OXYDE D'ALUMINIUM

I.1 Généralités sur les oxydes d'aluminium

Introduction

L'utilisation de l'aluminium pour ses propriétés de surface est facilitée par la présence en surface d'une couche d'oxyde naturelle mince (20 à 30 Å) qui protège le métal d'une oxydation continue.

Cependant, l'oxyde naturel peut subir un certain nombre de modifications selon les conditions hydrothermiques auxquelles il est soumis qui peuvent alors conduire à une perte du caractère protecteur.

Les paragraphes I.1.1, I.1.2 et I.1.3 sont consacrés à une description des structures des oxydes d'aluminium, aux mécanismes de croissance dans différents milieux et à leur stabilité chimique et thermique.

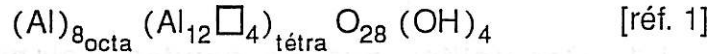
1.1.1 Structures des différents oxydes d'aluminium

La liste qui suit n'est pas exhaustive mais correspond aux oxydes les plus couramment rencontrés.

Les oxydes "anhydres" :

- L'alumine α (ou corindon) :
 - Il s'agit de la seule forme d'alumine qui soit stable thermodynamiquement (forme de haute température, $T > 1\ 000^{\circ}\text{C}$).
 - Elle cristallise dans le système hexagonal. Groupe d'espace = D_{3d}^6 .
- L'alumine γ :
 - Il s'agit d'une forme de moyenne température ($450^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$).
 - Elle est stabilisée par de faibles quantités d'eau.

- Elle cristallise dans la structure spinelle. On peut considérer que des ions OH^- remplacent des ions O^{2-} et que la structure peut s'écrire :



Cette structure spinelle est plus ou moins déformée quadratiquement selon la quantité d'eau présente.

- L'alumine amorphe :

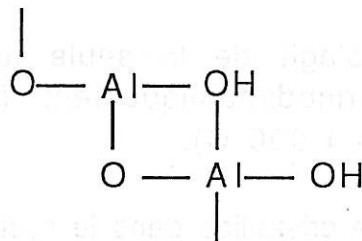
- Il s'agit de l'alumine présente naturellement sur l'aluminium au contact de l'air.

Il est probable qu'elle contienne de faibles quantités d'eau incorporées dans la couche au cours de la croissance ou lors du vieillissement. Cependant, les analyses chimiques sont délicates en raison de la très faible épaisseur de ces couches naturelles et en particulier il est difficile de distinguer si la présence d'eau se limite à la surface de l'oxyde ou si l'eau est incorporée dans la masse de la couche.

Les hydroxydes et oxyhydroxydes :

- La boehmite : $\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (monohydrate)

La structure de la boehmite consiste en une double couche liée par des liaisons hydrogène. Chaque couche est composée de chaînes :



La boehmite est isostructurale de $\text{FeO}(\text{OH})$.

La position exacte des hydrogènes reste controversée et 2 groupes d'espaces peuvent être proposés selon que les ions hydrogène se placent symétriquement entre 2 ions oxygène

(D_{2h}^{17}) ou asymétriquement (C_{2v}^{12}) [réf. 2, réf. 3].

- La bayérite : $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ (trihydrate)

La structure de la bayérite est composée d'une double couche d'ion OH^- délimitant des sites octaédriques occupés aux deux tiers par les ions Al^{3+} .

La distorsion du réseau semble montrer [réf. 4] que le système de cristallisation est le système orthorhombique plutôt qu'hexagonal. Le groupe d'espace serait alors $\text{P}2_{1/n}$.

- La pseudoboehmite : $\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{H}_2\text{O}$ $1 < x < 3$

Il s'agit d'une forme d'hydroxyde mal cristallisée. Son nom lui a été donné à cause des fortes ressemblances entre son diagramme de diffraction X et celui de la boehmite.

Cette forme d'hydroxyde contient plus d'eau que la boehmite. La localisation dans la structure des molécules d'eau en surnombre reste extrêmement controversée [réf. 4, réf. 5, réf. 6, réf. 7]. Certains auteurs considèrent que l'eau est localisée entre les deux couches de la structure boehmitique alors que d'autres pensent que l'eau est adsorbée en surface de microcristaux de taille très faible.

1.1.2 Croissance des couches d'oxyde d'aluminium

a) Oxydation en atmosphère sèche à haute température

Lors d'un traitement thermique à l'air d'une feuille d'aluminium recouverte de sa couche d'oxyde naturel, la croissance de la couche procède en trois étapes [réf. 2, réf. 8] :

- Diffusion des ions O^{2-} et Al^{3+} à travers la couche d'oxyde naturel. La loi gain de poids = $f(t)$ est alors du type logarithmique.
- Cristallisation de l'alumine γ à l'interface oxyde/métal entraînant une fracturation de la couche amorphe et permettant un accès direct de l'oxygène au métal.
La cinétique de croissance obéit alors à une loi linéaire.

- Obstruction des chemins préférentiels de pénétration de l'oxygène par l'alumine γ qui recristallise.

La cinétique de croissance devient complexe et dépend en général de l'histoire du métal (croissance lente dépendant de l'élaboration).

Il faut noter que les facteurs favorisant la cristallisation de l'alumine γ sont :

- la présence d'eau,
- la présence d'oxygène,
- la présence d'éléments d'alliage comme le magnésium.

La cristallisation de l'alumine γ ne peut cependant se produire qu'à des températures relativement élevées ($T > 300^\circ\text{C}$).

b) Formation des hydroxydes et oxyhydroxydes par immersion dans l'eau

Par immersion dans l'eau à pH neutre, la nature des couches formées dépend de la température. On distingue 3 domaines de températures [réf. 9] :

- $20^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$,
- $90^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$,
- $100^\circ\text{C} \leq T$ (sous pression).

- $20^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$:

Dans ce domaine de températures, on assiste à la formation d'un film duplex composé de pseudoboehmite surmontée par des cristaux de bayérite.

La formation de la pseudoboehmite précède l'apparition de la bayérite. Celle-ci se dépose par précipitation à partir de la solution et les cristaux formés adhèrent mal à la couche de pseudoboehmite sous-jacente. Notons également que plus la température augmente, plus l'apparition de la bayérite est retardée.

Le mécanisme de formation de ces couches n'est pas totalement élucidé et peut éventuellement dépendre de la nature de la couche d'oxyde initiale. Cependant, il semble que l'on peut résumer les différentes étapes de la façon suivante :

1. phase d'initiation : pénétration des ions OH^- , H^+ ou/et des molécules d'eau dans la couche d'oxyde initiale ;
2. formation d'un hydroxyde amorphe par réaction à l'état solide entre l'alumine et l'eau ;
3. croissance de l'hydroxyde par diffusion selon Wefers [réf. 2] ou par diffusion et précipitation à partir de la solution ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dissous) selon Alwitt [réf. 9] ;
4. précipitation de bayérite.

Dans la suite de ce document, nous nous intéresserons essentiellement aux comportements diélectriques des oxydes lors des premières phases d'hydratation (phases 1 et 2).

- $90^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$:

Ce domaine de température se distingue du précédent par l'absence de formation de bayérite. La couche est donc composée uniquement de pseudoboehmite. Celle-ci est mieux cristallisée qu'à plus basses températures.

Le mécanisme de formation est conforme aux stades 1, 2 et 3 du paragraphe précédent.

- $100^\circ\text{C} < T < 374^\circ\text{C}$:

Dans ce domaine de températures, on assiste uniquement à la formation de boehmite $\text{Al}(\text{O}(\text{OH}))$.

Cependant, il semble que l'apparition de la boehmite passe par une phase pseudoboehmitique [réf. 9].

Dans ce cas, on peut comprendre que la couche formée en final est en fait une couche duplex composée de boehmite compacte provenant d'une réaction à l'état solide en couche interne, et d'une boehmite dispersée provenant de la précipitation à partir de la solution en couche externe [réf. 2].

c) *Formation des hydroxydes et oxyhydroxydes en atmosphère humide*

Au contact d'une atmosphère humide gazeuse, la croissance de la couche d'oxyde est sensiblement différente de celle décrite au 1.1.2 b).

On assiste dans ce cas à la formation d'une couche imbriquée de pseudoboehmite et de cristaux de bayérite.

On distingue 3 stades [réf. 10] :

- phase d'initiation : pénétration de l'eau dans la couche présente initialement avec dégagement d'hydrogène à l'interface métal/oxyde ;
- rupture de la couche d'oxyde sous l'effet de la pression d'hydrogène et apparition de germes de bayérite et de pseudoboehmite dans la fracture (par contact entre la vapeur d'eau et le métal) ;
- croissance des germes de bayérite et de pseudoboehmite conduisant à une couche hétérogène latéralement.

1.1.3 Stabilité des oxydes d'aluminium

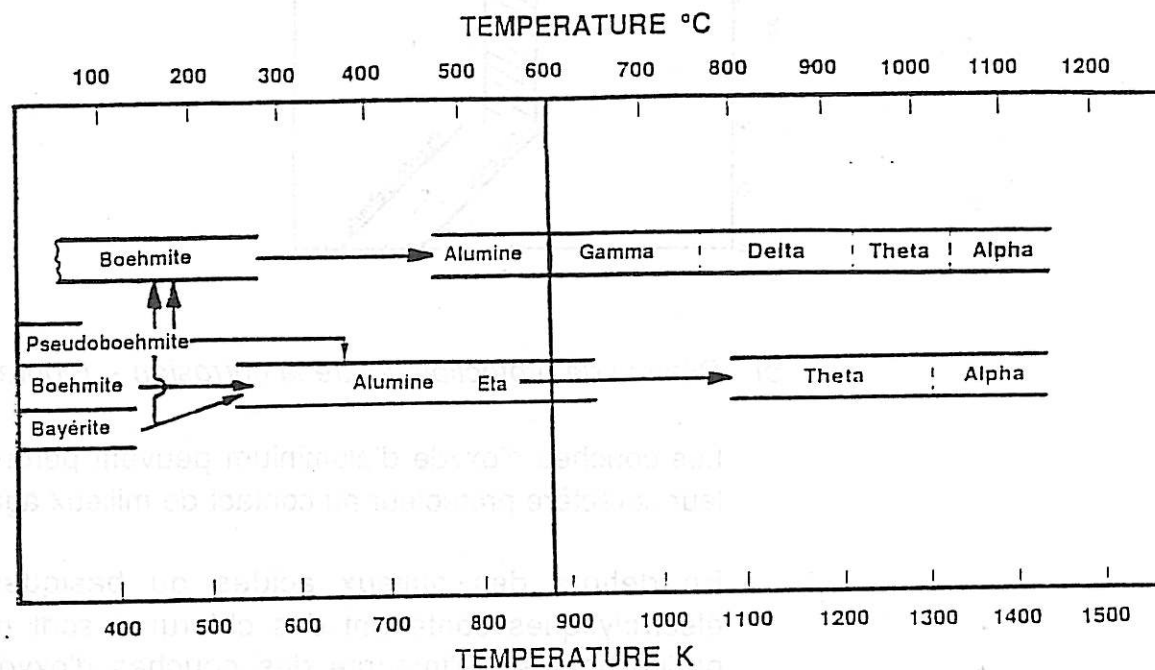
a) *Stabilité thermique*

Les hydroxydes d'aluminium sont thermiquement instables. Ils tendent tous à se transformer à hautes températures en alumine α .

Cependant, les températures de traitement utilisées ne dépassant généralement pas 600°C , les produits de décomposition des hydroxydes sont des aluminés de transition comme par exemple $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{Al}_2\text{O}_3$ (de structure très proche de celle de $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$), $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$).

Notons qu'à des températures moins élevées encore, la bayérite et la pseudoboehmite se transforment en boehmite.

Le schéma ci-dessous résume les différentes transformations possibles [réf. 2].



Ce diagramme est indicatif car, pratiquement, les cinétiques de transformations peuvent être telles que les modifications de structure prévues ne sont pas observées.

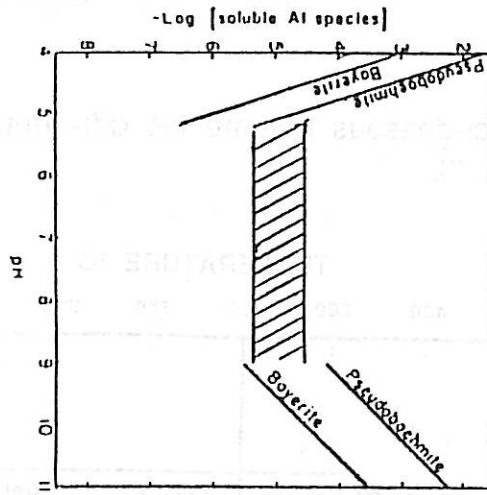
b) Stabilité chimique - Influence du couple pH - T°

Les couches d'oxyde d'aluminium sont solubles en milieux acides et basiques.

Pratiquement, on considère que le domaine de stabilité est compris entre pH = 4 et pH = 9 à 20°C pour l'alumine. A plus hautes températures, le domaine d'immunité de l'oxyde se déplace vers les faibles valeurs de pH (stabilité entre pH = 3 et pH = 7,5 à 100°C).

Ce phénomène se produit également pour les hydroxydes, la seule différence résidant dans le domaine d'immunité qui est plus faible que dans le cas de Al_2O_3 anhydre (stabilité pour $5 < \text{pH} < 9$ à 20°C).

Le schéma ci-dessous illustre l'influence du pH sur la solubilité des hydroxydes d'aluminium [réf. 9].



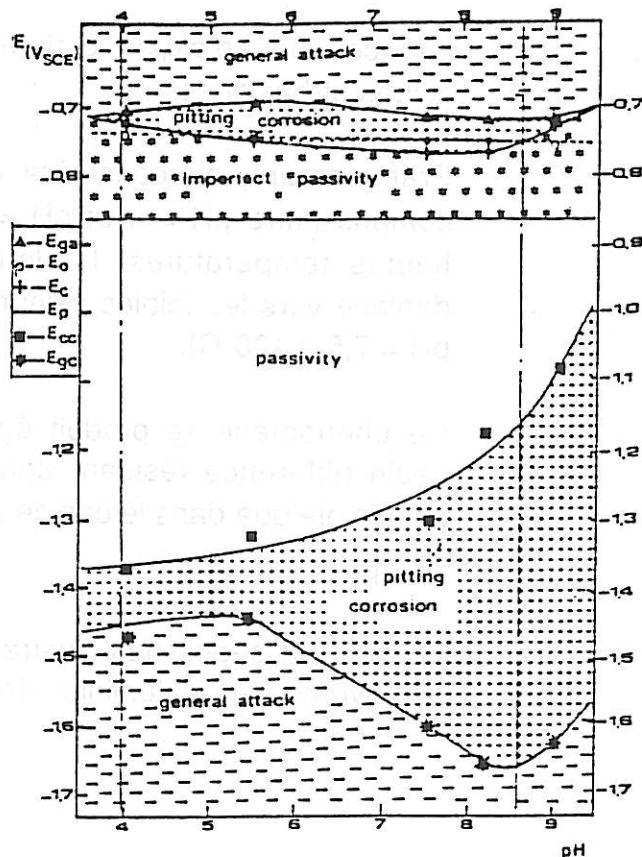
La zone hachurée correspond à l'insolubilité de l'hydroxyde.

c) Défauts de protection contre la corrosion - Piqûration

Les couches d'oxyde d'aluminium peuvent perdre une partie de leur caractère protecteur au contact de milieux agressifs.

En dehors des milieux acides ou basiques, les milieux électrolytiques contenant des chlorures sont particulièrement préjudiciables à l'intégrité des couches d'oxyde d'aluminium. Les ions chlorures fragilisent la couche d'oxyde et favorisent ainsi la corrosion par piqûres.

Le diagramme potentiel - pH ci-dessous [réf. 33] indique les domaines dans lesquels la corrosion localisée se produit.



Pour la présente étude, puisque nous nous intéressons aux propriétés électriques d'oxydes intègres, nous devons donc éviter les milieux contenant des chlorures dans lesquels on observe une corrosion par piqure.

1.2 Caractéristiques diélectriques des couches d'oxyde d'aluminium hydratées

Introduction

L'alumine est bien connue pour son caractère isolant. Ainsi, les couches d'alumine formées par anodisation barrière sur aluminium sont utilisées dans la réalisation de condensateurs électrolytiques. Dans ce cas, on peut considérer que la constante diélectrique de l'alumine dépend peu de la fréquence dans les domaines courants d'utilisation.

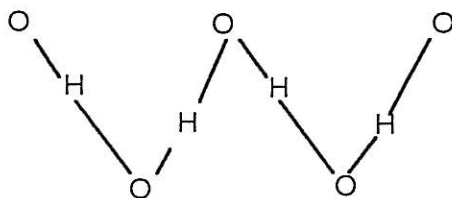
Par contre, dès lors que l'alumine est hydratée (ex. boehmite), on observe une dispersion de la constante diélectrique avec la fréquence.

Ces propriétés diélectriques originales des alumines hydratées sont résumées dans les paragraphes suivants 1.2.1 et 1.2.2.

1.2.1 *Caractéristiques diélectriques de la boehmite et de la pseudoboehmite*

Les propriétés diélectriques de la boehmite sont en général interprétées en termes de relaxation dipolaire.

L'existence d'une polarisation d'orientation peut être attribuée aux chaînes en zigzag :



[réf. 11]

La propagation le long de ces chaînes de défauts de position des ions H^+ pourrait alors être responsable de la relaxation diélectrique observée à basse fréquence ($\simeq 100$ Hz) [réf. 11].

Ce type de comportement est également avancé pour interpréter les

En ce qui concerne la pseudoboehmite, deux autres interprétations ont été avancées. L'une repose sur la possibilité de relaxation dipolaire dans les couches d'eau adsorbées en surface des microcristaux constitutifs de la pseudoboehmite [réf. 12]. L'autre est basée sur la possibilité d'observer une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner aux joints de grains de l'hydroxyde [réf. 13].

1.2.2 Caractéristiques diélectriques de l'alumine γ

Les études portant sur le comportement diélectrique de l'alumine γ ont été réalisées principalement dans le but de caractériser la prise en eau des alumines à forte surface spécifique.

Dans ce cas, l'eau présente est localisée en surface de l'alumine et les relaxations diélectriques sont en général interprétées en termes de polarisation dipolaire des molécules d'eau ou des groupements hydroxyles adsorbés [réf. 14]. On peut noter que, pour l'alumine γ , trois relaxations diélectriques sont observées dans une gamme de températures $120 \text{ K} < T < 380 \text{ K}$, correspondant à des fréquences de relaxation allant de 100 Hz à 10^{12} Hz à température ambiante. Dans ces conditions, on peut penser que les trois relaxations ne sont pas du même type et une interprétation de la relaxation basse fréquence à partir du modèle interfacial de Maxwell-Wagner a été avancée [réf. 14].

II. LES DISPERSIONS CAPACITIVES - ETAT DE LA QUESTION

Introduction

Les variations des constantes diélectriques des matériaux avec la fréquence sont connues depuis le début du 20^e siècle. Elles ont été principalement attribuées aux vitesses de relaxation finies des entités élémentaires polarisables ou polarisées présentes au sein du matériau. Cependant, les observations expérimentales se sont bien souvent écartées des prédictions théoriques conduisant à des raffinements des modèles de base et parfois à une description mathématique des résultats sans fondement physique vérifiable.

Les paragraphes suivants résument un certain nombre de ces modèles exception faite du modèle de polarisation électronique qui conduit à des constantes de temps beaucoup trop faibles pour être observées par des moyens électriques.

Il est important de noter que toute dispersion capacitive avec la fréquence est obligatoirement liée à une dissipation d'énergie, que ce soit dans le cas des phénomènes de diffusion, de rotation visqueuse ou encore de distribution spatiale de circuits R-C.

II.1 Les modèles physiques

II.1.1 Les modèles de base

Modèle de Warburg

Ce modèle décrit les phénomènes de diffusion aux interfaces métal nu/électrolyte électroactif. Dans le cas où la cinétique de transfert électronique est limitée par la diffusion, l'impédance peut s'écrire

$$Z = \frac{A}{\sqrt{j\omega}} \quad (\text{contribution de la diffusion uniquement}) \quad [\text{réf. 27}].$$

L'impédance dépend donc de la fréquence selon une loi de puissance avec un exposant non entier (exposant = $-\frac{1}{2}$). Il s'agit du seul cas où l'origine de la loi de dispersion en puissance de la fréquence à exposant non entier est bien établie physiquement. Malheureusement, ce modèle ne s'applique pas au cas des métaux revêtus et, d'autre part, ne permet pas d'expliquer des valeurs d'exposants différentes de $-\frac{1}{2}$.

Modèle de Debye [réf. 15]

A l'origine, Debye a élaboré ce modèle dans le cadre de la physique des liquides. Le milieu considéré était un liquide visqueux contenant des dipôles permanents en faible interaction.

Dans ces conditions, le champ macroscopique $\vec{E}(t)$ et le vecteur polarisation $\vec{P}(t)$ obéissent à l'équation différentielle :

$$\tau \frac{d\vec{P}}{dt} + \vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi(0) \vec{E}(t) \quad (1)$$

où τ est la constante de temps de relaxation du retour à une configuration isotrope des dipôles en milieu visqueux :

$$\tau = \frac{1}{2\eta kT} \quad (2)$$

avec η = viscosité

et $\chi(0)$ = susceptibilité statique.

Si $E(t)$ est une fonction sinusoïdale du temps ($\vec{E} = E_0 e^{j\omega t}$), l'équation devient :

$$(j\omega\tau + 1) P(t) = \epsilon_0 \chi(0) P(t) \quad (3)$$

et la solution est :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 + j\omega\tau} \quad (4)$$

La constante diélectrique s'écrit alors :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{\chi(0)}{1 + j\omega\tau} = \epsilon_r'(\omega) - j \epsilon_r''(\omega) \quad (5)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0 \chi^{(0)}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(0)} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6b)$$

En admettant que la fonction de distribution d'orientation des dipôles obéisse à une loi de Boltzmann, on montre alors qu'en présence d'un champ local E_l , le vecteur polarisation statique est :

$$\vec{P} = N p_0 \left(\coth \frac{p_0 E_l}{kT} - \frac{kT}{p_0 E_l} \right) \quad (7)$$

avec :

N = nombre de dipôles

p_0 = moment dipolaire des entités élémentaires

T = température absolue.

La polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ du milieu définie par $\vec{P} = \bar{\alpha} E_l$ (8) est alors (dans l'approximation $\frac{p_0 E_l}{kT} \ll 1$, champs faibles) :

$$\bar{\alpha} = \frac{N p_0^2}{3kT} \quad (9)$$

La relation entre champ local et champ macroscopique

$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$ permet alors de calculer $\chi^{(0)}$ à partir de (3), (8) et (9) :

$$\chi^{(0)} = \frac{3N p_0^2}{9k T \varepsilon_0 - N p_0^2} = \text{susceptibilité en statique} \quad (10)$$

Notons que $\chi^{(0)}$ dépend de la température contrairement au cas de la polarisation électronique.

Dans le cas plus général où l'on considère, en plus de la polarisation dipolaire, les polarisations électroniques et ioniques, la constante diélectrique s'écrit :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (11)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}) \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (12)$$

avec :

$\epsilon(0)$ = constante diélectrique à fréquence nulle

ϵ_{∞} = constante diélectrique à fréquence infinie (infinie signifiant ici supérieure aux fréquences pour lesquelles la polarisation dipolaire se fait sentir).

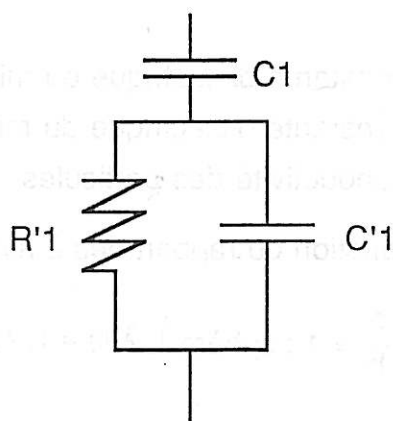
Le diagramme de Cole-Cole ($C'' = f(C')$) correspondant est alors un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses dont les deux pôles sont ϵ_{∞} et ϵ_0 . La pulsation du maximum en C'' est égale à $1/\tau$. La viscosité étant une fonction de la température, la fréquence de relaxation en est une également.

Ce modèle, bien qu'initialement élaboré pour les liquides, a souvent été appliqué avec succès aux cas des matériaux solides. En particulier, les matériaux cristallisés peuvent présenter une réponse de type Debye due aux sauts d'entités chargées par-dessus la barrière de potentiel séparant les deux positions stables d'un double puit de potentiel [réf. 16].

Modèle de Maxwell-Wagner

Ce modèle décrit la possibilité d'accumulation de charge entre deux milieux de conductivités différentes. En particulier, lorsque en surface d'un diélectrique on trouve une couche barrière moins conductrice que la masse du matériau, ce type de phénomène interfacial se produit [réf. 17].

Le circuit électrique équivalent est le suivant :



On montre alors que la constante diélectrique équivalente obéit rigoureusement à une loi du type Debye.

Dans ce cas, il est normalement assez facile de distinguer entre une relaxation d'origine dipolaire et une relaxation d'origine interfaciale lorsque l'on peut faire varier expérimentalement l'épaisseur du matériau.

Ce modèle semble particulièrement pertinent dans le cas des interfaces solide/liquide.

Wagner a développé le modèle élaboré par Maxwell en considérant le cas des milieux hétérogènes où des particules sphériques seraient dispersées au sein d'une phase diélectrique [réf. 18]. Dans le cas où la phase mère est isolante, Sillars [réf. 19] a donné les solutions pour des particules de forme sphéroïdale :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_1 N}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_1 N \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (14)$$

avec :

$$\tau = (\epsilon_1 (\lambda - 1) + \epsilon_2) \epsilon_0 / \gamma \quad (15)$$

$$N = \frac{q \lambda^2 \epsilon_1}{\epsilon_1 (\lambda - 1) + \epsilon_2} \quad (16)$$

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_1 \left(1 + q \frac{\lambda (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 (\lambda - 1) + \varepsilon_2} \right) \quad (17)$$

avec :

ε_1 = constante diélectrique du milieu 1 (phase mère)

ε_2 = constante diélectrique du milieu 2 (particules)

γ_2 = conductivité des particules

$\lambda \left(\frac{a}{b} \right)$ fonction du rapport des 2 axes de la sphéroïde

$\left(\frac{a}{b} = 1 : \text{sphère} \right) : \lambda(0) = 1, \lambda(1) = 3$

q = fraction volumique de sphéroïdes.

Les équations précédentes obéissent une fois encore à des lois de type Debye. La distinction entre relaxation dipolaire et phénomène interfacial est cette fois plus délicate compte tenu de l'invariance de ε' et ε'' avec la taille du matériau.

II.1.2 Les modèles supposant des variations spatiales des caractéristiques diélectriques

Les modèles précédents sont souvent mis en défaut par l'expérience. En particulier, les dispersions des constantes diélectriques obéissent rarement aux lois de Debye en ce qui concerne la dépendance en $\frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$. Plus généralement, on

observe des lois de dispersions faisant intervenir des puissances non entières de la fréquence.

Bien qu'un exemple de dispersion en puissance non entière soit connu et modélisé (limitation du transfert d'électrons par diffusion à l'interface entre un métal et un électrolyte électroactif : exposant = $-1/2$), aucun modèle physiquement vérifiable n'a permis de donner une explication satisfaisante aux comportements observés pour des exposants différents de $-1/2$. Par contre, lorsque l'on suppose que le matériau peut être hétérogène, il est possible d'utiliser des lois de distribution de constantes de temps qui génèrent des écarts au modèle de Debye. Les exemples qui suivent en sont des illustrations.

Modèle d'Young

Ce modèle suppose que la couche diélectrique a une résistivité qui varie en fonction de la profondeur. Young a résolu les équations [réf. 20] dans le cas où la résistivité varie exponentiellement avec la

distance : $\rho(x) = \rho(0) e^{-\frac{x}{k}}$ où k est une longueur caractéristique.

En termes de circuit équivalent, on peut considérer que la couche diélectrique est composée d'une infinité de circuits R-C parallèles élémentaires connectés en série.

On montre alors facilement que (R_s et C_s étant les résistance et capacité séries équivalentes) :

$$R_s = \frac{1}{\epsilon S \omega} \int_0^d \frac{(\epsilon \omega \rho(x))}{1 + (\epsilon \omega \rho(x))^2} dx \quad (18)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{\epsilon S} \int_0^d \frac{(\epsilon \omega \rho(x))^2}{1 + (\epsilon \omega \rho(x))^2} dx \quad (19)$$

Avec $\rho(x) = \rho(0) e^{-\frac{x}{k}}$, l'intégration donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_s(\omega) = \frac{1}{\epsilon S \omega} k [\arctan(\epsilon \omega \rho(d)) - \arctan(\epsilon \omega \rho(0))] \quad (20) \\ \frac{1}{C_s}(\omega) = \frac{1}{\epsilon S} k \cdot \ln \left[\frac{1 + (B \epsilon \rho(d))^2}{1 + (B \epsilon \rho(0))^2} \right] \quad (21) \end{array} \right.$$

Si l'on suppose $\rho(d) \gg \rho(0)$, les équations (20) et (21) se simplifient :

$$R_s = a_R \times \frac{1}{\omega} \quad (22)$$

ou : $\text{Log}_{10} R_s = \text{Log}_{10} (a_R) - \text{Log}_{10} (\omega) \quad (22\text{bis})$

$$\frac{1}{C_s} = a_c [\log_{10} (\omega) + \log_{10} (B \rho(d))] \quad (23)$$

où a_c , a_R et B sont des constantes numériques.

Théoriquement le rapport $\frac{a_c}{a_R}$ est égal à 9,2.

Il nous a paru intéressant de faire le calcul dans le cas d'une loi linéaire correspondant à l'existence, physiquement plus compréhensible, d'un gradient constant de résistivité dans la couche.

Dans ce cas on trouve :

$$R_s = \frac{1}{2 \alpha S (\epsilon \omega)^2} \text{Ln} \left(\frac{1 + (\epsilon \omega \rho(d))^2}{1 + (\epsilon \omega \rho(0))^2} \right) \quad (24)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{\alpha S (\epsilon)^2 \omega} [(\rho(d) - \rho(0)) \epsilon \omega + \text{Arctan} (\rho(0) \epsilon \omega) - \text{Arctan} (\rho(d) \epsilon \omega)] \quad (25)$$

$$\text{Avec } \alpha = \frac{\rho(d) - \rho(0)}{d}$$

Il faut noter que les équations (18) et (19) peuvent également être intégrées numériquement dans les cas où la fonction $\rho(x)$ est plus complexe.

Distribution de temps de relaxation

A partir du modèle de Debye

Le principe physique est de considérer que le matériau est constitué d'un certain nombre de régions obéissant au modèle de Debye mais ayant des temps de relaxation différents.

La susceptibilité s'écrit alors :

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (26)$$

avec $g(\tau)$ = fonction de distribution des temps de relaxation.

Les choix de la fonction $g(\tau)$ sont multiples. Un cas intéressant est celui qui permet d'obtenir une représentation de Cole-Cole dont le graphe est un arc de cercle dont le centre se situe en dessous de l'axe des abscisses. En effet, ce type de diagramme est rencontré fréquemment expérimentalement. Dans ce cas, la fonction $g(\tau)$ suivante permet de décrire les résultats expérimentaux [réf. 21].

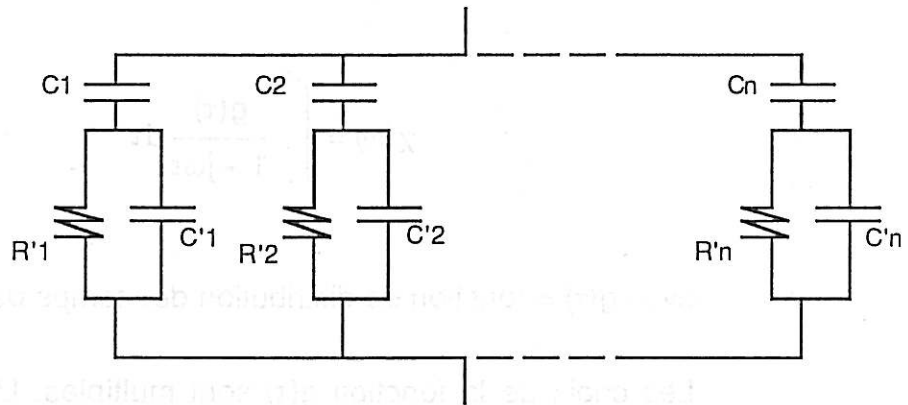
$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha \pi}{\cos h (1-\alpha) \log \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) - \cos \alpha \pi} \quad (27)$$

Lorsque le diagramme de Cole-Cole n'est pas symétrique par rapport au maximum de ϵ'' , le choix de la fonction de distribution devient délicat et la description perd de sa généralité.

Les problèmes d'interprétation avec ce type de démarche sont évidemment liés à la justification de la forme mathématique de la fonction de distribution.

A partir du modèle de Maxwell-Wagner

L'analyse des dispersions diélectriques exposée précédemment peut être adaptée au cas du modèle de Maxwell-Wagner. On considère alors que les paramètres R_1 , C_1 , C'_1 du circuit de M-W dépendent de la position lorsque l'on se déplace latéralement dans la couche. Le circuit équivalent est alors du type (associations en parallèle) :



Une autre analyse des dispersions diélectriques a été avancée dans le cas du modèle de M-W, en considérant que le circuit électrique équivalent est une suite de circuit "R-Cparallèle-Csérie" en série [réf. 22].

Cette hypothèse a été justifiée par l'existence, au niveau des joints de grains, d'une région plus isolante que la masse du matériau jouant ainsi un rôle barrière.

Cependant, ce type d'interprétation ne peut s'appliquer qu'à un nombre assez restreint de systèmes dont la structure est compatible avec l'hypothèse série.

Distribution des caractéristiques géométriques

On peut envisager un grand nombre de réseaux électriques équivalents susceptibles de représenter une hétérogénéité d'épaisseur d'une couche passive (porosité). La difficulté réside dans le choix de la fonction de distribution des défauts d'épaisseur.

On peut noter que, dès lors que l'on a pénétration de l'électrolyte au sein de l'oxyde, la résistivité de l'électrolyte doit influencer sur les caractéristiques électriques observées.

II.2 Les formulations mathématiques

Ce sont Cole et Cole qui les premiers ont donné une formulation mathématique pouvant rendre compte des décentrement des demi-cercles de Debye.

Leur formulation est symétrique par rapport au pic de perte diélectrique [réf. 21] :

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{j\omega}{\omega p}\right)^{1-\alpha}\right)} \quad (28)$$

Davidson et Cole ont proposé ensuite une formulation asymétrique par rapport au pic de perte [réf. 23] :

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega p}\right)^{-\beta}} \quad (29)$$

Il est cependant apparu que les lois ne faisant appel qu'à un seul paramètre ne permettent pas de traduire mathématiquement l'ensemble des résultats expérimentaux.

Havriliak et Negami ont alors associé les deux formulations précédentes [réf. 24] :

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{j\omega}{\omega p}\right)^{1-\alpha}\right)^{-\beta}} \quad (30)$$

Plus récemment, Jonscher, Dissado et Hill ont proposé une formulation se basant sur leur "Many-body model of dielectric relaxation" [réf. 16]. Cette formulation complexe se réduit aux fréquences supérieures à la fréquence de relaxation ω_p à la loi :

$$\chi^*(\omega) = B_1 (j\omega)^{n-1} \quad (31)$$

Au voisinage de la relaxation, $\chi(\omega)$ obéit à la loi de Debye et, pour les fréquences inférieures à ω_p , l'expression est :

$$\chi^*(\omega) = \chi(0) - B_2(j\omega)^m \quad (32)$$

En dehors des fréquences proches du pic de perte diélectrique, la constante diélectrique obéit donc à une loi "universelle" qui peut s'écrire :

$$\varepsilon^* = \text{Cste} + \frac{B}{(j\omega)^\alpha} \quad (33)$$

Cette expression élémentaire permet de décrire mathématiquement la plupart des dispersions diélectriques (le symbole * indique le caractère complexe). Elle correspond à un graphe de Cole et Cole qui est une droite dont l'angle avec l'axe des abscisses est constant et est égal à $\alpha \pi / 2$ (comportement habituellement nommé CPA : Constant Phase Angle)

II.3 Le critère énergétique

A partir d'une loi du type $\varepsilon^* = B (j\omega)^{-\alpha}$, on montre facilement que le rapport

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \text{ est indépendant de la fréquence } \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \text{tg} \left(\alpha \frac{\pi}{2} \right) \right).$$

Ceci a pour conséquence que l'énergie perdue par période est une fraction constante de l'énergie stockée au maximum de la sinusoïde.

Cette propriété remarquable suggère que la cause de ce type de comportement est un phénomène élémentaire. En particulier, Jonscher considère que chaque transition de polarisation élémentaire (pour une entité polaire) dissipe une même quantité d'énergie quelle que soit la fréquence [réf. 16]. Selon Jonscher, l'origine du phénomène est donc microscopique.

Il est vrai que l'universalité de ce critère semble peu compatible avec la diversité des lois de distribution de constantes de temps qu'il est possible d'envisager. Ainsi, le modèle d'Young n'est pas compatible théoriquement

avec un rapport $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ constant.

Toutefois, aucun phénomène élémentaire satisfaisant pouvant expliquer une dissipation d'énergie constante en fonction de la fréquence à chaque inversion de polarisation d'une entité élémentaire n'a encore été proposé.

II.4 Interprétation des dispersions en fréquence par les propriétés fractales de l'interface

Notions de base sur les fractales

L'idée de relier une réponse de type CPA (Constant Phase Angle) au caractère fractal est apparue au début des années 80 [réf. 28]. Elle est extrêmement séduisante puisqu'elle consiste à rattacher l'exposant α ($\epsilon^* = C_{ste} + \frac{B}{(j\omega)^\alpha}$) à un seul paramètre définissant le caractère non régulier

de la zone de contact entre deux milieux : sa **dimension fractale** ou **dimension non entière** df . Il n'est pas question d'entrer ici dans le détail des subtilités mathématiques de définition ou de mesure de df . On pourra à cet effet consulter un des ouvrages de base accessible à un non-spécialiste [réf. 29]. Il suffit de savoir que df est un nombre non entier compris entre la dimension de l'interface dans une géométrie euclidienne habituelle (dimension dite topologique) et celle des milieux séparés par cette interface. Concrètement une **ligne** fractale séparant deux surfaces aura une dimension df :

$$1 < df < 2$$

comprise entre 1 (dimension topologique d'une ligne) et 2 (dimension topologique d'une surface).

De même pour une surface fractale = $2 < df < 3$.

Qualitativement on peut donc considérer qu'une surface fractale, du fait de

Qualitativement on peut donc considérer qu'une surface fractale, du fait de son relief "tourmenté" à l'extrême, occupe une partie de l'espace intermédiaire entre une surface et un volume. On peut montrer que si une telle surface est modélisée par un objet géométrique déterministe elle présente la propriété de self ou autosimilitude (self-similarity) c'est-à-dire que son aspect géométrique reste identique à lui-même quand on change l'échelle d'observation (partie semblable au tout). Il en résulte que l'aire croît quand décroît l'unité choisie pour sa mesure. Les courbes de Von Koch qui servent d'illustration aux articles de vulgarisation sur le sujet constituent l'exemple le plus connu. Les objets réels ne présentent évidemment pas cette régularité et l'aspect aléatoire de l'interface permet difficilement d'établir son caractère fractal. On admet cependant que de nombreux objets à structure divisée, dont les surfaces d'interpénétration de deux milieux poreux, peuvent être approximativement décrits en termes de fractals au moins sur une assez large plage de taille des irrégularités de l'interface.

Caractère fractal et dispersion en fréquence

L'existence, la forme et l'origine physique d'une relation explicitable entre α et d_f restent encore extrêmement controversées. Les conclusions les plus claires reposent sur une solution approchée de l'équation de Laplace dans l'un des milieux limitrophes de l'interface fractal, l'autre étant idéalement conducteur.

La dispersion résulte alors, de même que dans le modèle de De Levie du pore cylindrique de la distribution spatiale du courant alternatif, variable avec la fréquence, dans le "volume" de l'interface. L'autosimilitude de l'interface fractale se reflète dans la structure du circuit électrique équivalent par une organisation arborescente hiérarchisée de constantes de temps dont on peut démontrer qu'elle donne bien naissance à une puissance fractionnaire ($\alpha < 1$) de l'impédance interfaciale locale. Toutefois, il semble désormais bien établi que l'exposant α n'est pas directement relié à la dimension fractale d_f et n'en serait même pas une fonction monotone [réf. 31].

L'intérêt majeur de cette notion de fractalité dans le problème qui nous occupe est donc de proposer un support unique à une loi de distribution et de répartition spatiale de constantes de temps rendant compte de comportement de type CPA. Il convient cependant de souligner que de telles lois de distributions ne sont pas nécessairement en relation avec des propriétés de fractalité mais présentent un caractère de généralité plus étendu.

Il faut en outre être conscient du fait que la description donnée ici du caractère fractal d'un milieu est très restrictive puisque limitée à une image géométrique statique suggérée par les courbes de Von Koch. A cette vision il faut adjoindre une notion dynamique à l'échelle microscopique largement explorée par les théoriciens. Selon cette approche le caractère fractal est engendré par la trajectoire même des particules chargées dans leur marche aléatoire entre sites dans les solides sans qu'existe aucune géométrie fractale sous-jacente. La combinaison des deux sources de fractalité , processus fractal sur un réseau fractal , a également été envisagée.

II.5 Discussion

Au vu des modèles mathématiques décrits précédemment, il apparaît que le choix d'une formulation est assez large.

Théoriquement, il devrait être possible de choisir exactement la loi de dispersion qui décrit les résultats expérimentaux. Malheureusement, le domaine de fréquence accessible expérimentalement est limité et, par conséquent, la distinction entre deux formulations qui ne diffèrent significativement que dans les hautes ou basses fréquences devient souvent impossible. Par exemple, les équations (22) et (23) traduisant les hypothèses d'Young décrivent bien un certain nombre de résultats expérimentaux sur deux ou trois décades de fréquences ; par contre, sur un domaine plus large, ceci n'est plus forcément vrai.

Il apparaît donc que l'adéquation d'une formulation mathématique à des résultats expérimentaux ne peut être la seule approche pour rechercher et justifier une origine physique de la dispersion diélectrique. Il faut d'ailleurs noter que les mêmes expressions mathématiques peuvent correspondre à des modèles physiques complètement différents (ex. : Maxwell-Wagner, Debye).

L'interprétation de phénomènes de dispersion diélectrique ne peut donc être abordée que par le biais de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur lesquels on peut agir (température, épaisseur, concentration ...).

C'est la démarche que nous adopterons dans la partie expérimentale.

III. ETUDE EXPERIMENTALE DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ALUMINIUM HYDRATEES INFLUENCE DE L'HYDRATATION SUR LES CARACTERISTIQUES DIELECTRIQUES

Introduction

Un certain nombre de propriétés d'usage de l'aluminium sont déterminées par la nature de la couche d'oxyde. En particulier, l'exposition du matériau à des atmosphères ou milieux contenant des molécules d'eau peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés finales de celui-ci.

Dans des domaines aussi différents que l'adhérence de polymères sur support aluminium, l'etching électrochimique (condensateurs électrolytiques) ou encore dans les multiples cas où l'aluminium est utilisé en partie pour son aspect de surface, l'évaluation de l'hydratation des couches d'oxyde est un enjeu important.

Dans le cas des couches d'oxyde épaisses ($> 500 \text{ \AA}$) (anodisation, boehmitage), les techniques d'investigation sont nombreuses et donnent des informations pertinentes sur l'état d'hydratation du matériau (ESCA, SIMS, thermodésorption, infrarouge).

Beaucoup plus délicat est l'emploi de ces techniques pour étudier les couches d'oxyde minces ($< 100 \text{ \AA}$) ou ultraminces ($< 50 \text{ \AA}$) en raison de la faible quantité de matière présente.

Il faut également noter que les techniques nécessitant un vide poussé peuvent induire une modification de l'oxyde et en tout cas ne permettent pas de suivre l'hydratation du matériau in-situ.

L'utilisation de mesures électriques en milieu électrolytique peut donc être une alternative intéressante à ces méthodes et tout au moins donner d'autres types d'information.

III.1 Le matériau

Introduction

Dans cette étude, nous nous sommes volontairement limités aux cas des métaux de base aluminium peu alliés afin d'éviter les phénomènes d'hydratation préférentielle au voisinage d'éventuels précipités.

III.1.1 L'alliage

La nuance utilisée en priorité a été l'alliage 1199 (pureté > 99,99 %).

Quelques essais ont été également réalisés avec l'alliage 1200 (pureté > 99 %, Si + Fe \approx 1 %).

III.1.2 Les différentes couches d'oxyde et leur élaboration

La nature des couches d'oxyde dépend énormément du traitement de surface qu'a subi la feuille métallique.

Les différents traitements de surface utilisés sont décrits ci-après :

* Dégraissage solvant organique

Ce traitement de surface a été utilisé pour étudier les couches brutes de laminage sans modification de l'oxyde par dégraissage.

Le traitement consiste en une immersion des échantillons dans l'hexane pendant 24 heures.

* Décapage alcalin faible

Il s'agit du dégraissage utilisé majoritairement dans cette étude.

Le traitement consiste en une immersion de 6 secondes de la bande métallique dans un bain aqueux à 35 g/l d'Oakite à 65°C. L'Oakite est constituée principalement de $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Le pH du bain est de 11,5.

Compte tenu de la faible durée d'immersion, ce traitement s'apparente plus à un dégraissage qu'à un décapage.

Suite au passage en bain, la bande métallique est rincée puis séchée par de l'air chauffé à 80°C.

La couche d'oxyde présente après ce traitement est très mince ($\approx 30-40 \text{ \AA}$).

* Dégraissage

La couche d'oxyde présente après traitement est essentiellement formée lors de l'immersion des échantillons et est d'épaisseur moyenne ($\approx 100 \text{ \AA}$).

Le bain utilisé est à base de Diversey (15 g/l), lessive composée principalement de tensioactifs, dispersants et émulsionnants et a un pH d'environ 8.

La température de traitement et sa durée sont respectivement de 60°C et 10 minutes.

* Brillantage chimique

Les bains de brillantage chimique ont l'aptitude de réduire la rugosité de surface par attaque préférentielle des zones de forte courbure.

Le traitement consiste en :

- immersion pendant 30 secondes dans un bain Brillotallu à 96°C, composé principalement d'acide sulfurique, phosphorique, nitrique, borique et de nitrate de cuivre ;
- rinçage eau chaude (60°C) ;
- dissolution des oxydes de cuivre dans un bain d'acide nitrique à 60 % à 20°C.

Les couches d'oxyde formées dans de telles conditions sont extrêmement minces ($e \approx 10-20 \text{ \AA}$) et ont la propriété de bien résister au vieillissement.

* Anodisation barrière

L'anodisation est réalisée sur des feuilles de métal préalablement brillantées (oxyde résiduel très mince).

La polarisation anodique est réalisée en milieu aqueux à 0,16 M/l de tartrate d'ammonium en mode potentiostatique (T° ambiante).

L'épaisseur d'oxyde anodique formé est reliée à la tension d'anodisation par la loi :

$$e = (14 \text{ \AA/V}) \cdot \text{tension}$$

Les couches formées sont très compactes et homogènes.

III.1.3 Caractérisations physico-chimiques des couches

a) Ellipsométrie

Cette technique est utilisée ici pour mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Principe

Lorsqu'une onde polarisée rectilignement est réfléchiée à la surface d'un métal, on observe un changement d'état de polarisation de l'onde. Le caractère complexe des coefficients de réflexion fait passer l'onde d'une polarisation rectiligne à une polarisation elliptique. Au contraire, à la réflexion d'une onde sur un diélectrique, on n'observe pas de changement de polarisation.

Ces propriétés sont utilisées ici pour l'étude des couches d'oxyde minces.

Le vecteur de polarisation de l'onde elliptique réfléchiée peut alors s'écrire $\tilde{\rho} = \text{tg } \varphi e^{i\Delta}$. φ et Δ sont alors des fonctions de l'indice n et de l'épaisseur d du film mince.

Si l'indice n est connu, l'épaisseur du film est déterminée de manière univoque (à angle d'incidence et longueur d'onde fixés).

Le montage utilisé pour déterminer φ et Δ est le suivant:

le faisceau monochromatique est polarisé rectilignement grâce à un polariseur .

Une lame compensatrice C 1/4 d'onde transforme la polarisation rectiligne en polarisation elliptique. L'ellipticité est compensée par la réflexion sur l'échantillon. L'onde rectiligne obtenue est alors éteinte par un analyseur (FIGURE 1).

Les valeurs angulaires P et A qui éteignent le faisceau permettent alors de calculer φ et Δ $\left(\Delta = \frac{\pi}{2} + 2P, \varphi = A \right)$.

On se sert alors d'une abaque (FIGURE 2) pour déterminer l'épaisseur (l'indice optique de l'alumine utilisé est égal à 1,6).

Problèmes expérimentaux

Le principal problème réside dans la précision de l'extinction que l'on peut réaliser sur des échantillons rugueux (métal

laminé). De plus, lorsque le point $\left(\begin{matrix} \Delta \\ \varphi \end{matrix} \right)$ ne se trouve pas sur la courbe, on a recours à une projection du point sur l'ellipse pour déterminer l'épaisseur. Ceci peut entraîner une certaine imprécision sur les valeurs d'épaisseur calculées.

Dans ces conditions, l'analyse statistique des résultats est fondamentale.

Toutes les valeurs d'épaisseur seront données dans la suite avec le nombre de déterminations réalisées et l'écart type obtenu.

L'appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est un ellipsomètre, mis au point au Centre de Recherches de Voreppe (Pechiney) ($\lambda = 541$ nm, angle d'incidence 70°).

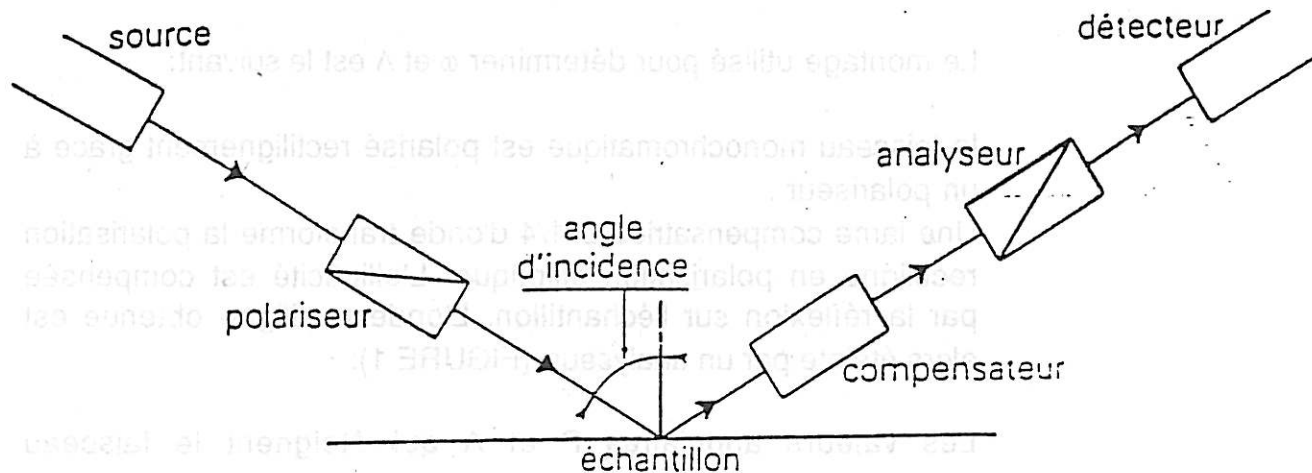
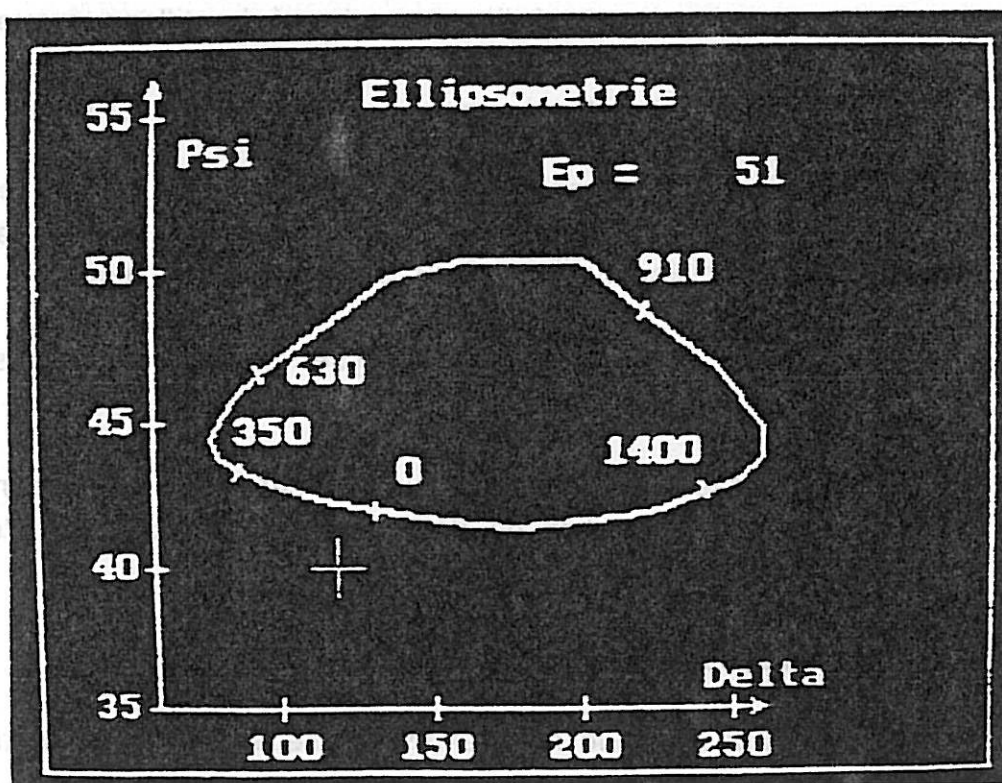


Schéma du montage ellipsométrique

FIGURE 1



Point expérimental (Δ, Ψ) et courbe idéale pour un substrat non rugueux (les épaisseurs en Å sont indiquées sur la courbe)

FIGURE 2

b) *Spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie infrarouge est une technique bien adaptée à l'étude des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium. Ainsi, la bayérite, la boehmite et la pseudoboehmite ont des spectres suffisamment différents pour une détermination qualitative du type d'hydroxyde présent en surface dès lors que l'absorption du faisceau IR par la couche n'est pas trop faible.

Les études menées sur ces hydroxydes [réf. 25, réf. 9] ont montré que la spectroscopie infrarouge met en évidence 3 types d'eau :

- l'eau liée physiquement adsorbée en surface (3440, 1630 cm^{-1});
- l'eau sous forme de groupements hydroxyles liés à la surface (1965, 2050 cm^{-1});
- l'eau sous forme de groupements hydroxyles dans le réseau de la boehmite (3280, 3080, 1150, 1070 cm^{-1}).

Le problème principal d'utilisation de cette technique pour étudier les couches minces est la faible absorption des oxydes due à la faible quantité de matière traversée par le faisceau IR.

Afin d'augmenter le chemin optique à travers la couche d'oxyde, nous avons utilisé un dispositif de réflexion en incidence rasante à 80°.

Malgré cela, avec l'appareil dont nous disposons, aucune réponse reproductible n'a été obtenue sur des couches d'oxyde d'épaisseur inférieure à 60 Å (couche n'ayant pas subi de recuit). On peut par contre noter que sur les oxydes ayant subi un recuit, le pic caractéristique de l'alumine (960 cm^{-1}) est suffisamment intense pour être perceptible à partir des épaisseurs d'environ 30 Å.

En ce qui concerne les pics caractéristiques de l'eau, il apparaît que :

- on n'observe pas de variation d'intensité du pic correspondant à l'eau liée physiquement ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) avec le niveau d'hydratation de l'oxyde ;
- le pic caractéristique des OH de surface, ainsi que les pics OH du réseau ne sont pas observés dans les conditions expérimentales utilisées (pas de modulation de polarisation du faisceau) sur les couches d'oxydes minces peu hydratées.

Dans ces conditions, l'utilisation de cette technique pour quantifier l'hydratation a été abandonnée.

L'appareillage

L'appareillage dont nous disposons est un Perkin-Elmer à transformée de Fourier, monofaisceau 1760 X.

c) *Spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA)*

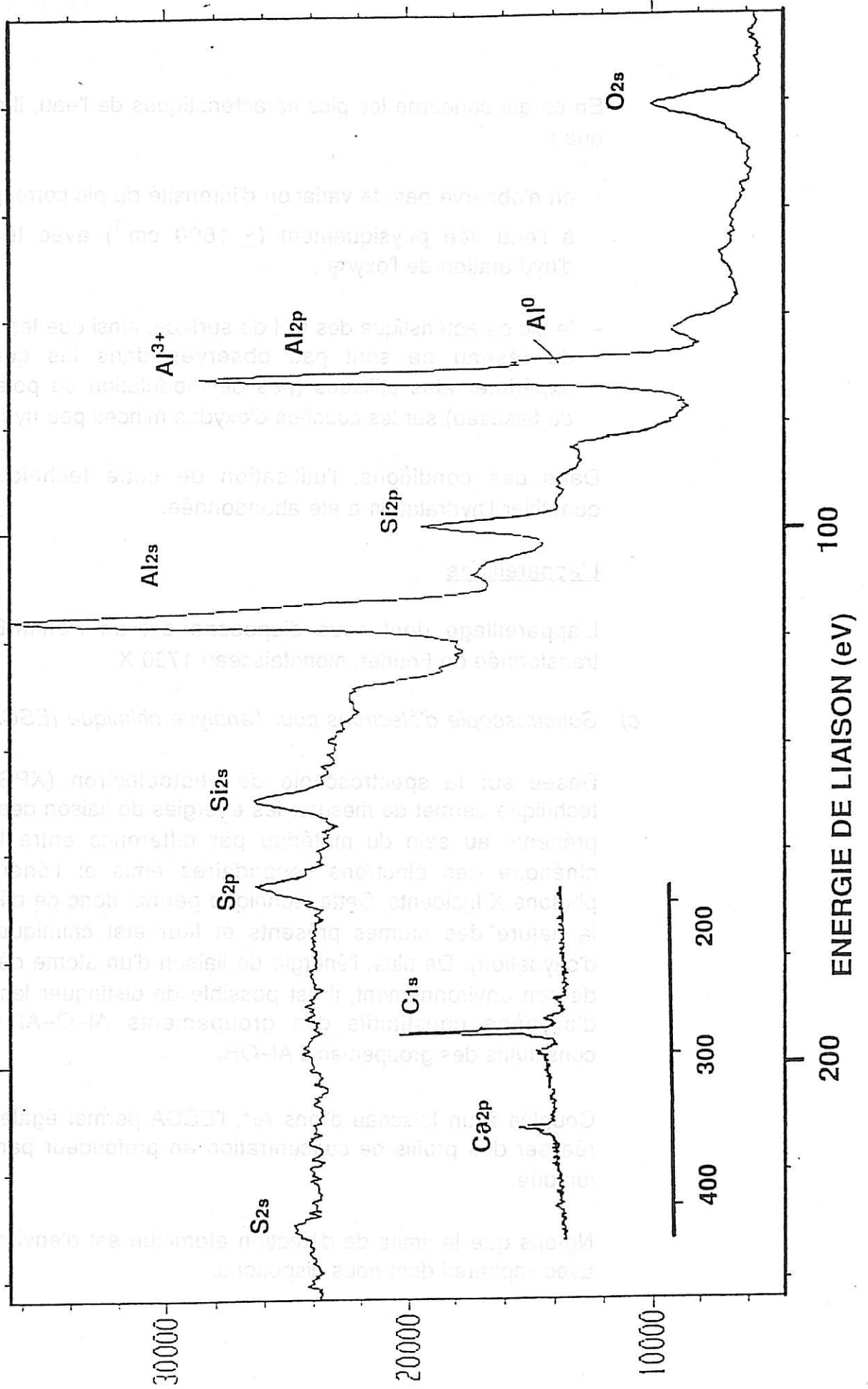
Basée sur la spectroscopie de photoélectron (XPS), cette technique permet de mesurer les énergies de liaison des atomes présents au sein du matériau par différence entre l'énergie cinétique des électrons secondaires émis et l'énergie des photons X incidents. Cette technique permet donc de déterminer la nature des atomes présents et leur état chimique (degré d'oxydation). De plus, l'énergie de liaison d'un atome dépendant de son environnement, il est possible de distinguer les atomes d'oxygène constitutifs des groupements Al-O-Al et ceux constitutifs des groupements Al-OH.

Couplée à un faisceau d'ions Ar⁺, l'ESCA permet également de réaliser des profils de concentration en profondeur par érosion ionique.

Notons que la limite de détection atomique est d'environ 0,1 % avec l'appareil dont nous disposons.

**ANALYSE PANORAMIQUE PAR E.S.C.A. DU
METAL RAFFINE**

FIGURE 3



Le problème principal que pose cette technique dans le cadre de cette étude est qu'elle n'est sensible qu'à l'hydratation irréversible de l'oxyde. En effet, le vide poussé (10^{-10} torr) induit une désorption de l'eau qui est peu liée (eau non structurale) et donc ne permet pas d'envisager l'étude des premiers stades de l'hydratation.

L'appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est un Riber Nanoscan 50.

Analyse chimique de surface

La FIGURE 3 montre l'analyse panoramique que l'on observe sur des échantillons dégraissés en bain d'Oakite. On peut noter la présence d'éléments provenant du bain de dégraissage (Si, Ca, S) ainsi que de résidus carbonés.

Toutefois, cette surface peut être considérée comme propre.

d) Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Cette technique est basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires expulsés du matériau par le bombardement ionique primaire que l'on fait subir à celui-ci.

Particulièrement pratique pour déterminer la composition en profondeur par érosion ionique et/ou latérale en imagerie, le SIMS ne permet pas d'avoir accès à l'état chimique des éléments détectés.

Toutefois, afin d'étudier l'hydratation des oxydes, il est possible de réaliser celle-ci par contact avec une atmosphère ou un milieu contenant de l'eau à base d'isotopes de l'oxygène ou de l'hydrogène. Ainsi, par immersion dans $H_2^{18}O$ ou D_2O , il est possible de faire la part des oxygènes de constitution de l'alumine et de ceux appartenant à des groupements hydroxyles.

Les problèmes principaux posés par une telle démarche sont :

1. On ne peut pas caractériser un matériau quantitativement s'il n'a pas subi d'hydratation dans $H_2^{18}O$ ou D_2O .
2. Si on réalise l'hydratation dans $H_2^{18}O$ ou D_2O , on n'est jamais certain que l'oxyde initial était anhydre.
3. La mise sous vide modifie le degré d'hydratation du matériau lors de l'expérience (hydratation réversible).
4. Compte tenu de la résolution en profondeur, l'étude des couches ultraminces est délicate.

Dans ces conditions, le SIMS sera préférentiellement réservé à l'étude de couches d'épaisseur supérieure à 100 Å.

L'appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est un Cameca IMS 3 f.

e) *Rugosimétrie*

Les mesures de rugosité menées grâce à un palpeur laser (distance bras mécanique / matériau maintenu constant par autofocalisation) permettent au mieux d'obtenir une image du matériau avec une résolution latérale d'environ 2 μm et une résolution en profondeur de 500 Å.

Ces valeurs seuils permettent uniquement d'avoir accès sur les couches minces à la rugosité du support métallique de l'oxyde. Ainsi, sur des échantillons laminés, les lignes de laminage apparaissent clairement mais ne donnent pas d'information sur la rugosité intrinsèque de l'oxyde.

A titre d'exemple, la FIGURE 4 montre l'image en 3D de la surface d'un métal raffiné 1199 dégraissé recouvert d'une couche d'oxyde de 30 Å. On remarquera les échelles différentes en z et en (x, y) qui donnent faussement l'impression que la surface est fortement tourmentée.

L'appareillage :

Nous avons utilisé un Perthometer S6P .

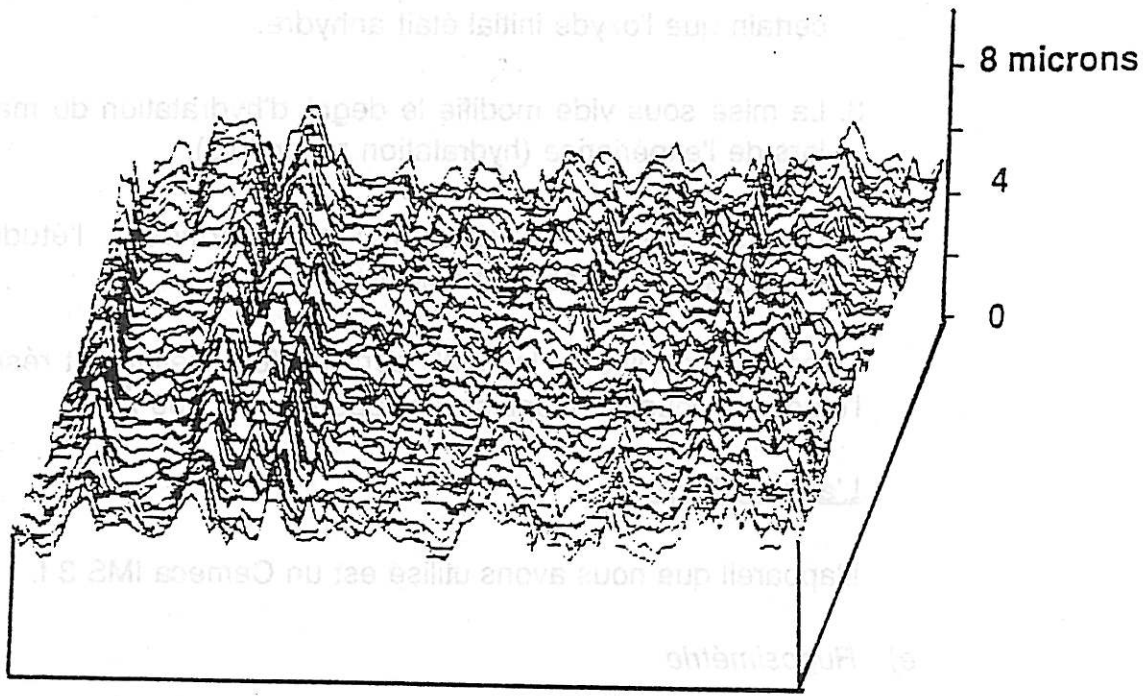


FIGURE 4

RUGOSITE DU METAL RAFFINE
(image 3D : 500*500*8 microns)

f) *Microscopie par effet tunnel*

Afin d'avoir accès, en premier lieu, à la géométrie de la surface à une échelle plus fine, on peut envisager d'utiliser la microscopie par effet tunnel.

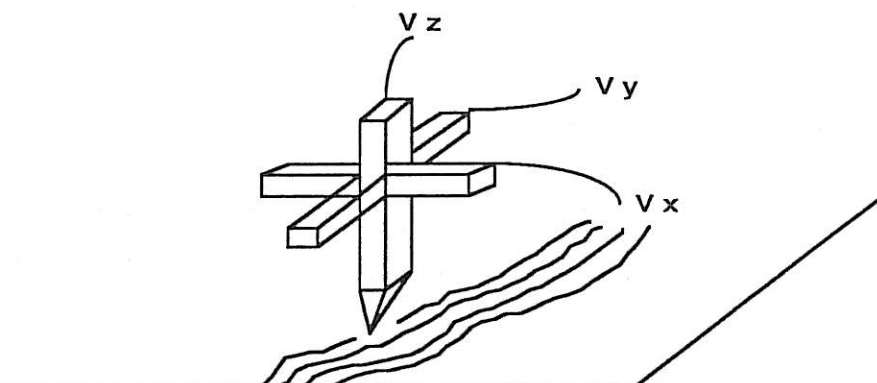
Principe

Lorsque l'on approche une pointe métallique d'un matériau pouvant céder des électrons, il est possible de les extraire par transfert tunnel du matériau vers la pointe. La probabilité de passage par effet tunnel dépend d'une manière très aigüe de la distance entre le matériau et la pointe. Cette distance doit être très faible (de l'ordre de l'angstroem) pour que le courant tunnel soit détectable.

Dans ces conditions, si la pointe collectrice est monoatomique à son extrémité, il est théoriquement possible d'obtenir l'image de la densité électronique du matériau.

La réalisation de cette image est basée sur le principe suivant :

la pointe collectrice est asservie de telle manière à maintenir un courant tunnel constant quelle que soit sa position latérale au-dessus du matériau. La distance pointe/matériau est pilotée grâce à un cristal piézo-électrique asservi intentionnellement. Le potentiel imposé au cristal, pour ce faire, est la grandeur qui caractérise la dimension z du matériau. Parallèlement, deux cristaux piézo-électriques permettent de piloter latéralement la pointe pour réaliser une image de la surface (schéma ci-dessous).



Problème d'utilisation de cette technique

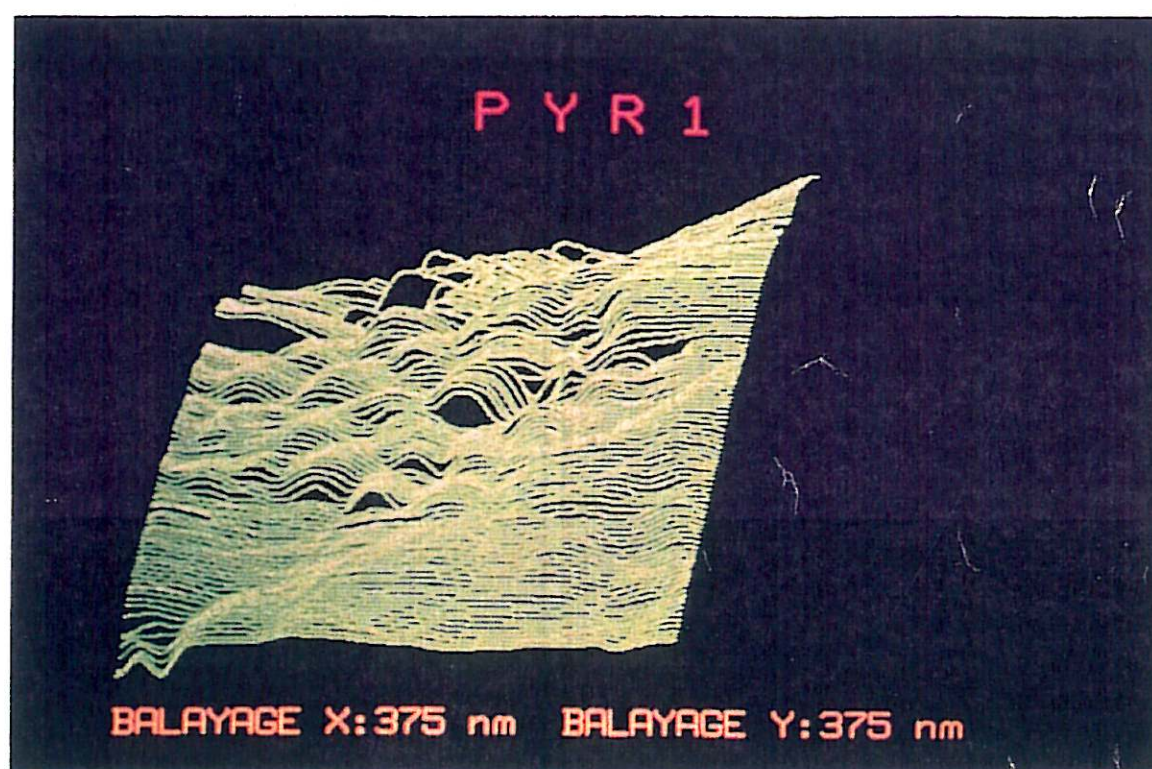


FIGURE 5a

Le problème principal est le caractère isolant des échantillons à étudier. En effet, dans ces conditions, il y a très peu d'électrons susceptibles de subir un transfert tunnel de l'isolant vers la pointe ; le courant tunnel n'est alors pas détectable.

Tentative palliative

Afin d'essayer quand même d'obtenir une image de la surface, nous avons réalisé une métallisation de la surface de l'oxyde avec de l'or (Or-Pd (10 %)). L'épaisseur d'or déposée a été de 50 Å environ afin d'éviter la formation d'îlots et d'essayer de créer une surface de topologie aussi voisine que possible de celle de la surface de l'oxyde.

Il est bien évident que de par le mode de préparation, nous ne pouvons prétendre à une très bonne résolution et en particulier la rugosité intrinsèque de l'oxyde ne peut être observée par cette technique. Cependant, il est intéressant d'avoir une image du métal à cette échelle d'observation (résolution latérale $\simeq 30$ Å).

La FIGURE 5a montre l'image d'une surface d'aluminium raffiné, dégraissé. L'échelle en z est donnée par la FIGURE 5b qui représente la même surface analysée avec indication de la profondeur par nuance de gris.

On peut noter que, à cette échelle, la surface métallique est peu courbée et que les fortes dénivellations observées en rugosimétrie classique s'étendent sur des distances importantes.

g) Discussion

Il apparaît que, même si les techniques citées précédemment peuvent donner des informations intéressantes sur les caractéristiques physico-chimiques des couches d'oxyde étudiées, elles sont souvent limitées à cause de la faible épaisseur de ces oxydes. De plus, les premiers stades de l'hydratation sont difficilement étudiables avec des techniques travaillant sous ultra-vide.

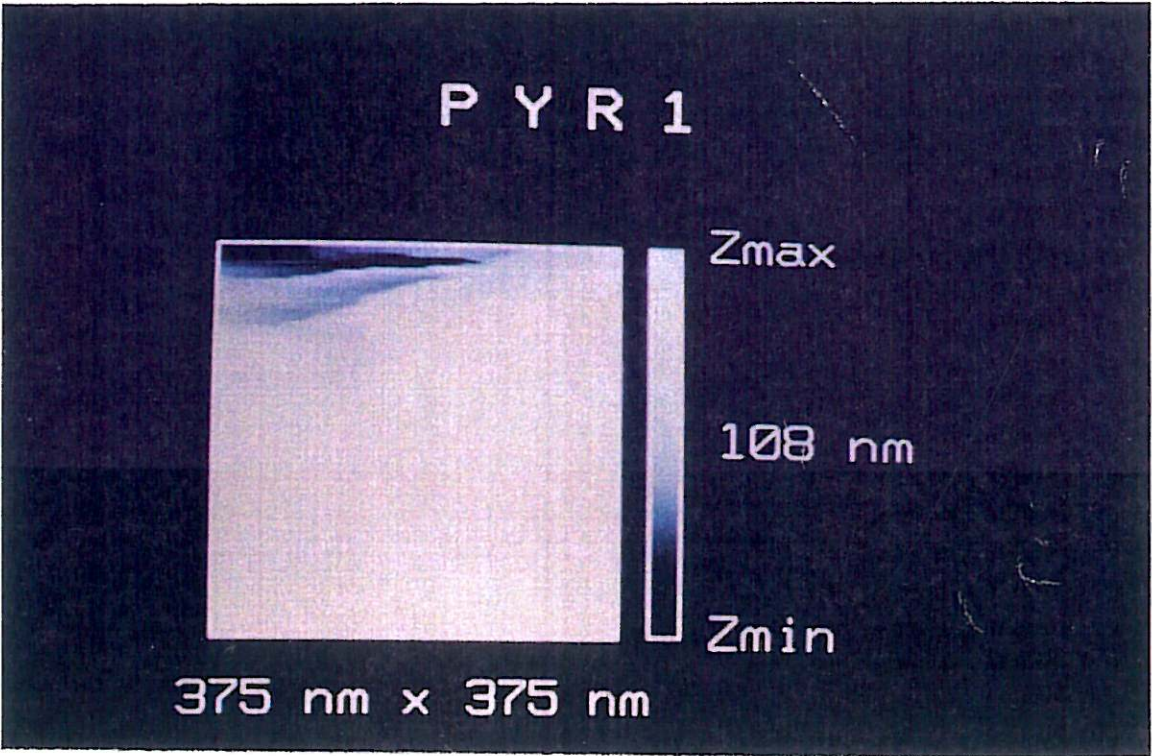


FIGURE 5b

Les mesures diélectriques constituent une alternative intéressante car elles sont moins limitées par le critère épaisseur et de plus n'opèrent pas sous vide.

Notons toutefois que l'utilisation des mesures d'impédance comme outil de caractérisation nécessite des modélisations mathématiques dont l'interprétation peut être délicate.

III.2 La caractérisation par mesure d'impédance

Introduction

Les mesures d'impédance ont beaucoup été utilisées pour rechercher les mécanismes réactionnels se produisant sur les électrodes métalliques en contact avec un électrolyte électroactif.

Dans le domaine des couches passives ou des métaux revêtus, les impédances d'interface ont en général été traduites en termes de circuit électrique équivalent. La difficulté posée par une telle démarche réside dans le caractère non univoque du choix du circuit équivalent. En effet, il existe plusieurs circuits équivalents compatibles avec des valeurs d'impédance données. Seuls des critères physiques peuvent permettre de choisir entre différentes modélisations compatibles avec des données expérimentales. L'influence des paramètres expérimentaux que l'on peut faire varier sera donc prépondérante pour l'interprétation. La confrontation avec d'autres techniques de caractérisation, quand elle est possible, permet également d'orienter la modélisation.

Ce problème posé avec des modélisations en termes de schéma électrique équivalent (avec des résistances, capacités, inductances) se reproduit lorsque la modélisation est réalisée en se servant de lois de dépendance en fréquence qui n'ont pas d'équivalent électrique (du moins par un circuit à nombre d'éléments fini) ; seule l'approche expérimentale peut alors permettre de cerner l'origine de ces dispersions en fréquence. Il n'en reste pas moins que la première étape consiste à trouver des formulations mathématiques compatibles avec l'expérience.

III.2.1 La technique

Principe

La mesure d'impédance consiste à imposer aux bornes du système à caractériser une perturbation périodique de potentiel et de mesurer la perturbation de même périodicité qui en résulte en courant.

Dans le cas général, le rapport des deux perturbations $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ est une impédance Z complexe.

On peut alors écrire :

$$Z = |Z| e^{j\varphi} \quad (34)$$

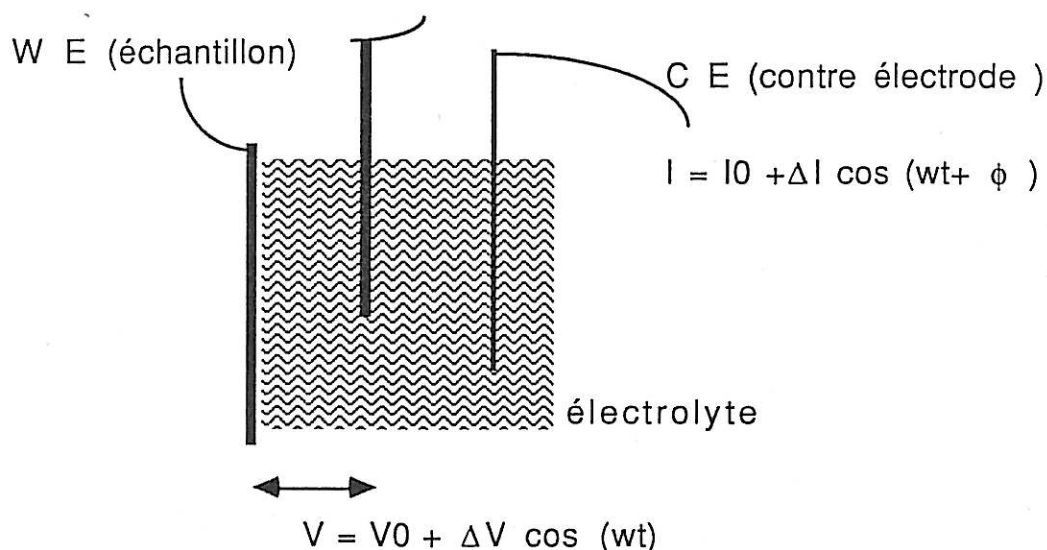
avec : $|Z|$ = module
 φ = phase

Ces deux grandeurs $|Z|$ et φ dépendent de la fréquence excitatrice. Dans le cas d'une résistance pure, l'impédance se réduit à un nombre réel : $\varphi = 0$.

Mesures avec un dispositif 3 électrodes

Lors de l'immersion d'échantillons d'aluminium recouvert d'une couche d'oxyde mince, ceux-ci atteignent assez rapidement un potentiel fixe par rapport à une référence en solution. Ce potentiel d'abandon est le potentiel pour lequel aucun courant ne traverse l'échantillon ; en général, sur aluminium, il s'agit du point pour lequel la dégradation (corrosion) de l'échantillon est la plus lente. Dans la présente étude, les mesures d'impédance sont donc réalisées à ce potentiel d'abandon.

Pour ce faire, un potentiostat impose, pendant toute la durée de la mesure, le potentiel qui a été mesuré après stabilisation. A ce potentiel continu est superposée une faible perturbation sinusoïdale (10 mV eff) de fréquence variable. Le schéma ci-dessous résume ce qui vient d'être exposé.



SCHEMA TROIS ELECTRODES

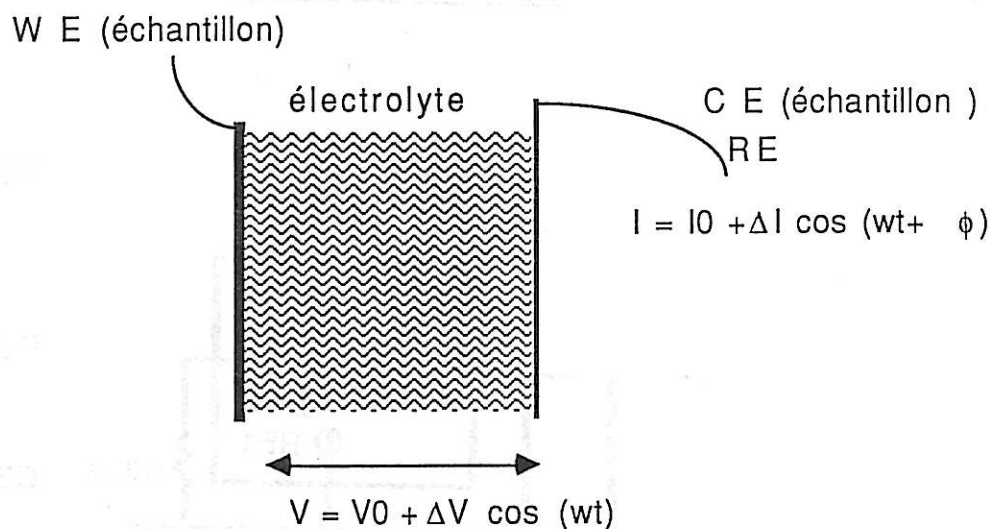
Dans ce schéma, le courant est mesuré à travers une résistance étalon présente dans le circuit de bouclage du courant.

L'impédance mesurée est celle du système présent se trouvant entre le métal et l'électrode de référence.

Mesure avec un dispositif 2 électrodes

Le principe de la mesure reste le même que dans le cas précédent, mais cette fois-ci, on dispose de 2 échantillons supposés identiques que l'on place face à face.

Les sorties contre-électrode et référence sont reliées au deuxième échantillon, si bien que l'impédance mesurée est la somme des impédances des deux échantillons additionnée de l'impédance de l'électrolyte présent entre eux.



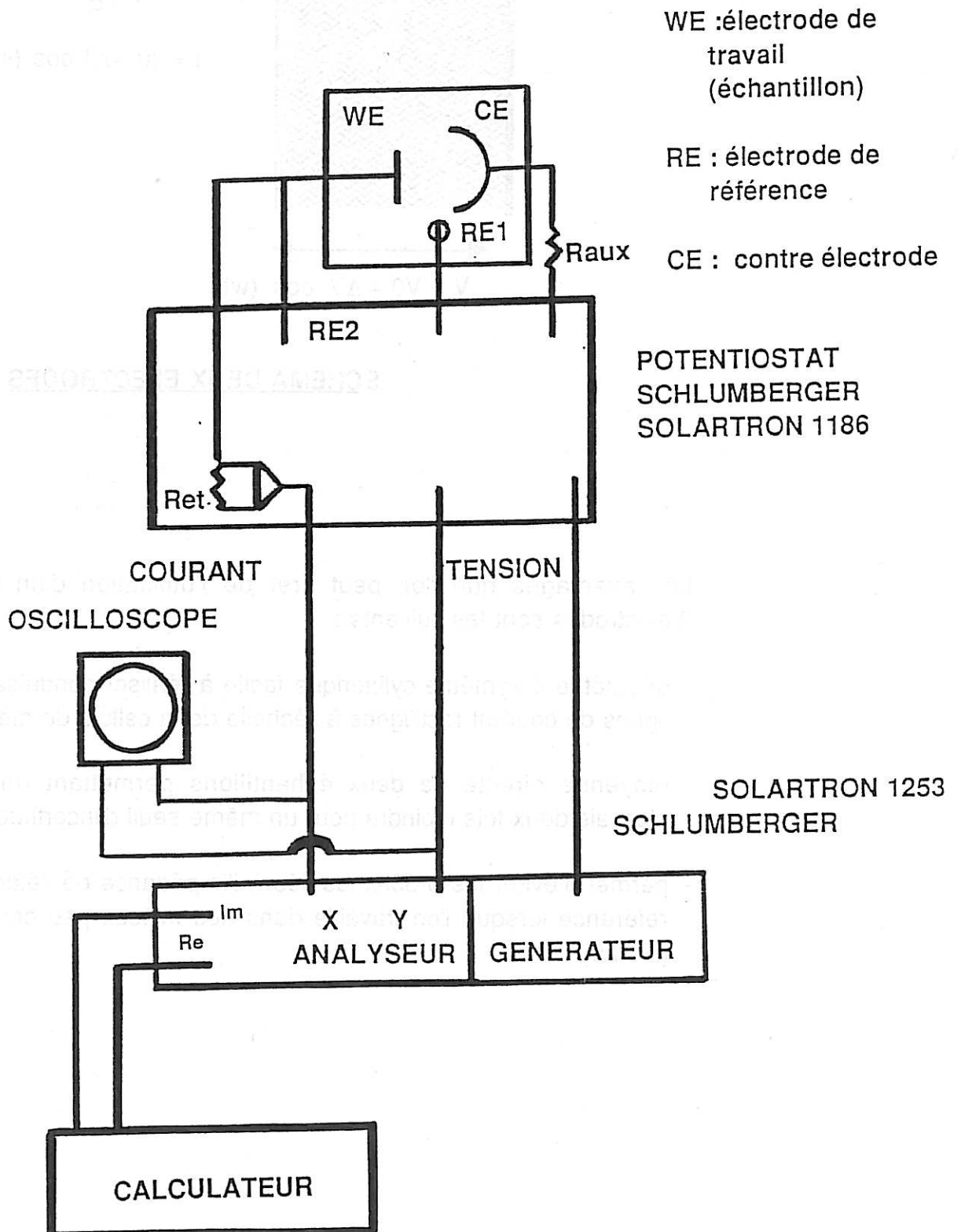
SCHEMA DEUX ELECTRODES

Les avantages que l'on peut tirer de l'utilisation d'un montage 2 électrodes sont les suivants :

- géométrie à symétrie cylindrique facile à réaliser conduisant à des lignes de courant rectilignes à l'échelle de la cellule de mesure ;
- moyenne directe de deux échantillons permettant un nombre d'essais deux fois moindre pour un même seuil d'incertitude ;
- permet d'éviter les problèmes liés à l'impédance de l'électrode de référence lorsque l'on travaille dans des milieux peu conducteurs [réf. 26].

FIGURE 6

SCHEMA DE MONTAGE



III.2.2 Le dispositif

Le schéma d'installation est reproduit sur la FIGURE 6 ci-contre.

L'appareillage est composé de :

- 1 potentiostat : Schlumberger 1186 ;
- 1 analyseur de fonction de transfert - générateur utilisable dans la gamme 20 kHz - 1 mHz - Solartron 1253 ;
- 1 oscilloscope pour la vérification des signaux tension et courant : Enertec-Schlumberger 5027 ;
- 1 ordinateur pilotant l'analyseur ;

Le potentiostat impose le potentiel continu, superpose la perturbation de potentiel délivrée par le générateur et retransmet à l'analyseur les signaux tensions mesurés entre WE et RE₁ (mesure du potentiel) et aux bornes de la résistance étalon (mesure du courant).

L'analyseur de fonction de transfert calcule le rapport canal 2/canal 1 = $\frac{\text{tension}}{\text{courant}}$ en module et en phase.

L'acquisition des résultats par l'ordinateur est réalisée sous la forme (fréquence, partie réelle de Z, partie imaginaire de Z).

Les résultats peuvent ainsi être manipulés facilement par la suite.

La cellule de mesure

Il s'agit d'une cellule cylindrique. La contre-électrode est en aluminium (même échantillon que l'électrode de travail).

Une circulation d'un liquide caloporteur permet de réguler la température de l'électrolyte et des échantillons.

La cellule utilisée est représentée sur la FIGURE 7 .

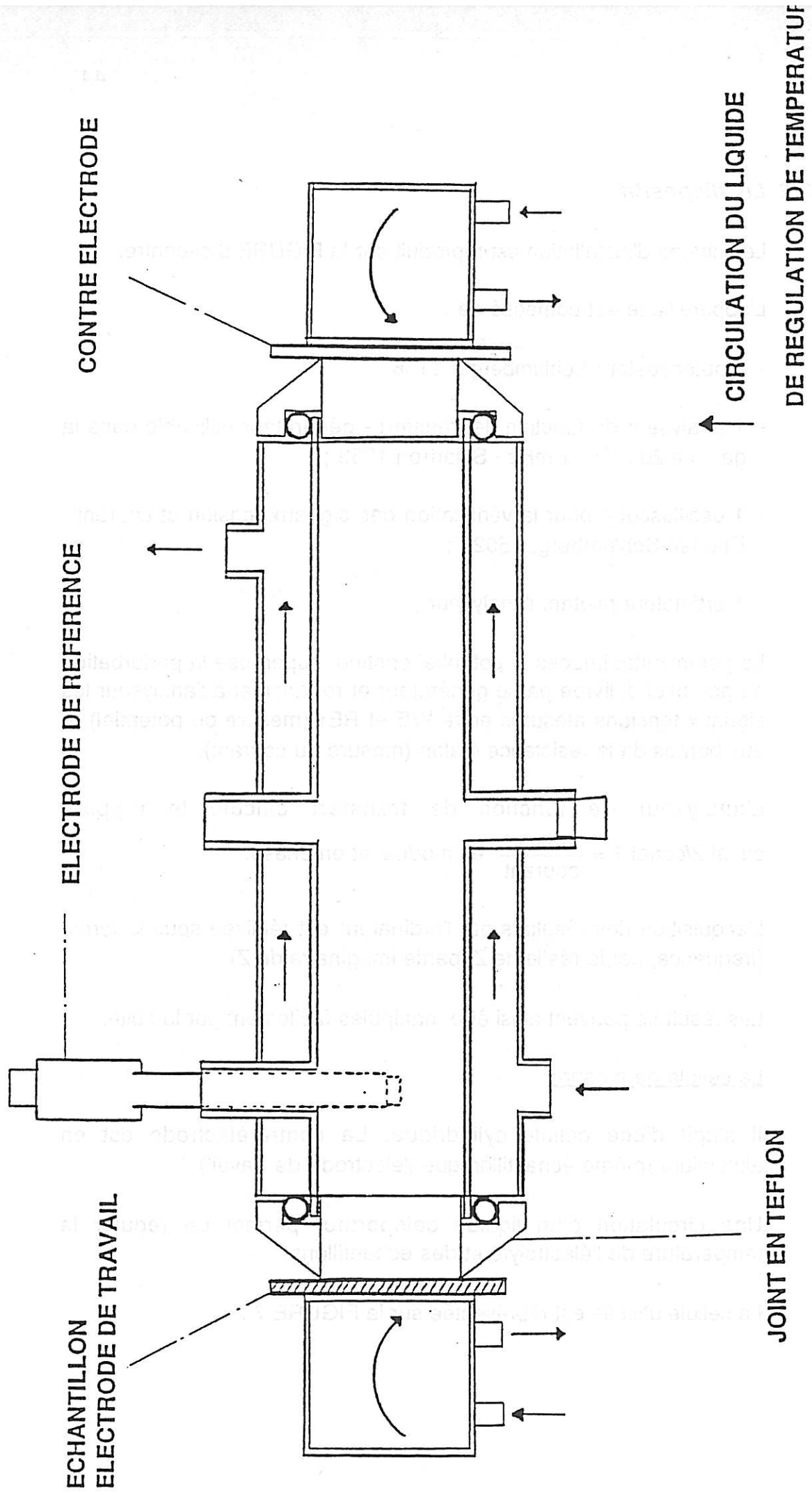


FIGURE 7

III.2.3 Conditions de mesure - Reproductibilité

Les électrolytes

Electrolytes aqueux :

- Eau + sulfate de sodium (Na_2SO_4)
- Eau + tartrate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{COO}(\text{CHOH})_2\text{COONH}_4$)

Electrolytes à base de solvants organiques :

- Ethanol (97 %) + nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)
- Tétrahydrofurane + perchlorate de lithium (LiClO_4)

La température

Lors des mesures, la température a été contrôlée systématiquement à + ou - 1 degré Celsius.

Durée d'immersion

Dans une même série d'essais, la durée d'immersion avant mesure est contrôlée et assure une stabilisation suffisante du potentiel d'abandon (dérive < 0,2 mV/mn).

Contrôle de la polarisation de l'échantillon

Dans le cas où le potentiel d'abandon de l'échantillon dérive, si l'on ne réajuste pas le potentiel continu imposé, on risque de modifier les caractéristiques du matériau pendant la mesure.

Pour éviter cela, une procédure de réajustement du potentiel pour obtenir un courant continu nul a été mise en place à intervalle de temps fixe (3 minutes).

Pratiquement, les réajustements nécessaires n'ont jamais excédé 10 mV.

Optimisation de la mesure du courant

L'analyseur de fonction de transfert calcule le déphasage et le module du rapport :

$$\frac{\text{canal 2}}{\text{canal 1}} = \frac{\text{tension sinusoïdale imposée}}{\text{tension aux bornes de la résistance de mesure du courant}}$$

Pour que la mesure de la phase et du module soit précise, il faut que les 2 tensions $\Delta V_{\text{canal 1}}$ et $\Delta V_{\text{canal 2}}$ soient du même ordre de grandeur.

Une procédure de changement de la résistance étalon R_{et} a donc été mise en place de telle sorte que $R_{\text{et}xi}$ soit du même ordre de grandeur que la perturbation de potentiel imposée.

Ceci est équivalent à dire que $R_{\text{et}xi} \simeq |Z|_{xi}$ et donc que R_{et} doit être du même ordre de grandeur que $|Z_{\text{mesuré}}|$.

La procédure de changement prévoit alors une augmentation de R_{et} d'un facteur 10 dès lors que $|Z_{\text{mesure}}| > 5xR_{\text{et}}$.

Donc, on a toujours :

$$0,5 \Delta V_{\text{canal 2}} < \Delta V_{\text{canal 1}} < 5 \Delta V_{\text{canal 2}}$$

Les résistances étalons utilisées sont : 10, 100, 1000, 10^4 , 10^5 , 10^6 , 10^7 ohms.

Analyse statistique - Reproductibilité

L'ensemble des expériences réalisées a été reproduit dans chaque cas un minimum de 3 fois.

Dès lors que l'écart-type sur une des grandeurs mesurées excède 5 % de la moyenne, l'essai est rejeté.

III.2.4 L'exploitation des résultats

Les résultats des mesures d'impédance peuvent être exploités de différentes façons. Deux représentations des résultats bruts sont fréquemment utilisées : la représentation de Nyquist et celle de Bode.

Il est également possible, moyennant des hypothèses simples et peu restrictives sur le circuit électrique équivalent, de retraiter les résultats pour exploiter la contribution capacitive du système à l'impédance totale. Cette représentation dite de Cole et Cole est particulièrement bien adaptée dans le cas de l'étude des propriétés diélectriques d'un matériau.

a) Diagramme de Nyquist

Il s'agit du diagramme obtenu en traçant $-Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ (conjugué de l'impédance dans le plan complexe habituel).

Dans le cas de l'étude de couches passives, ce diagramme a en général la forme d'un arc de cercle plus ou moins marqué selon que la couche est peu ou très protectrice.

L'intersection du diagramme expérimental avec l'axe des parties réelles du côté des hautes fréquences est égale à la résistance de l'électrolyte. Du côté des basses fréquences, l'intersection est cette fois-ci reliée au caractère protecteur de la couche (résistance basse fréquence (RBF) due à des défauts de la couche principalement).

Lorsque l'arc de cercle est suffisamment marqué, il est possible d'extrapoler RBF grâce à un programme d'ajustement qui permet de faire passer au mieux un cercle par les points expérimentaux (analyse numérique).

Plus facilement encore, il est possible de calculer la résistance de l'électrolyte par régression polynomiale (ordre 2) sur les points hautes fréquences du diagramme de Nyquist.

Le diagramme de Nyquist se prête bien aux déterminations de ces deux paramètres R_e et RBF.

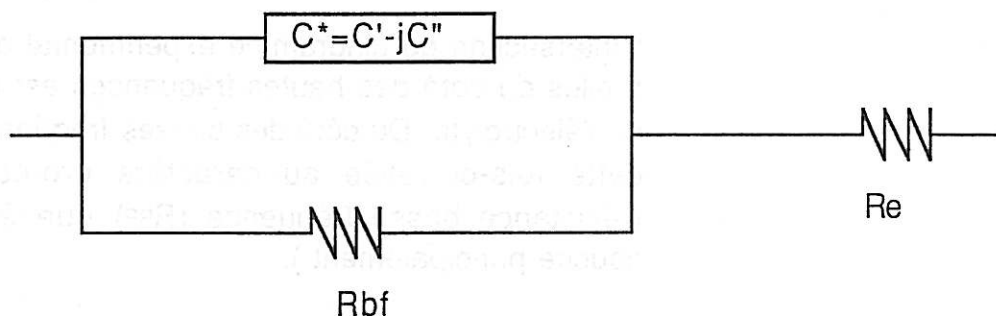
b) Le diagramme de Bode

Il est à nouveau l'expression graphique des résultats bruts d'impédance. Il consiste à tracer $\log(|Z|)$ et la phase φ en fonction de $\log(f)$. Ce diagramme a l'intérêt de montrer le paramétrage en fréquence de deux variables décrivant entièrement l'impédance. Moins bien adapté que le diagramme de Nyquist pour les déterminations de R_e et R_{bf} (à cause de l'échelle logarithmique en $|Z|$), il est particulièrement pratique pour distinguer la présence de plusieurs phénomènes de relaxation. L'observation de la phase φ permet souvent de s'apercevoir que l'on est en présence d'un système ayant plusieurs constantes de temps alors que l'observation du graphe de Nyquist ne fait apparaître clairement que la relaxation basse fréquence.

c) Le diagramme de Cole et Cole

Il consiste à tracer la partie imaginaire de la capacité en fonction de sa partie réelle.

Ce diagramme ne représente donc que la partie capacitive du circuit équivalent suivant :



On peut se demander si ce circuit équivalent n'est pas trop restrictif et, en effet, il est difficile de le justifier physiquement. Il faut donc se rappeler, quand on utilise ce retraitement, que l'on ne peut attribuer à R_{bf} un sens physique indiscutable et qu'on se sert de ce circuit équivalent non pour modéliser la couche passive mais pour exprimer les résultats d'une manière simple.

Notons que lorsque R_{bf} est très élevée, le circuit se réduit à la résistance de l'électrolyte en série avec une capacité de type complexe.

Calcul

Le calcul de C' et C'' , à partir des valeurs des parties réelle et imaginaire de l'impédance, se fait de la façon suivante, dès lors que R_e et R_{BF} ont été préalablement déterminées :

$$Z = Z' - jZ'' = R_e + \frac{1}{j(C' - jC'')\omega + \frac{1}{R_{BF}}} = R_e + \frac{1}{jC'\omega + C''\omega + \frac{1}{R_{BF}}}$$

et donc

$$\left\{ \begin{array}{l} C'\omega = \frac{Z''}{(Z' - R_e)^2 + (Z'')^2} \\ C''\omega + \frac{1}{R_{BF}} = \frac{Z' - R_e}{(Z' - R_e)^2 + (Z'')^2} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{(Z' - R_e)^2 + (Z'')^2} \quad (35)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{(Z' - R_e)}{(Z' - R_e)^2 + (Z'')^2} - \frac{1}{R_{BF}\omega} \quad (36)$$

Notons que si l'on ne fait pas la correction de R_{BF} , aux basses fréquences C'' tend vers l'infini, ce qui nuit à la lisibilité du graphe.

L'intérêt principal d'utilisation du graphe de Cole et Cole pour visualiser les résultats est qu'il met nettement en évidence les dispersions capacitatives. Par ailleurs, dès lors que la partie réelle de la capacité dépend de la fréquence (C'' aussi d'après les relations de Kramers-Kronig), l'extrapolation de la capacité à fréquence infinie ou à fréquence nulle nécessite une visualisation de la variation de C'' en fonction de C' : ces extrapolations ne seraient donc pas possibles si on utilisait simplement un retraitement selon un circuit R-C parallèle classique.

Artéfact de retraitement

Un tel type de retraitement suppose une détermination précise de R_e et R_{BF} . On peut noter en particulier qu'une erreur sur R_e affecte la partie imaginaire de C^* et ceci d'autant plus que la fréquence est élevée. Une erreur sur R_{BF} affecte également la partie imaginaire de C^* mais, cette fois-ci, l'influence est d'autant plus marquée que la fréquence est basse. L'influence des deux paramètres précédents sur les valeurs de la partie réelle de C^* est faible en ce qui concerne R_e et nulle en ce qui concerne R_{BF} .

Dans ces conditions, la détermination éventuelle de paramètres de dispersion capacitive doit être réalisée préférentiellement à partir des valeurs de la partie réelle de C^* .

$$C^* = \frac{1}{R_{BF}} \frac{1}{\omega^2 (R_e - R_{BF})^2 + (\Sigma)^2} + i \frac{R_e - R_{BF}}{\omega (R_e - R_{BF})^2 + (\Sigma)^2} \quad (35)$$

$$C^* = \frac{1}{R_{BF}} \frac{1}{\omega^2 (R_e - R_{BF})^2 + (\Sigma)^2} + i \frac{R_e - R_{BF}}{\omega (R_e - R_{BF})^2 + (\Sigma)^2} \quad (36)$$

Il faut donc se rendre compte que la correction de R_{BF} aux basses fréquences C^* tend vers l'infini, ce qui nuit à la fiabilité du traitement.

L'objectif principal d'utilisation du graphique de Cole et Cole pour caractériser les matériaux est d'être nettement en évidence les dispersions capacitives. Par ailleurs, dès lors que la partie réelle de la capacité dépend de la fréquence (C^*), il est d'autant plus difficile de l'interpréter, l'extrapolation de la capacité à la fréquence infinie ou à fréquence nulle nécessite une vérification de la validité de C^* en fonction de ω : ces extrapolations ne sont pas possibles et on utilisera simplement un traitement selon un circuit R-C parallèle classique.

III.3 Résultats et interprétation des mesures d'impédance sur couches d'oxyde d'aluminium peu hydratées

Introduction

L'hydratation des couches d'oxyde d'aluminium se fait toujours en deux étapes principales : une étape d'initiation pendant laquelle l'eau pénètre à l'intérieur de la couche sans croissance de celle-ci et une étape de croissance de couche.

Dès lors que l'eau réagit avec l'aluminium métallique, la croissance se manifeste et la couche atteint rapidement plusieurs centaines d'angstroems d'épaisseur. Dans ce cas, la couche est **fortement hydratée**. Par contre, si on arrête l'hydratation pendant la phase d'initiation, on peut dire que la couche d'oxyde est **faiblement hydratée**.

Dans la suite, seront donc considérées comme peu hydratées les couches qui, après avoir subi un contact avec un milieu contenant des molécules d'eau, n'auront pas vu leur épaisseur augmenter significativement. C'est le cas, par exemple, des couches présentes sur aluminium raffiné après dégraissage à l'oakite où aucune augmentation d'épaisseur significative n'est décelée lors du traitement (épaisseur d'environ 30 angstroems). De même, les couches d'oxydes présentes après recuit et stockées en présence de vapeur d'eau dont l'épaisseur n'augmente pas au stockage sont considérées comme faiblement hydratées.

III.3.1 Généralités sur l'allure des graphes de Nyquist, Bode, Cole et Cole des couches peu hydratées

L'allure des graphes est indépendante de l'électrolyte utilisé. Par contre, les valeurs des paramètres électriques que l'on peut extraire de ces diagrammes peuvent dépendre d'un certain nombre de variables expérimentales : ces influences seront décrites dans les paragraphes suivants.

Diagramme de Nyquist

Il comporte en général une relaxation à basses fréquences assez peu marquée.

A hautes fréquences, la pente du diagramme n'est pas infinie, ce qui est la marque de l'existence d'une dispersion de la capacité avec la fréquence.

La FIGURE 8 représente les diagrammes de Nyquist dans les hautes, moyennes et basses fréquences. On peut noter que, mis à part la non-verticalité du diagramme dans les moyennes fréquences, rien de déterminant n'est observable sur ces diagrammes.

Diagramme de Bode

La FIGURE 9 représente les diagrammes $\log(|Z|) = f(\log f)$ et $\phi = g(\log f)$. Ils ont les allures caractéristiques des cas où l'on n'observe qu'un début de relaxation.

On peut noter quand même que la phase se stabilise dans les moyennes fréquences aux alentours de 80° , indiquant ainsi un déphasage constant et différent des 90 degrés prévus pour une capacité pure.

Diagramme de Cole et Cole

C'est le diagramme qui donne le plus d'information sur les dispersions capacitives. La figure 10 donne l'allure générale des diagrammes de Cole-Cole obtenus sur les couches minces peu hydratées.

On constate que la partie réelle de la capacité augmente fortement lorsque la fréquence diminue et que, à hautes fréquences, le diagramme converge vers une capacité réelle C_{inf} .

Il faut également noter que, dans les basses fréquences, une incurvation nette laisse supposer une convergence du diagramme vers une capacité réelle C_0 .

Pratiquement, le graphe de Cole-Cole a l'allure d'un arc de cercle dont le centre se trouve très en dessous de l'axe des abscisses.

III.3.2 Influence de la présence superficielle de résidus de laminage

Sachant que, même après un dégraissage, il reste toujours des résidus organiques en surface, nous avons cherché à savoir (en préalable à l'étude des propriétés diélectriques des oxydes hydratés) comment cette présence influençait les caractéristiques diélectriques des couches minces.

FIGURE 8

GRAPHES DE NYQUIST

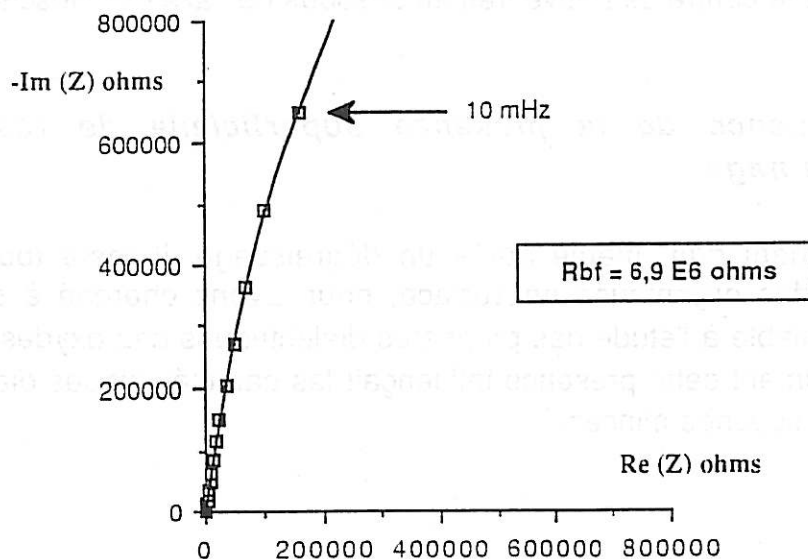
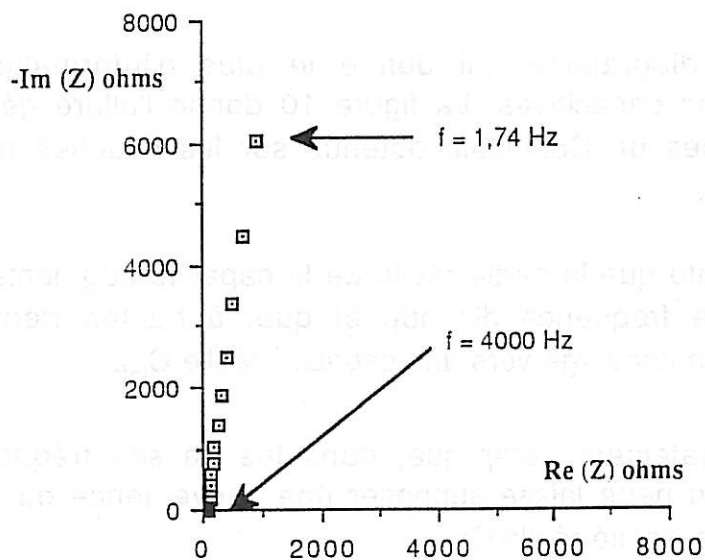
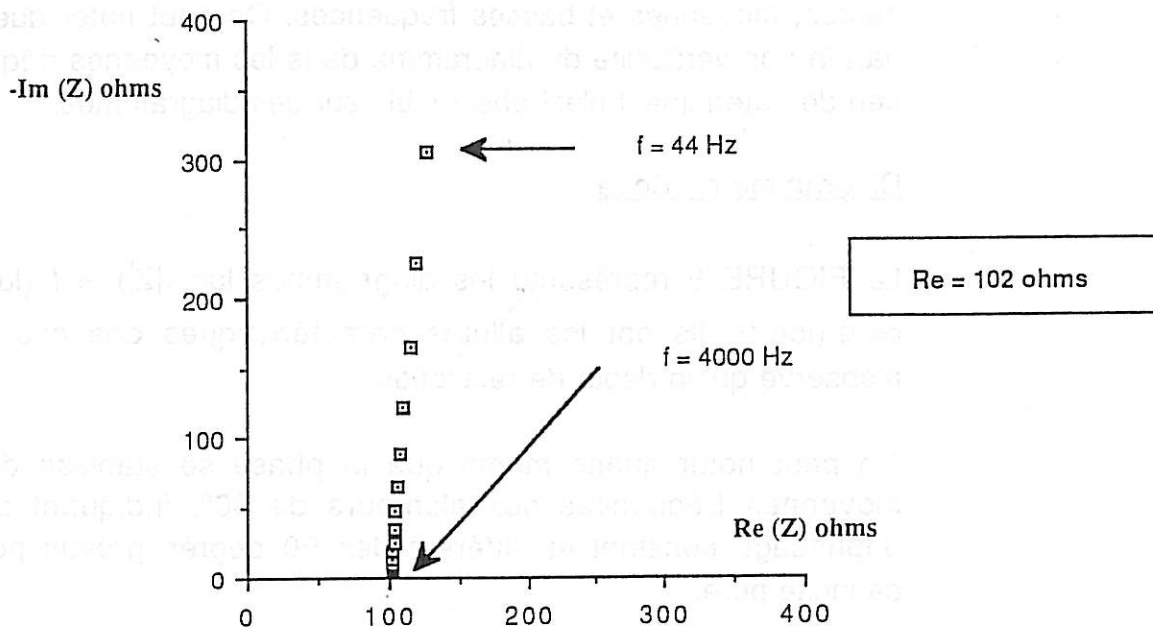
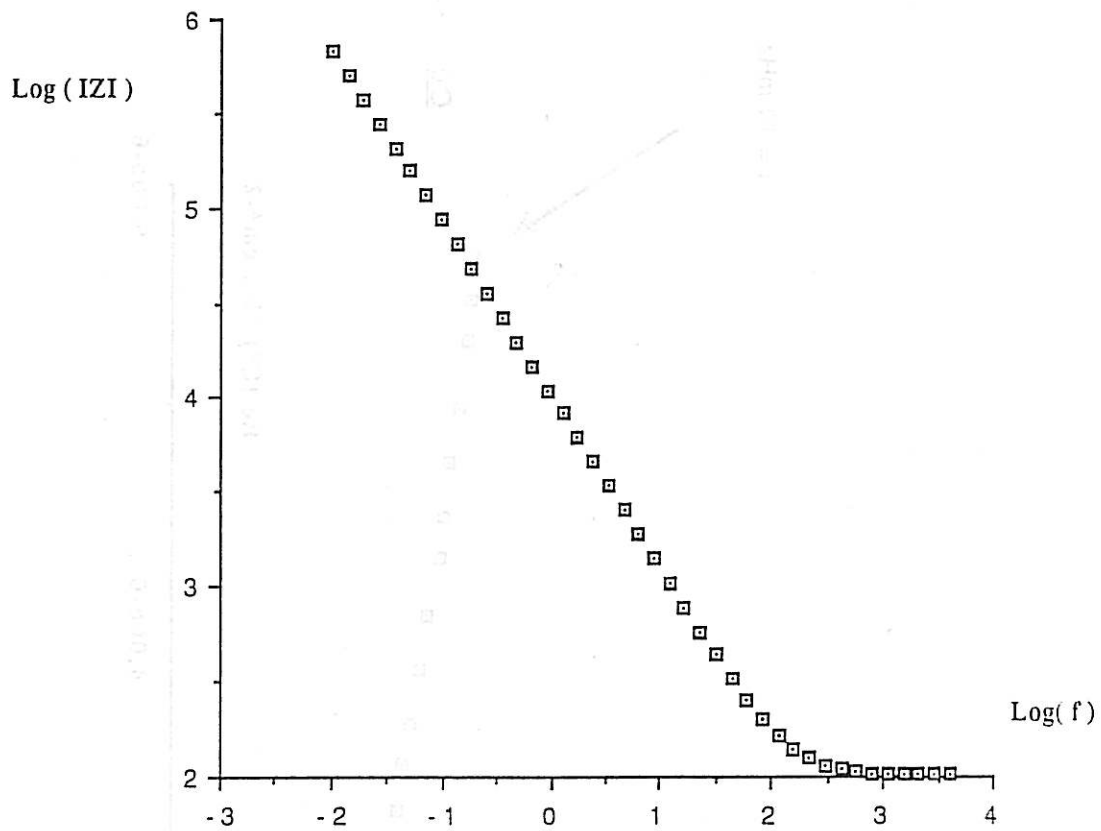


FIGURE 9

GRAPHE DE BODE (module)



GRAPHE DE BODE (phase)

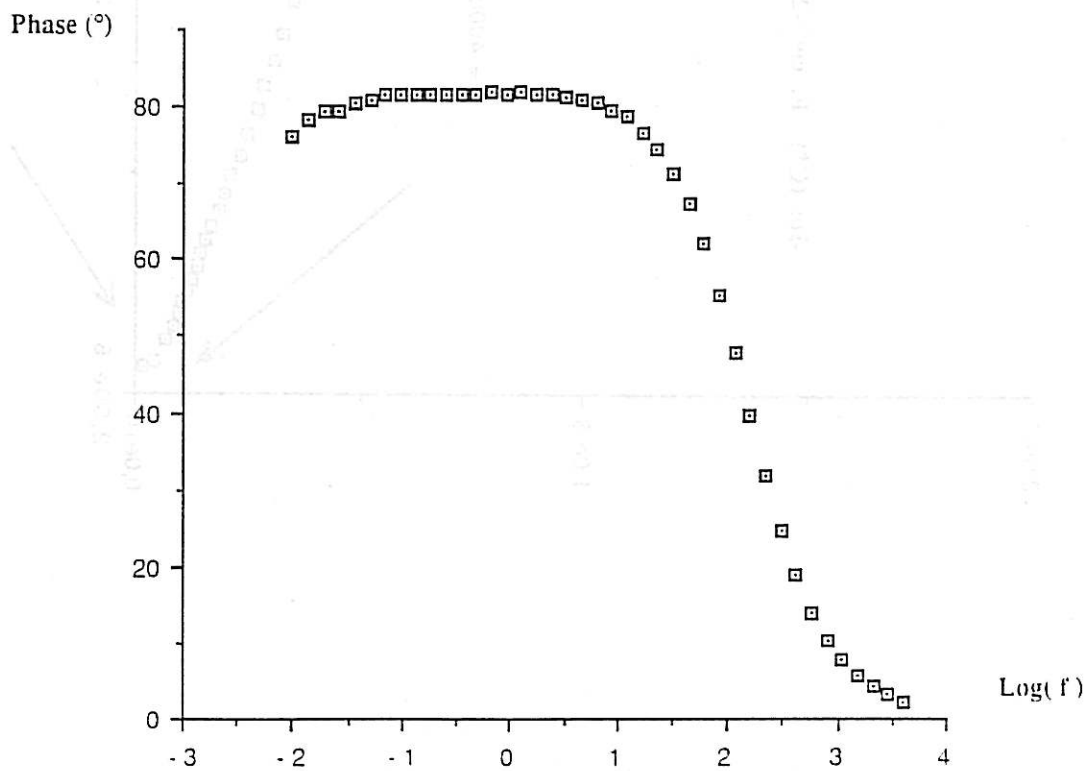
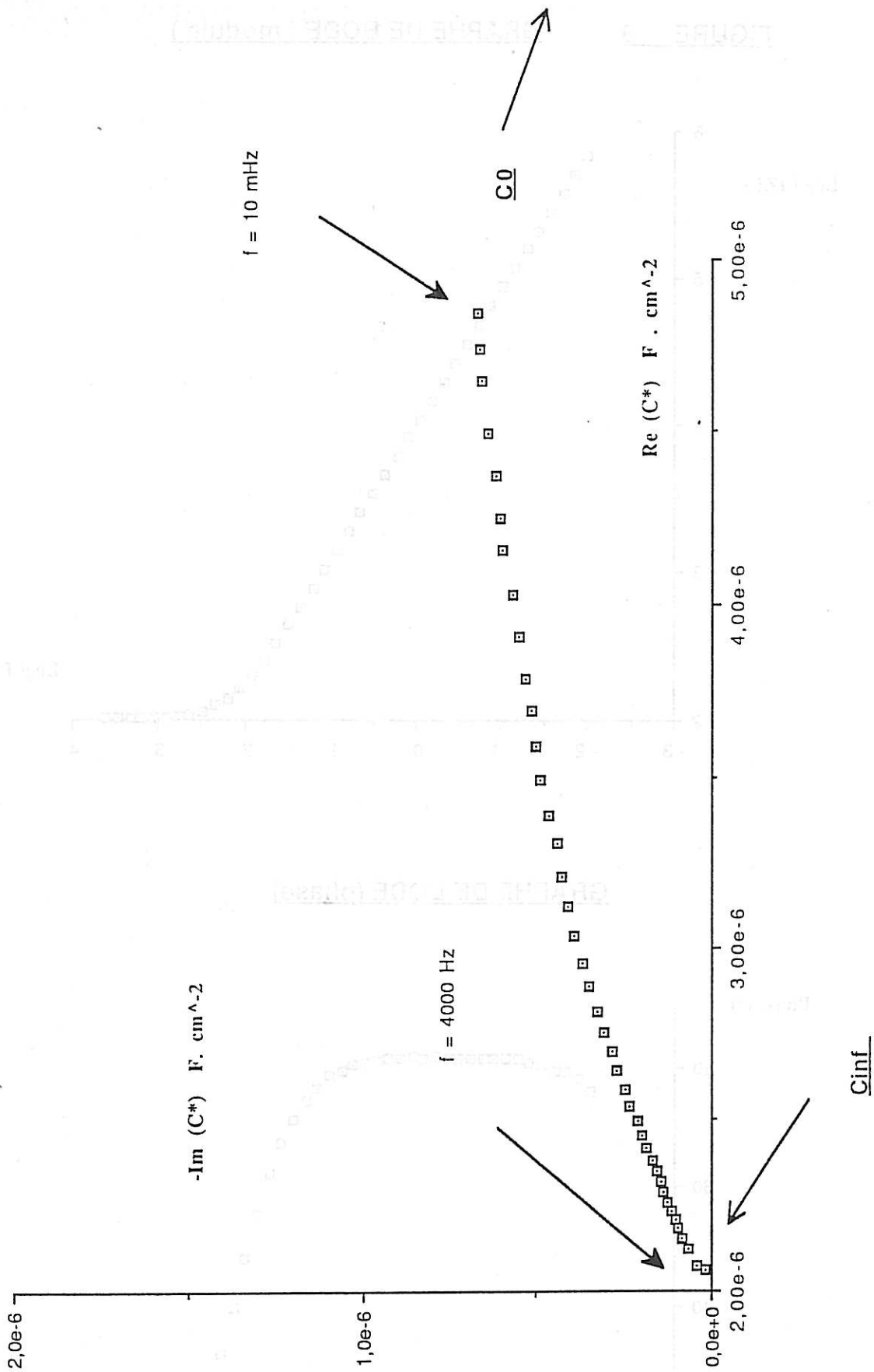


FIGURE 10
GRAPHE DE COLE ET COLE



Pour cela nous avons déposé des quantités croissantes d'huile de laminage sur des échantillons de métal raffiné préalablement dégraissés.

Notons que l'échantillon initial, bien que dégraissé, n'est pas exempt de résidus organiques.

Mode opératoire

La composition du lubrifiant déposé est la suivante :

- Huile : S 20 L
- Dopes : alcool laurique 2,5 %
acide isostéarique 0,25 %.

Le lubrifiant a été mis en solution dans l'hexane avec les concentrations suivantes (% en volume) :

0 %, 0,1 %, 0,6 %, 1,1 %, 4 %

Les échantillons ont été immergés dans les mélanges précédents pendant 10 mn puis ont subi un étuvage pendant 30 mn à 52°C pour éliminer l'hexane.

La quantité d'huile déposée a ensuite été contrôlée par dosage du carbone résiduel de surface (oxydation du carbone sous O_2 et dosage du CO_2).

Parallèlement, des mesures d'impédance ont été réalisées dans un électrolyte éthanol/nitrate de zinc (0,44 M/l) qui a la propriété de ne pas modifier la couche d'oxyde lors de l'immersion. Nous avons en outre vérifié que l'immersion dans l'éthanol, pendant la durée de la mesure d'impédance, ne modifie pas la quantité de lubrifiant présente en surface (pas de dégraissage par l'éthanol).

Dans chaque cas, trois mesures d'impédance ont été réalisées sur trois échantillons différents. L'épaisseur de la couche d'oxyde présente initialement est de : $26 \text{ \AA} \pm 2 \text{ \AA}$ (30 mesures d'épaisseur).

Résultats

Les résultats des mesures d'impédance sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous :

Concentration lubrifiant (%)	Traitement	Carbone résiduel (mg/m ²)	C _{inf} (μF)/cm ²	C ₀ (μF)/cm ²
0	sans	2,1	2,14 ± 0,06	6,93 ± 0,6
0,1	immergé lubrifiant	2,65	2,1 ± 0,06	5,5 ± 1,02
0,6	immergé lubrifiant	3,3	2,14 ± 0,06	5,92 ± 1,02
1,1	immergé lubrifiant	3,95	2,18 ± 0,06	5,5 ± 1,02
4	immergé lubrifiant	4,85	2,20 ± 0,06	5,92 ± 1,02

Tableau 1

Il ressort de ces essais que les valeurs de C_{inf} et C₀ ne dépendent pas significativement de la quantité de lubrifiant déposé.

D'autre part, le paramétrage en fréquence est également indépendant de la quantité de lubrifiant déposé : la fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire de C* est indépendante de la quantité de lubrifiant présent en surface.

Etant donné que l'échantillon témoin n'était pas exempt de résidus de laminage, nous avons voulu renouveler ces expériences sur des échantillons propres. Pour ce faire nous avons utilisé des échantillons de métal raffiné ayant subi un brillantage chimique. Dans ce cas, la quantité de carbone résiduel mesurée est toujours inférieure à 0,3 mg/m² sur les échantillons bruts de brillantage. Les couches utilisées ont une épaisseur d'oxyde d'environ 20 Å.

Les mesures d'impédances réalisées sur des échantillons sur lesquels on a déposé 0,8, 1,2 et 2,6 mg/m² de lubrifiant ont conduit à la même conclusion que dans le cas du métal non brillanté : la présence de résidus organiques en surface ne modifie pas les caractéristiques électriques du système Métal/Oxyde/Electrolyte.

Il faut noter que les mesures d'épaisseur par ellipsométrie ne sont pas non plus sensibles à la présence en surface de résidus de laminage. Il est donc probable que les huiles de laminage sont présentes en surface sous forme d'amas et non pas sous forme de film mince continu. Ceci permet donc de comprendre que la technique d'impédance électrochimique n'est pas sensible à leur présence et ceci d'autant plus que ces résidus de laminage sont connus pour avoir une conductivité non négligeable.

III.3.3 Modifications des caractéristiques diélectriques des couches d'oxydes par déshydratation et hydratation

a) Résultats

Influence d'une déshydratation

Afin de ne pas engendrer de modifications structurales de l'oxyde lors de la déshydratation, celle-ci n'a pas été réalisée par chauffage mais simplement par une mise sous vide pendant 64 heures à 10⁻⁶ torr.

Les échantillons utilisés pour ces essais sont :

- alliage 1200 recuit, stocké 6 mois en bobine en atmosphère humide (atelier), épaisseur d'oxyde = 34 Å ± 2 **avant et après** déshydratation ;
- alliage 1199 raffiné, dégraissé oakite, hydraté 1 h dans l'eau à 20°C, épaisseur d'oxyde = 31 Å ± 2 **avant et après** déshydratation.

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un électrolyte éthanol/nitrate de zinc (0,44 M/l) avec un montage en deux électrodes.

Notons qu'aucune modification des graphes n'est observée lors d'immersions de longues durées dans cet électrolyte .

Les FIGURES 11 (alliage 1200) et 12 (alliage 1199) représentent les diagrammes de Cole et Cole de ces deux types d'échantillons avant et après déshydratation. Les courbes ajustées sur ces figures sont des arcs de cercle.

On remarque que, sans que l'allure générale soit modifiée, les paramètres diélectriques C_{inf} (capacité à fréquence infinie) et C_0 (capacité à fréquence nulle) varient fortement par déshydratation.

On peut noter également qu'au contraire, la pente à hautes fréquences du diagramme de Cole-Cole ne semble pas être modifiée par la déshydratation. Par contre cette pente semble dépendre du type d'oxyde présent : elle n'est pas identique dans les deux cas exposés (alliage 1200 recuit et alliage 1199 dégraissé).

En résumé, une déshydratation se traduit par une diminution de C_0 et de C_{inf} bien que l'épaisseur de la couche reste constante.

Effet d'une hydratation

Autant l'expérience précédente permettait de déshydrater une couche d'oxyde sans induire de modification structurale, autant il est difficile d'hydrater un oxyde sans induire de croissance dès lors que l'eau a atteint le métal.

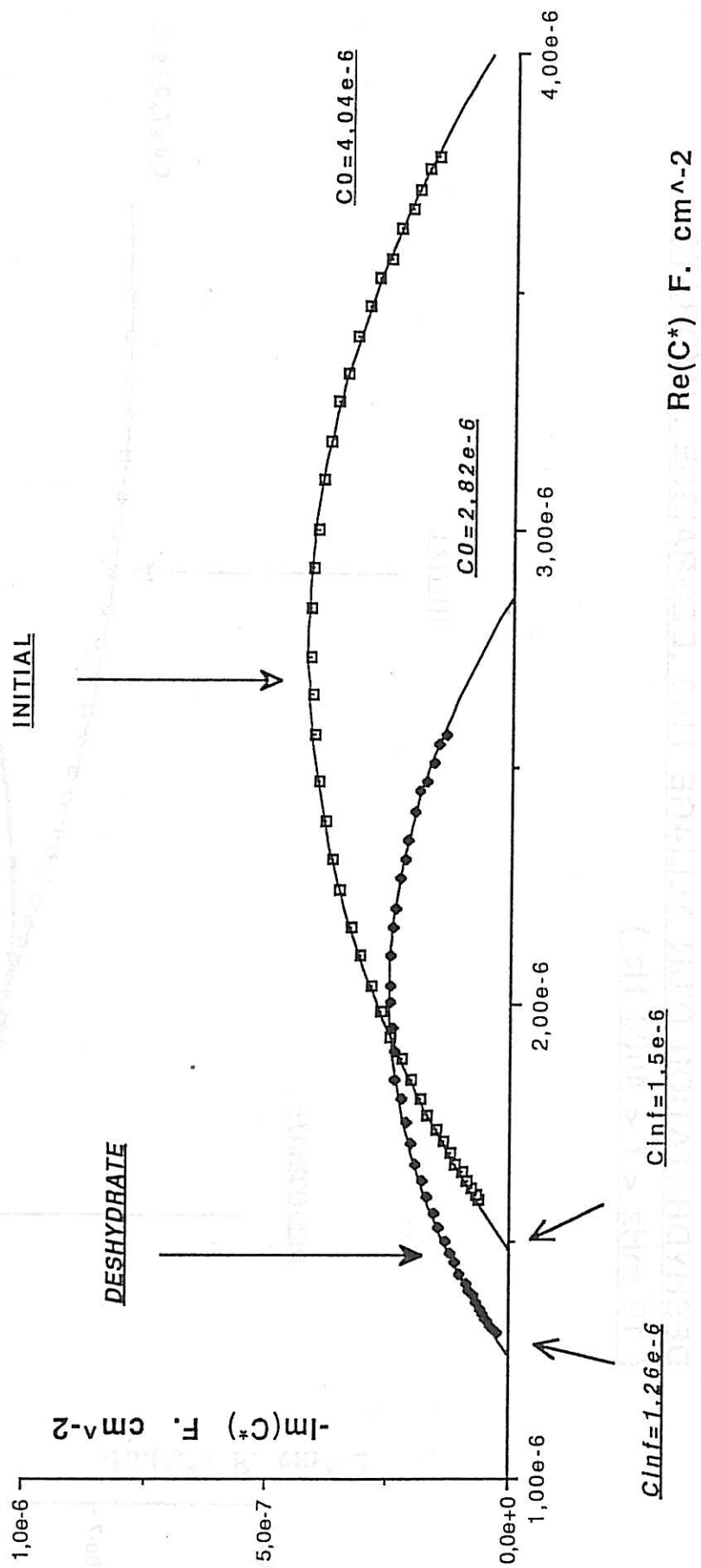
Toutefois, il paraît intéressant d'apprécier si une telle hydratation se traduit par une modification des paramètres diélectriques inverse de celle observée dans le cas de la déshydratation.

L'alliage utilisé dans cette expérience est du 1199 grand brillant (brillance obtenue par laminage uniquement) ayant été dégraissé par solvant (hexane 24 heures).

L'immersion a été réalisée dans de l'eau déminéralisée à 20°C. Les différents échantillons ont été prélevés pour différentes durées d'immersion (de 15 mn à 218 h) et mesurés par impédancemétrie dans un électrolyte aqueux à 0,3 M/l de sulfate de sodium.

FIGURE 11

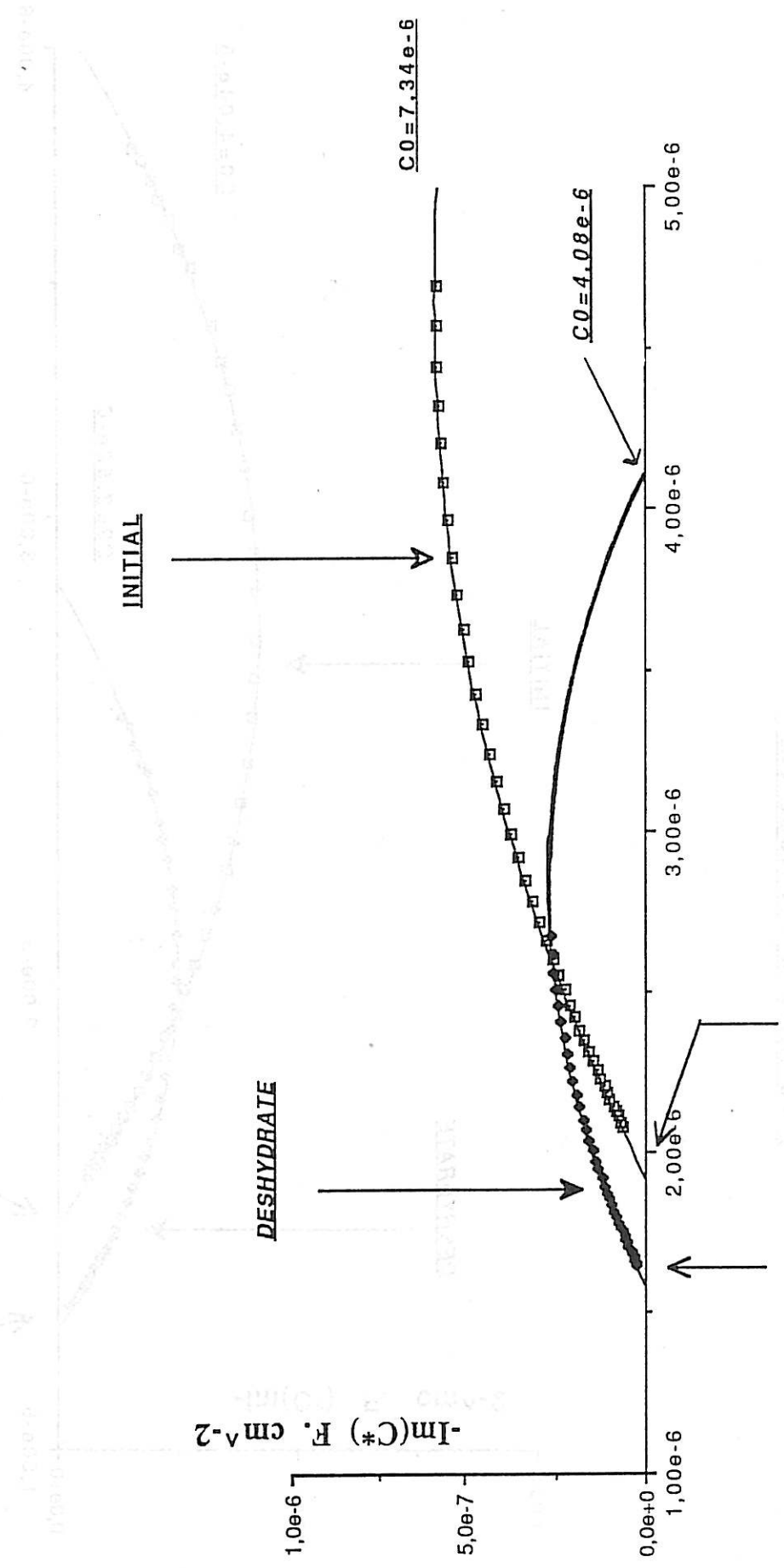
DESHYDRATION D'UN ALLIAGE 1200 RECUIT
ET STOCKE EN MILIEU HUMIDE
(10 mHz < f < 4000 Hz)



Re(C*) F. cm⁻²

FIGURE 12

DESHYDRATATION D'UN ALLIAGE 1199 ,DEGRAISSE , HYDRATE
($10 \text{ mHz} < f < 4000 \text{ Hz}$)



$Re(C^*) F.cm^{-2}$

$C_{inf}=1,59e-6$

$C_{inf}=1,92e-6$

$C_0=7,34e-6$

$C_0=4,08e-6$

La FIGURE 13 représente l'évolution des diagrammes de Cole-Cole pour les différentes durées d'immersion. Sur ces graphes, sont indiquées les épaisseurs atteintes pour la durée d'immersion correspondante (mesure par ellipsométrie).

On s'aperçoit que, dans un premier temps, l'hydratation se traduit par une augmentation des deux paramètres C_{inf} et C_0 . Cependant, pour les longues durées d'immersion, cette augmentation de C_{inf} par hydratation est compensée par une diminution due à la croissance de la couche (e augmente \rightarrow

$$C = \frac{\epsilon S}{e} \text{ diminue}).$$

On peut également remarquer que l'hydratation conduit à une augmentation de la dispersion capacitive : l'écart entre les valeurs maximum et minimum de $Re(C^*)$ augmente lorsque la couche s'hydrate.

Bien que cette expérience ne permette pas de conclure exactement quant à l'origine des phénomènes observés, puisque l'épaisseur de la couche varie au cours de l'immersion, il est intéressant de noter que les évolutions observées lors d'une déshydratation se produisent à l'inverse lors d'une hydratation.

En résumé, on peut donc affirmer que :

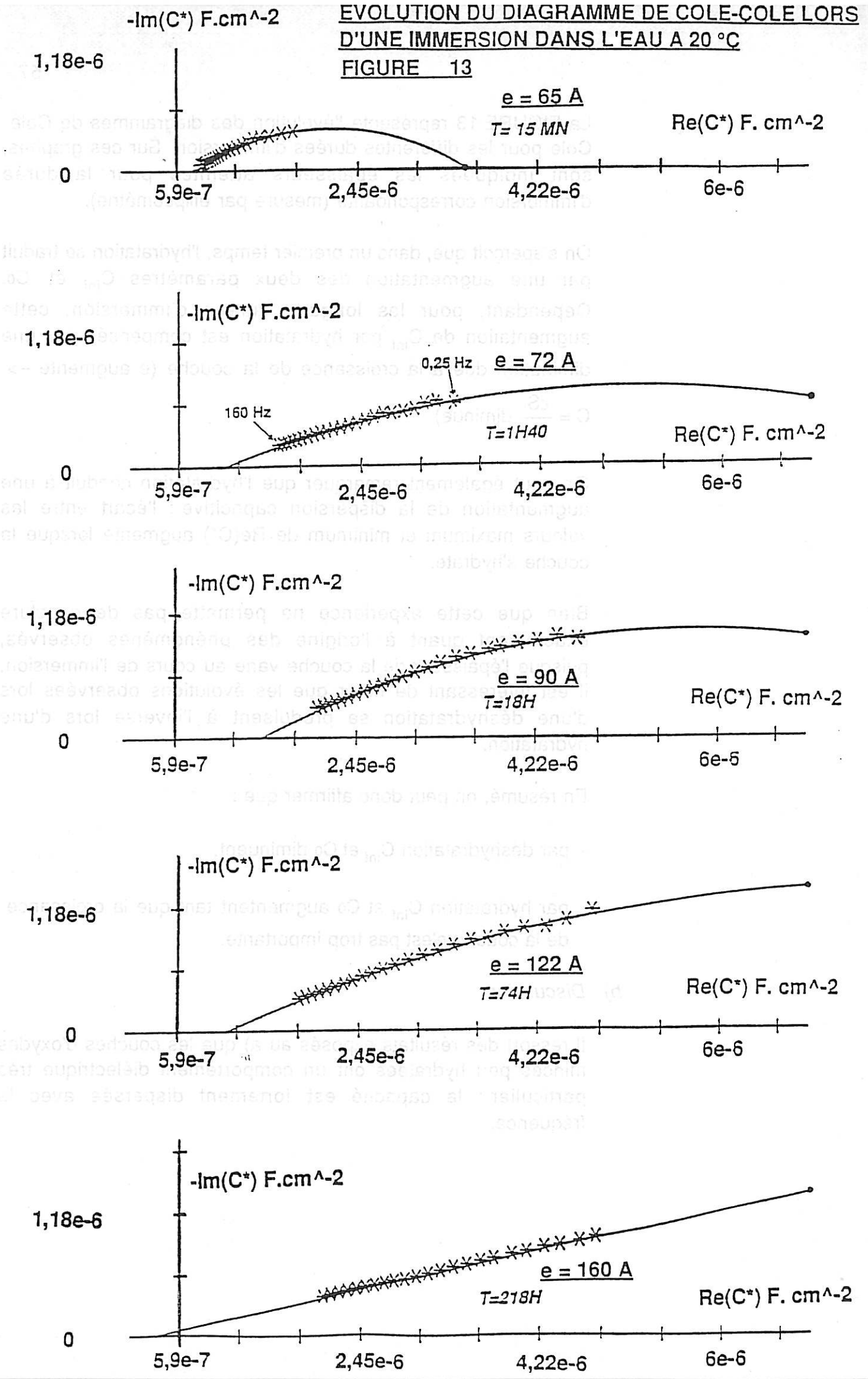
- par déshydratation C_{inf} et C_0 diminuent,
- par hydratation C_{inf} et C_0 augmentent tant que la croissance de la couche n'est pas trop importante.

b) Discussion

Il ressort des résultats exposés au a) que les couches d'oxydes minces peu hydratées ont un comportement diélectrique très particulier : la capacité est fortement dispersée avec la fréquence.

EVOLUTION DU DIAGRAMME DE COLE-COLE LORS D'UNE IMMERSION DANS L'EAU A 20 °C

FIGURE 13



De plus, l'existence de deux valeurs réelles de capacité ressort nettement de l'observation des diagrammes de Cole-Cole (C_{inf} et C_0). Ces graphes sont des arcs de cercles très décentrés et donc s'écartent fortement de l'allure prévue par le modèle de Debye.

La modification des paramètres C_{inf} et C_0 par déshydratation, à **épaisseur d'oxyde constante**, montre que ni C_{inf} ni C_0 ne sont liés de manière univoque à l'épaisseur e de la couche d'oxyde selon une formule du type $C = \frac{\epsilon S}{e}$ où ϵS serait considéré comme constant par rapport à la fréquence et à l'hydratation.

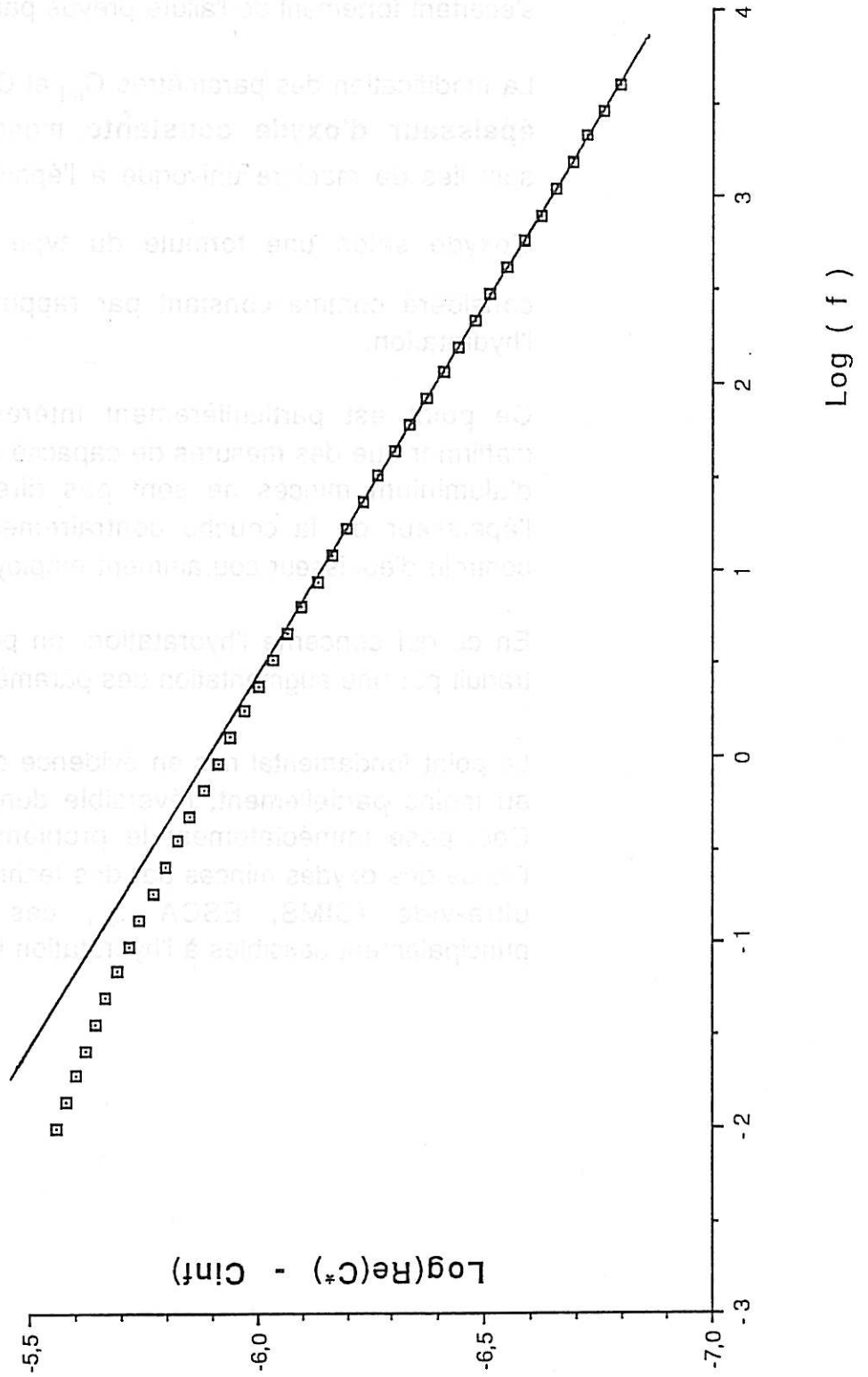
Ce point est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'affirmer que des mesures de capacité sur les couches d'oxyde d'aluminium minces ne sont pas directement corrélables à l'épaisseur de la couche contrairement à des pratiques de contrôle d'épaisseur couramment employées.

En ce qui concerne l'hydratation, on peut dire que celle-ci se traduit par une augmentation des paramètres C_{inf} et C_0 .

Le point fondamental mis en évidence est que l'hydratation est, au moins partiellement, réversible dans ses premiers stades. Ceci pose immédiatement le problème de la pertinence de l'étude des oxydes minces par des techniques fonctionnant sous ultra-vide (SIMS, ESCA ...); ces techniques seront principalement sensibles à l'hydratation irréversible du matériau.

FIGURE 14

GRAPHE $\text{Log} (\text{Re}(C^*) - \text{Cinf}) \approx f (\text{Log}(\text{frequence}))$
pour un échantillon de métal raffiné
dégraissé , hydraté



III.3.4 Modélisation électrique des couches minces peu hydratées

Afin de pouvoir apprécier l'influence de paramètres expérimentaux tels que température, concentration,... il est nécessaire d'avoir une formulation mathématique qui décrive les résultats expérimentaux. En particulier, la forme de la loi de dispersion en fréquence de la capacité doit être déterminée. De même, il paraît souhaitable de pouvoir proposer un schéma électrique équivalent dans lequel apparaîtrait une capacité directement liée à l'épaisseur de l'oxyde.

C'est ce que nous proposons de faire dans les paragraphes suivants a) et b) sans chercher pour l'instant à interpréter physiquement le circuit équivalent proposé.

a) Loi de dispersion capacitive

Comme cela a été indiqué au paragraphe III.2.4.c, la recherche d'une formulation de C^* en fonction de la fréquence est plus facile à réaliser à partir de la partie réelle de C^* .

La FIGURE 14 représente le graphe $\log (Re(C^*) - C_{inf})$ en fonction de $\log (f)$.

La linéarité du graphe dans les hautes et moyennes fréquences montre que, dans ce domaine, la loi de dispersion est du type :

$$\log (C' - C_{inf}) = -\alpha \log (\omega) + cste \quad (\alpha > 0)$$

et donc :

$$C' - C_{inf} = \frac{B'}{\omega^\alpha}$$

D'après les relations de Kramers-Kronig, ceci impose que C'' obéisse à une loi du même type :

$$C'' = \frac{B''}{\omega^\alpha}$$

On peut donc dire que, dans les hautes fréquences, la loi de dispersion auquel obéit la couche d'oxyde d'aluminium mince est la loi proposée par Jonscher :

$$C^* = C_{\text{inf}} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}} \quad (37)$$

Notons que la dimension du paramètre B dépend de $1-n$: B s'exprime en Farad . s⁻⁽¹⁻ⁿ⁾.

Remarque :

W. Scheider [réf. 32] a montré que l'impédance peut alors s'écrire : $Z = R^n \times (Z_c)^{1-n}$. Dans le cas des métaux nus, R est alors directement proportionnel à la résistivité de l'électrolyte. Le paramètre Z_c tient compte, lui, des éléments capacitifs.

En ce qui concerne les basses fréquences, on retrouve sur le graphe $\log(C' - C_{\text{inf}}) = f(\log f)$ la convergence observée en diagramme de Cole-Cole vers une capacité réelle C_0 .

b) *Schéma électrique équivalent - Simulation*

Afin de proposer un circuit équivalent qui soit compatible avec les caractéristiques diélectriques et géométriques de la couche d'oxyde, il est nécessaire avant tout de mettre en évidence un paramètre du circuit équivalent qui soit directement lié à l'épaisseur de celle-ci.

Pour ce faire, il faudrait logiquement disposer d'échantillons d'épaisseurs différentes ayant le même degré d'hydratation. Malheureusement, ceci n'est pas possible expérimentalement ou plutôt, nous n'avons pas les moyens de contrôler que deux échantillons sont également hydratés.

Par conséquent, nous ne pouvons qu'essayer de rechercher une dépendance d'un paramètre avec l'épaisseur, à degré d'hydratation variable.

Comme il a été montré au paragraphe III.3.3.b, C_{inf} et C_0 ne sont pas directement inversement proportionnels à l'épaisseur. Une autre façon de le montrer est de calculer les valeurs des constantes diélectriques que devrait avoir le diélectrique pour que la capacité de l'oxyde soit égale à C_{inf} ou C_0 (l'épaisseur étant connue grâce aux mesures faites par ellipsométrie).

Le tableau 2 donne les constantes diélectriques relatives calculées ($\epsilon_{inf r}$ et $\epsilon_0 r$) à partir des valeurs de C_{inf} et C_0 pour un certain nombre d'échantillons d'épaisseur et de degré d'hydratation différents. La formule de calcul utilisée est celle du condensateur plan :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \times \text{surface}}{\text{épaisseur}} \quad (38)$$

Sachant que la constante diélectrique relative de l'alumine anhydre est égale à 9 dans le domaine de fréquence que nous utilisons et que celle des hydrates irréversibles est toujours plus élevée (entre 12 et 20), il apparaît clairement que C_{inf} n'est pas directement une capacité d'oxyde car les valeurs calculées sont toutes nettement inférieures à 9.

En ce qui concerne C_0 , il est plus difficile de conclure. Cependant, la faible hydratation subie par les échantillons laisse penser que la constante diélectrique de ces oxydes est assez voisine de 9 (sauf éventuellement pour l'échantillon G) et donc C_0 ne semble pas non plus être directement une capacité d'oxyde (ceci sera confirmé ultérieurement au paragraphe III.3.5.e).

La diminution simultanée des paramètres C_{inf} et C_0 lors d'une déshydratation laisse penser qu'ils ne sont pas indépendants : on peut envisager que la diminution de l'un est liée à la diminution de l'autre.

Dans ces conditions, on est amené à envisager un circuit équivalent composé de deux capacités en série ou en parallèle.

Tableau 2

Repère échantillons	Nombre d'échantillons testés	Echantillon	Epaisseur (Å)	C _{inf} (μF/cm ²)	C ₀ (μF/cm ²)	ε _{inf r}	ε _{0 r}
A	5	1199 dégraissé oakite Hydraté 1 h eau 20°C	31 ± 2	1,92	7,34	6,73	25,7
B	5	1199 dégraissé oakite Hydraté 1 h eau 20°C Déshydraté 64 h sous 10 ⁻⁶ torr	31 ± 2	1,59	4,08	5,57	14,3
C	4	1200 recuit Stocké 6 mois	34 ± 2	1,5	4,04	5,76	15,53
D	4	1200 recuit Stocké 6 mois Déshydraté 64 h sous 10 ⁻⁶ torr	34 ± 2	1,26	2,82	4,84	10,84
E	10	1199 dégraissé oakite	24 ± 1	2,16	6	6,11	16,96
F	4	1199 dégraissé oakite Déshydraté 64 h sous 10 ⁻⁶ torr	24 ± 2	1,93	4,5	5,45	12,73
G	5	1199 hydraté 6 h eau à 20°C	42 ± 2	1,64	9,03	7,79	42,9
H	5	1199 hydraté 6 h eau à 20°C, déshydraté 64 h sous 10 ⁻⁶ torr	42 ± 3	1,50	6 μF	7,12	28,5

Compte tenu du fait que la constante diélectrique équivalente calculée à partir de C_{inf} est toujours nettement inférieure à 9, seule l'hypothèse série peut convenir pour interpréter nos résultats. En effet, toute association de capacités en parallèle conduirait à une constante diélectrique équivalente supérieure ou égale à 9.

Pour tester l'hypothèse série, considérant que C_0 est en série avec une capacité C_1 , il est nécessaire d'apprécier si C_1 peut être une capacité liée directement à l'oxyde. Pour cela, il faut calculer C_1 et sa constante diélectrique relative équivalente grâce aux épaisseurs mesurées par ellipsométrie.

L'hypothèse série signifie :

$$\frac{1}{C_{inf}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{C_0 C_{inf}}{C_0 - C_{inf}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{1r} S}{e} \quad (39)$$

Le tableau 3 ci-dessous donne les valeurs de C_1 dans les différents cas (A, B, C, D, E, F, G, H) ainsi que les valeurs de ϵ_{1r} équivalente.

Echantillon	C_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	ϵ_{1r}
A	2,6	9,11
B	2,61	9,15
C	2,38	9,15
D	2,28	8,77
E	3,37	9,15
F	3,38	9,17
G	2	9,5
H	2	9,5

Tableau 3

Les valeurs des constantes diélectriques calculées à partir de C_1 sont très proches de la constante diélectrique de l'alumine anhydre. Pour les échantillons G et H, la constante calculée est légèrement plus élevée, ce qui n'est pas anormal puisque la légère croissance observée par immersion dans l'eau pendant 6 heures (+ 18 Å) a certainement conduit à la formation d'une couche en partie hydratée irréversiblement.

Dans les autres cas, les écarts observés sur la constante diélectrique ϵ_{1r} n'excèdent pas 3,5 % de la valeur moyenne qui est de 9,08. Compte tenu des incertitudes sur les mesures d'épaisseurs, cette reproductibilité est tout à fait satisfaisante.

Ces résultats montrent qu'il est possible de décrire les comportements au niveau des extrémités du domaine de fréquence exploré (fréquence infinie, fréquence nulle) par un circuit équivalent composé de deux capacités en série C_0 et C_1 . La capacité C_1 , dans cette représentation, peut être considérée comme la capacité diélectrique de l'oxyde à fréquence infinie :

$$C_1 = C_{inf}^{ox}$$

La capacité C_{inf} n'est alors que la capacité équivalente à C_{inf}^{ox} et C_0 en série :

$$C_{inf} = \left(\frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_{inf}^{ox}} \right)^{-1} = \frac{C_{inf}^{ox} C_0}{C_0 + C_{inf}^{ox}} \quad (40)$$

On retrouve alors facilement le comportement expérimental observé lors d'une déshydratation : si C_0 diminue, C_{inf} diminue également.

En ce qui concerne la dispersion en fréquence de la capacité C^* , il n'y a pas d'autre possibilité que de l'attribuer à C^{oxyde} puisque C_0 est la limite basse fréquence du graphe de Cole-Cole.

Grâce aux résultats du paragraphe III.3.4.a), on peut alors supposer que C^{oxyde} obéit à la loi de dispersion suivante :

$$C^{oxyde} = C_{inf}^{ox} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}} \quad (41)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C'^{\text{oxyde}} = C_{\text{inf}}^{\text{ox}} + \frac{B \cos\left((1-n)\frac{\pi}{2}\right)}{\omega^{1-n}} \end{array} \right. \quad (42)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C''^{\text{oxyde}} = \frac{B \sin\left((1-n)\frac{\pi}{2}\right)}{\omega^{1-n}} \end{array} \right. \quad (43)$$

Le paramètre $1-n$ peut être facilement calculé à partir de la pente de la droite $\log(C' - C_{\text{inf}}^{\text{ox}}) = g(\log f)$ en hautes fréquences (cf. FIGURE 14).

Il est alors possible de réaliser une simulation du diagramme de Cole-Cole et d'optimiser l'ajustement entre graphe expérimental et graphe théorique en faisant varier le paramètre B .

La FIGURE 15 représente le graphe expérimental et le graphe simulé avec les valeurs suivantes des paramètres :

$$1 - n = 0,27$$

$$C_{\text{inf}}^{\text{ox}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ F}$$

Remarque :

Pour une meilleure lisibilité, le graphe simulé a été décalé selon l'axe C'' d'une quantité constante ($5 \cdot 10^{-8} \text{ F}$).

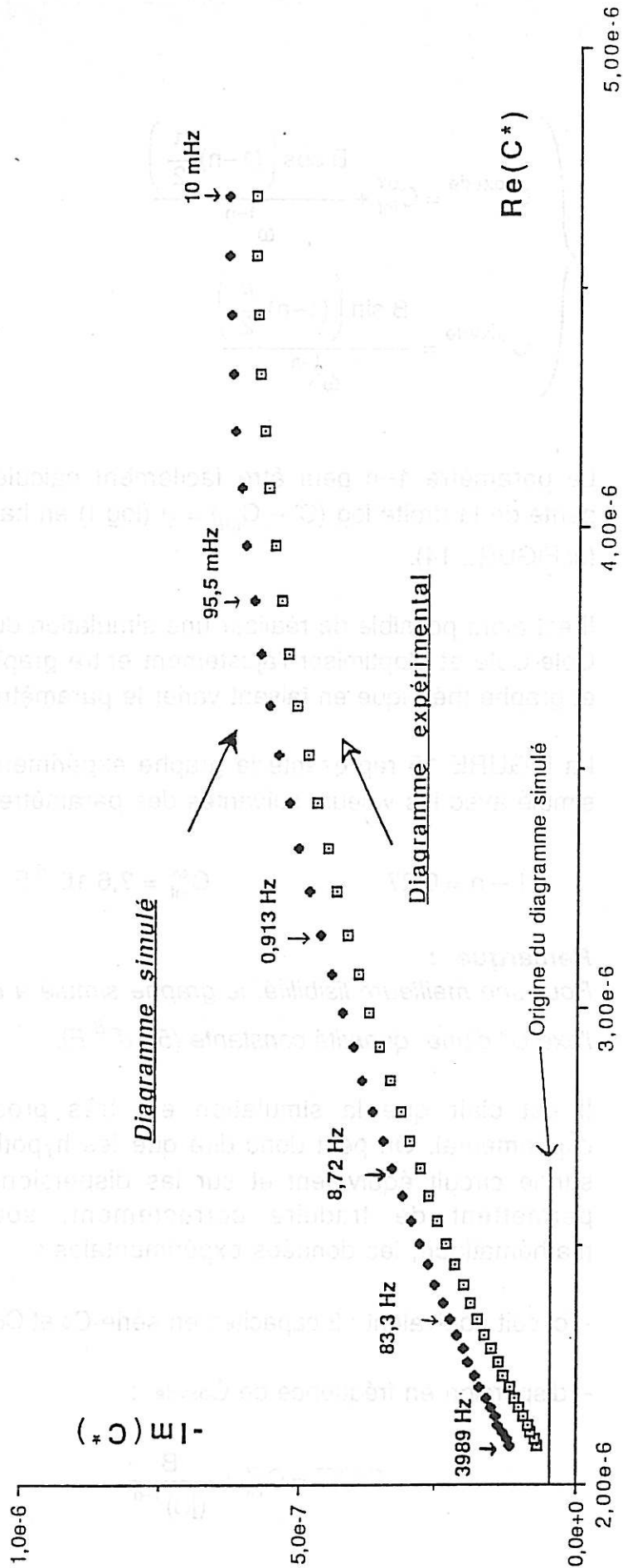
Il est clair que la simulation est très proche du graphe expérimental. On peut donc dire que les hypothèses suivantes sur le circuit équivalent et sur les dispersions en fréquence permettent de traduire correctement, sous une forme mathématique, les données expérimentales :

- circuit équivalent : 2 capacités en série C_0 et C_{oxyde}
- dispersion en fréquence de C_{oxyde} :

$$C^{\text{oxyde}} = C_{\text{inf}}^{\text{ox}} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}}$$

FIGURE 15

SIMULATION DU DIAGRAMME DE COLE-COLE
D'UN OXYDE HYDRATE (1199 , 1H EAU 20 °C)



$C_0 = 7,34e-6 \text{ F}$ $1-n = 0,27$
 $C_{inf}(\text{oxyde}) = 2,6e-6 \text{ F}$ $B = 4,9e-6 \text{ F} \cdot s^{-0,27}$

Cette façon d'exprimer mathématiquement les caractéristiques diélectriques des couches d'oxyde d'aluminium minces peu hydratées permet d'avoir à notre disposition quatre paramètres exploitables :

- C_{inf}^{ox} : capacité de l'oxyde à fréquence infinie
 → inversement proportionnelle à l'épaisseur
 → proportionnelle à la constante diélectrique de l'oxyde
- C_0 : capacité à fréquence nulle
- $1-n$: paramètre de décentrement du cercle de Cole et Cole
 → $tg\left((1-n)\frac{\pi}{2}\right)$ = pente du diagramme de Cole et Cole en hautes fréquences
- B : paramètre quantifiant la dispersion capacitive (à $(1-n)$ constant).

Ce sont ces différents paramètres dont les variations avec les paramètres opératoires (T° , C° , ...) seront étudiées dans les paragraphes suivants.

On peut se demander à présent si ce type d'association en série correspond à une formulation mathématique connue. Lorsque

l'on place une capacité C_0 et une capacité $C_{ox} = C_{inf}^{ox} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}}$

en série, la capacité équivalente est alors :

$$C_{eq} = C_0 \times \frac{\left(1 + \frac{(j\omega)^{1-n}}{\left(\frac{B}{C_{inf}^{ox}}\right)}\right)}{\left(1 + \frac{(j\omega)^{1-n}}{\left(\frac{B}{C_0 + C_{inf}^{ox}}\right)}\right)} \quad (44)$$

ou encore :

$$C_{eq} = \frac{C_0 C_{inf}^{ox}}{C_0 + C_{inf}^{ox}} + \frac{C_0^2 / (C_0 + C_{inf}^{ox})}{1 + \frac{B}{\left(\frac{C_0 + C_{inf}^{ox}}{C_0 + C_{inf}^{ox}} \right)^{1-n}}} \quad (45)$$

Sachant que :

$$C_{inf} = \frac{C_0 C_{inf}^{ox}}{C_0 + C_{inf}^{ox}} \quad (46)$$

et que :

$$C_0 - C_{inf} = \left(\frac{C_0^2}{C_0 + C_{inf}^{ox}} \right) \quad (47)$$

on obtient :

$$C_{eq} = C_{inf} + \frac{C_0 - C_{inf}}{1 + \frac{B}{\left(\frac{C_0 + C_{inf}^{ox}}{C_0 + C_{inf}^{ox}} \right)^{1-n}}} \quad (48)$$

Cette dernière formulation est rigoureusement identique à la formulation de Cole et Cole.

On s'aperçoit donc que l'association série utilisée pour le circuit équivalent donne la formulation mathématique proposée par Cole et Cole pour décrire les écarts au modèle de Debye. Pourtant, ces deux points de vue diffèrent totalement au niveau de leurs sens physiques respectifs. Ce point sera largement discuté au paragraphe III.3.7.

c) *Discussion*

L'invariance de la constante diélectrique $\epsilon_{\text{inf}}^{\text{ox}}$ avec l'hydratation est un fait remarquable mais peut paraître étonnant. En effet, la constante diélectrique équivalente d'un matériau contenant des molécules d'eau devrait normalement dépendre de la quantité d'eau incorporée et donc du degré d'hydratation car l'eau et l'alumine ont des constantes diélectriques propres très différentes.

Ceci laisse donc supposer que la quantité d'eau incorporée sous une forme peu liée est relativement faible (eau moléculaire ou ions OH^- , H^+). Cette différence avec le comportement de matériaux tels que les polymères peut se comprendre compte tenu de la forte compacité des oxydes d'aluminium.

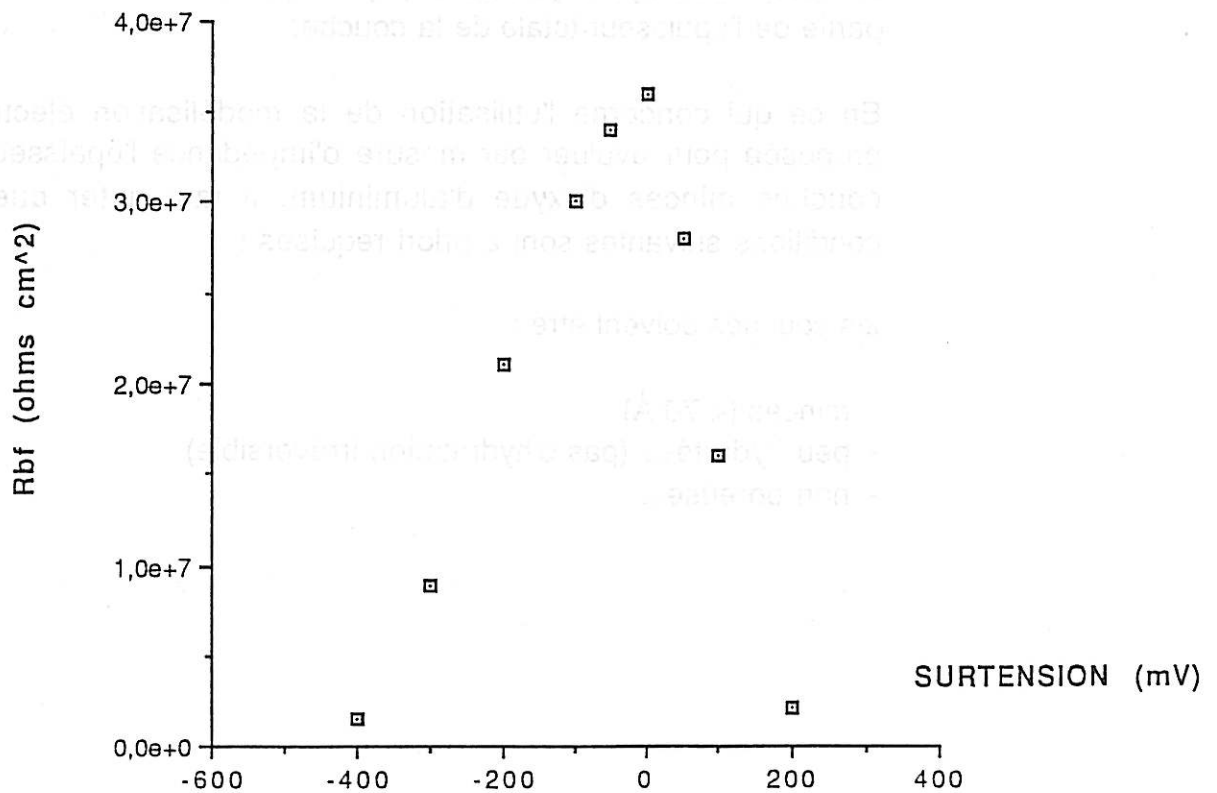
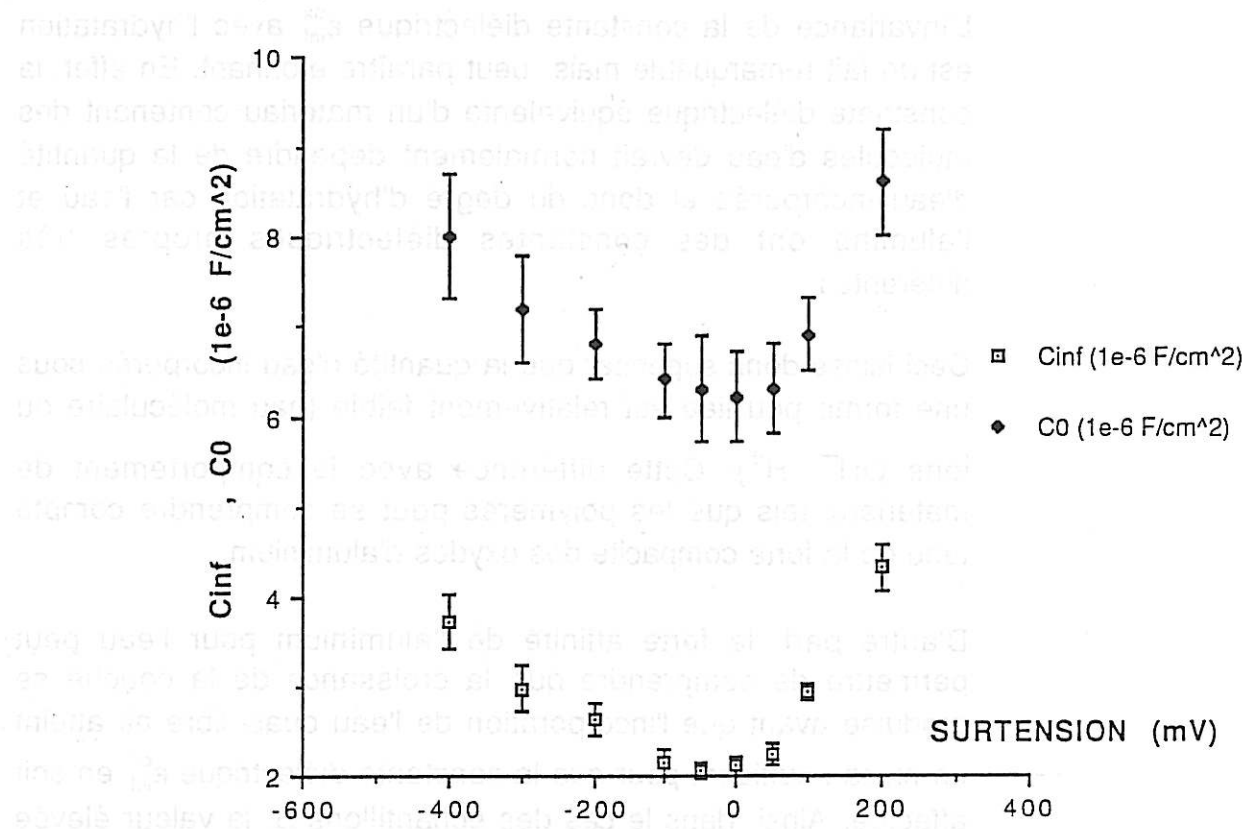
D'autre part, la forte affinité de l'aluminium pour l'eau peut permettre de comprendre que la croissance de la couche se produise avant que l'incorporation de l'eau quasi libre ait atteint un niveau suffisant pour que la constante diélectrique $\epsilon_{\text{inf}}^{\text{ox}}$ en soit affectée. Ainsi, dans le cas des échantillons G, la valeur élevée de la constante diélectrique calculée ne peut être attribuée à l'eau peu liée présente au sein de l'oxyde car cette valeur ne diminue pas par traitement de déshydratation sous vide. Il faut donc considérer que cette valeur élevée est la marque de la formation d'un hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium sur une partie de l'épaisseur totale de la couche.

En ce qui concerne l'utilisation de la modélisation électrique proposée pour évaluer par mesure d'impédance l'épaisseur de couches minces d'oxyde d'aluminium, il faut noter que les conditions suivantes sont a priori requises :

les couches doivent être :

- minces ($< 70 \text{ \AA}$)
- peu hydratées (pas d'hydratation irréversible)
- non poreuses.

INFLUENCE DE LA POLARISATION SUR METAL RAFFINE DEGRAISSE



III.3.5 Influences des variables opératoires

Les différents paramètres expérimentaux que l'on a pu faire varier sont :

- la polarisation de l'échantillon
- le pH de la solution servant à hydrater la couche
- la nature du sel de l'électrolyte
- la concentration de l'électrolyte
- la nature du solvant composant l'électrolyte
- la température de l'électrolyte
- l'hydratation de la couche (par traitement sous vide).

a) Influence de la polarisation des échantillons

L'alliage utilisé est du 1199 dégraissé oakite.

Les essais ont été réalisés dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc à 0,44 M/l.

Trois échantillons ont été utilisés pour chaque valeur de surtension de polarisation imposée.

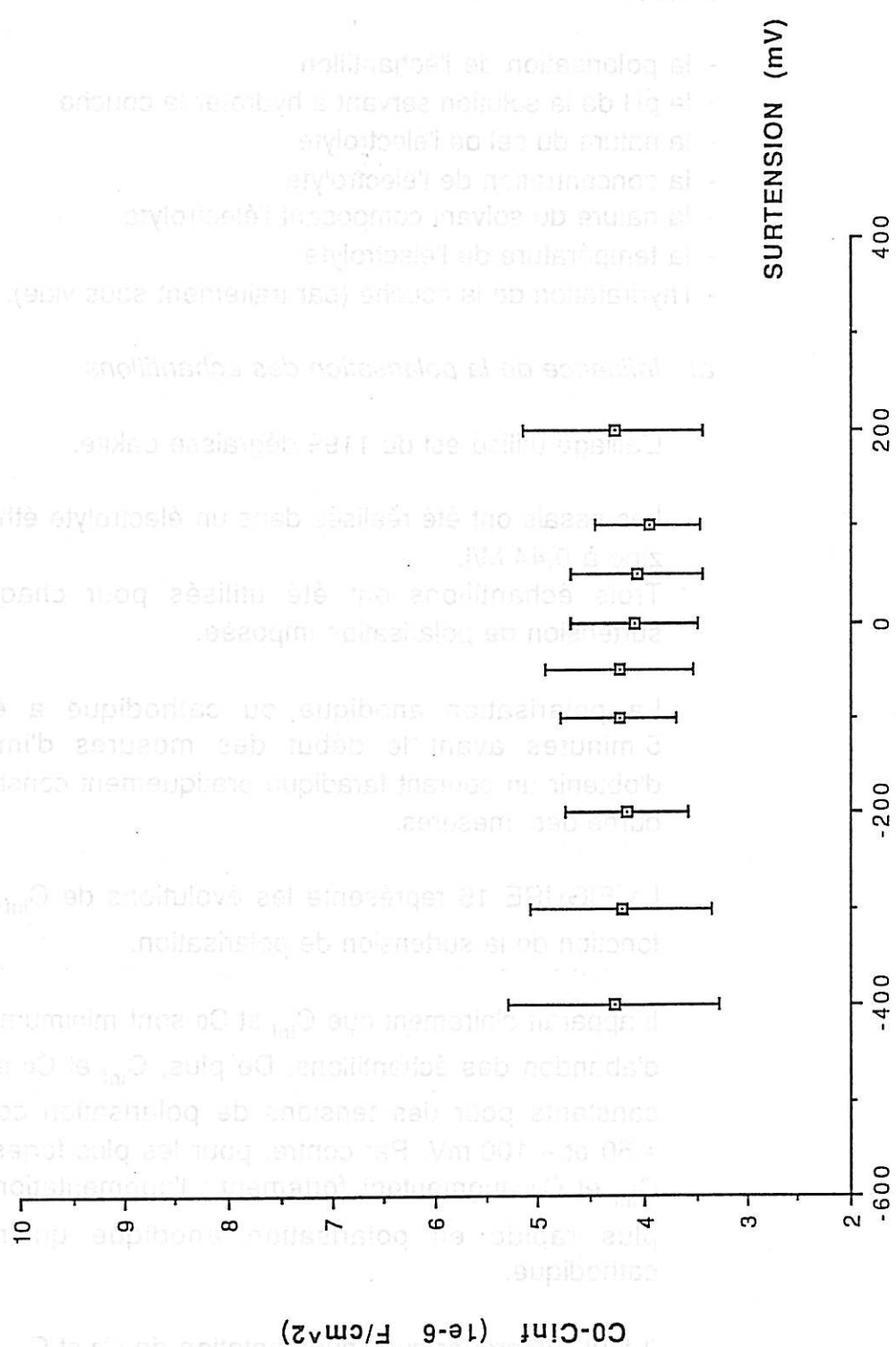
La polarisation anodique ou cathodique a été appliquée 5 minutes avant le début des mesures d'impédance afin d'obtenir un courant faradique pratiquement constant pendant la durée des mesures.

La FIGURE 16 représente les évolutions de C_{inf} , C_o et RBF en fonction de la surtension de polarisation.

Il apparaît clairement que C_{inf} et C_o sont minimum aux potentiels d'abandon des échantillons. De plus, C_{inf} et C_o sont quasiment constants pour des tensions de polarisation comprises entre + 50 et - 100 mV. Par contre, pour les plus fortes polarisations, C_{inf} et C_o augmentent fortement ; l'augmentation est d'ailleurs plus rapide en polarisation anodique qu'en polarisation cathodique.

Il faut remarquer que l'augmentation de C_o et C_{inf} pour les fortes surtensions correspond à une baisse importante de RBF.

FIGURE 17
INFLUENCE DE LA POLARISATION SUR LE
PARAMETRE (C0-Cinf)



Les différents paramètres expérimentaux que l'on a pu faire varier sont :

- la polarisation de l'électrolyte
- la nature du sel de l'électrolyte
- la concentration de l'électrolyte
- la nature du solvant (composé électrolyte)
- la température de l'électrolyte
- l'agitation de la cellule (par exemple avec une pompe)

Etant donné que RBF est essentiellement une résistance due aux défauts de la couche, on peut penser que cette diminution de RBF est engendrée par une dégradation de la couche d'oxyde. Cette dégradation de la couche d'oxyde peut être due en polarisation anodique à un phénomène de dissolution-piqûration et en polarisation cathodique à un dégagement gazeux (présence de 3 % d'eau dans l'éthanol).

Dans ces conditions, on comprend facilement que la capacité augmente lorsque les échantillons sont polarisés, par formation de zones où le métal se retrouve "à nu". Ceci correspond en termes électriques à la mise en parallèle de la capacité du film avec une capacité de type double couche (métal/électrolyte). Cette capacité interfaciale augmente d'autant plus que la zone de l'oxyde qui est dégradée devient plus importante. Une confirmation de cette mise en parallèle d'une capacité interfaciale est donnée par le graphe de la FIGURE 17 qui représente l'évolution de $Co-C_{inf}$ en fonction de la surtension de polarisation.

On s'aperçoit que $Co-C_{inf}$ dépend très peu de la polarisation. Ceci signifie que Co et C_{inf} augmentent d'une même quantité lorsque l'échantillon est polarisé. Ceci est tout à fait compatible avec l'hypothèse parallèle.

Un autre argument allant en faveur d'une interprétation en termes de dégradation de la couche d'oxyde est l'irréversibilité de l'augmentation de capacité observée en polarisation. En effet, si après une mesure en polarisation on réalise une mesure au potentiel d'abandon du système, on trouve des valeurs de C_{inf} et Co nettement plus élevées que celles obtenues sur des échantillons n'ayant pas subi de polarisation préalable. Cependant, ces valeurs de C_{inf} et Co sont plus faibles que celles obtenues en polarisation, ce qui met en évidence une lente reconstitution de la couche d'oxyde après retour au potentiel d'abandon.

En résumé, nous pouvons dire que la polarisation des échantillons induit une dégradation de la couche d'oxyde et que par conséquent les modifications de C_{inf} et Co ne peuvent être attribuées à une influence de la surtension de polarisation sur les caractéristiques diélectriques intrinsèques de la couche d'oxyde.

b) *Influence du pH de la solution hydratante :*

Les essais ont été réalisés sur un alliage d'aluminium raffiné 1199 dégraissé à l'oakite et hydraté 6 heures dans de l'eau de pH compris entre 4 et 9 (domaine théorique de stabilité de l'alumine). Les solutions ont été faites par ajouts d'acide acétique dilué ou de soude diluée et le pH a été mesuré à l'aide d'un pHmètre.

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées après rinçage et séchage des échantillons. Les mesures d'impédances ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc à 0,4 M/l.

Quatre échantillons par cas ont été mesurés. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous.

Ech.	pH	Epaiss. (Å)	C _{inf} (μF/cm ²)	C ₀ (μF/cm ²)	C _{inf} ^{ox} (μF/cm ²)	ε _r	B (F.s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾)	B x épais. (F.s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾ x Å)	1-n
1	4,02	30 ± 1	2,51 ± 0,2	8,7 ± 2	3,53	11,9	7,2 10 ⁻⁶	2,16 10 ⁻⁴	0,245
2	5,13	49 ± 2	1,41 ± 0,1	9 ± 1,1	1,68	9,3	4,3 10 ⁻⁶	2,11 10 ⁻⁴	0,25
3	6,21	52 ± 2	1,34 ± 0,15	8,6 ± 1	1,59	9,34	3,9 10 ⁻⁶	2,03 10 ⁻⁴	0,25
4	7,15	50 ± 2	1,39 ± 0,09	8,4 ± 1,1	1,66	9,42	3,9 10 ⁻⁶	1,95 10 ⁻⁴	0,245
5	8,03	64 ± 3	1,22 ± 0,12	8,9 ± 2	1,41	10,23	3,4 10 ⁻⁶	2,17 10 ⁻⁴	0,26
6	9,1	72 ± 3	1,28 ± 0,15	9,7 ± 2	1,47	12	3,5 10 ⁻⁶	2,52 10 ⁻⁴	0,285

Tableau 4

L'analyse des résultats dans le cadre de cette expérience est particulièrement délicate compte tenu de la croissance de la couche lors de l'immersion.

Le paramètre C₀ semble ne pas ou peu dépendre du pH (compte tenu des incertitudes).

La constante diélectrique relative apparente de l'oxyde formé semble au contraire dépendre du pH de la solution hydratante et ceci, surtout aux extrémités du domaine de pH exploré.

Ceci n'est pas vraiment étonnant car, pour les pH voisins de 4 et 9, il est probable que des dissolutions au moins locales de la couche d'oxyde se produisent rendant ainsi étonnée l'hypothèse de deux capacités en série basée sur l'homogénéité en épaisseur de la couche d'oxyde. Notons également que le paramètre $1-n$ augmente pour les pH voisins de 9, ce qui laisse supposer une modification de la nature de la couche d'oxyde par hydratation en milieu alcalin. Ceci n'est pas le cas à $\text{pH} = 4$ et on peut donc penser que la valeur élevée de ϵ_r dans ce cas est due à la présence en parallèle sur C^* d'une capacité à l'interface métal/électrolyte dans les zones où l'oxyde est dissous et seulement partiellement reformé lors du rinçage.

En ce qui concerne l'évolution du paramètre B, il est nécessaire de le normaliser en le multipliant par l'épaisseur des couches pour obtenir des valeurs qui ne soient pas directement dépendantes de celle-ci ($\text{capacité} \propto \frac{1}{e} \Rightarrow B \propto \frac{1}{e} \Rightarrow B \times e$ théoriquement indépendant de l'épaisseur).

Le paramètre ($B \times \text{épaisseur}$) semble diminuer légèrement lorsque le pH augmente sauf pour les couches formées en milieu très alcalin. Ce dernier point est sans doute à relier à la modification de la nature de la couche dans ce domaine de pH.

En raison de l'augmentation de l'épaisseur lors de ces essais, la diminution de ($B \times \text{épaisseur}$) doit être confirmée avec des échantillons ne subissant pas de croissance lors de l'hydratation. C'est ce que nous nous sommes proposés de faire en hydratant les couches pendant une durée plus brève (1 heure).

Malheureusement, les résultats obtenus n'ont montré aucune différence significativement représentative dans la gamme $5 < \text{pH} < 8$. De plus, pour les pH voisins de 4 et 9, les résultats se sont révélés trop dispersés pour pouvoir en tirer des conclusions.

Aucune conclusion véritablement marquée n'a donc pu être obtenue en ce qui concerne l'influence du pH de la solution hydratante.

c) *Influence de la concentration de l'électrolyte*

L'alliage utilisé est du 1199 dégraissé oakite qui a été immergé pendant 4 heures dans de l'eau déminéralisée à 20°C.

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-Zn(NO₃)₂ de concentration 0,02, 0,1, 0,3, 0,5 et 1 mole/litre après 15 mn de stabilisation de potentiel.

Le tableau 5 ci-dessous donne les valeurs de C_{inf}, C₀, C_{inf}^{ox}, ε_r (calculé à partir de C_{inf}^{ox}), B, 1-n, en fonction de la concentration (ou de la résistivité) de l'électrolyte.

Dans chaque cas, les valeurs correspondent à la moyenne sur quatre échantillons.

Ech.	Ep. (Å)	Concentr (M/l)	Résistiv. (Ω.cm)	C _{inf} (μF/cm ²)	C ₀ (μF/cm ²)	C _{inf} ^{ox} (μF/cm ²)	ε _r	B (F.s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾)	1-n
1	33 ± 3	0,02	612	2,02 ± 0,2	11 ± 2	2,47	9,2	5,6 10 ⁻⁶	0,25
2	34 ± 2	0,1	120	1,93 ± 0,13	11,3 ± 2	2,33	8,9	5,5 10 ⁻⁶	0,25
3	33 ± 2	0,3	41	1,95 ± 0,07	11,4 ± 2,3	2,35	8,8	5,4 10 ⁻⁶	0,25
4	32 ± 3	0,5	22	2,02 ± 0,07	11,5 ± 1,3	2,44	8,8	5,6 10 ⁻⁶	0,25
5	35 ± 3	1	14	1,92 ± 0,18	11,3 ± 2	2,29	9,1	5,4 10 ⁻⁶	0,25

Tableau 5

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que la concentration de l'électrolyte n'a aucune influence sur les paramètres diélectriques du système métal-oxyde-électrolyte.

En particulier, bien que l'incertitude sur C_0 ne soit pas négligeable, il semble que ce paramètre ne dépende pas au premier ordre de la concentration et ceci dans un domaine de résistivité allant de 1 à 50. Par conséquent, C_0 ne semble pas être une capacité de double couche électrochimique au sens habituel du terme, pour laquelle on devrait observer une dépendance de la capacité en racine carrée de la concentration à cause de la présence d'une couche diffuse dans l'électrolyte correspondant à une charge d'espace. On ne peut cependant écarter l'hypothèse où cette capacité C_0 serait due à une couche de molécules ou/et d'ions adsorbés en surface de l'alumine.

Ces résultats établis pour un électrolyte éthanol-nitrate de zinc ont été confirmés pour deux autres électrolytes : tétrahydrofurane + perchlorate de lithium et eau + sulfate de sodium.

Dans ces trois cas, des variations de concentration n'induisent aucune modification des paramètres diélectriques du système.

d) *Influence de la nature du sel de l'électrolyte*

Les essais ont été réalisés dans des électrolytes aqueux compte tenu de la possibilité de dissoudre facilement de nombreux sels dans l'eau. Les trois sels utilisés sont :

- le tartrate d'ammonium
- le sulfate de sodium
- le nitrate de zinc.

L'alliage utilisé est du 1199 dégraissé oakite.

Les résultats sont résumés dans le tableau 6 ci-dessous.

Les moyennes et écart-types sont calculés sur quatre échantillons par cas.

Electrolyte	C_{inf} ($\mu F/cm^2$)	C_0 ($\mu F/cm^2$)	C_{inf}^{ox} ($\mu F/cm^2$)	B ($F.s^{-(1-n)}$)	1 - n	Ep. (\AA)
Eau + 0,5 M/l sulfate de sodium	$1,8 \pm 0,1$	6 ± 1	2,57	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,25	31 ± 2
Eau + 0,2 M/l de tartrate d'ammonium	$1,82 \pm 0,08$	$6,1 \pm 0,9$	2,59	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,25	30 ± 2
Eau + 0,2 M/l de nitrate de zinc	$1,84 \pm 0,1$	$6,3 \pm 1,1$	2,6	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,245	30 ± 3

Tableau 6

Ces résultats montrent clairement que la nature du sel de l'électrolyte ne modifie pas significativement les paramètres caractérisant les propriétés diélectriques du système métal/oxyde/électrolyte.

e) *Influence du solvant*

Les solvants utilisés pour ces expériences sont :

- l'eau
- l'éthanol (97 %)
- le tétrahydrofurane

L'alliage est du 1199 dégraissé oakite.

Les résultats sont donnés dans le tableau 7 ci-dessous et correspondent aux moyennes et écart-types sur huit échantillons par cas.

Electrolyte	C_{inf} ($\mu F/cm^2$)	C_0 ($\mu F/cm^2$)	C_{inf}^{ox} ($\mu F/cm^2$)	B ($F.s^{-(1-n)}$)	1 - n	Ep. (Å)
Eau + 0,5 M/l de Na_2SO_4	$1,82 \pm 0,04$	$6,02 \pm 0,4$	2,59	$3,47 \cdot 10^{-6}$	0,25	31 ± 1
Ethanol 0,4 M/l de $Zn(NO_3)_2$	$1,67 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,3$	2,6	$3,54 \cdot 10^{-6}$	0,25	31 ± 1
Tetrahydrofurane 1,3 M/l de $LiClO_4$	$1,48 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,4$	2,61	$3,42 \cdot 10^{-6}$	0,245	30 ± 1

Tableau 7

La FIGURE 18 représente les graphes de Cole et Cole pour les trois solvants utilisés.

Au vu des résultats du tableau, il est clair que C_{inf}^{ox} , B et 1-n ne dépendent pas du solvant. Par contre, la capacité C_0 dépend du solvant utilisé et l'ordre de variation est :

$$C_{0(eau)} > C_{0(\text{éthanol})} > C_{0(\text{tetrahydrofurane})}$$

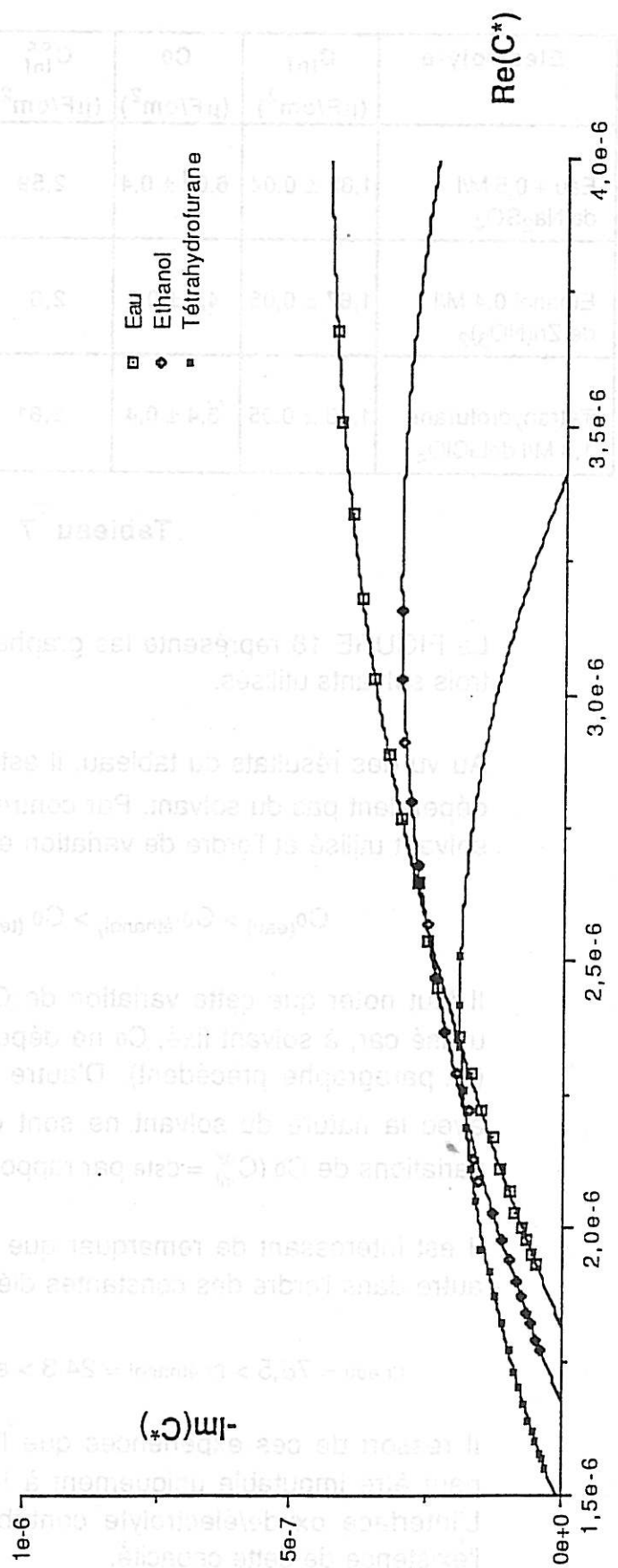
Il faut noter que cette variation de C_0 ne peut être due au sel utilisé car, à solvant fixé, C_0 ne dépend pas de la nature du sel (cf. paragraphe précédent). D'autre part, les variations de C_{inf} avec la nature du solvant ne sont que les conséquences des variations de C_0 ($C_{inf}^{ox} = \text{cste}$ par rapport au solvant).

Il est intéressant de remarquer que C_0 varie d'un solvant à un autre dans l'ordre des constantes diélectriques de ceux-ci :

$$\epsilon_r \text{ eau} = 78,5 > \epsilon_r \text{ éthanol} = 24,3 > \epsilon_r \text{ tétrahydrofurane} = 7$$

Il ressort de ces expériences que l'origine physique de C_0 ne peut être imputable uniquement à la nature propre de l'oxyde. L'interface oxyde/électrolyte contribue, au moins en partie, à l'existence de cette capacité.

FIGURE 18 INFLUENCE DU SOLVANT DE L'ELECTROLYTE
SUR LE GRAPHE DE COLE-COLE



Solvant	C_0 (pF/cm ²)	α	τ (s)
Eau	$1,6 \times 10^{-4}$	$0,25$	$1,0 \times 10^{-6}$
Ethanol	$1,6 \times 10^{-4}$	$0,25$	$1,0 \times 10^{-6}$
Tétrahydrofurane	$1,6 \times 10^{-4}$	$0,25$	$1,0 \times 10^{-6}$

f) Influence de la température

Les expériences ont été réalisées sur des échantillons de 1199 dégraissés oakite et hydratés 4 heures dans l'eau déminéralisée.

Le mode opératoire consiste en une mise en température des échantillons pendant 15 minutes sans contact avec l'électrolyte, puis à une immersion des échantillons dans l'électrolyte à la température requise (10 minutes de stabilisation de potentiel + mesure d'impédance).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 8 ci-dessous. Les moyennes et écart-types sont calculés sur quatre échantillons par cas.

Température		Ech.	Ep. (Å)	C _{inf} (μF/cm ²)	C ₀ (μF/cm ²)	C _{inf} ^{ox} (μF/cm ²)	B (F.s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾)	1 - n
T (°C)	$\frac{10^3}{T}$ (K ⁻¹)							
15	3,47	1	32 ± 2	2,03 ± 0,1	11,1 ± 1,4	2,48	5,5 10 ⁻⁶ ± 0,2 10 ⁻⁶	0,235
24	3,37	2	32 ± 2	2,01 ± 0,12	11 ± 1,5	2,46	6,05 10 ⁻⁶ ± 0,2 10 ⁻⁶	0,235
35	3,25	3	32 ± 3	2,07 ± 0,17	11,2 ± 1,3	2,54	7,04 10 ⁻⁶ ± 0,2 10 ⁻⁶	0,235
45	3,14	4	32 ± 2	2,05 ± 0,11	11,1 ± 1,4	2,51	7,81 10 ⁻⁶ ± 0,2 10 ⁻⁶	0,235
55	3,05	5	32 ± 2	2,06 ± 0,15	11,3 ± 1,4	2,52	8,54 10 ⁻⁶ ± 0,2 10 ⁻⁶	0,235

Tableau 8

Entre 15°C et 55°C, seul le paramètre B est sensible à une augmentation de température.

La FIGURE 19 représente $B = f(T)$ et $\ln(B) = g\left(\frac{10^3}{T}\right)$.

Ces deux graphes apparaissent quasiment linéaires. Par conséquent, il n'est pas possible d'affirmer que le paramètre B obéit réellement à une loi d'Arrhenius ; ceci est dû à un domaine de température exploré trop étroit. Malheureusement, les conditions de mesures devant rester optimales pour ce type de retraitement, il n'est pas possible d'élargir suffisamment ce domaine pour pouvoir conclure ($E_{\text{ébullition}}^{\text{éthanol}} = 78^\circ \text{C}$ et pour $T \leq 10^\circ \text{C}$ la conductivité de l'électrolyte devient insuffisante par précipitation du sel).

A titre indicatif, si l'on suppose que la loi d'Arrhenius est vérifiée, l'énergie d'activation que l'on peut calculer est d'environ $\Delta E = 0,08 \text{ eV}$.

Compte tenu du fait que l'équivalence entre la formulation de Cole et Cole et la représentation série utilisée ici conduit à la formule :

$$\omega_{\text{Cole/Cole}}^{\text{relaxation}} = \left(\frac{B}{C_0 + C_{\text{inf}}^{\text{ox}}} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (\text{\S III.3.4.b}) \quad (49)$$

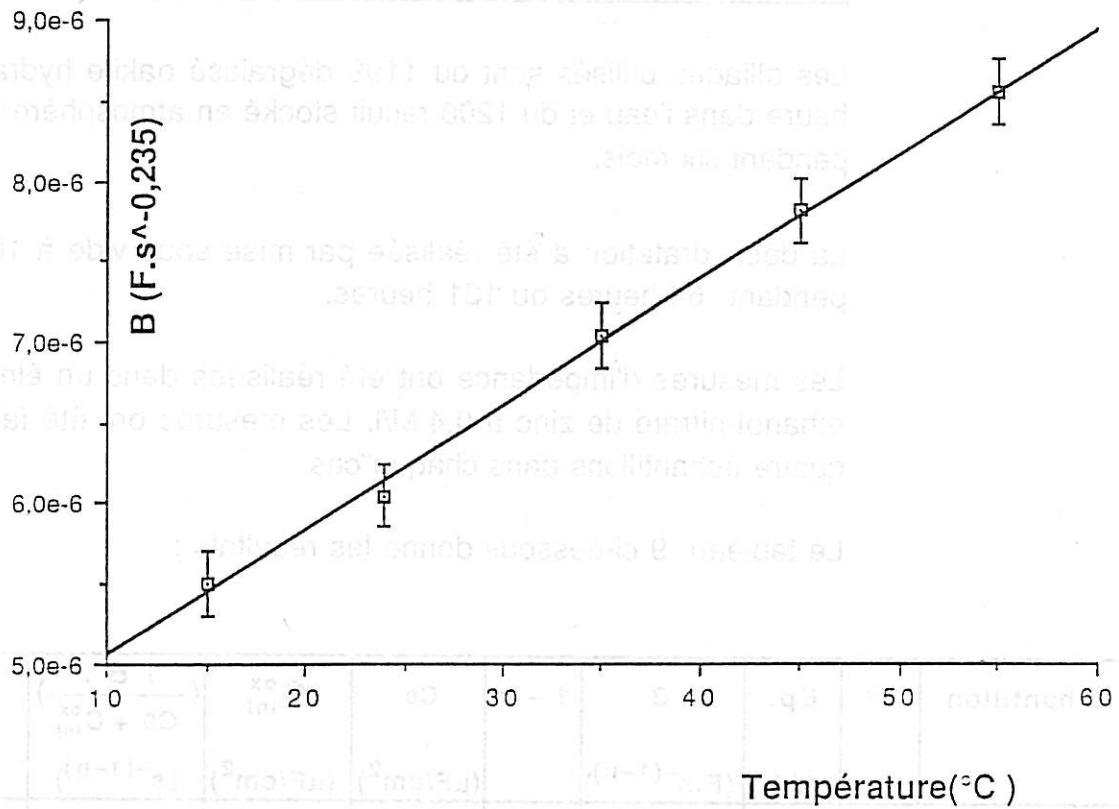
l'énergie d'activation pour la pulsation $\omega_{\text{Cole/Cole}}^{\text{relaxation}}$ serait

$$\Delta E_{\text{Cole/Cole}} = \frac{\Delta E}{1-n} \simeq 0,34 \text{ eV.}$$

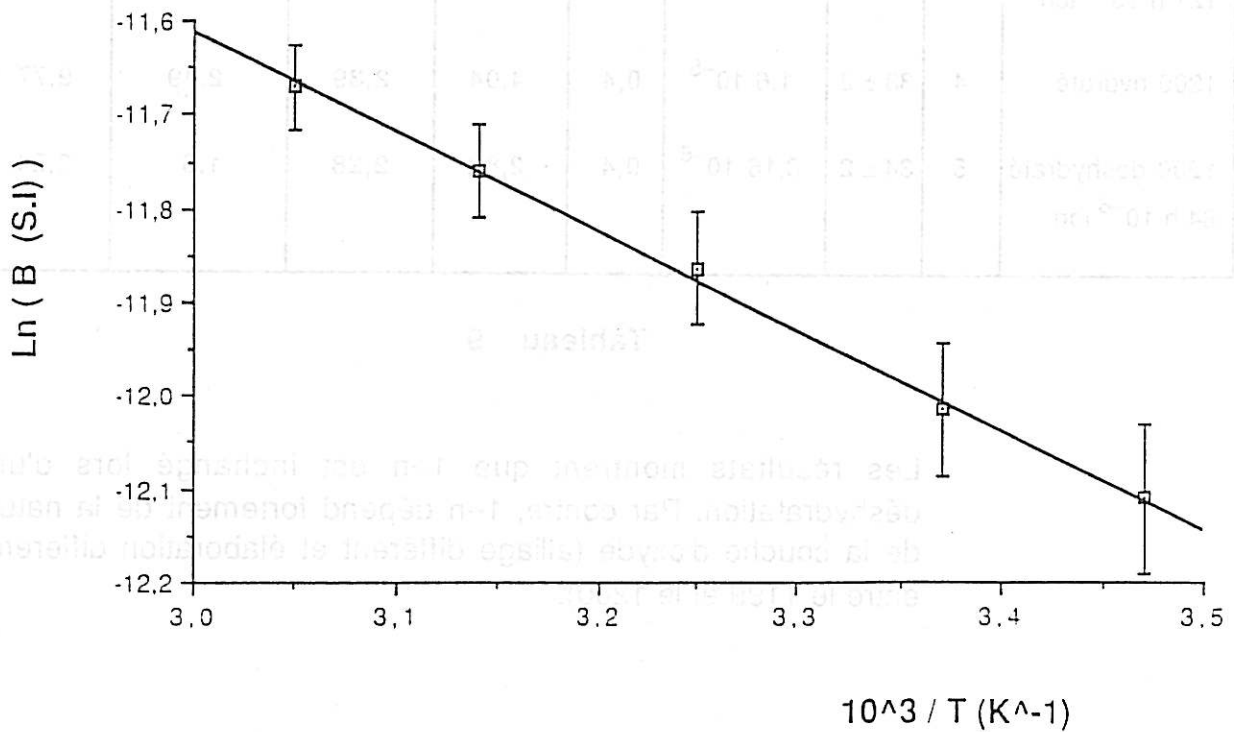
En supposant toujours qu'une loi d'activation d'Arrhenius s'applique ici, ceci signifie que les transitions mises en jeu ont lieu pour de très faibles énergies.

Indépendamment de la validité de la loi d'Arrhenius, nous pouvons dire que la dispersion de la constante diélectrique d'un oxyde hydraté dépend de la température et que l'activation thermique se traduit, à fréquence fixée, par une augmentation de $\text{Re}(C^*)$ correspondant à une diminution de l'impédance.

FIGURE 19 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PARAMETRE B



GRAPHE $\ln (B) = f (1/T)$



g) Influence de l'hydratation sur les paramètres B , $1-n$ et C_0 Déshydratation (à épaisseur d'oxyde constante)

Les alliages utilisés sont du 1199 dégraissé oakite hydraté une heure dans l'eau et du 1200 recuit stocké en atmosphère humide pendant six mois.

La déshydratation a été réalisée par mise sous vide à 10^{-6} torr pendant 64 heures ou 121 heures.

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc à 0,4 M/l. Les mesures ont été faites sur quatre échantillons dans chaque cas.

Le tableau 9 ci-dessous donne les résultats :

Echantillon	N°	Ep. (Å)	B (F.s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾)	1 - n	C ₀ (μF/cm ²)	C _{inf} ^{ox} (μF/cm ²)	$\left(\frac{B}{C_0 + C_{inf}^{ox}}\right)$ (s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾)	ω _{cole} (s ⁻¹)
1199 hydraté	1	31 ± 2	4,9 10 ⁻⁶	0,27	7,34	2,6	0,493	7,28 10 ⁻²
1199 déshydraté 64 h 10 ⁻⁶ torr	2	31 ± 2	2,45 10 ⁻⁶	0,27	4,08	2,605	0,366	2,43 10 ⁻²
1199 déshydraté 121 h 10 ⁻⁶ torr	3	32 ± 2	1,73 10 ⁻⁶	0,265	3,2	2,54	0,302	1,09 10 ⁻²
1200 hydraté	4	33 ± 2	1,6 10 ⁻⁵	0,4	4,04	2,39	2,49	9,77
1200 déshydraté 64 h 10 ⁻⁶ torr	5	34 ± 2	8,16 10 ⁻⁶	0,4	2,82	2,28	1,6	3,24

Tableau 9

Les résultats montrent que $1-n$ est inchangé lors d'une déshydratation. Par contre, $1-n$ dépend fortement de la nature de la couche d'oxyde (alliage différent et élaboration différente entre le 1199 et le 1200).

Les paramètres C_0 et B sont au contraire très influencés par une déshydratation. Le paramètre B étant lié à la capacité de la couche d'oxyde (C_{inf}^{ox} dépendant de l'épaisseur), il semble donc que l'hydratation de la couche affecte celle-ci en profondeur et ne soit pas uniquement localisée en extrême surface.

Ce point est confirmé par le fait que la diminution de B par déshydratation est également observée lorsque la mesure d'impédance est réalisée dans un électrolyte aqueux (on peut penser que ce ne serait pas le cas si seule l'extrême surface était responsable de la modification des caractéristiques diélectriques lors d'une déshydratation).

Notons également que par déshydratation C_0 diminue même lorsque la mesure d'impédance est réalisée dans un électrolyte aqueux.

Influence d'une hydratation sur les paramètres B , $1-n$ et C_0

L'alliage étudié est du 1199 dégraissé oakite qui a été hydraté pendant différentes durées (0, 1 h, 2 h, 4 h) dans de l'eau à 20°C. Les conditions de mesure sont identiques au cas précédent.

Les résultats sont résumés dans le tableau 10 ci-dessous.

Echantillon	Epaisseur (Å)	B ($F \cdot s^{-(1-n)}$)	$1 - n$	C_0 ($\mu F/cm^2$)	C_{inf}^{ox} ($\mu F/cm^2$)
1199 non hydraté dans l'eau	30 ± 2	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,26	5,1	2,63
1199 hydraté 1 h eau 20°C	31 ± 2	$4,9 \cdot 10^{-6}$	0,27	7,3	2,61
1199 hydraté 2 h eau 20°C	31 ± 2	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,25	9,8	2,58
1199 hydraté 4 h eau 20°C	33 ± 2	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,26	11,4	2,41

Tableau 10

Malgré une très légère augmentation d'épaisseur, nous pouvons affirmer que le paramètre B augmente lors du stade d'initiation de l'hydratation de la couche (avant croissance).

D'autre part, nous confirmons qu'à épaisseur quasiment constante, C_0 augmente également par hydratation.

Au contraire, le paramètre $1-n$ reste constant en l'absence de modification structurale de l'oxyde.

Épaisseur (Å)	$1-n$	C_0 (atome ² /cm ²)	B (atome ² /cm ²)
100	0,97	1,0	$2,8 \cdot 10^{17}$
110	0,97	1,0	$2,8 \cdot 10^{17}$
120	0,97	1,0	$2,8 \cdot 10^{17}$
130	0,97	1,0	$2,8 \cdot 10^{17}$
140	0,97	1,0	$2,8 \cdot 10^{17}$

Tableau 10

III.3.6 Discussion sur l'origine physique de C_0

Les expériences décrites au paragraphe III.3.5 ont montré que :

- C_0 augmente par hydratation,
- C_0 diminue par déshydratation,
- C_0 est en série avec la capacité de l'oxyde C^{ox} qui dépend de son épaisseur et de sa constante diélectrique selon la loi du condensateur plan,
- C_0 est indépendant de la polarisation en l'absence de dégradation de la couche,
- C_0 ne dépend pas ou peu du pH dans le domaine $pH = 4$, $pH = 9$,
- C_0 est indépendant de la concentration de l'électrolyte,
- C_0 dépend du solvant constituant l'électrolyte et varie dans le même sens que la constante diélectrique du solvant.

Au vu de ces résultats, il est clair que C_0 est une capacité interfaciale (alors que C^{ox} correspond à la capacité de l'oxyde).

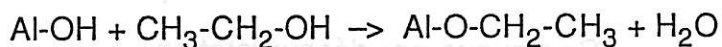
En ce qui concerne la localisation de l'interface correspondante, on peut dire que la zone délimitant le passage de l'oxyde à l'électrolyte participe à l'existence de cette capacité C_0 puisque la nature du solvant en modifie les valeurs.

Cependant, l'indépendance de C_0 vis à vis de la concentration de l'électrolyte semble montrer que cette capacité n'est pas du type double couche mais correspondrait au "comportement diélectrique" de l'extrême surface de l'oxyde, modifiée par les molécules de solvant.

L'invariance de C_0 en fonction de la concentration de l'électrolyte et de la nature du sel utilisé laisse penser que les molécules de solvant ont des interactions fortes avec la surface pour que leur nature influe aussi nettement sur les valeurs de C_0 .

On peut alors envisager que les molécules de solvant modifient les propriétés diélectriques de surface par des substitutions sur les groupements hydroxyles qui sont toujours présents en surface de l'alumine.

Ainsi, pour l'éthanol on peut penser à la substitution suivante :



Il n'est cependant pas légitime d'attribuer l'origine de C_0 uniquement à cette interface oxyde/électrolyte car nous n'avons pas les moyens de distinguer par impédance, dans la gamme de fréquence explorée, si nous sommes en présence d'une ou de plusieurs capacités en série.

D'autre part, la réversibilité de l'augmentation de C_0 par hydratation est un fait troublant car cette réversibilité est observée même lorsque l'on réalise la mesure d'impédance dans un électrolyte aqueux. Ainsi, il paraît difficile d'attribuer la diminution de C_0 par déshydratation à une capacité uniquement localisée à l'interface oxyde/électrolyte.

En résumé, on peut dire que C_0 est une capacité à caractère interfacial localisée au moins en partie à l'interface oxyde/électrolyte.

III.3.7 Discussion sur l'interprétation des dispersions capacitives observées à partir des différents modèles existants

a) Interprétation à partir du modèle de Debye

Deux interprétations sont envisageables :

1. L'oxyde obéit à un modèle de relaxation dipolaire simple type Debye (ou plutôt Cole et Cole compte tenu du décentrement de l'arc de cercle).
2. La réponse observée correspond à un circuit équivalent composé d'une capacité obéissant au modèle de Debye en série avec une capacité interfaciale.

Dans le cadre du modèle de Debye, les caractéristiques diélectriques observées sont dues à la polarisation d'orientation induite par la présence, au sein du matériau, de dipôles. Notons tout d'abord que, pour les molécules d'eau libres, le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-11} secondes. Ainsi, la relaxation se produit pour une fréquence voisine de 10^{11} Hz alors que dans l'étude présente la fréquence de relaxation est inférieure à 0,1 Hz.

Ceci n'est évidemment pas un argument suffisant pour invalider le modèle de relaxation dipolaire car les molécules d'eau présentes dans l'oxyde ne sont certainement pas totalement libres : leurs interactions avec leur environnement peuvent permettre d'envisager une augmentation très importante des temps de relaxation.

D'autre part, dans le modèle de Debye, la constante diélectrique à fréquence nulle est, en première approximation, proportionnelle au nombre de dipôles présents par unité de volume.

Au vu de l'évolution de C_0 par hydratation ou déshydratation, une interprétation en termes de relaxation dipolaire peut donc paraître séduisante.

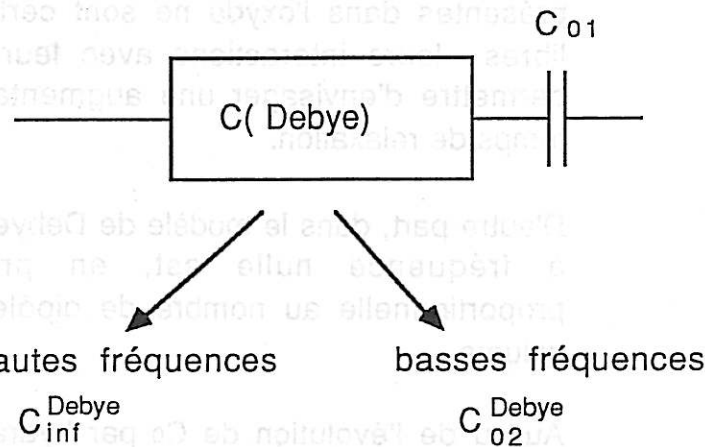
Cependant, dans une telle optique, la constante diélectrique calculée à partir des valeurs de C_{inf} et des épaisseurs devrait être voisine de la constante de l'alumine ($\epsilon_r \text{ alumine} = 9$). Dans le cas présent, nous trouvons toujours des valeurs très nettement inférieures à 9. Ceci a pour conséquence immédiate de nous obliger à considérer que C_{inf} est le résultat de la mise en série de deux capacités. Nous avons alors montré que la capacité qui est en série avec la capacité C_0 correspond exactement à la capacité d'un oxyde d'aluminium ayant l'épaisseur de la couche et la constante diélectrique de l'alumine anhydre ($\epsilon_r = 9$).

Ceci laisse donc supposer qu'une interprétation à partir du modèle de Debye n'est pas valable.

Cependant, il reste une deuxième possibilité qui consiste à considérer que la capacité C_0 est une capacité mixte constituée d'une part d'une capacité interfaciale C_{01} et d'autre part de la capacité C_{02}^{Debye} limite basse fréquence d'un Debye attribué à l'oxyde, en série.

Regardons à quoi correspond, dans une telle hypothèse, la capacité que nous avons nommée $C_{\text{inf}}^{\text{ox}}$.

Le schéma équivalent est le suivant :



A fréquence nulle la capacité équivalente C_{oeq} est donnée par :

$$\frac{1}{C_{\text{oeq}}} = \frac{1}{C_{01}} + \frac{1}{C_{02}^{\text{Debye}}} \quad (50)$$

A hautes fréquences la capacité équivalente $C_{\text{inf eq}}$ est donnée par :

$$\frac{1}{C_{\text{inf eq}}} = \frac{1}{C_{01}} + \frac{1}{C_{\text{inf}}^{\text{Debye}}} \quad (51)$$

Par conséquent, la capacité que nous avons nommée $C_{\text{inf}}^{\text{ox}}$ est donnée par :

$$\frac{1}{C_{\text{inf}}^{\text{ox}}} = \frac{1}{C_{\text{inf eq}}} - \frac{1}{C_{0\text{eq}}} = \frac{1}{C_{\text{inf}}^{\text{Debye}}} - \frac{1}{C_{\infty}^{\text{Debye}}} \quad (52)$$

Sachant que $C_{\infty}^{\text{Debye}}$ est égale à $C_{\text{inf}}^{\text{Debye}} (1 + \chi_{(0)}^{\text{Debye}})$, on obtient (avec $\chi_{(0)}$ susceptibilité en statique) :

$$\frac{1}{C_{\text{inf}}^{\text{ox}}} = \frac{1}{C_{\text{inf}}^{\text{Debye}}} \left(1 - \frac{1}{1 + \chi_{(0)}^{\text{Debye}}} \right) = \frac{1}{C_{\text{inf}}^{\text{Debye}}} \left(\frac{\chi_{(0)}^{\text{Debye}}}{1 + \chi_{(0)}^{\text{Debye}}} \right) \quad (53)$$

La question qui se pose alors est de savoir dans quelle mesure

le quotient $q = \frac{1 + \chi_{(0)}^{\text{Debye}}}{\chi_{(0)}^{\text{Debye}}}$ peut être proche de la valeur 1.

En effet, si q est voisin de 1, la constante diélectrique calculée à partir de $C_{\text{inf}}^{\text{ox}}$ peut être voisine de la valeur 9 et donc cette hypothèse de relaxation dipolaire additionnée d'un phénomène interfacial ne peut être éliminée.

Au vu des résultats expérimentaux sur les oxydes minces peu hydratés, on s'aperçoit que l'écart à 9 de la constante diélectrique calculée à partir de $C_{\text{inf}}^{\text{ox}}$ n'excède pas 3 %

(§ III.3.4.b). Ceci signifie que l'écart à 1 du quotient $q = \frac{1 + \chi_{(0)}}{\chi_{(0)}}$

ne doit pas excéder 3 %. Il est alors immédiat de voir que ceci n'est réalisé que pour les valeurs de χ_0 supérieures à 33.

Prenons maintenant l'exemple des échantillons A et B du paragraphe III.3.4.b, qui sont représentatifs des résultats obtenus sur les couches d'oxyde minces peu hydratées.

On a dans ce cas :

$$C_{\text{inf}} = 1,9 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad C_0 = 7,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad C_{\text{inf}}^{\text{ox}} = 2,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

On peut alors calculer un $C_{\infty}^{\text{Debye}}$ minimum pour satisfaire au critère $\frac{1 + \chi(0)}{\chi(0)} < 1,03$:

$$C_{\infty}^{\text{Debye}} (\text{minimum}) = C_{\text{inf}}^{\text{ox}} (1 + \chi(0)) = 2,6 \times (1 + 33) \\ = 88 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Compte tenu de la valeur faible de $C_{\text{oeq}} (= 7,3 \mu\text{F})$, il est clair que l'influence de C_{01} est prépondérante dans la valeur de C_{oeq} par rapport à une éventuelle contribution d'un $C_{\infty}^{\text{Debye}}$ (ceci est dû à la forte valeur du $C_{\infty}^{\text{Debye}}$ (minimum)).

Si maintenant on simule une déshydratation en prenant le cas extrême où $C_{\infty}^{\text{Debye}}$ (hydraté) = ∞ et $C_{\infty}^{\text{Debye}}$ (déshydraté) = $88 \mu\text{F}$ (valeur minimale acceptable), on trouve alors que :

$$C_{01} (\text{hydraté}) = 7,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad (C_{\text{oeq}} = 7,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2) \\ C_{01} (\text{déshydraté}) = 4,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad (C_{\text{oeq}} = 4,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2)$$

Nous avons alors la preuve que, même en supposant l'existence d'un phénomène de relaxation dipolaire, les résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer que par une variation lors d'une hydratation ou d'une déshydratation de la capacité interfaciale C_{01} . Par conséquent, la diminution de C_0 lors d'une déshydratation n'est pas la signature d'un phénomène de polarisation dipolaire.

Même si les variations de C_0 ne peuvent s'expliquer par les variations avec l'hydratation d'une capacité de Debye en série avec une capacité interfaciale constante, il faut se demander si un tel modèle ne peut pas rendre compte des dispersions capacitatives. Il est évident que, si on utilise un modèle de Debye pur, nous ne pourrions pas rendre compte du décentrement de l'arc de cercle du diagramme de Cole et Cole. Nous sommes donc obligés de considérer que la capacité qui correspond à une polarisation dipolaire obéit à la loi de Cole et Cole :

$$C^{\text{Cole}} = C_{\text{inf}}^{\text{Cole}} + \frac{C_0^{\text{Cole}} - C_{\text{inf}}^{\text{Cole}}}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_p}\right)^{1-n}}$$

Si on ajoute à C^{Cole} une capacité interfaciale C_{01} en série, on montre facilement que la capacité équivalente résultante obéit également à la formule de Cole et Cole avec une fréquence de relaxation différente de celle contenue dans l'expression (54).

La nouvelle pulsation de relaxation $\omega p'$ est liée à l'ancienne ωp par la formule :

$$\omega p' = \omega p \times \left(\frac{C_0^{\text{Cole}} + C_{01}}{C_{\text{inf}}^{\text{Cole}} + C_{01}} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (\omega p' > \omega p) \quad (55)$$

Compte tenu de l'équivalence entre une représentation de Cole-Cole et le circuit équivalent constitué d'une capacité type Jonscher et d'une capacité C_0 en série, on s'aperçoit que l'hypothèse qui vient d'être étudiée dans ce paragraphe est tout à fait apte à rendre compte des dispersions de la capacité avec la fréquence observées expérimentalement.

A ce stade de la discussion, il est souhaitable de résumer les conclusions auxquelles nous sommes parvenus :

1. Une interprétation en termes de relaxation dipolaire simple ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux.
2. Lorsque l'on suppose que les propriétés diélectriques observées sont dues à un phénomène mixte composé d'une polarisation dipolaire dans la masse du matériau et d'un phénomène interfacial, il apparaît que la modification de C_0 par hydratation est principalement liée à une modification de la capacité interfaciale.

Par contre, une telle hypothèse permet tout à fait de rendre compte des dispersions en fréquence observées. Dans cette optique, c'est la dispersion capacitive due au phénomène de polarisation dipolaire qui est la cause des dispersions observées.

A présent on peut se demander si l'influence de la température peut nous permettre de conclure quant à la validité de l'hypothèse 2 indiquée ci-dessus.

Dans le modèle de Debye, la capacité C_0 dépend de la température. Expérimentalement, aucune modification de C_0 avec la température n'est observée. Ce critère ne permet pourtant pas de conclure car la part de C_{02}^{Debye} dans la valeur de C_{0eq} est faible, par conséquent il est probable que, compte tenu des erreurs expérimentales, nous ne soyons pas capables de mettre en évidence des variations de C_{02}^{Debye} avec la température.

En ce qui concerne la dépendance du paramètre B avec la température, on peut dire qu'il n'y a pas d'incompatibilité avec

l'hypothèse 2 puisque $\omega_p^{Cole} = \left(\frac{B}{C_0 + C_{inf}^{ox}} \right)^{\frac{1}{1-n}}$ et que par

conséquent une activation thermique selon une loi d'Arrhenius pour B se traduit par un comportement similaire pour ω_p^{Cole} (avec une énergie d'activation différente cependant) compatible avec l'hypothèse de polarisation dipolaire thermiquement activée.

Bien que nous n'ayons pas trouvé par l'étude de l'influence des variables opératoires de contradiction formelle entre l'hypothèse 2 et les résultats expérimentaux, certains points font penser que cette hypothèse doit être écartée. Il s'agit de :

- Il est étonnant que le critère $\frac{1 + \chi^0}{\chi^0} < 1,003$ soit vérifié dans tous les cas traités et en particulier dans le cas d'échantillons fortement déshydratés (échantillon n° 3 du § III.3.5.g : ϵ_r calculée = 9,19).
- L'écart du diagramme de Cole-Cole observé avec celui prévu par le modèle de Debye de polarisation dipolaire est extrêmement important : tangente à l'arc de cercle en hautes fréquences faisant un angle d'environ 20° avec l'axe des abscisses.

- La fréquence de relaxation du phénomène de relaxation dipolaire élémentaire impliqué dans l'hypothèse est extrêmement basse. En effet :

$$\omega_{\text{relax dipolaire}} = \omega_{\text{Cole-Cole observé}} \times \left(\frac{C_{\text{inf}}^{\text{Cole}} + C_{01}}{C_0^{\text{Cole}} + C_{01}} \right)^{\frac{1}{1-n}} \ll \omega_{\text{relax dipolaire}}$$

car une estimation de $\left(\frac{C_{\text{inf}}^{\text{Cole}} + C_{01}}{C_0^{\text{Cole}} + C_{01}} \right)^{\frac{1}{1-n}}$ dans le cas d'une

couche de 30 Å sur métal 1199 hydraté une heure conduit à :

$$\omega_{\text{relax dipolaire}} \simeq 2 \cdot 10^{-4} \times \omega_{\text{Cole-Cole observé}}.$$

Ceci conduit à envisager des valeurs de fréquence de relaxation du phénomène élémentaire de polarisation dipolaire de l'ordre de 10^{-6} s^{-1} ($\tau_{\text{relaxation}}$ de l'ordre de 300 heures !).

Conclusion

Malgré l'impossibilité de conclure complètement sur la pertinence d'une interprétation grâce à la mise en jeu d'un phénomène de relaxation dipolaire, il paraît beaucoup plus simple et plus réaliste de conserver une description des phénomènes observés par le biais de la loi de Jonscher appliquée à la capacité de l'oxyde, cette capacité d'oxyde se trouvant en série avec une capacité d'origine interfaciale.

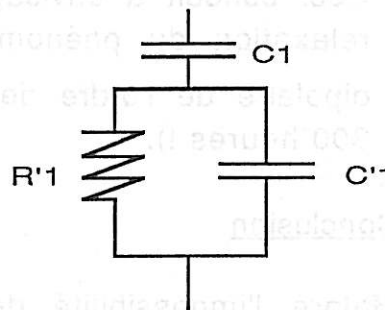
Cette description a cependant l'inconvénient de ne pas identifier l'origine physique des dispersions capacitatives. Ceci est à opposer à la simplicité procurée par une telle démarche.

b) *Interprétation à partir du modèle de Maxwell-Wagner*

La description adoptée jusqu'à présent, qui suppose que le circuit équivalent est composé de deux capacités en série dont l'une obéit à la loi de Jonscher, relève du même concept que celui qui est la base du modèle de Maxwell-Wagner. En effet, dans M-W deux milieux sont placés en série et l'un des deux est un milieu dissipatif d'énergie.

La différence réside dans la nature de la dissipation de l'énergie : dissipation d'énergie par effet Joule dans un terme résistif indépendant de la fréquence dans M-W, dissipation en puissance non entière de la fréquence dans la loi de Jonscher.

Si on considère que le phénomène de base est un circuit équivalent du type (M-W) :



nous sommes obligés, pour pouvoir rendre compte des dispersions capacitives, de faire appel à des distributions de constantes de temps spatialement dans la couche.

Cette démarche permet toujours de retrouver les résultats expérimentaux. Malheureusement, il est pratiquement toujours impossible de relier les paramètres de la distribution à des grandeurs physiques mesurables.

De plus, il est peu probable, si l'on suppose des variations spatiales des constantes de temps, que la loi de distribution soit identique pour des échantillons différemment hydratés.

Dans ces conditions, ce modèle ne semble pas bien adapté pour rendre compte de l'origine physique de la dispersion capacitive. Il est par contre tout à fait représentatif, au niveau de la structure du circuit équivalent, du caractère interfacial d'une partie de la réponse observée expérimentalement.

c) *Interprétation à partir du modèle d'Young*

Une interprétation basée sur le modèle d'Young est confrontée au même problème que celui décrit au paragraphe précédent. En effet, c'est le choix de la loi donnant la résistivité de la couche en fonction de la profondeur qui conditionne l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

Si on utilise la loi $\rho(x) = \rho(0) e^{x/k}$ proposée par Young, nous sommes dans l'impossibilité de rendre compte des résultats expérimentaux car cette loi conduit à un rapport $\frac{-\text{Im}(C^*)}{\text{Re}(C^*) - C_{\text{inf}}}$

qui dépend de la fréquence contrairement à ce qui est observé expérimentalement en hautes fréquences. De plus, l'origine physique d'une telle loi en exponentielle est assez obscure dans le cas des oxydes hydratés.

Il semble donc plus constructif d'essayer de prévoir quelle est la loi de distribution de la résistivité avec la distance qui est physiquement compatible avec le phénomène d'hydratation traité ici.

Si l'on considère que la variation de la résistivité de la couche avec la profondeur est due à la pénétration dans l'oxyde d'un milieu plus conducteur (milieu M) que celui-ci, on peut imaginer facilement que la loi donnant la concentration en M dans l'oxyde est solution des équations de diffusion.

Dans le cas où un milieu situé entre les abscisses 0 et l est soumis à une pénétration par diffusion de molécules ayant un coefficient de diffusion D, la concentration à l'abscisse x au temps t est donné par :

$$C = C_0 - \frac{4 C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D (2n+1)^2 \pi^2 t}{4 l^2}\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \pi x}{2 l}\right)$$

(56)

avec $C_0 = C(l, t) = \text{cste}/\text{temps}$

et $\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = 0$ (pas de diffusion entre oxyde et métal).

En faisant alors l'hypothèse que la résistance équivalente R_{eq} d'une tranche d'oxyde d'épaisseur dx est donnée par (les deux milieux étant supposés agir en parallèle) :

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{(1-y) S}{\rho_{oxyde} dx} + \frac{y S}{\rho_{milieu} dx} \quad (57)$$

avec y = fraction volumique du milieu M dans l'oxyde.

On obtient pour la résistivité $\rho(x)$:

$$\frac{1}{\rho(x)} = \frac{1-y(x)}{\rho_{oxyde}} + \frac{y(x)}{\rho_{milieu M}} \quad (58)$$

avec :

$$y(x) = y_0 - \frac{4 y_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D (2n+1)^2 \pi^2 t}{4 l^2}\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \pi x}{2 l}\right) \quad (59)$$

Il est alors possible d'intégrer les équations n° 18 et 19 (§ II.1.b) numériquement.

Remarque :

On montre facilement que, compte tenu des faibles valeurs du paramètre y_0 , il est inutile de tenir compte d'une modification de la constante diélectrique équivalente par la présence au sein de l'oxyde de molécules étrangères.

Les résultats des simulations sont résumés sur la FIGURE 20 pour une pénétration très superficielle du milieu conducteur dans l'oxyde . L'allure du graphe de Cole et Cole est représentative de ce que l'on obtient avec ce modèle ; lorsque l'on fait varier les paramètres de la simulation ($\frac{Dt}{4 l^2}$, y_0 , ρ_{oxyde} , ρ_M , l), cette allure est globalement inchangée.

SIMULATION DE LA PENETRATION D'UN MILIEU CONDUCTEUR DANS UN OXYDE DE 50 ANGSTROEMS

FIGURE 20

Surface : 1 cm²
 Epaisseur : 50 A
 Fraction volumique y₀ : 3E-2
 Constante diélectrique de l'oxyde : 9
 Résistivité de l'oxyde : 1E17 ohms.m
 Résistivité du milieu pénétrant : 1E6 ohms.m
 Paramètre D.t/(4.l²) : 1E-3

Répartition du milieu conducteur pénétrant dans la couche à un instant donné

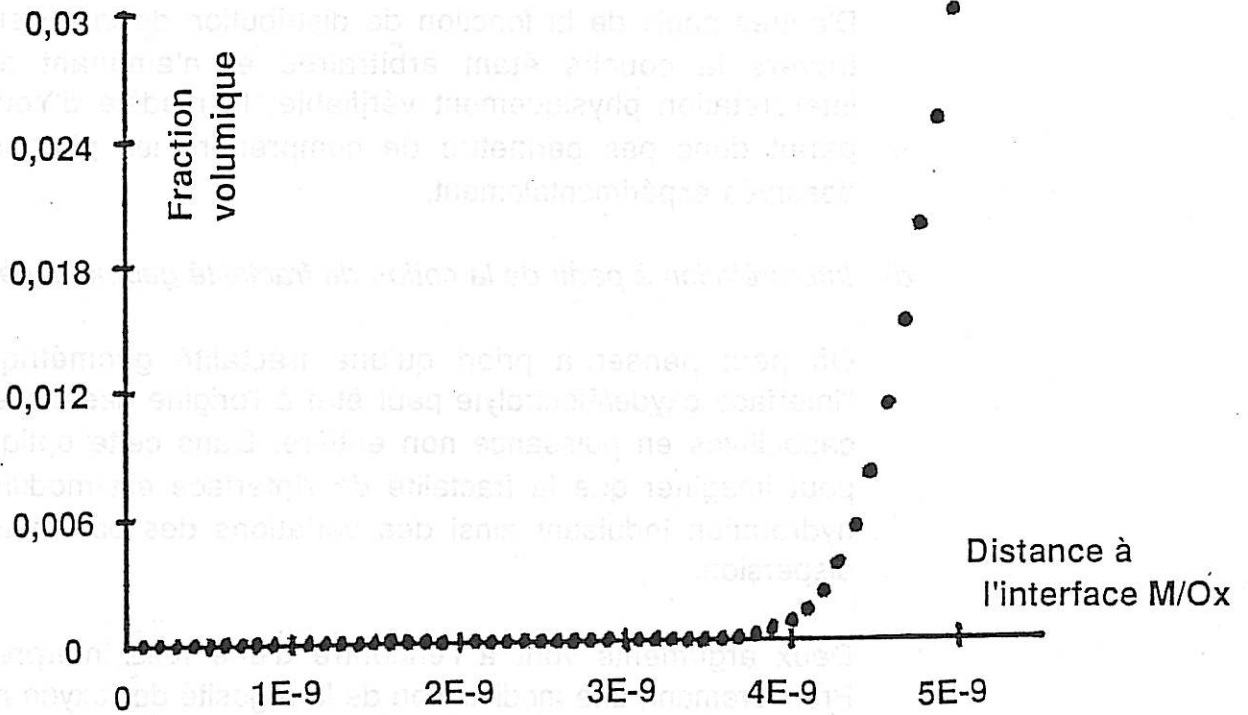
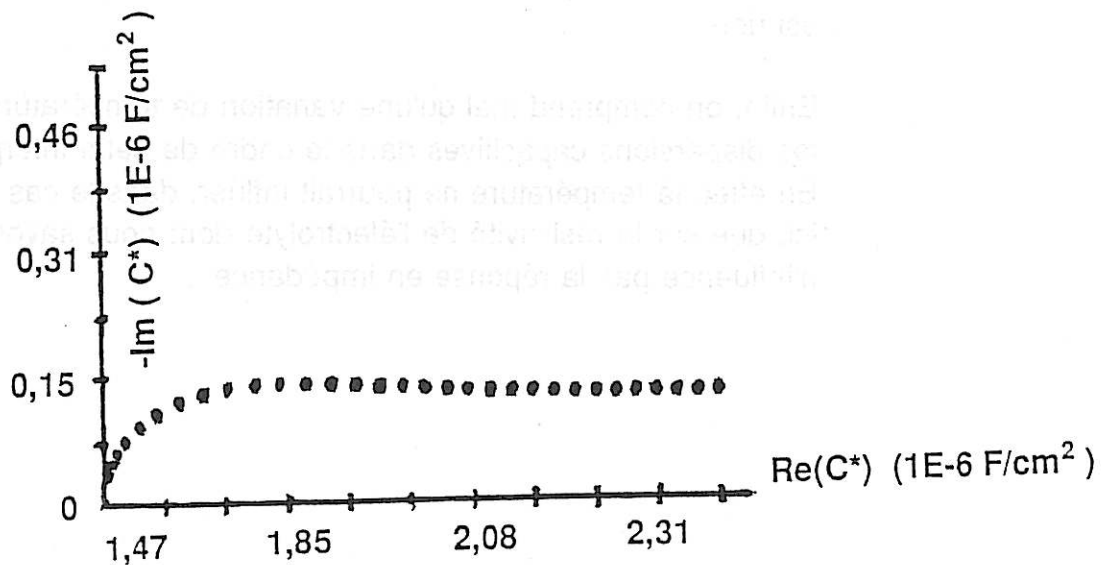


Diagramme de Cole et Cole simulé



Il est clair que le diagramme de Cole-Cole obtenu ne correspond pas du tout aux diagrammes observés expérimentalement. En particulier, à hautes fréquences, la simulation ne rend pas compte de la constance du rapport $\frac{-\text{Im}(C^*)}{\text{Re}(C^*) - C_{\text{inf}}}$, fait marquant des diagrammes expérimentaux.

Dans ces conditions, nous pouvons donc dire que le modèle d'Young, adapté au cas où l'hydratation est régie par des phénomènes de diffusion, ne permet pas de décrire les phénomènes expérimentaux.

D'autres choix de la fonction de distribution de la résistivité à travers la couche étant arbitraires et n'amenant aucune interprétation physiquement vérifiable, le modèle d'Young ne paraît donc pas permettre de comprendre les phénomènes observés expérimentalement.

d) *Interprétation à partir de la notion de fractalité géométrique*

On peut penser a priori qu'une fractalité géométrique de l'interface oxyde/électrolyte peut être à l'origine des dispersions capacitives en puissance non entière. Dans cette optique, on peut imaginer que la fractalité de l'interface est modifiée par hydratation induisant ainsi des variations des paramètres de dispersion.

Deux arguments vont à l'encontre d'une telle interprétation. Premièrement, une modification de la rugosité de l'oxyde ne peut être réversible et pourtant une réversibilité est observée expérimentalement lors d'une déshydratation des échantillons. Deuxièmement, si le caractère géométrique de l'oxyde était en cause, la résistivité de l'électrolyte devrait avoir une influence sur les caractéristiques diélectriques. Or expérimentalement, il n'en est rien.

Enfin, on comprend mal qu'une variation de température modifie les dispersions capacitives dans le cadre de cette interprétation. En effet, la température ne pourrait influencer, dans le cas envisagé ici, que sur la résistivité de l'électrolyte dont nous savons qu'elle n'influence pas la réponse en impédance.

Dans ces conditions, nous sommes amenés à réfuter une interprétation en termes de fractalité géométrique de l'interface oxyde/électrolyte.

e) *Conclusion*

Les discussions menées aux paragraphes a.1, a.2, a.3, a.4 ont montré qu'aucun des modèles existants ne permet d'interpréter complètement les résultats expérimentaux.

Le modèle de Maxwell-Wagner rend bien compte du caractère partiellement interfacial de la réponse observée. Par contre, il ne permet pas de comprendre le lien entre l'hydratation et les dispersions capacitatives.

Le modèle de Debye ne permet pas d'expliquer les variations de C_0 avec l'hydratation si l'on ne suppose pas l'existence d'une capacité interfaciale, elle-même fortement dépendante de l'hydratation. Un modèle mixte (Debye + phénomène interfacial), même s'il permet d'expliquer en partie la dispersion capacitive, conduit à des valeurs de fréquence de relaxation du phénomène de polarisation dipolaire beaucoup trop basses et s'en trouve donc invalidé. Notons que, de toute façon, l'écart au modèle de Debye (pente non infinie du diagramme de Cole-Cole en hautes fréquences) n'est pas expliqué.

Les interprétations basées sur des dépendances locales de propriétés de l'oxyde (résistivité par exemple) se heurtent au problème du choix de la fonction de distribution. Dans le cas présent, nous avons montré que, lorsque l'on utilise une fonction de distribution physiquement acceptable (basée sur un phénomène de diffusion de l'eau dans l'oxyde), les simulations réalisées ne sont absolument pas représentatives des résultats expérimentaux.

Enfin, une interprétation à partir d'une éventuelle fractalité géométrique de l'interface oxyde/électrolyte ne résiste pas à une confrontation avec l'influence des paramètres expérimentaux que sont la résistivité de l'électrolyte et la température. De plus, cette vision du problème n'est pas compatible avec la réversibilité de l'hydratation que nous avons mise en évidence.

A ce stade, il nous semble intéressant de remarquer que c'est la représentation en termes de circuit équivalent qui rend le mieux compte des phénomènes. En effet, le circuit équivalent que nous avons proposé, basé sur l'existence de deux capacités en série dont l'une obéit à une loi de type Jonscher en fonction de la fréquence, traduit bien le phénomène interfacial mis en évidence. D'autre part, dans ce modèle, les dispersions capacitatives sont attribuées à la capacité de l'oxyde hydraté et non pas à l'interface oxyde/électrolyte, ce qui est tout à fait compatible avec les cinétiques d'hydratation lentes qui ont été observées (B est indépendant du solvant et de la concentration de l'électrolyte).

Notons également que cette représentation permet de séparer la réponse en deux phénomènes élémentaires : le phénomène interfacial et la réponse de la masse de l'oxyde du type :

$$C_{ox}^* = C_{inf}^{ox} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}} \left(\text{avec } C_{inf}^{ox} = \frac{\epsilon_r(\text{alumine}) \epsilon_0 S}{\text{épaisseur}} \right).$$

On peut alors envisager que cette dernière expression soit la signature d'un phénomène physique élémentaire.

Nous avons montré qu'un tel phénomène physique, s'il existe, obéit aux critères suivants :

- le paramètre (B.épaisseur) augmente avec l'hydratation et avec la température,
- le paramètre 1-n ne dépend pas de l'hydratation mais dépend des conditions d'élaboration (nature physico-chimique de la couche d'oxyde).

Au vu de ces deux critères, il faut remarquer que, dans cette expression, on trouve un paramètre qui dépend de l'hydratation (et donc de la présence au sein de l'oxyde de molécules ou d'ions étrangers) et un autre paramètre qui, lui, dépend de la nature de l'oxyde et pas de l'hydratation.

Il est alors tentant de voir dans cette remarque le signe d'une interaction oxyde-eau responsable de la forme de la loi de dispersion. Dans cette optique, il est alors normal que les modèles négligeant les influences de ces interactions ne puissent pas rendre compte des phénomènes observés.

Toutefois, à ce jour, aucune proposition physiquement convaincante n'a été faite concernant la nature du phénomène élémentaire conduisant à une expression mathématique aussi simple.

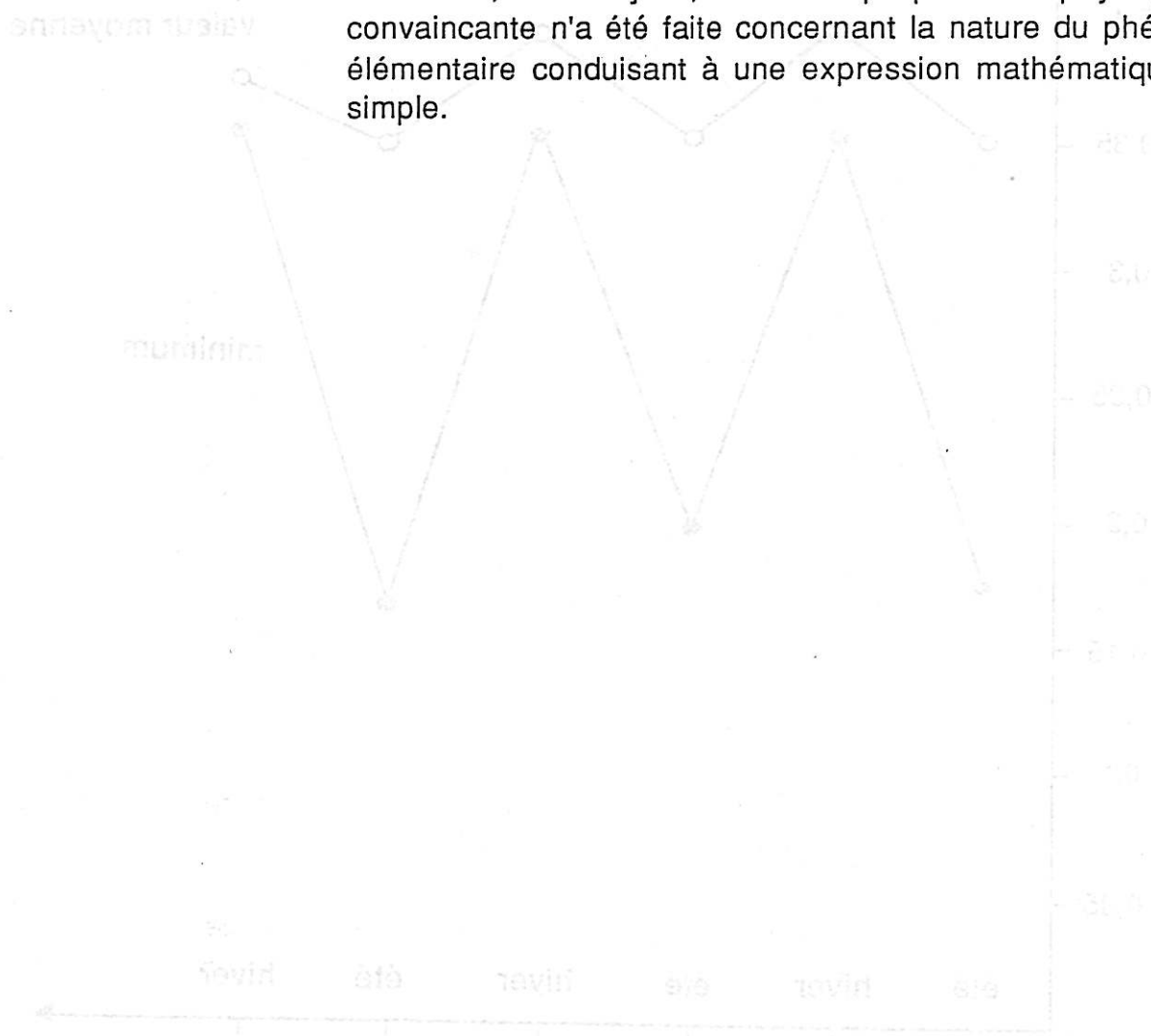


FIGURE 21

(a) (b)

Force d'adhérence (daN/cm)

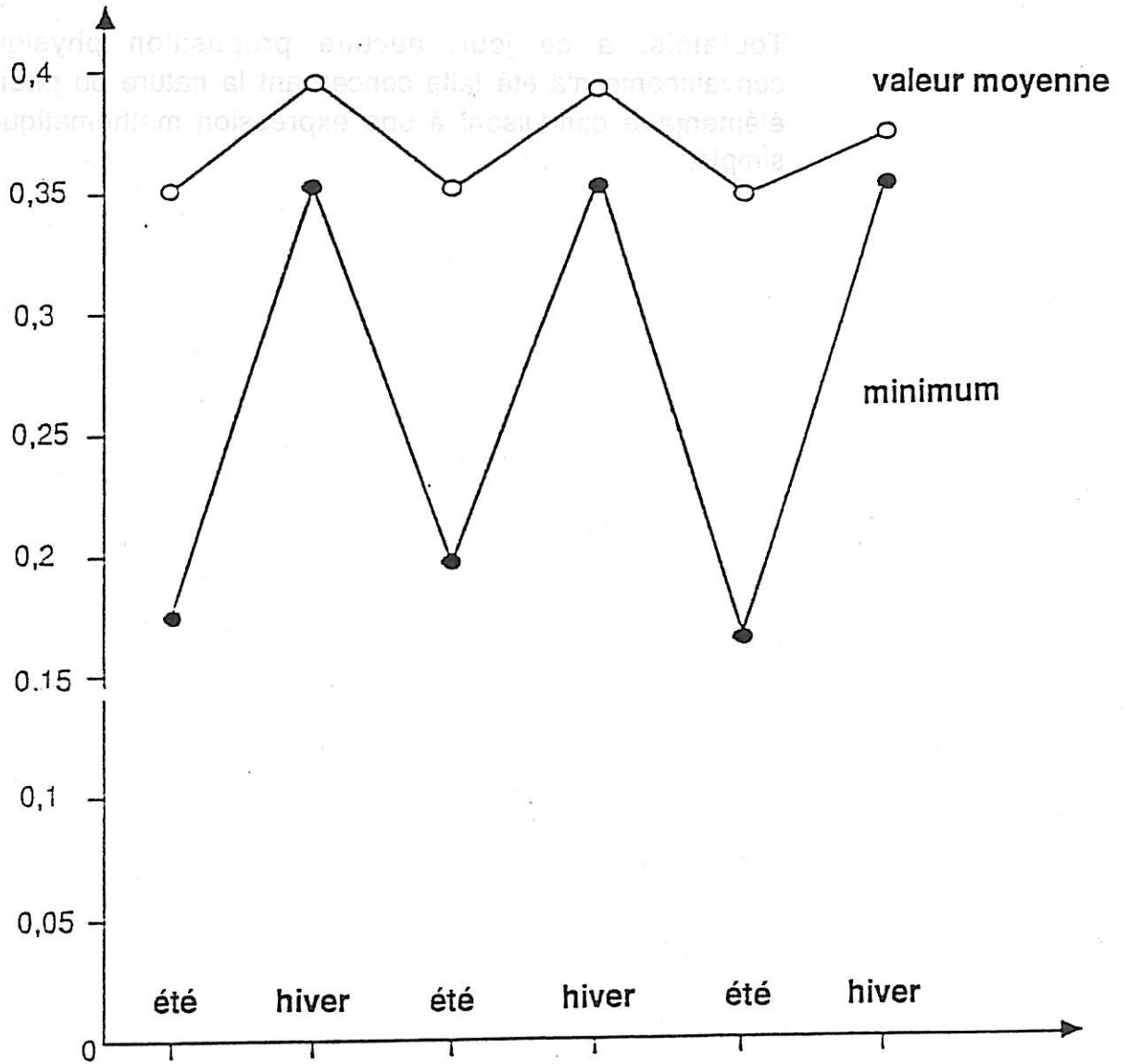


FIGURE 21

[réf. 34]

III.3.8 Applications

III.3.8.1 Lien entre les caractéristiques diélectriques des couches d'oxydes d'aluminium hydratées et l'adhérence d'un polymère

Introduction

L'influence néfaste de la présence d'eau en surface de l'aluminium lors du collage d'un polymère est bien connue dans le secteur de l'emballage.

A titre d'illustration, la FIGURE 21 montre le cycle été/hiver de l'adhérence de polymères, la période hivernale étant toujours moins humide que la période estivale.

Il est donc important de chercher à savoir sous quelle forme l'eau agit pour détériorer l'adhérence ultérieure des polymères. En particulier, la question qui se pose est de déterminer si seule l'eau adsorbée en surface produit ce phénomène ou si une faible hydratation de la masse de l'oxyde superficiel peut aussi conduire au même inconvénient.

a) Le matériau - les techniques d'analyses

Pour simuler des conditions d'hydratation plus proches de la réalité industrielle des bobineaux ont été stockés en atmosphère humide saturée en vapeur d'eau. L'alliage utilisé est du 1200 (Fe : 0,6 %) recuit. Les analyses de surface SIMS et XPS ont été réalisées avec les appareils suivants :

XPS : S.S.L. avec source Al K α

SIMS : Caméca IMS 3 f utilisant un faisceau primaire d'ions Cs⁺

Les mesures d'impédance sur aluminium nu ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc à 0,2 M/l (6 échantillons par cas). Les mesures d'adhérence ont été réalisées sur les échantillons d'aluminium préalablement revêtus de polyéthylène 40 microns collé avec un adhésif polyuréthane (15 échantillons par cas). Les forces de pelage ont été mesurées sur un appareil Adamel-Lhomargy DY 22 (pelage à 180° à une vitesse de 100 mm/mn).

b) Lien entre l'adhérence du polyéthylène et l'hydratation de la couche d'oxyde évaluée par impédance

Nous avons utilisé le paramètre (B x épaisseur) pour évaluer le degré d'hydratation des couches d'oxydes. Contrairement aux études précédentes, l'épaisseur n'a pas été mesurée par ellipsométrie en raison d'une extinction mauvaise du faisceau dans ce cas particulier mais à partir des valeurs de C_{inf}^{ox} en prenant une constante diélectrique de 9 pour l'alumine.

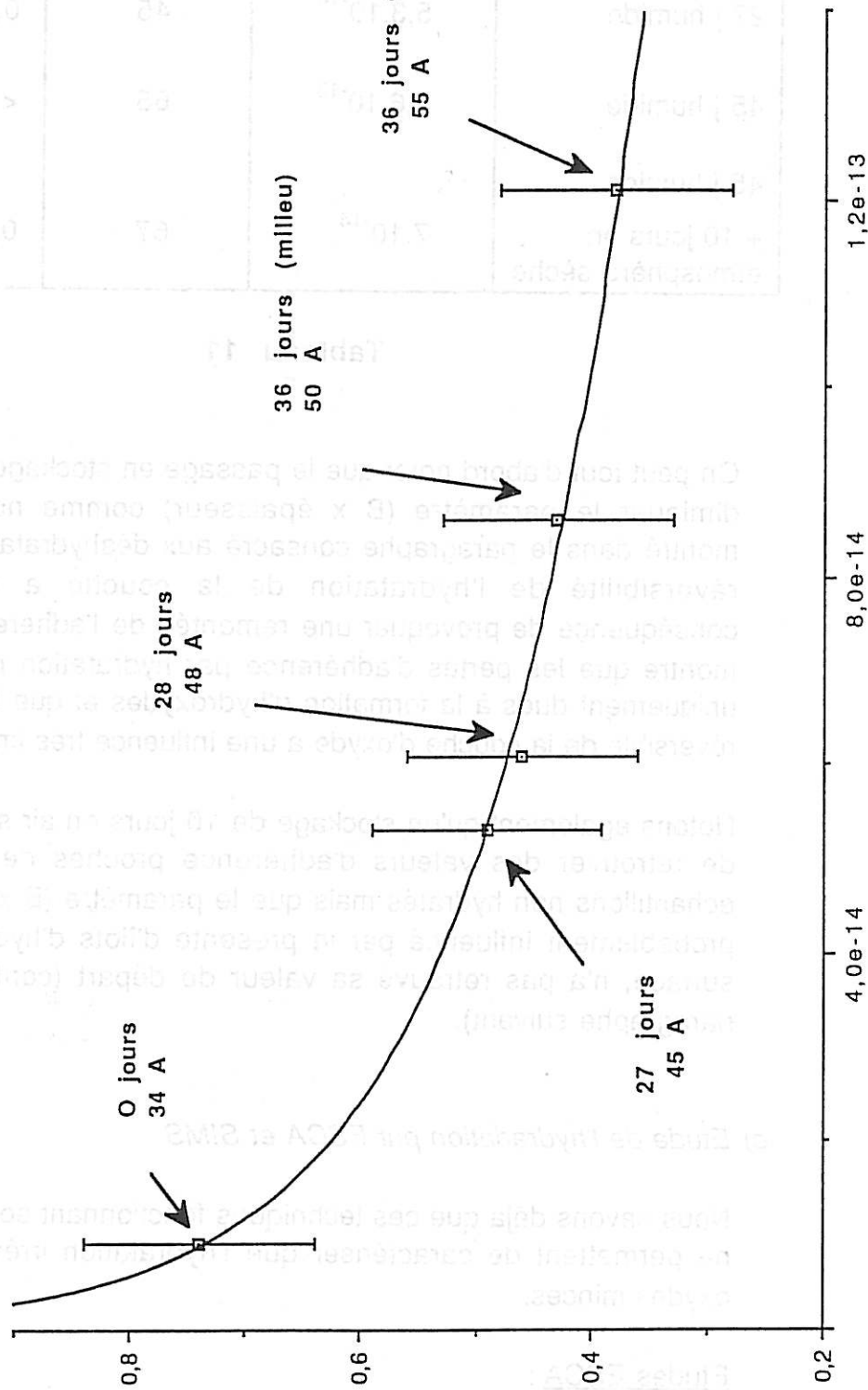
La FIGURE 22 représente la force d'adhérence en fonction du paramètre (B x épaisseur) ($S = 2,45 \text{ cm}^2$) caractérisant l'oxyde avant d'être revêtu. Les durées de stockage et les épaisseurs sont indiquées à côté de chaque point.

Il est clair, au vu de ces résultats que plus la couche d'oxyde est hydratée et plus l'adhérence du polyéthylène collé se dégrade. Ceci n'est pas un résultat très surprenant en soi car ce phénomène est bien connu dans le secteur de l'emballage. Cependant, il est intéressant de noter que, comme le paramètre (B x épaisseur) est sensible à l'eau contenue à l'intérieur de l'oxyde, on ne peut attribuer la chute d'adhérence uniquement à des interactions localisées à l'interface oxyde/polymère qui seraient dues à la présence d'eau physisorbée en extrême surface.

Plus intéressante est l'évolution de l'adhérence lors d'une déshydratation partielle d'un oxyde mince hydraté. Cette déshydratation a été réalisée ici par stockage en air sec sur des oxydes stockés préalablement 45 jours en atmosphère humide.

Malheureusement, nous ne disposons que de résultats incomplets en ce qui concerne les valeurs d'adhérence à cause d'un problème d'échantillonnage. Cependant les résultats indiqués dans le tableau 11 ci-dessous permettent de tirer des conclusions importantes de ces essais.

FIGURE 22 LIEN ENTRE L'HYDRATATION DE L'OXYDE ET L'ADHERENCE DU P.E COLLE



B*épaisseur (F · s^{-0,37})

(surface = 2,45cm²)

Hydratation (jours)	Force d'Adhérence (A)	Force d'Adhérence (B)
0	34	0,7 ± 0,05
27	45	0,7 ± 0,05
28	48	0,7 ± 0,05
36 (milieu)	50	0,7 ± 0,05
36 (bord)	55	0,7 ± 0,05

Durée de stockage (jours)	Paramètre B x épaisseur (F. $\dot{s}^{0.37}$)	Épaisseur (Å)	Adhérence (dN/cm)
27 j humide	$5,3 \cdot 10^{-14}$	45	$0,5 \pm 0,05$
45 j humide	$1,6 \cdot 10^{-13}$	65	< 0,4
45 j humide + 10 jours en atmosphère sèche	$7 \cdot 10^{-14}$	67	$0,7 \pm 0,06$

Tableau 11

On peut tout d'abord noter que le passage en stockage air sec fait diminuer le paramètre (B x épaisseur) comme nous l'avons montré dans le paragraphe consacré aux déshydratations. Cette réversibilité de l'hydratation de la couche a alors pour conséquence de provoquer une remontée de l'adhérence et ceci montre que les pertes d'adhérence par hydratation ne sont pas uniquement dues à la formation d'hydroxydes et que l'hydratation réversible de la couche d'oxyde a une influence très importante.

Notons également qu'un stockage de 10 jours en air sec a permis de retrouver des valeurs d'adhérence proches de celles des échantillons non hydratés mais que le paramètre (B x épaisseur), probablement influencé par la présence d'îlots d'hydroxydes en surface, n'a pas retrouvé sa valeur de départ (confirmation au paragraphe suivant).

c) Etude de l'hydratation par ESCA et SIMS

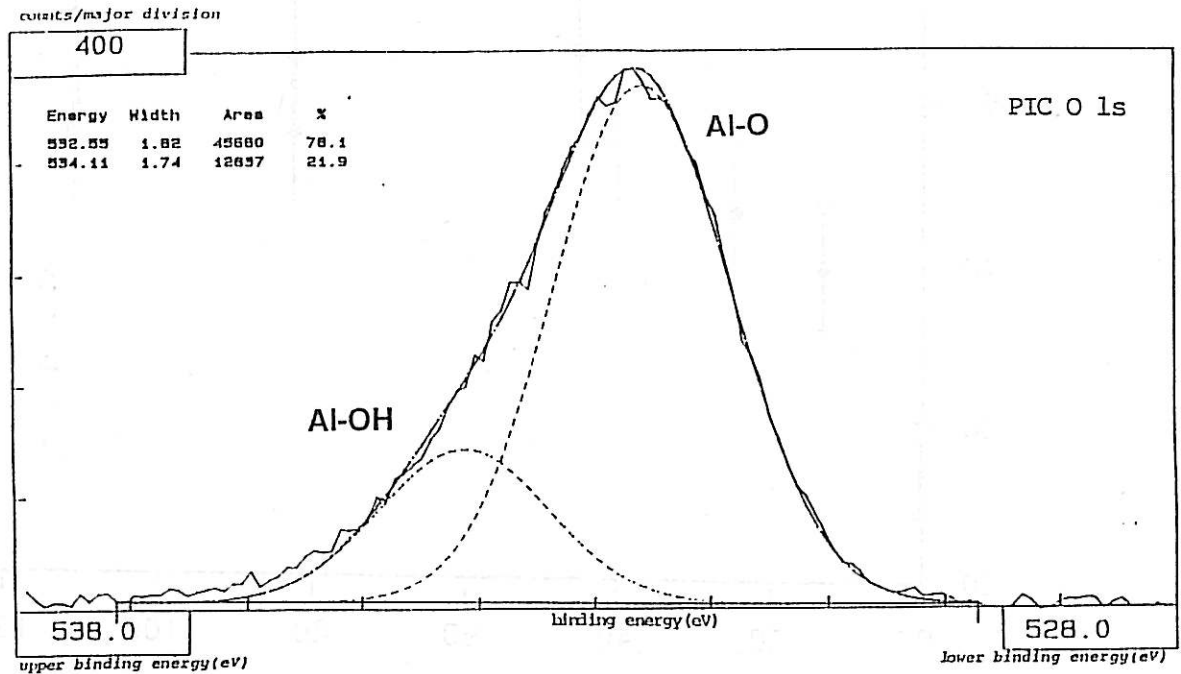
Nous savons déjà que ces techniques fonctionnant sous ultra vide ne permettent de caractériser que l'hydratation irréversible des oxydes minces.

Etudes ESCA :

La spectroscopie XPS permet de distinguer les ions oxygène qui sont liés à un ion aluminium (Al-O) et les hydroxydes (Al-O-H) grâce au déplacement chimique en énergie induit par les différences de liaisons.

Les énergies correspondant aux liaisons (Al-O) et (Al-O-H) n'étant distinctes que de quelques électrons-volts, il est nécessaire d'opérer une déconvolution du pic global.

Le schéma ci-dessous montre à titre d'exemple le résultat obtenu.



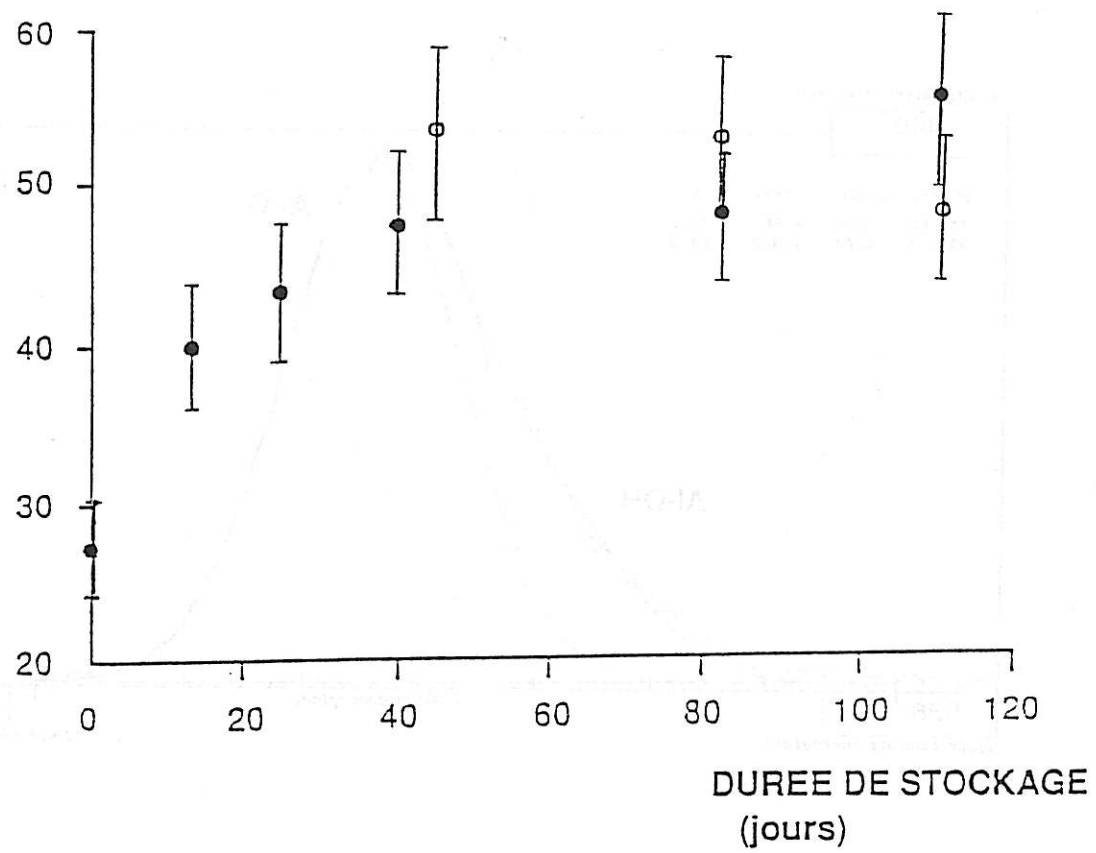
Nous pouvons alors définir un pourcentage d'oxygène se trouvant sous la forme hydroxyle de la façon suivante :

$$\% O_{(OH)} = \frac{\text{aire pic OH}}{\text{aire du pic O total}}$$

La FIGURE 23 montre l'évolution du pourcentage de OH dans l'oxyde au cours du temps. Les points noirs sont relatifs à un stockage humide. Les points blancs correspondent à un stockage humide de 25 jours suivi d'un stockage en air sec de telle sorte que la somme des durées de stockage humide et sec corresponde au temps indiqué en abscisse.

Les données expérimentales relatives à la cinétique de l'oxydation des polyéthylènes (PE) et des polypropylènes (PP) ont été étudiées dans le but de déterminer les conditions optimales de stockage pour minimiser les pertes en oxygène.

Le graphique ci-dessous illustre l'influence de la durée de stockage sur le pourcentage d'oxygène sous forme hydroxyle (% OH).



- Stockage humide 25 jours + stockage sec
- Stockage humide

**INFLUENCE DE LA DUREE DE STOCKAGE
SUR LE POURCENTAGE D'OXYGENE SOUS
FORME HYDROXYLE**

FIGURE 23

Il faut noter que l'hydratation irréversible se produit rapidement pendant les 40 premiers jours de stockage avant d'atteindre un palier. Ce palier ne correspond pas à un arrêt de l'hydratation de l'oxyde mais à un régime stationnaire d'hydratation dans lequel l'hydroxyde formé a toujours à peu près la même composition. En effet, c'est après 40 jours de stockage que l'on commence à voir une augmentation d'épaisseur importante contrastant fortement avec la faible croissance observée auparavant (épaisseur à 70 jours = 130 Å).

Un point particulièrement important est l'évolution du pourcentage de OH lors d'un stockage en air sec après une hydratation préalable de 25 jours. On s'aperçoit que ce pourcentage continue à augmenter, montrant ainsi que l'oxyde constitue un réservoir d'eau suffisamment important pour permettre la continuation de la réaction irréversible d'hydratation.

Ceci montre une fois encore que l'hydratation irréversible n'est pas la cause unique des pertes d'adhérence puisque par stockage en air sec l'adhérence redevient meilleure alors que l'hydratation irréversible se poursuit.

Il est vrai cependant que pour des périodes de stockage humide longues (> 70 jours), la formation d'hydroxyde friable (bayérite) prédomine et conduit à une chute catastrophique de l'adhérence.

Etude par SIMS :

Cette étude a pour but de connaître le mode d'hydratation de l'oxyde (homogène, localisé).

Pour cela, les oxydes ont été hydratés dans une atmosphère saturée en D₂O. Ainsi, par imagerie ionique du deutérium, il est possible de localiser les sites privilégiés d'hydratation s'ils existent.

La FIGURE 24 représente une image du deutérium (400 µm*400 µm) sur un oxyde hydraté 40 jours.

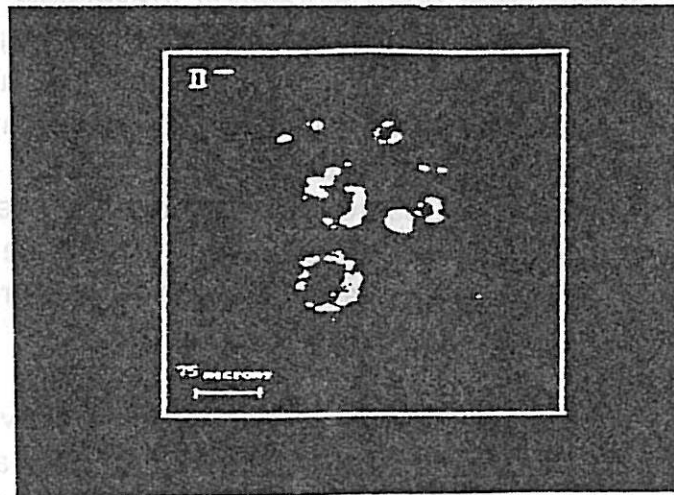


FIGURE 24

Il est clair que la formation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OD})_3$ est très localisée et une image à partir du fer montre que cette croissance se produit au dessus des phases au fer.

Il est alors compréhensible que dès lors que les îlots de bayérite deviennent très nombreux, la perte d'adhérence est conditionnée par leur friabilité et non plus par l'hydratation réversible de l'oxyde.

c) Conclusion

La combinaison des techniques d'impédance, XPS et SIMS, a montré que l'eau faiblement liée présente dans l'oxyde et qui peut être au moins partiellement désorbée par stockage en air sec, joue un rôle important dans l'adhérence des polymères. L'imagerie SIMS a montré que l'hydratation irréversible se fait au dessus des phases riches en fer et qu'elle est donc très localisée, en particulier dans ses premiers stades.

Pour les longues périodes de stockage, la formation des îlots de bayérite prédomine et c'est elle qui est le facteur limitant l'adhérence.

Pour les courtes périodes de stockage (ou encore pour les faibles hydratations), c'est l'hydratation réversible qui conditionne l'adhérence. Ceci peut se comprendre compte tenu du fait que les oxydes étudiés sont extrêmement minces et que par conséquent l'eau présente au sein de l'oxyde peut être très rapidement mobilisée et induire des modifications de liaisons chimiques à l'interface oxyde/polymère.

III.3.8.2 Utilisation de l'impédancemétrie pour la caractérisation de l'hydratation et de la résistance à l'hydratation de différents types de couches d'oxydes sur aluminium

Ce paragraphe a pour objet d'utiliser les concepts mis en évidence en ce qui concerne les liens entre les caractéristiques diélectriques des couches d'oxyde et leur hydratation pour les caractériser .

Les mesures d'impédances ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc (0,4 M/l). La surface des échantillons est de $2,45 \text{ cm}^2$ (4 échantillons par cas).

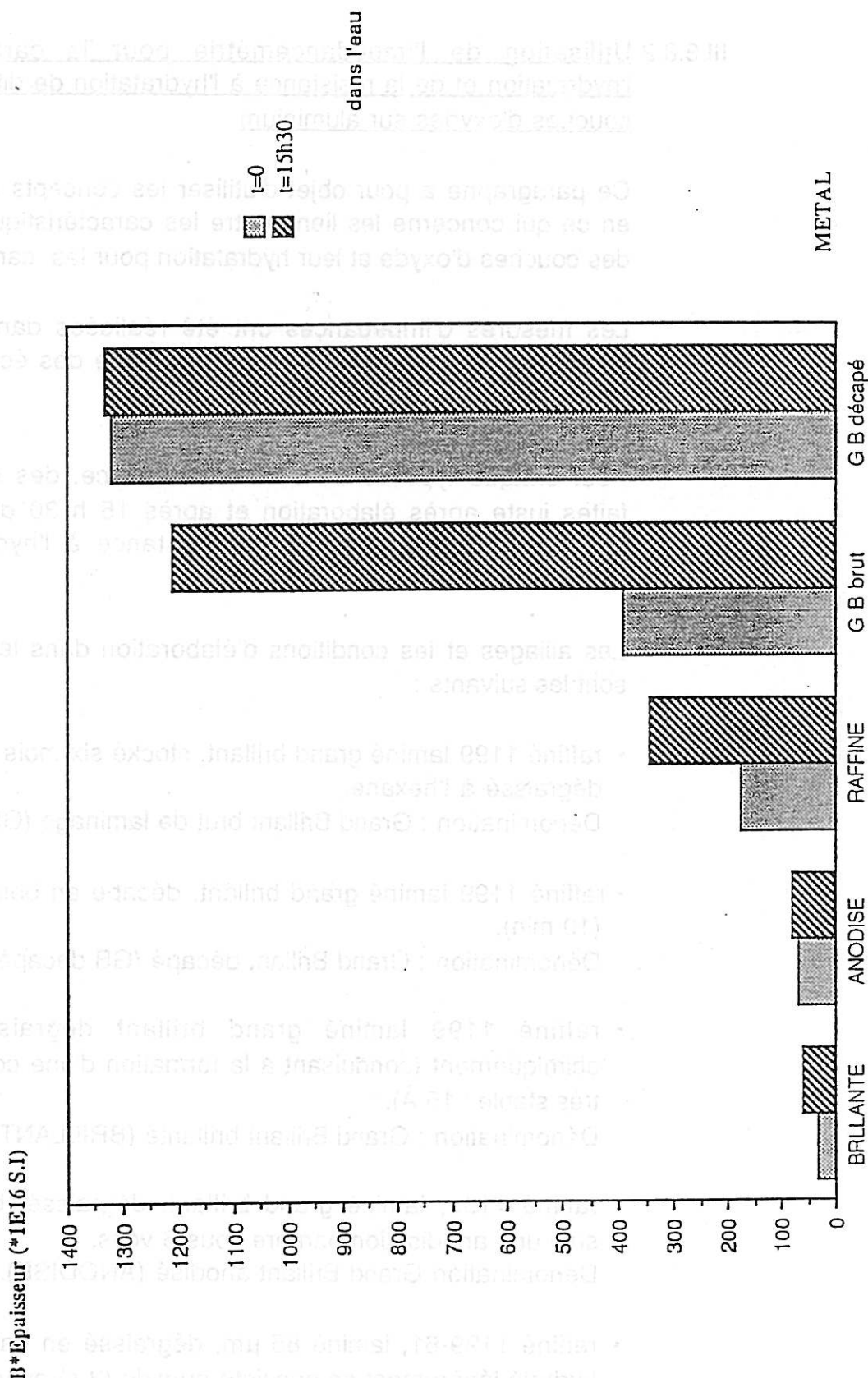
Pour chaque type de traitement de surface, des mesures ont été faites juste après élaboration et après 15 h 30 d'immersion dans l'eau à 20°C afin d'évaluer la résistance à l'hydratation de ces couches.

Les alliages et les conditions d'élaboration dans les cas étudiés ici sont les suivants :

- raffiné 1199 laminé grand brillant, stocké six mois à l'air ambiant et dégraissé à l'hexane.
Dénomination : Grand Brillant brut de laminage (GB brut).
- raffiné 1199 laminé grand brillant, décapé en bain alcalin à 60°C (10 min).
Dénomination : Grand Brillant décapé (GB décapé).
- raffiné 1199 laminé grand brillant dégraissé et brillanté chimiquement (conduisant à la formation d'une couche très fine et très stable : 15 \AA).
Dénomination : Grand Brillant brillanté (BRILLANTE).
- raffiné 1199, laminé grand brillant, dégraissé, brillanté et ayant subi une anodisation barrière sous 6 volts.
Dénomination Grand Brillant anodisé (ANODISE).
- raffiné 1199-61, laminé $85 \mu\text{m}$, dégraissé en bain oakite (5 s) et hydraté légèrement en enceinte humide (3 s) avant bobinage.
Dénomination : raffiné dégraissé, hydraté (RAFFINE).

Les résultats sont indiqués sur la FIGURE 25. Les valeurs en gris clair correspondent à l'état initial de l'oxyde et celles en gris foncé à l'état de l'oxyde après 15 h 30 dans l'eau déminéralisée à 20°C .

FIGURE 25 EVOLUTION DE B*e PAR IMMERSION POUR DIFFERENTES COUCHES



Les résultats sont indiqués sur le FIGURE 25. Les valeurs de B*Epaisseur (*IEI6 S.I) sont en fonction du temps d'immersion et du type de couche. Les valeurs augmentent avec le temps d'immersion, en particulier pour les couches G B brut et G B décapé.

Notons que dans tous ces cas, les valeurs d'épaisseur calculées à partir de C_{inf}^{ox} et avec $\epsilon_{\text{alumine}} = 9$ sont très proches des épaisseurs mesurées par ellipsométrie ce qui permet d'utiliser la description des caractéristiques diélectriques qui a été présentée jusqu'à présent.

Il est clair que d'énormes différences apparaissent avant hydratation (état initial). Les couches d'oxyde sur métal anodisé en brillanté sont très peu hydratées. Au contraire, un métal dégraissé (ou décapé) possède une couche d'oxyde déjà très hydratée si le dégraissage a été long.

En ce qui concerne la résistance à l'hydratation de ces couches, on observe que le métal anodisé ou brillanté s'hydrate très peu. Par contre, un métal raffiné faiblement dégraissé résiste moins bien. Celui qui évolue le plus en présence d'eau est le grand brillant brut de laminage qui n'a subi aucun traitement spécifique pouvant diminuer sa sensibilité à l'eau.

Au contraire, un métal décapé est pratiquement insensible à une hydratation ultérieure, le décapage ayant créé une couche d'oxyde très hydratée mais très résistante également.

Ces essais montrent l'influence prépondérante du traitement de surface sur les processus de vieillissement des oxydes d'aluminium dans les milieux contenant de l'eau.

L'impédancemétrie se révèle être un outil discriminatoire dans les cas où l'hydratation joue un rôle important vis-à-vis des propriétés d'usage du matériau et peut également être utilisée, compte tenu de sa relative simplicité, comme outil de contrôle.

III.4 Conclusion sur les couches d'oxydes d'aluminium peu hydratées

Nous avons montré que les caractéristiques diélectriques des oxydes minces d'aluminium dépendent fortement de leur degré d'hydratation.

Dans le processus d'hydratation de ces oxydes, il existe un stade où l'on n'observe pas de croissance de la couche et pendant lequel l'hydratation est au moins partiellement réversible.

Cette hydratation réversible joue un rôle fondamental dans l'adhérence des polymères avec lesquels on peut revêtir l'aluminium. Ceci n'est pas en contradiction avec le fait que la formation d'hydroxydes friables a un effet catastrophique sur l'adhérence mais cet effet est en général consécutif à la dégradation de l'adhérence par hydratation réversible.

En ce qui concerne l'analyse des caractéristiques diélectriques des oxydes minces hydratés, nous avons montré que la capacité est d'autant plus dispersée en fréquence que l'oxyde est hydraté (paramètre B).

L'existence d'une capacité en basse fréquence C_0 qui a au moins partiellement une origine interfaciale (oxyde/électrolyte) complique fortement les mesures d'épaisseurs à partir des mesures de capacité. Cependant, un circuit équivalent basé sur l'existence de cette capacité C_0 en série avec la capacité de l'oxyde fortement dispersé avec la fréquence selon la formule n° 33, permet d'avoir accès par un simple calcul à l'épaisseur de la couche d'oxyde dès lors que celle-ci n'est pas hydratée irréversiblement (dans ce cas la constante diélectrique serait différente de 9). Ceci se trouve en général vérifié dans le cas des couches ultra-minces dont l'épaisseur est par ailleurs très délicate à déterminer par d'autres techniques.

L'origine physique des dispersions capacitatives en lien avec la présence d'eau n'a pu être expliquée entièrement. Cependant, les interprétations selon les modèles de Debye, Maxwell-Wagner, Young ou autres modèles basés sur des distributions de constantes de temps, ainsi qu'une interprétation en terme de fractalité géométrique de la surface de l'oxyde ne peuvent convenir au cas étudié ici.

Il paraît alors plus vraisemblable que les propriétés diélectriques observées soient la conséquence de deux phénomènes élémentaires :

- existence d'une capacité interfaciale C_0
- dispersion avec la fréquence de la capacité de l'oxyde hydraté

selon la loi :
$$C^{\text{ox}} = C_{\text{int}}^{\text{ox}} + \frac{B}{(j \omega)^{1-n}}$$

Ce dernier phénomène élémentaire pourrait alors trouver son origine physique dans les interactions entre les molécules ou ions provenant de l'hydratation et la structure même de l'oxyde amorphe.

On peut alors remarquer que ce phénomène élémentaire doit obéir aux critères suivants :

- le paramètre B dépend du degré d'hydratation
- le phénomène est thermoactivé
- le paramètre $1-n$ dépend essentiellement de la structure de l'oxyde.

Un mécanisme élémentaire pouvant répondre au problème posé devra donc prendre en compte ces critères expérimentaux.

IV. ETUDE DES COUCHES DE CONVERSION PHOSPHOCHROMIQUE

Introduction :

Les couches de conversion phosphochromique constituent un traitement de surface sur aluminium très utilisé comme traitement d'accrochage de vernis dans l'industrie de l'emballage alimentaire. La nature, la composition, la structure et l'épaisseur de ces couches conditionnent la tenue des vernis et la protection du métal contre la corrosion.

L'impédancemétrie utilisée conjointement à des techniques d'analyse chimique peut alors permettre de mieux connaître ce traitement de surface en reliant les caractéristiques diélectriques des couches formées à leur nature physico-chimique et à leur morphologie.

IV.1 L'élaboration - Le matériau

L'élaboration :

L'alliage de départ est du 5052 (Si : 0,25 % ; Fe : 0,4 % ; **Mg** : 2,2 - 2,8 %).

L'élaboration a été réalisée sur ligne pilote par passage dans un bain de dégraissage alcalin puis dans le bain de traitement de conversion proprement dit (bain industriel Alodine). Ce bain est essentiellement composé de 3 acides : acide phosphorique, acide fluorhydrique et acide chromique.

L'acide fluorhydrique a le rôle essentiel de dissoudre la couche d'oxyde initiale et de permettre ainsi l'oxydation de l'aluminium métal par le chrome. La poursuite de la réaction met alors en jeu l'acide phosphorique mais le mécanisme n'est pas clairement élucidé. Cependant, nous savons que la durée de traitement conditionne l'épaisseur finale de la couche. Afin de pouvoir disposer de différentes épaisseurs de couches, nous avons donc fait varier la vitesse de défilement de la bande ce qui a permis d'obtenir des couches d'épaisseurs comprises entre 120 et 400 Å (5 valeurs distinctes).

Le matériau :

La figure n° 26 représente l'image d'une couche de conversion obtenue par microscopie électronique en transmission (après microtomie)

(x 82 000)

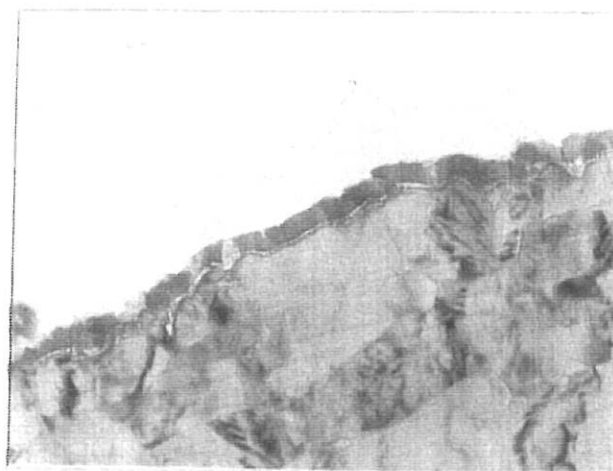


FIGURE 26

On peut noter l'homogénéité en épaisseur des couches formées.

Remarque : le liseret blanc à l'interface couche/métal est probablement dû au mode de préparation des échantillons utilisé pour l'obtention de ces images.

Pour chaque condition d'élaboration (durée de passage en bain), les épaisseurs de couche ont été mesurées par ellipsométrie et confrontées aux valeurs obtenues à partir des images en microscopie électronique.

IV.2 Mesures d'impédance

L'homogénéité en épaisseur des couches formées permet d'envisager d'avoir accès par impédance aux caractéristiques diélectriques intrinsèques de la couche d'oxyde .

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc à 0,4 M/l. Six échantillons par cas ont été mesurés. Dans toute cette étude, les surfaces mesurées sont de 2,45 cm².

IV.2.1 Allures des graphes de Nyquist, Bode, Cole et Cole

Graphes de Nyquist :

La FIGURE 27 représente des graphes de Nyquist représentatifs de l'ensemble des échantillons étudiés. Des zooms ont été réalisés pour 3 domaines de fréquence.

Il est clair que ces graphes présentent deux relaxations à haute et basse fréquence, l'inflexion du diagramme en moyenne fréquence étant caractéristique de la transition entre deux phénomènes distincts.

Graphes de Bode :

La FIGURE 28 représente l'allure générale des diagrammes de Bode observés.

Une fois encore on s'aperçoit que deux phénomènes de relaxation sont présents, l'ensemble s'étendant sur plus de six décades de fréquence. L'évolution de la phase est caractéristique en terme de circuit équivalent de l'existence de deux circuits "R-C parallèle" imbriqués ou non. La tendance à la stabilisation du module dans les moyennes fréquences confirme cette analyse.

Grâce aux diagrammes de Nyquist et de Bode, nous pouvons donc affirmer que le circuit équivalent est composé d'au moins 2 capacités et 2 résistances, auxquelles on se doit d'ajouter la résistance de l'électrolyte.

Graphes de Cole et Cole :

La FIGURE 29 représente les diagrammes de Cole et Cole dans deux domaines de fréquence (la figure du haut est un zoom de la partie haute fréquence de la figure du bas). Ces diagrammes ont été obtenus en supprimant l'influence de la résistance basse fréquence.

La relaxation observée (sur la figure du bas) est relative à l'existence d'un circuit R-C parallèle ce qui confirme les conclusions tirées à partir des diagrammes de Nyquist et Bode. L'information nouvelle tirée de ces graphes est que les capacités C_{HF} (haute fréquence : figure du haut) et C_{BF} (basse fréquence : figure du bas, à droite) sont fortement dispersées avec la fréquence.

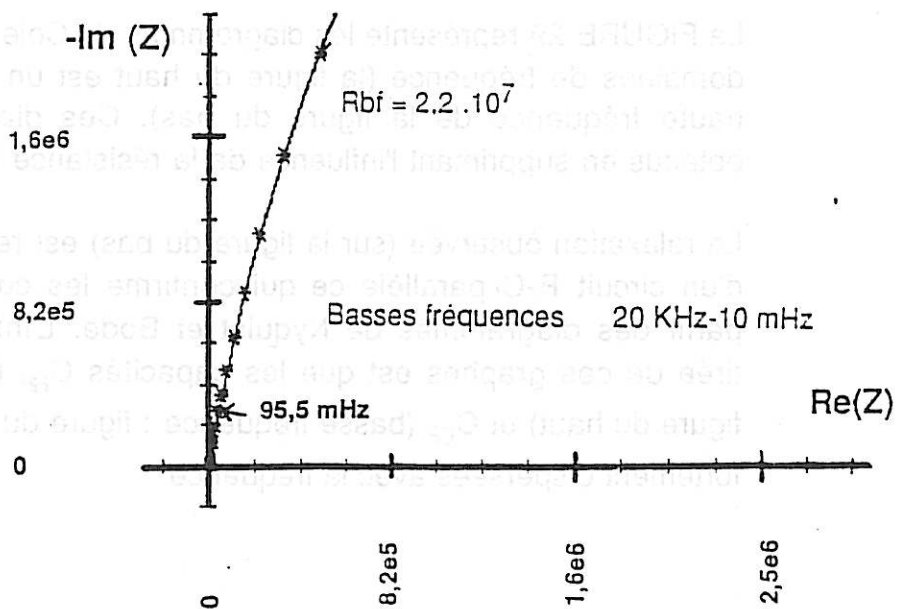
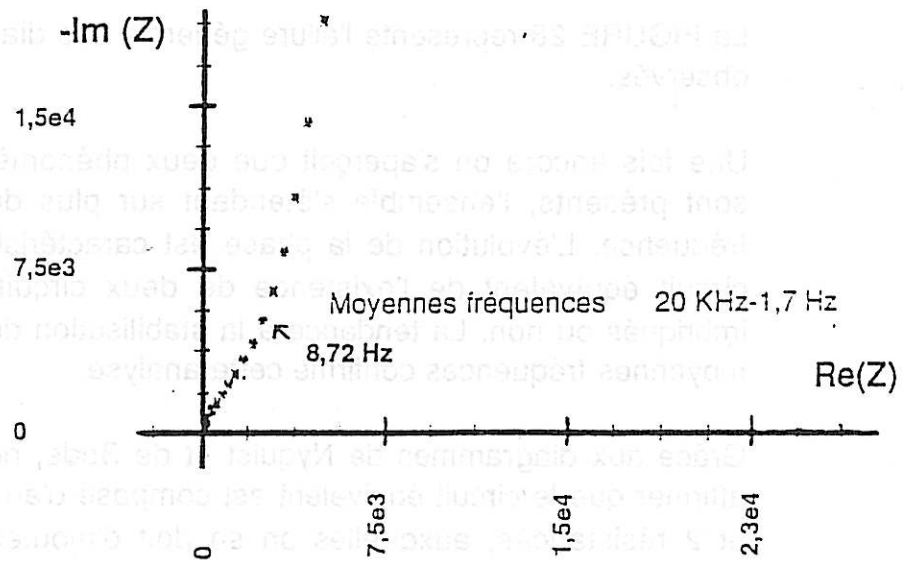
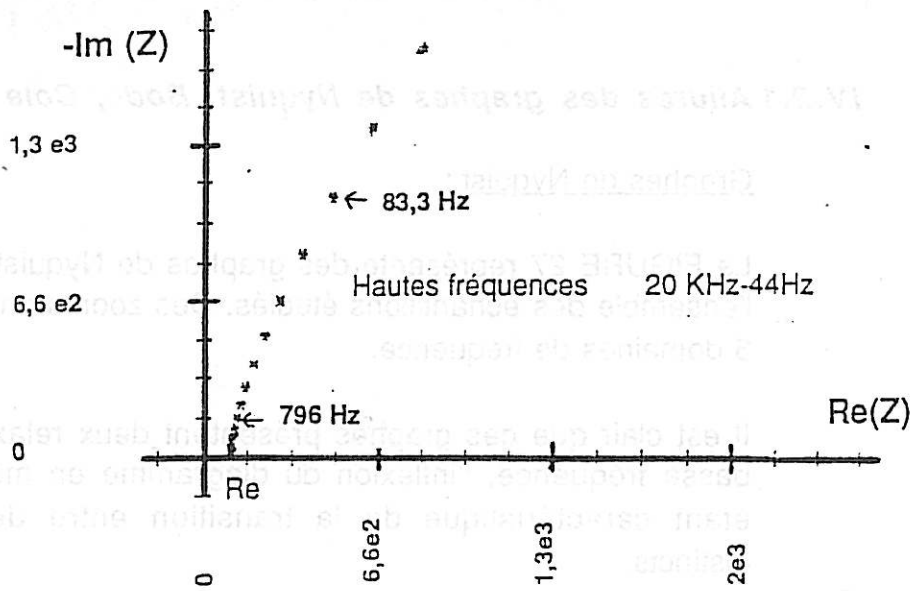


FIGURE 28

DIAGRAMME DE BODE

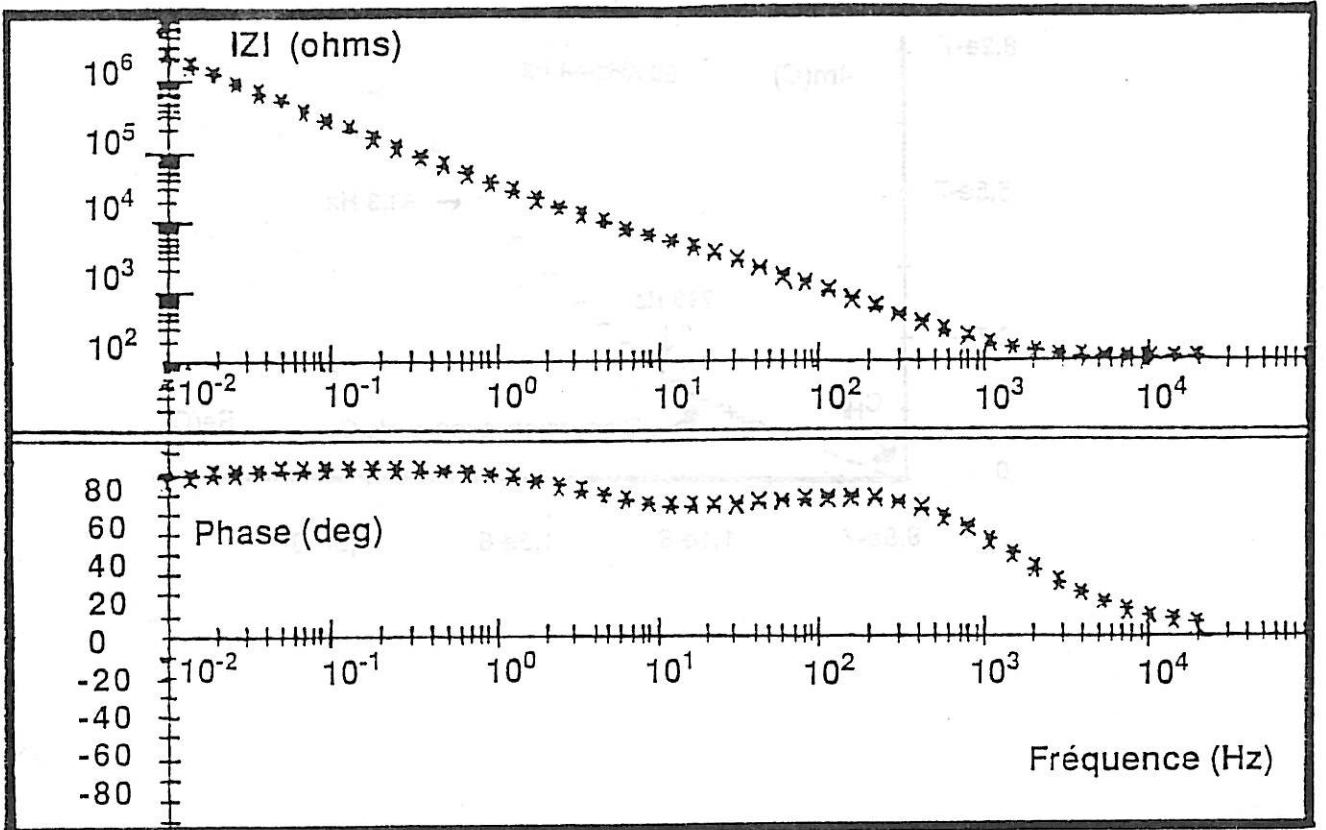
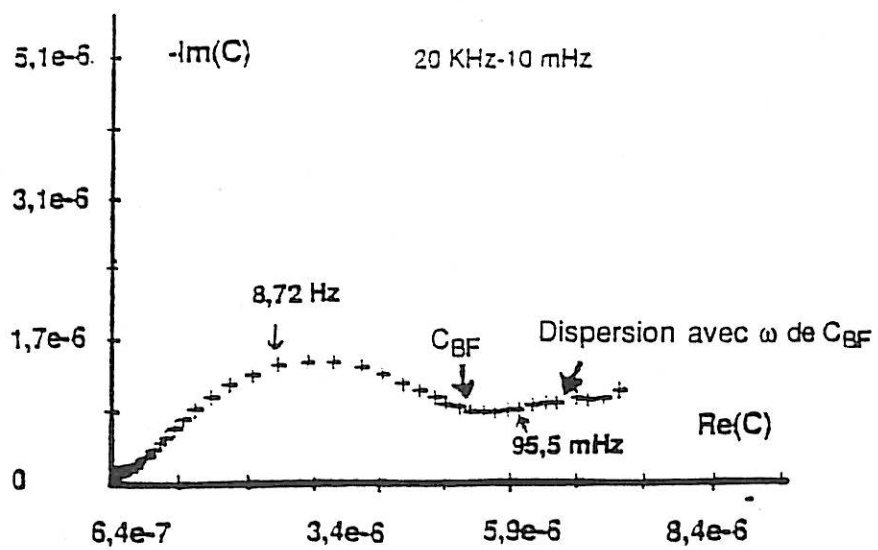
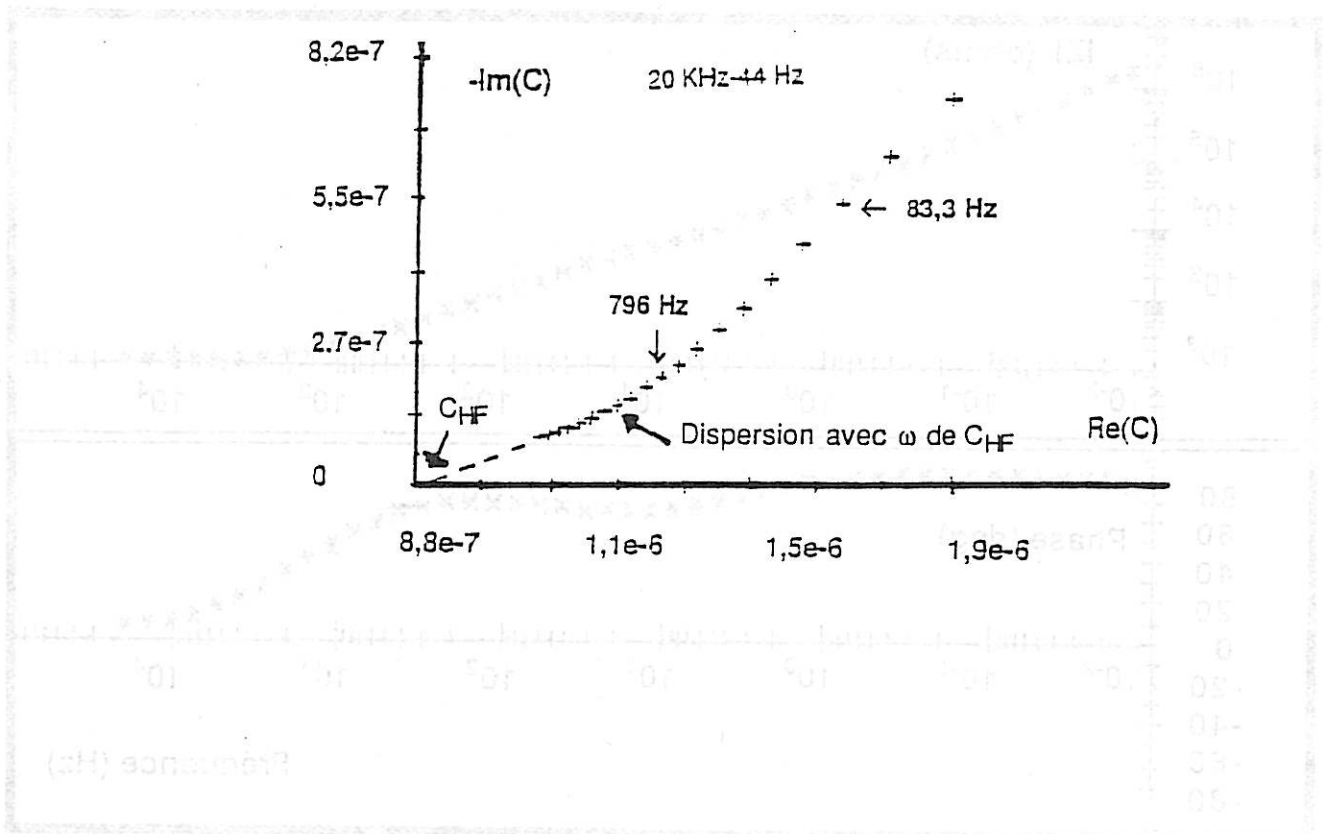
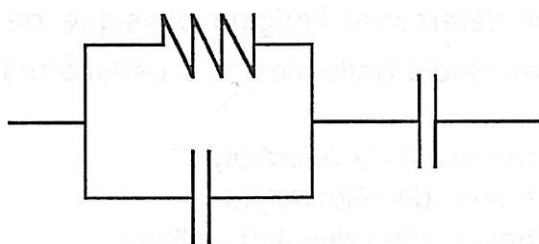


FIGURE 29

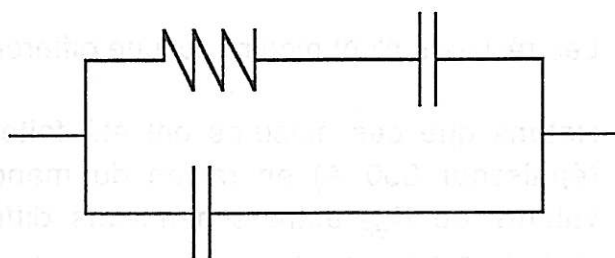
DIAGRAMMES DE COLE ET COLE



Notons que l'arc de cercle presque parfait observé dans les moyennes fréquences peut correspondre à un circuit équivalent basé sur le modèle de Maxwell-Wagner du type (en faisant abstraction des dispersions capacitives) :



Le circuit équivalent suivant peut également être envisagé :



Résumé des observations :

Ces couches de conversion présentent un comportement doublement capacitif et doublement résistif.

Les capacités sont fortement dispersées avec la fréquence et sont donc complexes.

IV.2.2 Origine physique de la résistance basse fréquence

La résistance basse fréquence est estimée par ajustement d'un cercle au diagramme expérimental dans les moyennes et basses fréquences (cercle décentré).

Pour déterminer l'origine physique de cette résistance R_{BF} , nous avons étudié l'influence de 3 paramètres :

- la résistivité de l'électrolyte
- la nature de l'électrolyte
- la polarisation des échantillons.

Influence de la résistivité de l'électrolyte :

Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte éthanol-nitrate de zinc avec des résistivités allant de 33 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 3 500 $\Omega \cdot \text{cm}$ (33, 210, 730, 1480, 3500).

Les résultats n'ont montré aucune différence significative .

Notons que ces mesures ont été faites sur un même échantillon (épaisseur 350 Å) en raison du manque de reproductibilité des valeurs de R_{BF} entre échantillons différents. Ces essais ont été réalisés 2 fois : 1 fois en commençant par les faibles résistivités et 1 fois en sens inverse.

Les résultats cités précédemment ont été confirmés sur un autre échantillon (épaisseur 150 Å).

Influence de la nature de l'électrolyte :

Deux électrolytes différents ont été testés :

- eau + Na_2SO_4 0,2 M/l
- éthanol + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,4 M/l

En moyenne sur 6 échantillons différents (2 épaisseurs différentes), les valeurs de R_{BF} dans l'électrolyte aqueux se sont révélées **quatre fois plus faibles** que dans l'éthanol.

Influence d'une polarisation cathodique :

Ces essais ont été réalisés dans un électrolyte eau-sulfate de sodium à 0,2 M/l.

Les résistances basses fréquences ont été calculées au potentiel d'abandon E_{corr} , avec une polarisation cathodique de - 100 mV, et enfin avec une polarisation cathodique de - 500 mV. Après chaque mesure en polarisation cathodique, une mesure au potentiel d'abandon a été faite afin de s'assurer que l'on n'observe pas de dérive due à une dégradation de la couche par polarisation .

Les résultats sont résumés dans le tableau 12 ci-dessous (moyenne sur 4 échantillons)

Durée après immersion	Potentiel	R_{BF} (ohms)
0	E_{corr}	$2,2 \cdot 10^7$
45 mn	$E_{corr} - 100 \text{ mV}$	$1 \cdot 10^7$
1 h 30	E_{corr}	$2,15 \cdot 10^7$
2 h 15	$E_{corr} - 500 \text{ mV}$	$3 \cdot 10^6$
3 h	E_{corr}	$2 \cdot 10^7$

Tableau 12

Nous observons nettement une baisse de la résistance R_{BF} par polarisation cathodique. On notera une légère baisse irréversible de R_{BF} par polarisation : cet hystérésis ne remet cependant pas en cause l'évolution observée.

Discussion :

Comme on n'est pas toujours certain que R_{BF} soit la limite basse fréquence , il est possible d'envisager 3 possibilités pour la nature physique de la résistance R_{BF} :

1. R_{BF} = résistance intrinsèque de la couche ou d'une partie de la couche.
2. R_{BF} = résistance liée au transfert électronique lors d'une réaction électrochimique de corrosion.

3. R_{BF} = résistance mixte correspondant à la fois à un transfert électronique et à une résistivité de l'électrolyte dans des défauts.

Compte tenu de l'influence de la nature de l'électrolyte sur la résistance R_{BF} , nous sommes obligés d'écarter l'hypothèse n° 1.

La diminution en grande partie réversible de R_{BF} en polarisation cathodique montre que R_{BF} est liée au transfert électronique.

L'absence d'influence de la résistivité de l'électrolyte laisse penser qu'une éventuelle résistivité de l'électrolyte dans des défauts n'est pas le phénomène limitant et que c'est le transfert électronique qui est prépondérant. Cependant, on ne peut négliger l'hypothèse n° 3 dans le cas où la résistance due à l'électrolyte serait faible par rapport à la résistance de transfert électronique.

En conclusion et en raison de l'irréproductibilité des valeurs de R_{BF} entre échantillons, il est vraisemblable que cette résistance a pour origine des défauts de la couche (peu nombreux compte tenu des valeurs élevées de R_{BF} obtenues et de l'aspect homogène des couches en microscopie électronique), défauts permettant l'accès de l'électrolyte au métal et conduisant ainsi à un phénomène de corrosion en fond de défauts.

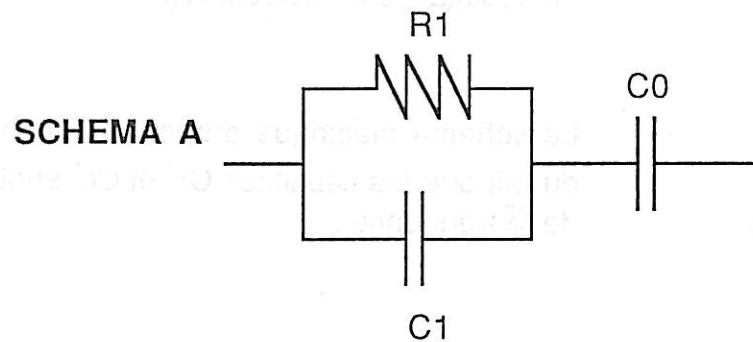
Dans ces conditions, nous attribuerons cette résistance R_{BF} à une "résistance de défauts", sachant que ceci implique un transfert électronique à l'interface Métal/Solution.

Nous devons également insister sur le fait que la corrosion localisée qui est susceptible de se produire en fond des défauts est très faible puisque par exemple, par immersion d'un échantillon de R_{BF} égale à $1,8 \cdot 10^7 \Omega$ pendant 34 jours dans l'eau, la résistance R_{BF} n'a diminué que de 2 % et que la capacité n'a pas subi d'augmentation décelable (ce qui se produirait en cas d'élargissement important de la zone dégradée).

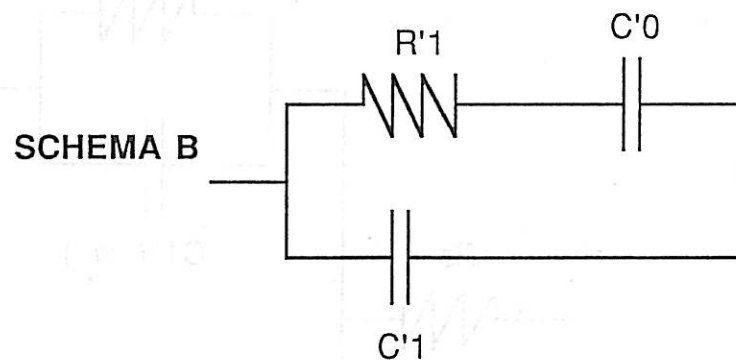
IV.2.3 Modélisation électrique - Calcul des différents paramètres du circuit équivalent - Simulation

a) Modélisation électrique

Le circuit électrique équivalent que nous proposons pour la couche de traitement de surface s'appuie sur un circuit de base du type suivant:



Le choix en faveur du circuit précédent par rapport au circuit :



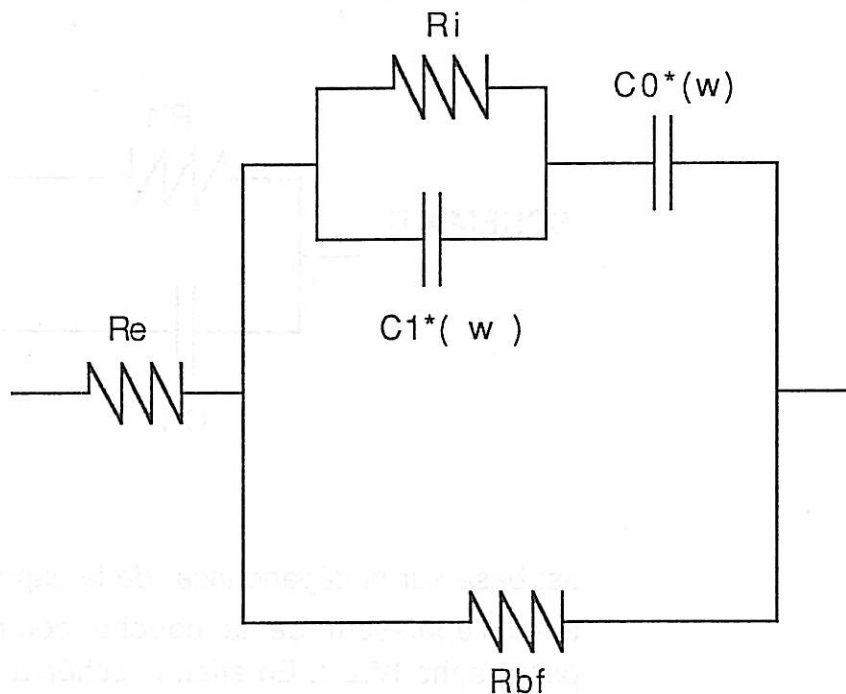
est basé sur la dépendance de la capacité basse fréquence C_{BF} avec l'épaisseur de la couche comme nous le verrons au paragraphe IV.2.4. En effet, le schéma électrique B implique que la capacité basse fréquence C_{BF} est égale à $C'1 + C'0$. Comme la capacité haute fréquence C_{HF} dépend de l'épaisseur, une des deux capacités au moins dépend de l'épaisseur ; par conséquent, la somme de ces 2 capacités doit également en dépendre. Or, ceci ne se produit pas expérimentalement, C_{BF} étant indépendante de l'épaisseur.

Le schéma B n'est donc pas compatible avec l'expérience bien qu'étant théoriquement équivalent, au niveau des valeurs d'impédance, au schéma A choisi.

Au schéma A, nous devons rajouter les paramètres qui ne sont pas intrinsèquement liés aux caractéristiques diélectriques des couches, soit :

- la résistance de l'électrolyte R_e
- la résistance de défauts R_{BF}

Le schéma électrique proposé devient alors, en tenant compte du fait que les capacités C_1^* et C_0^* sont complexes et dépendent de la fréquence :



On pourrait s'étonner étant donné la nature de R_{BF} que la branche du circuit correspondant aux défauts ne contienne pas un élément capacitif lié à une double couche électrochimique (interface Métal/Electrolyte). Cependant, étant donné la taille très petite de ces défauts (voir la continuité de la couche en M.E.T.), il est peu probable que cette capacité soit décelable vis-à-vis des capacités C_1^* et C_0^* . En effet, expérimentalement, nous avons remarqué que, pour des épaisseurs identiques, des couches ayant des valeurs de R_{BF} différentes de plus d'une décade ($2 \cdot 10^7$, $3 \cdot 10^8 \Omega$) ont des valeurs de capacité rigoureusement identiques. Il ne paraît donc pas nécessaire de faire apparaître dans le circuit équivalent une capacité dont nous serions incapables d'apprécier la valeur.

b) *Calcul des différents paramètres*

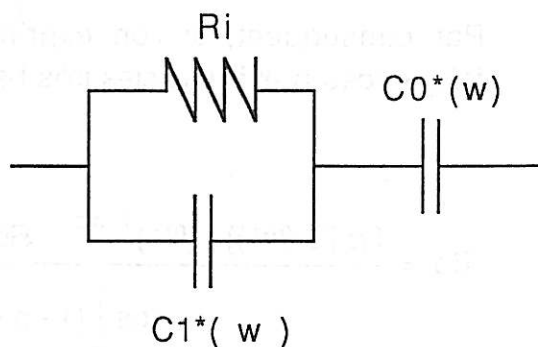
Calcul de R_e :

L'estimation de R_e est réalisée à partir des points hautes fréquences du diagramme de Nyquist par régression polynomiale (parabole).

Calcul de R_{BF} :

Un ajustement circulaire réalisé sur les points basses fréquences du diagramme de Nyquist permet d'estimer R_{BF} .

A ce stade il est possible d'effectuer un retraitement grâce aux valeurs de R_e et R_{BF} qui nous permette de travailler sur de nouvelles valeurs d'impédance Z_1 qui correspondent au sous-circuit :



$$\text{On a alors } Z_1 = \left(\frac{1}{(Z - R_e)} - \frac{1}{R_{BF}} \right)^{-1} \quad (59)$$

(Z étant l'impédance complexe totale du système).

Compte tenu de l'allure du diagramme de Cole-Cole en basses fréquences, on peut penser que la capacité Co^* obéit à une loi de type Jonscher :

$$Co^* = Co_{inf} + \frac{Bo}{(j\omega)^{1-n_0}}$$

Cette hypothèse devra être confirmée par simulation étant donné que, expérimentalement nous ne pouvons nous assurer de la validité de cette loi que sur une décade et demi en fréquence.

Calcul des paramètres définissant Co^* :

Le paramètre $1-n_0$ est calculée à partir de la pente du diagramme de Cole-Cole aux très basses fréquences (entre 100 mHz et 10 mHz) : $1 - n_0 = \text{Arctan} [\text{pente}]/(\pi/2)$.

Le paramètre Bo est estimé dans ce même domaine de fréquence à partir de $R_e(C)$ grâce à des couples du type : $[R_e(C(\omega_1)), R_e(C(\omega_2))]$.

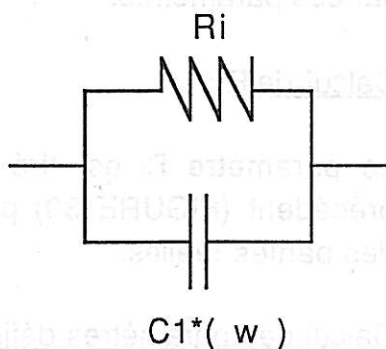
En effet, à ces très basses fréquences, la dispersion en fréquence est uniquement due à Co et donc :

$$\text{Re}(C^*) = \text{cste} + \frac{Bo \cos[(1 - n_0) \pi/2]}{(\omega)^{1-n_0}} \quad (60)$$

Par conséquent, si l'on exprime la relation (60) pour deux fréquences f_1 et f_2 choisies très basses, on obtient :

$$Bo = \frac{\text{Re}[C(\omega_1)] \times (\omega_1)^{1-n_0} - \text{Re}[C(\omega_2)] \times (\omega_2)^{1-n_0}}{\cos\left[(1 - n_0) \frac{\pi}{2}\right]} \quad (61)$$

Pour calculer C_{0inf} , nous avons agi par ajustements successifs de telle manière que l'impédance Z_2 du sous-circuit :



correspondre en diagramme de Nyquist à un arc de cercle.

Ceci est évidemment une hypothèse car la dispersion de $C1^*$ avec la fréquence pourrait être telle que le diagramme de Nyquist du circuit $R_1 - C1^*$ ne soit pas un arc de cercle (nommée hypothèse H).

La FIGURE 30 ci-dessous représente le diagramme de Nyquist que l'on obtient après avoir optimisé les valeurs de C_{0inf} et B_0 .

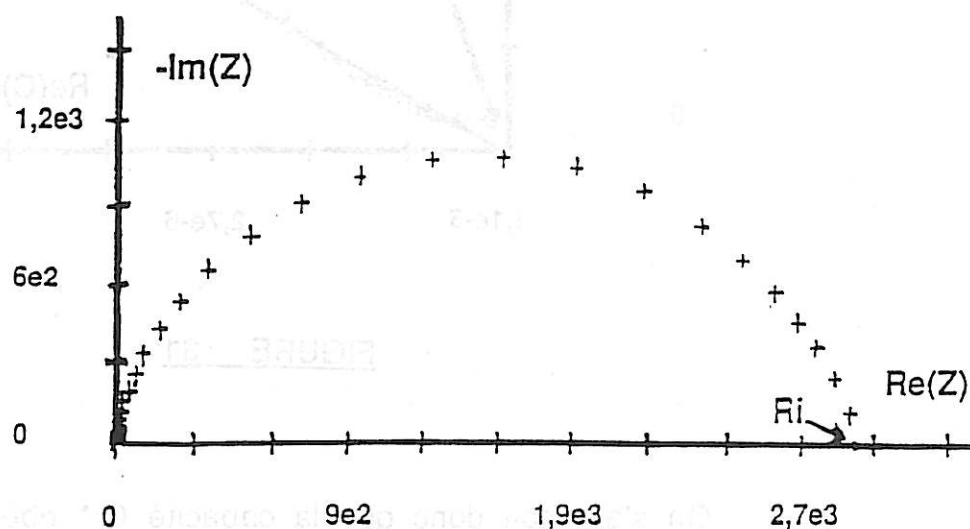


FIGURE 30

Notons que l'obtention d'un cercle sans point de rebroussement aux basses fréquences est délicate lors de cette optimisation de $C_{0\text{inf}}$ et B_0 et que cela permet donc d'obtenir une bonne précision sur ces paramètres.

Calcul de R_i :

Le paramètre R_i est tiré directement du graphe de Nyquist précédent (FIGURE 30) par l'intersection du cercle avec l'axe des parties réelles.

Calcul des paramètres définissant C_1^* :

A partir des valeurs de Z_2 , il est facile de faire un retraitement de Cole-Cole en tenant compte de l'influence de R_i . La FIGURE 31 ci-dessous montre le graphe de Cole-Cole correspondant uniquement à la capacité C_1^* , une fois que l'influence de R_i a été retranchée.

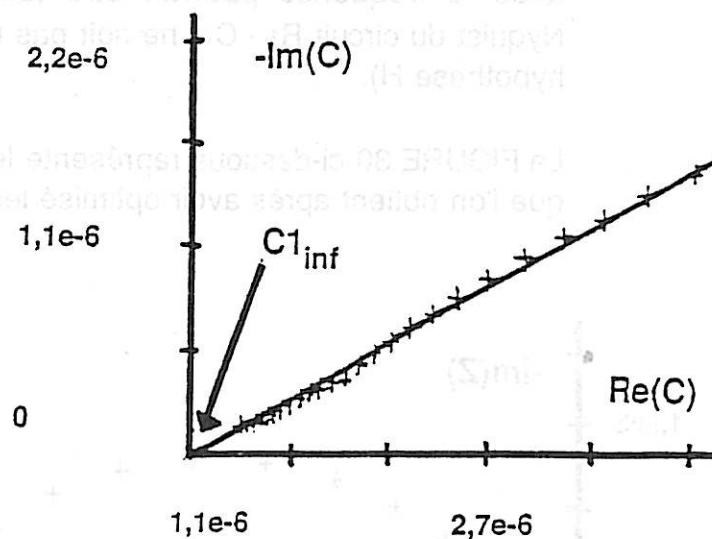


FIGURE 31

On s'aperçoit donc que la capacité C_1^* obéit à une loi de Jonscher :

$$C_1^* = C_{1\text{inf}} + \frac{B_1}{(j\omega)^{1-n_1}}$$

Ceci justifie l'hypothèse (H) puisqu'une capacité suivant la loi de dispersion de Jonscher en parallèle avec une résistance conduit à un graphe de Nyquist qui est un demi-cercle décentré.

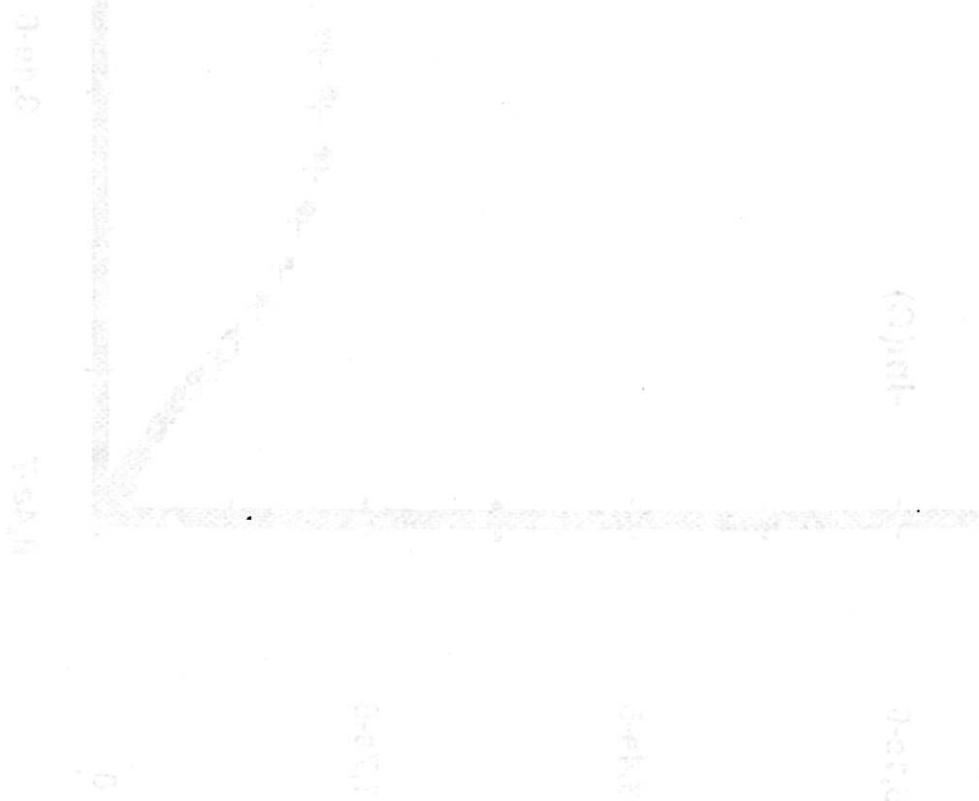
Les valeurs de C_{inf} sont alors obtenues par l'intersection de la droite $C''_1 = f(C'_1)$ avec l'axe des abscisse. Le paramètre $1 - n_1$ est calculé à partir de la pente de la droite : $1 - n_1 = \text{Arctan}[\text{pente}/(\pi/2)]$. Le paramètre B_1 est calculé de la même façon que B_0 , sur tout le domaine de fréquence.

c) Simulation

La FIGURE 32 représente le résultat d'une simulation réalisée à partir du circuit équivalent proposé sur un oxyde de 325 Å d'épaisseur (échantillons E 6' en annexe 1).

Cette simulation est satisfaisante d'une part au niveau de l'allure du graphe obtenu et d'autre part au niveau du paramétrage en fréquence.

Ceci justifie donc a posteriori les hypothèses faites pour estimer les différents paramètres du circuit équivalent. Dans la suite, ces paramètres seront donc calculés selon la méthode indiquée au paragraphe b).



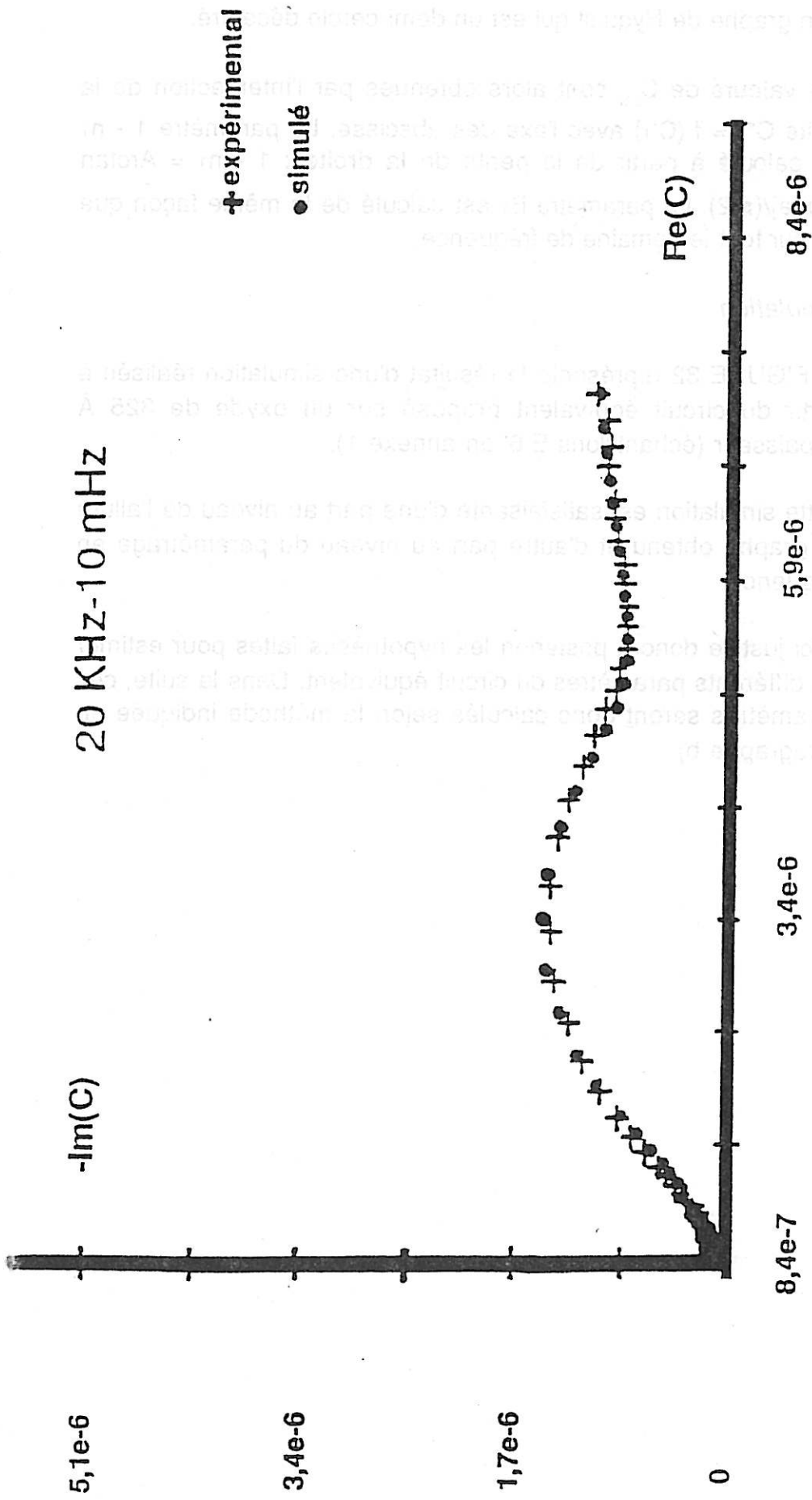


FIGURE 32

COMPARAISON ENTRE LE DIAGRAMME EXPERIMENTAL ET LE DIAGRAMME SIMULE

IV.2.4 Influence des variables opératoires sur les paramètres du circuit équivalent

a) Résultats

a.1 Influence de l'épaisseur de la couche

La FIGURE 33 représente les graphes $\frac{1}{C_{0_{inf}}}$, $\frac{1}{C_{1_{inf}}}$ et $\frac{1}{C_{HF}} = \frac{1}{C_{inf}}$ en fonction de l'épaisseur des

couches de conversion.

On peut noter que $C_{0_{inf}}$ dépend pas (ou très peu) de l'épaisseur totale de la couche de conversion.

Au contraire, $C_{1_{inf}}$ semble bien corrélée à l'épaisseur selon une loi du type :

$$\frac{1}{C_{1_{inf}}} = \alpha \times \text{épaisseur} + \beta$$

Il en est donc évidemment de même pour C_{inf} ($= C_{HF}$).

Par conséquent, nous pouvons déjà affirmer que C_{1^*} est une capacité d'oxyde (capacité de "bulk").

Compte tenu du fait que dans le circuit équivalent proposé la résistance R_i est en parallèle sur C_{1^*} , il est intéressant d'apprécier si R_i correspond bien physiquement à la même partie de l'oxyde que C_{1^*} .

La FIGURE 34 représente donc la résistance R_i en fonction de $\frac{1}{C_{1_{inf}}}$.

La corrélation linéaire observée entre R_i et $\frac{1}{C_{1_{inf}}}$ montre bien que ces deux paramètres dépendent tous les deux de la même région géométrique de la couche.

FIGURE 33

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR Cinf, C1inf, C0inf

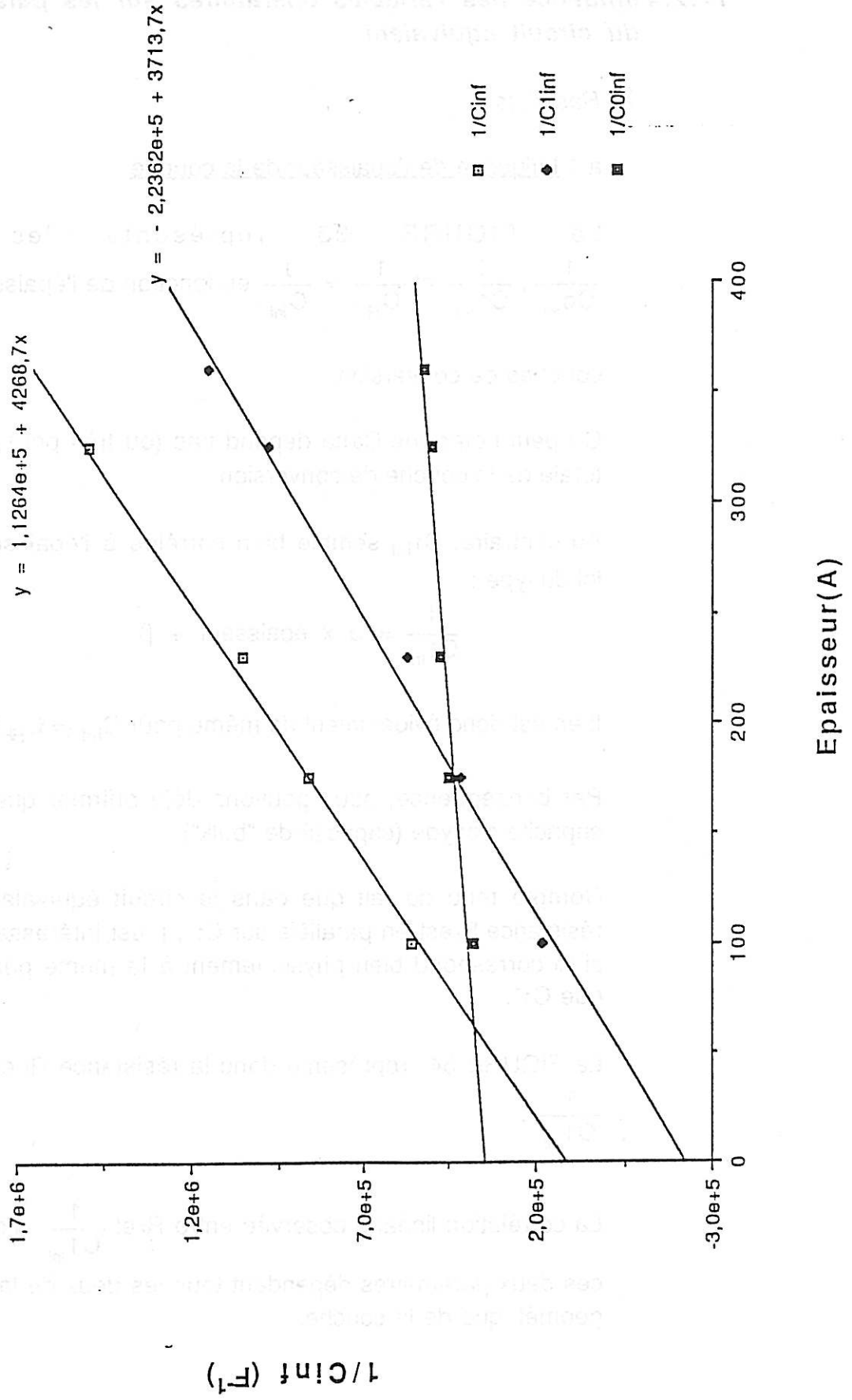
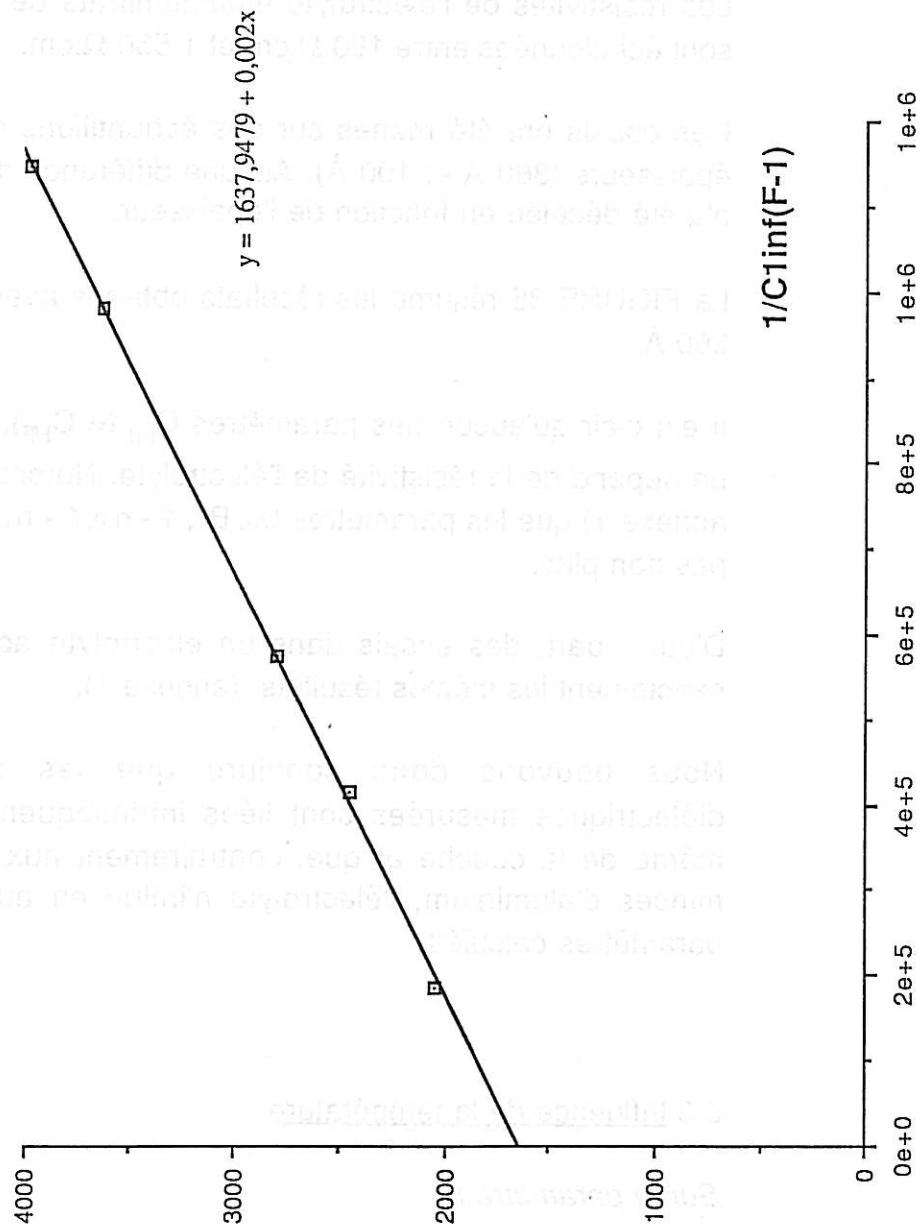


FIGURE 34 : $R_i = f(1/C_{1inf})$



Notons toutefois que la droite $R_i = f(1/C_{1inf})$ ne passe pas par l'origine ce qui laisse supposer l'existence d'un phénomène barrière (concernant essentiellement la conductivité de la couche).

a.2 Influence de la résistivité de l'électrolyte

Les résistivités de l'électrolyte éthanol-nitrate de zinc utilisées se sont échelonnées entre 180 $\Omega.cm$ et 1 550 $\Omega.cm$.

Ces essais ont été menés sur des échantillons de forte et faible épaisseurs (360 Å et 100 Å). Aucune différence de comportement n'a été décelée en fonction de l'épaisseur.

La FIGURE 35 résume les résultats obtenus avec une couche de 360 Å.

Il est clair qu'aucun des paramètres C_{inf} ($= C_{HF}$), C_{1inf} , C_{0inf} , et R_i ne dépend de la résistivité de l'électrolyte. Notons également (voir annexe 1) que les paramètres B_0 , B_1 , $1 - n_0$, $1 - n_1$ n'en dépendent pas non plus.

D'autre part, des essais dans un électrolyte aqueux ont donné exactement les mêmes résultats (annexe 1).

Nous pouvons donc conclure que les caractéristiques diélectriques mesurées sont liées intrinsèquement à la nature même de la couche et que, contrairement aux cas des oxydes minces d'aluminium, l'électrolyte n'influe en aucun cas sur les paramètres calculés.

a.3 Influence de la température

Sur le paramètre R_i

La FIGURE 36 représente $\log_{10}(R_i)$ en fonction de $1000/T$ (K^{-1}).

Notons tout d'abord que R_i obéit à une loi d'Arrhenius dans le domaine de température exploré (20°C-60°C). D'autre part, la pente de cette droite est positive ce qui signifie que plus la température augmente et plus R_i diminue (\Leftrightarrow plus la conductivité de la couche augmente).

FIGURE 35 : INFLUENCE DE LA RESISTIVITE DE L'ELECTROLYTE

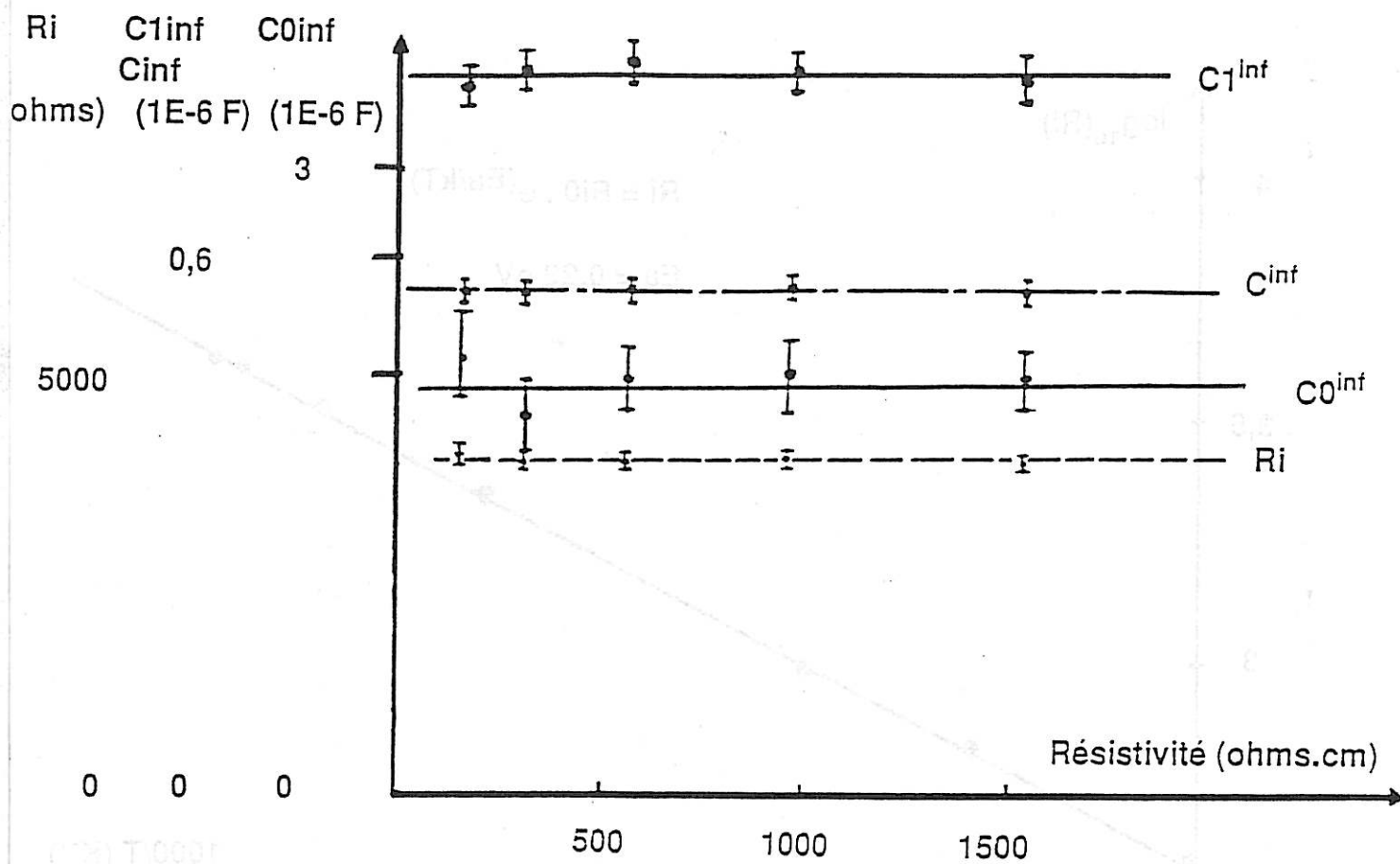
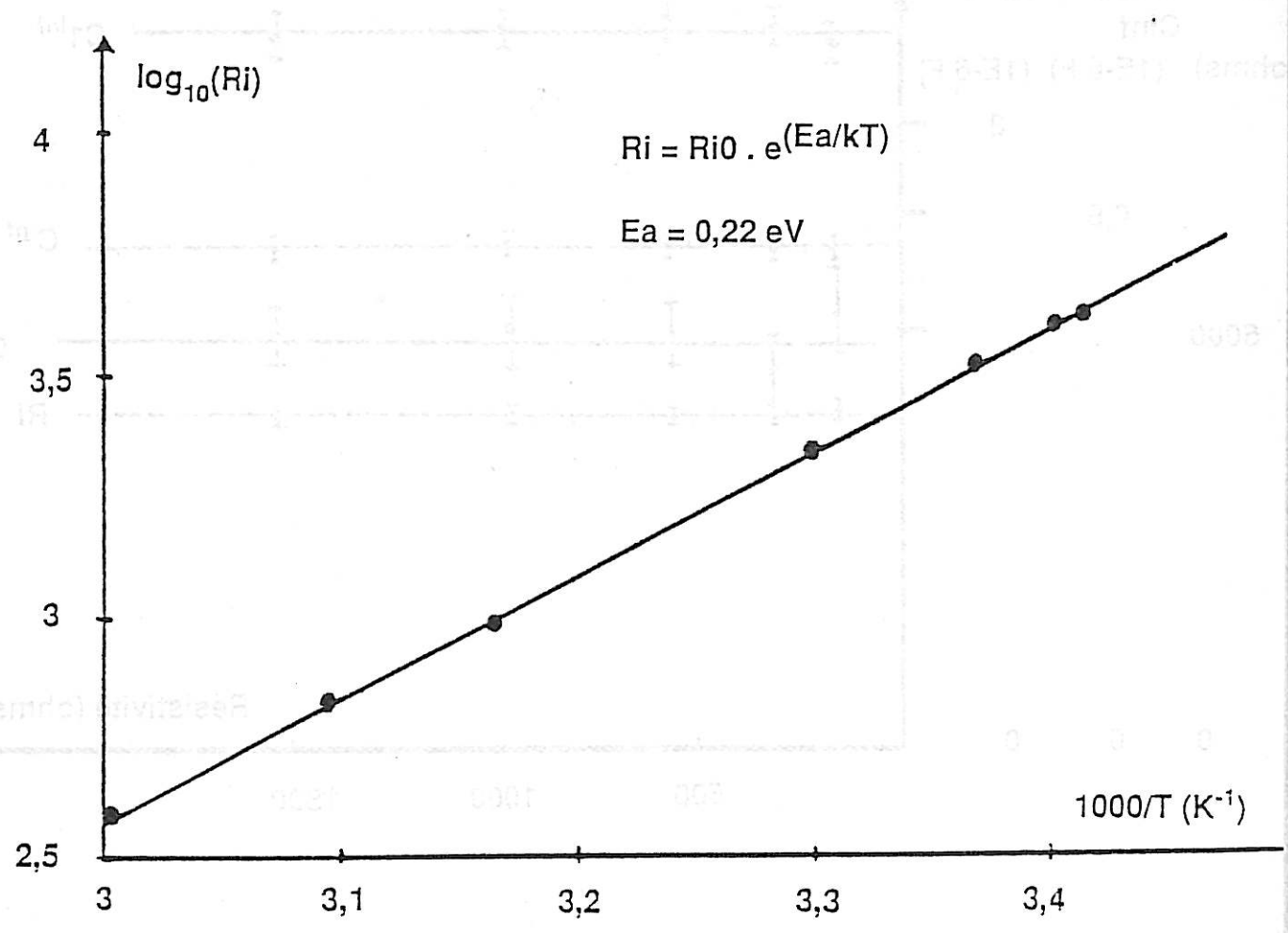


FIGURE 36
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR Ri



Nous pouvons donc exclure l'hypothèse d'une conductivité électronique classique de ces couches (type gaz d'électrons libres).

Les possibilités qui restent sont donc :

- une conductivité ionique
- une conductivité d'origine semi-conductrice.

Nous n'avons pas pu conclure entre ces deux hypothèses bien que la conductivité ionique soit la plus probable compte tenu de l'invariance de R_i lors d'expériences menées dans le noir et sous éclairage dans le domaine visible.

Sur les paramètres de dispersion capacitive

Les résultats fournis en annexe 1 montrent que les paramètres $1-n_0$ et $1-n_1$ ne dépendent pas de la température.

La FIGURE 37 montre la dépendance de B_0 et B_1 avec $1000/T$ (K^{-1}).

Nous constatons que, comme dans le cas des couches d'oxydes d'aluminium minces, ces paramètres dépendent de la température et suivent une loi d'Arrhenius.

B_0 et B_1 augmentent avec la température, cette augmentation étant d'ailleurs beaucoup plus marquée en ce qui concerne B_1 .

Ceci est une confirmation de la différence existant entre la partie du système (Métal/couche/électrolyte) correspondant à C_1^* et celle correspondant à C_0^* , différence déjà mise en évidence par les valeurs des paramètres $1-n_0$ et $1-n_1$ (0,12 et 0,18 respectivement).

FIGURE 37

Ln (Bo) et Ln (B1) en fonction de 1000/T

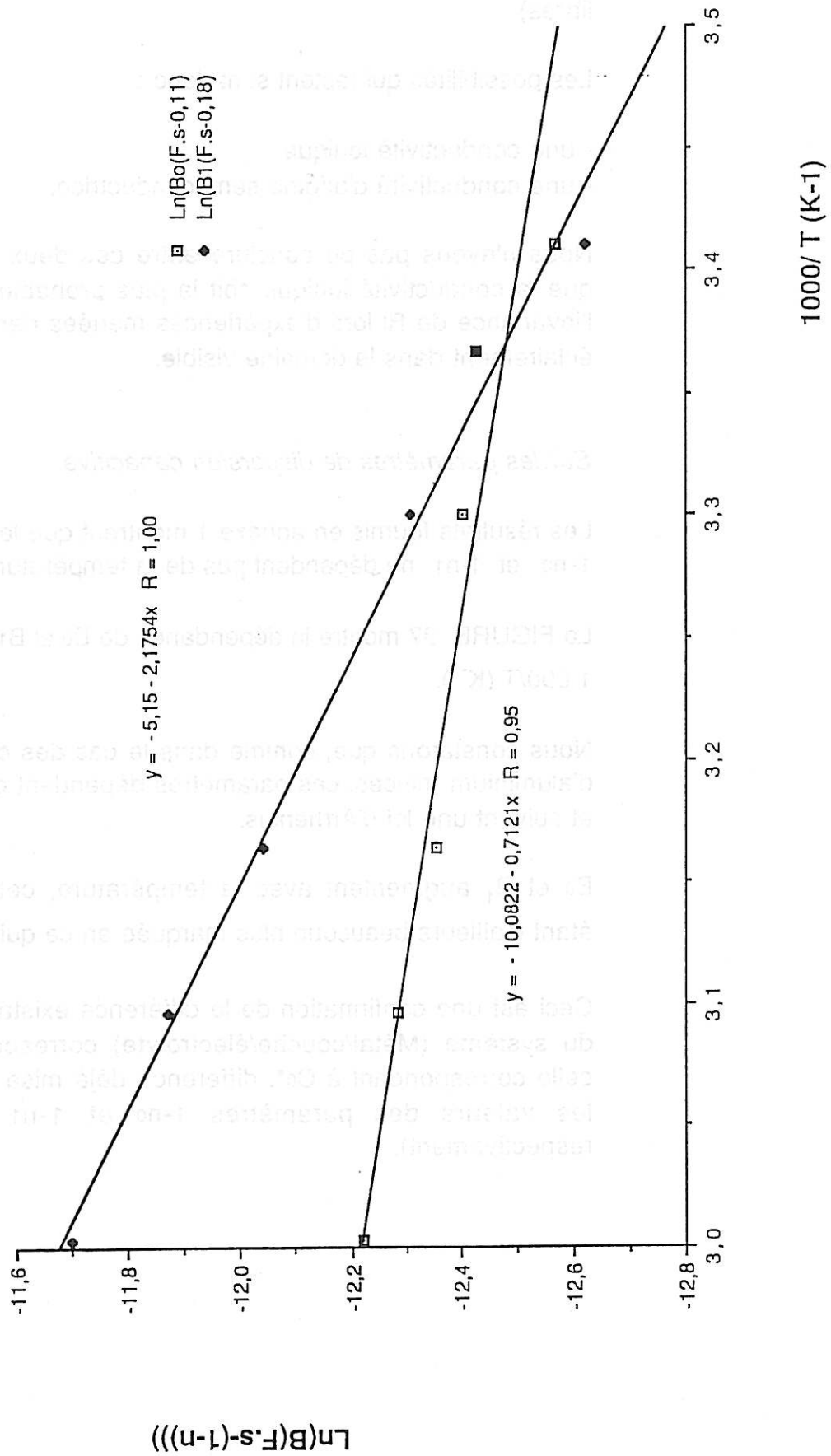
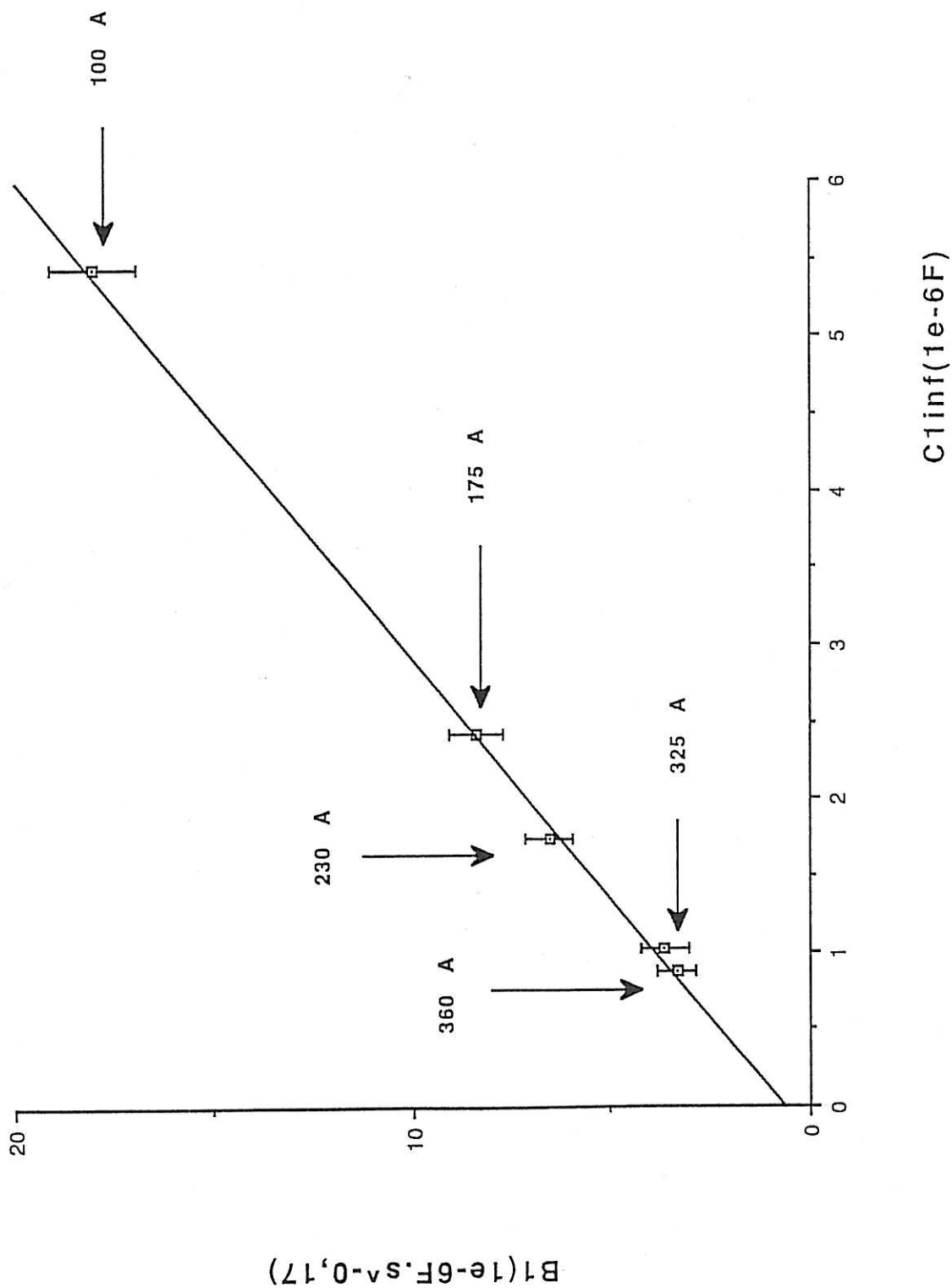


FIGURE 38 LIEN ENTRE B1 ET C1inf



a.4 Liens entre les paramètres $C_{1_{inf}}$ et B_1

La FIGURE 38 représente B_1 en fonction de $C_{1_{inf}}$. La linéarité du graphe est remarquable. Sachant que $C_{1_{inf}}$ est inversement proportionnelle à l'épaisseur, nous en concluons que B_1 obéit au même critère. Ceci est à rapprocher de la normalisation réalisée dans le cas des couches d'oxyde d'aluminium où, afin d'avoir un paramètre indépendant de l'épaisseur caractérisant l'hydratation, nous avons multiplié le paramètre B par l'épaisseur de l'oxyde.

Dans le cas présent, le fait que la droite $B_1 = f(C_{1_{inf}})$ passe pratiquement par l'origine montre que le rapport $\frac{B_1}{C_{1_{inf}}}$ ($\propto B_1 \times \text{épaisseur}$) est quasiment constant.

Ceci signifie que les propriétés physiques de la couche (correspondant à la capacité C_1^*) influençant la dispersion capacitive ne dépendent pas de l'épaisseur de la couche (contrairement au cas des oxydes d'aluminium hydratés où nous ne savions pas élaborer des couches d'épaisseurs différentes également hydratées). La dispersion de la capacité avec la fréquence semble donc être, ici inhérente à la nature même de la couche ; cette nature de couche est donc inchangée par modification de la durée de traitement pour obtenir des épaisseurs différentes.

Afin d'étudier l'influence de l'hydratation sur la dispersion capacitive, nous avons tenté d'hydrater une couche de conversion phosphochromique pendant 16 jours dans l'eau à 20°C.

Il s'est révélé qu'aucun des paramètres électriques n'a évolué après ce traitement (à 5 % près).

L'invariance de l'ensemble des paramètres du circuit équivalent lors de cette expérience a l'intérêt de montrer que ces couches sont très résistantes à l'hydratation : cette résistance est en général attribuée à la présence de phosphates dans la couche agissant en tant qu'inhibiteurs d'hydratation.

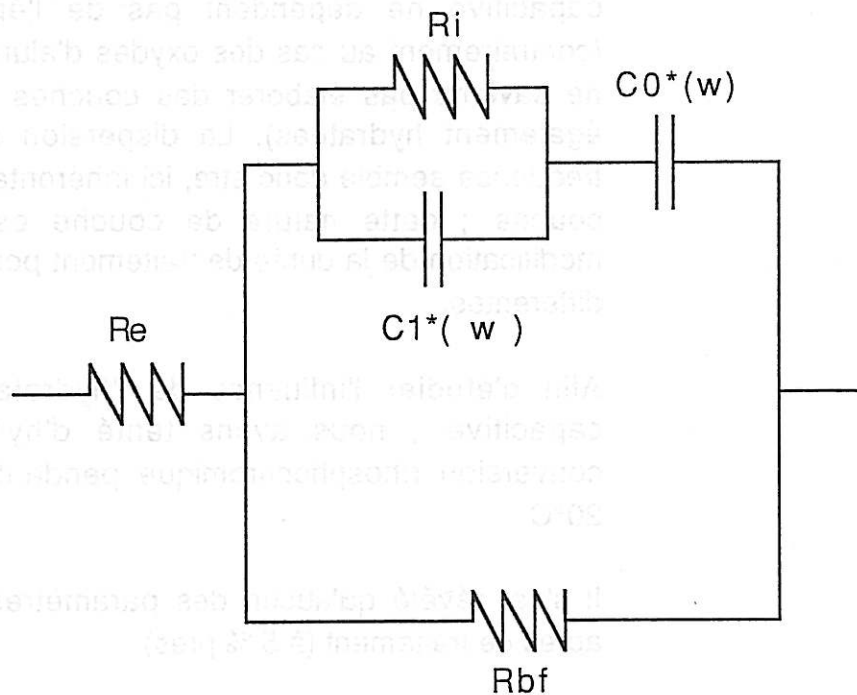
Par contre aucune conclusion ne peut être tirée en ce qui concerne l'influence de l'hydratation sur les dispersions capacitives.

En ce qui concerne le lien entre B_0 et C_{0inf} , nous n'avons pas fait figurer ici sa courbe représentative car en raison des très faibles variations de C_{0inf} l'ordonnée à l'origine de la droite que l'on peut tracer est très imprécise.

b) Résumé de points établis et discussion

Les conclusions importantes auxquelles nous sommes parvenus grâce à l'étude par impédancemétrie sont les suivantes :

- le circuit équivalent proposé permet de représenter mathématiquement les résultats expérimentaux avec une très bonne précision. Ce circuit est le suivant :



- Les capacités $C1^*$ et Co^* obéissent à des lois de dispersions du

$$\text{type : } C^* = C_{inf}^* + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}}$$

- L'étude de l'influence des paramètres expérimentalement contrôlables a permis de montrer que :

1 • R_e = résistance de l'électrolyte

2 • R_{BF} = résistance due au transfert électronique (principalement) dans les défauts de la couche. Ces défauts sont peu nombreux.

3 • R_i et C_1^* sont des paramètres qui dépendent directement de l'épaisseur de la couche et correspondent à une même partie de la couche.

4 • C_{0inf} ne dépend ni de l'épaisseur, ni des caractéristiques de l'électrolyte (solvant , concentration).

5 • R_i ne dépend pas de la résistivité de l'électrolyte et donc ne peut pas correspondre à une résistance d'éventuels pores : il s'agit d'une résistance intrinsèque de la couche.

6 • R_i dépend de la température selon une loi d'Arrhénius et la conductivité équivalente augmente avec la température.
La couche peut donc présenter une conductivité d'origine semi-conductrice ou plus probablement ionique.

7 • Les paramètres de dispersions 1-n sont différents pour C_0^* et C_1^* .

8 • Les variations des paramètres B_0 et B_1 avec la température sont différents ; le paramètre B_1 augmente beaucoup plus rapidement que B_0 avec la température.

9 • Le rapport $\frac{B_1}{C_{1inf}}$ est constant en fonction de l'épaisseur ce qui traduit l'invariance des propriétés de dispersion capacitive de la couche avec l'épaisseur.

Discussion :

Le point 4 ci-dessus met en évidence que Co^* n'est pas une capacité interfaciale côté électrolyte. L'indépendance de Co_{int} en fonction de l'épaisseur laisserait supposer que Co n'est pas une capacité d'oxyde. Cependant, on peut imaginer, étant donné la complexité du traitement réalisé, que la couche formée n'est pas homogène en composition (en profondeur) et que Co^* correspond à la capacité d'une couche dont l'épaisseur ne dépend que très peu de l'épaisseur totale.

Ceci pourrait en particulier expliquer la différence observée entre $1-n_0$ et $1-n_1$ que l'on pourrait ainsi relier à une différence de structure ou/et de composition entre 2 couches. De même, la sensibilité moindre du paramètre Bo à une augmentation de température pourrait être due à cette différence structurale.

Pour valider ou infirmer cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier la composition de la couche en fonction de la profondeur. Cette étude a été réalisée par SIMS et ESCA avec érosion ionique et est décrite au paragraphe suivant.

IV.3 Détermination de la composition chimique par SIMS et ESCA - Profils de concentration en profondeur

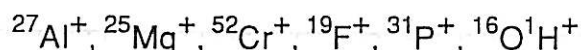
IV.3.1 Les techniques d'analyse

SIMS :

Les essais ont été réalisés sur 2 échantillons d'épaisseurs différentes (150 et 350 Å) et 2 zones différentes ont été analysées pour chaque épaisseur. Le choix des conditions opératoires a été guidé par le fait que pour obtenir des profils de concentration avec une bonne résolution en profondeur sur des couches aussi minces, l'énergie des ions primaires doit être faible :

Appareil : CAMECA IMS 3f
 Bombardement : $^{16}\text{O}_2^+$
 Energie primaire : 2,5 keV
 Aire analysée : 60 μm x 60 μm

Les ions secondaires expulsés du matériau dont l'analyse par spectrométrie de masse a été réalisée sont les suivants :



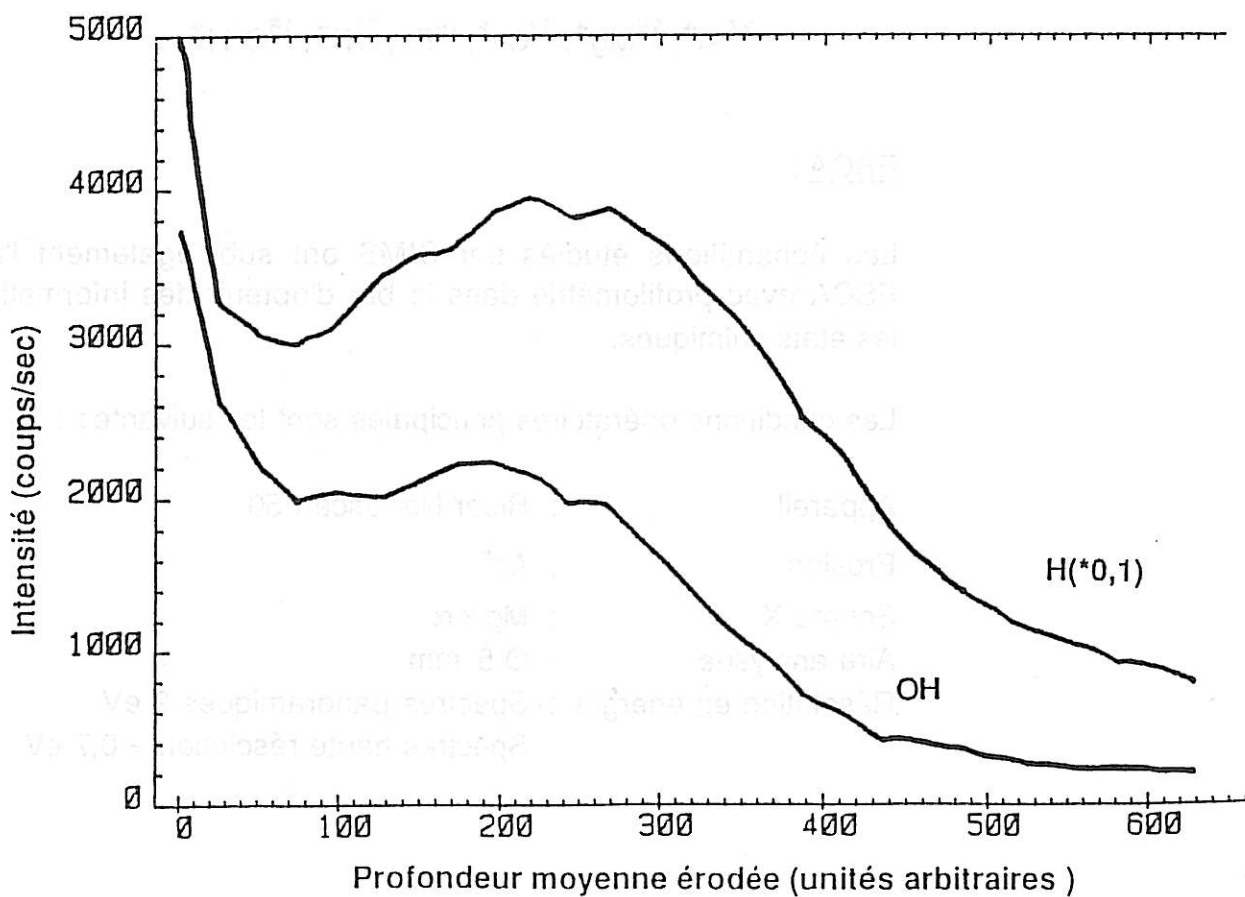
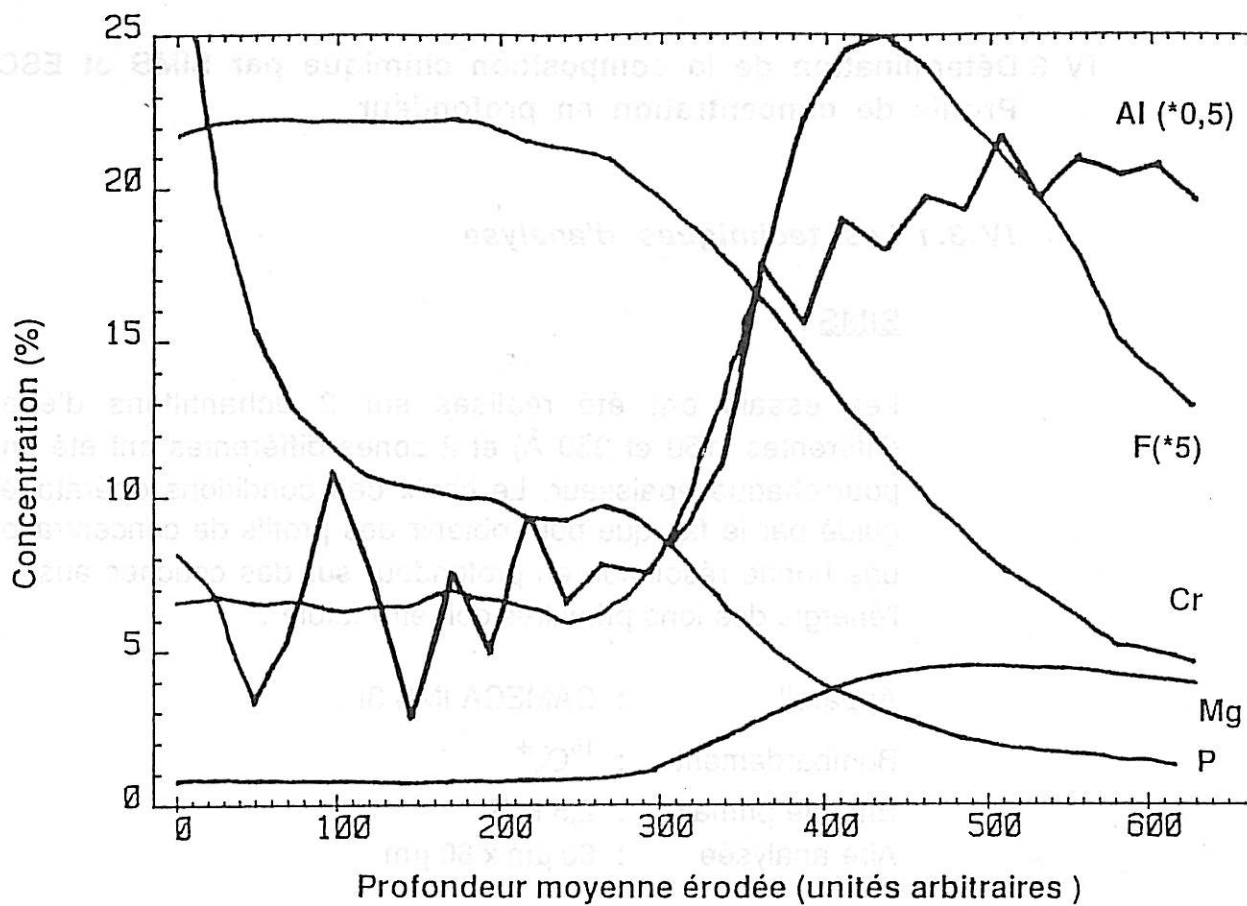
ESCA :

Les échantillons étudiés par SIMS ont subi également l'analyse ESCA avec profilométrie dans le but d'obtenir des informations sur les états chimiques.

Les conditions opératoires principales sont les suivantes :

Appareil : Riber Nanoscan 50
 Erosion : Ar^+
 Source X : Mg k α
 Aire analysée : \varnothing 5 mm
 Résolution en énergie : Spectres panoramiques 2 eV
 Spectres haute résolution = 0,7 eV

FIGURE 39
 PROFILS S.I.M.S EN PROFONDEUR



IV.3.2 Résultats

Résultats SIMS :

La FIGURE 39 représente les profils de concentration (lorsque la normalisation a pu être réalisée à partir des résultats ESCA) en profondeur des éléments cités, pour l'échantillon de 350 Å (profil du 150 Å en annexe 2).

La position de l'interface métal/oxyde étant délicate à déterminer et les vitesses d'érosion pouvant différer selon la composition locale de la couche, les valeurs de profondeur indiquées en abscisse le sont à titre indicatif.

On note la bonne coïncidence des profils des ions secondaires $^1\text{H}^+$, $^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ et $^{31}\text{P}^+$ qui peut être expliquée par la présence de phosphates hydratés. On remarque également la présence en extrême surface d'une quantité plus importante de phosphates ; toutefois les valeurs de concentration en extrême surface n'ont pas beaucoup de sens en raison de l'établissement du régime stationnaire entre implantation des ions primaires et éjection des ions secondaires.

Notons que le chrome reste à un niveau élevé et pratiquement constant sur une grande partie de l'épaisseur totale de la couche. La diminution de la concentration en chrome correspond à l'augmentation de la concentration en fluor, magnésium et aluminium.

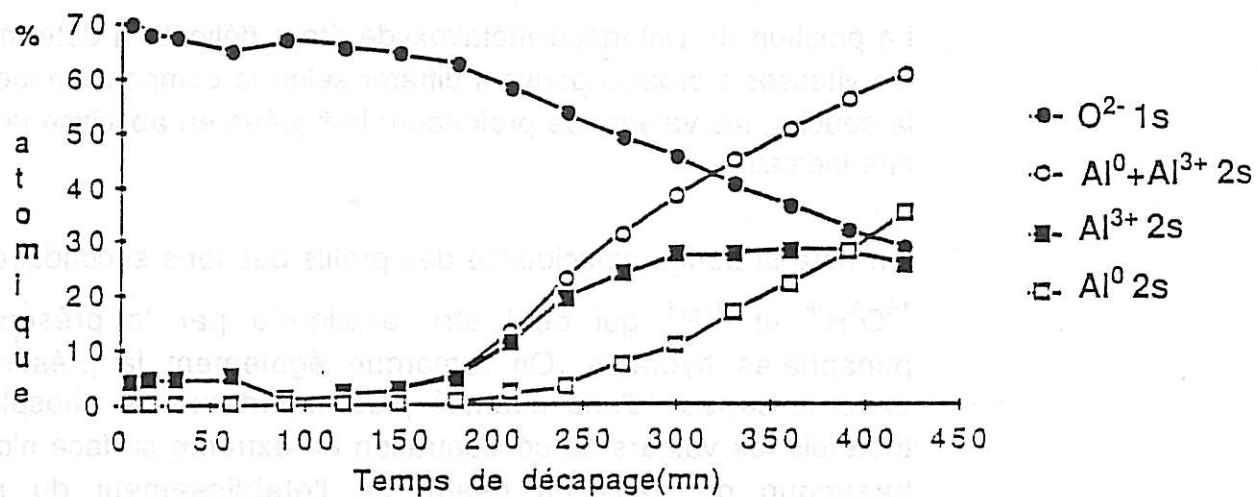
Pour pouvoir interpréter entièrement ces profils, il est nécessaire de connaître l'état chimique des éléments et en particulier celui de l'aluminium.

Résultats ESCA :

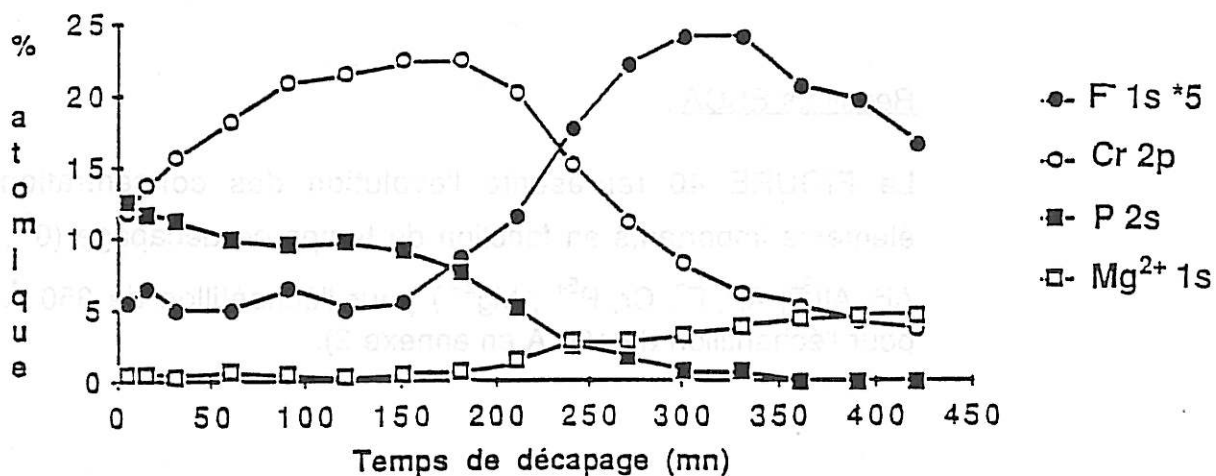
La FIGURE 40 représente l'évolution des concentrations des éléments importants en fonction du temps de décapage (O^{2-} , Al^{3+} + Al^0 , Al^{3+} , Al^0 , F^- , Cr , P^{5+} , Mg^{2+}) pour l'échantillon de 350 Å (profil pour l'échantillon de 150 Å en annexe 2).

FIGURE 40

Profil de concentration en profondeur
(ESCA) (350Å)



Profil de concentration en profondeur
(ESCA) (350Å)



On note à nouveau l'enrichissement en phosphates en extrême surface. Cet enrichissement est cependant moins marqué qu'en SIMS probablement à cause d'une surestimation en SIMS due à l'établissement du régime transitoire et d'une sous estimation en ESCA à cause d'une résolution en profondeur ne permettant pas de mettre en évidence un enrichissement très localisé.

L'ESCA confirme le niveau élevé du chrome dans la couche avec cependant un léger fléchissement en extrême surface qui est probablement à relier à l'enrichissement en phosphates.

Le point fondamental mis en évidence par l'ESCA est la coïncidence de la diminution de $[Cr]$ avec l'augmentation de $[Al^{3+}]$ et $[F^-]$.

Il devient ainsi clair qu'il y a, à proximité de l'interface couche/métal, une couche d'oxyde de nature complètement différente de la couche externe composée essentiellement de chrome et de phosphates. Il faut remarquer que dans la couche interne la concentration en Al^{3+} est d'environ 30 %. Cette valeur très importante est à comparer à la concentration en fluor dans cette même couche qui est d'environ

5 %. Ainsi nous sommes amenés à considérer que la couche interne est majoritairement composée **d'alumine** et que la présence éventuelle de fluorures d'aluminium (ou de magnésium) ou d'oxyfluorures d'aluminium n'est pas prédominante.

La présence de magnésium à l'interface Métal/oxyde est normale compte tenu de l'alliage utilisé et de la ségrégation induite par les traitements thermiques.

D'autre part l'étude haute résolution des pics ESCA du Mg permet de montrer que seule l'espèce MgO est présente et qu'il n'y a pas de MgF_2 en couche interne (paramètre Auger : Mg-KLL (KE) + Mg 1s (BE) : Mg^0 2488 eV, MgO 2486 eV, MgF_2 2483 eV).

De la même façon l'étude des pics ESCA de Al^{3+} montre que l'espèce AlF_3 n'est pas présente.

Dans ces conditions nous sommes amenés à envisager que le fluor se trouve sous la forme AlOF mais aucune confirmation ni infirmation en ESCA n'a pu être faite.

Il est clair en tout cas que le constituant principal de la couche interne, compte tenu de la stoechiométrie des composés Aluminium-Fluor, est de l'alumine (la présence d'hydroxydes d'aluminium ou oxyhydroxyde n'est pas exclue mais reste faible au regard du profil SIMS de $^{16}\text{O}^1\text{H}^+$).

En faisant des hypothèses simples sur la nature des espèces présentes (hypothèses forcément réductrices), on peut faire une estimation rapide des concentrations de ces espèces en couche interne. Ainsi, en se basant sur les valeurs obtenues en ESCA pour une durée de décapage de 325 minutes (milieu de la couche interne) et en posant :

$$\text{AlOF} = x$$

$$\text{MgO} = y$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = z$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = t$$

on obtient le système suivant en écrivant la conservation des ions F, Mg, Cr, Al, O :

x	$= 0,05$	conservation F^-
y	$= 0,03$	conservation Mg^{2+}
$2t$	$= 0,05$	conservation Cr^{3+}
$x + 2z$	$= 0,28$	conservation Al^{3+}
$x + y + 3z + 3t$	$= 0,42$	conservation O^{2-}

Les solutions sont :

x	$= 0,05$	
y	$= 0,03$	et $x + y + z + t = 0,205$
t	$= 0,025$	
z	$= 0,1$	$(0,09 < z < 0,11)$

En normalisant par rapport à $x + y + z + t$, on obtient les concentrations suivantes en couche interne :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 50 \%$$

$$\text{AlOF} = 23 \%$$

$$\text{MgO} = 15 \%$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 12 \%$$

Ceci est évidemment très simplificateur mais donne une idée de la composition de la couche interne.

Pour la couche externe, ce type d'évaluation se heurte au problème du choix des composés éventuellement présents.

IV.3.3 Discussion

Les analyses SIMS et ESCA des couches de conversion phosphochromique que nous avons élaborées ont montré que :

- la couche est en réalité une **bi-couche**
 - la couche externe est composée de phosphates (enrichissement en extrême surface) et d'ions chrome principalement. Cette couche contient des groupements hydroxyles.
 - la couche interne est composée d'aluminium sous forme oxydée, de magnésium et de fluor principalement. Le constituant principal de cette couche est l'alumine. Cette couche contient peu de groupements hydroxyles.
- le fluor ne se trouve pas sous forme AlF_3 ou MgF_2 en couche interne.

En plus de la validation de l'hypothèse bi-couche découlant des essais d'impédance, cette étude analytique permet de comprendre le comportement très bon de ces couches lors d'un vieillissement en présence d'eau. En effet, la présence de phosphates en extrême surface (qui sont connus pour leurs propriétés d'inhibition de l'hydratation) assure à ces couches une bonne résistance au vieillissement en présence d'eau.

IV.4 Discussion générale sur les couches de conversion - Interprétation des phénomènes observés en impédance

La validation de l'hypothèse bi-couche permet d'attribuer les capacités C_{1^*} et C_{o^*} à deux régions différentes du film. La capacité C_{o^*} est donc, elle aussi, une capacité d'oxyde. Pour savoir si C_{o^*} correspond à la capacité de la couche interne ou à celle de la couche externe, il suffit normalement de regarder sur les profils ESCA et SIMS quelle est la couche dont l'épaisseur ne dépend pas (ou peu) de l'épaisseur totale. Malheureusement l'élargissement des pics, du principalement à l'érosion par les faisceaux d'ions d'une couche ayant la rugosité du métal support, ne permet pas de définir avec précision la position de l'interface couche interne/couche externe. Cependant, si l'on choisit arbitrairement la position de l'interface couche/métal pour une concentration de 60 % en aluminium (ESCA) on s'aperçoit que la longueur du palier du chrome est, proportionnellement à la durée totale de décapage, plus faible dans le cas de l'oxyde le plus mince :

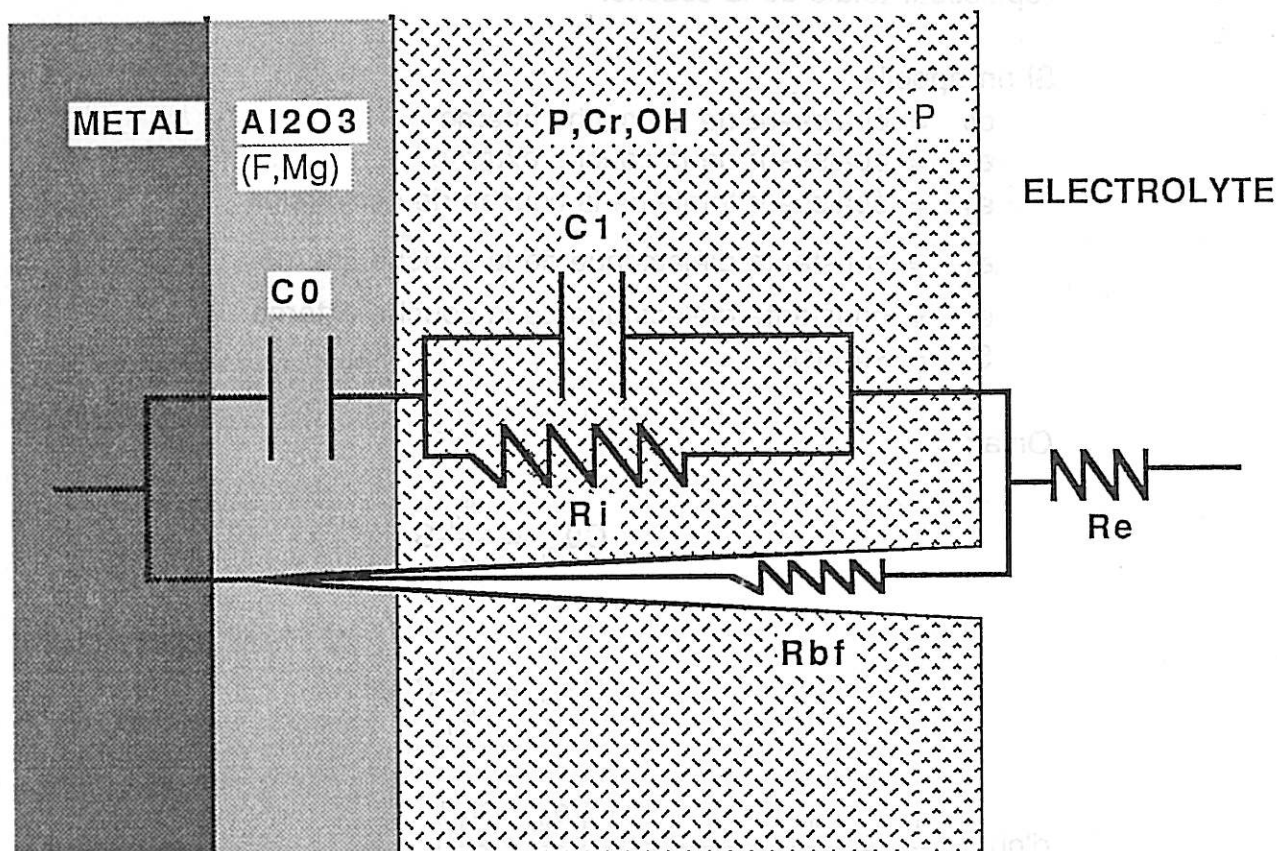
150 Å : palier chrome = 40 % durée totale jusqu'à l'interface couche/métal
350 Å : palier chrome = 53 % durée totale jusqu'à l'interface couche/métal.

Ainsi, il est donc préférable d'attribuer la capacité C_{o^*} à la couche riche en alumine. Cette hypothèse est également confortée par le caractère barrière des couches d'alumine (pas de conductivité importante) ; la couche de capacité C_{1^*} a, elle, une résistivité assez faible dont l'ordre de grandeur est de 10^9 - 10^{10} Ω .cm (résistivité de l'alumine 10^{15} Ω .cm).

Notons également que le caractère externe de la couche de capacité C_{1^*} a été montré dans le cas particulier d'une couche ayant subi des déformations et pour laquelle la résistance R_i était directement proportionnelle à la résistivité de l'électrolyte. Dans ce cas, la capacité C_o a conservé son caractère barrière alors que la pénétration obligatoirement externe de l'électrolyte dans la couche de capacité C_{1^*} a fait chuter d'un facteur 10 la résistance R_i .

Schématiquement on peut donc représenter la couche de conversion et le circuit électrique équivalent de la façon suivante :

**SCHEMA DE LA COUCHE DE CONVERSION
PHOSPHOCHROMIQUE**



En ce qui concerne les dispersions capacitives des deux couches, on peut noter que pour des capacités C_{0inf} et C_{1inf} identiques ($e \simeq 175 \text{ \AA}$), le paramètre B_1 est environ 2 fois plus élevé que B_0 (voir résultats en annexe 1). Ceci pourrait être relié à la présence de groupements hydroxyles en quantité importante en couche externe, ce qui n'est pas le cas en couche interne. Cependant, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'influence de l'hydratation sur la dispersion capacitive de C_1^* et ceci, peut être en raison de la barrière chimique que représente l'enrichissement en phosphates en extrême surface et qui empêcherait donc l'eau de pénétrer dans la couche une fois l'élaboration de celle-ci terminée.

Notons également que le fait qu'il existe une limite non nulle pour R_i lorsque la couche de capacité C_{1^*} diminue en épaisseur, peut être attribuée à cette région enrichie en phosphates qui aurait également des propriétés barrières vis-à-vis de la conductivité.

Il reste enfin à expliquer l'allure des courbes $\frac{1}{C_{inf}}$, $\frac{1}{C_{1inf}}$ en fonction de l'épaisseur totale de la couche.

Si on appelle

- e_0 = épaisseur de la couche interne
- e_1 = épaisseur de la couche externe
- e_T = épaisseur totale de la couche de conversion
- ϵ_0 = constante diélectrique de la couche interne
- ϵ_1 = constante diélectrique de la couche externe
- S = surface

On a :

$$C_{0inf} = \frac{\epsilon_0}{e_0} S$$

$$C_{1inf} = \frac{\epsilon_1}{e_1} S$$

$$\text{d'où } \frac{1}{C_{inf}} = \frac{1}{C_{0inf}} + \frac{1}{C_{1inf}} = \frac{1}{S} \left(\frac{e_0}{\epsilon_0} + \frac{e_1}{\epsilon_1} \right)$$

$$= \frac{1}{S} \left(\frac{e_0 + e_1}{\epsilon_1} + \frac{e_0}{\epsilon_0} - \frac{e_0}{\epsilon_1} \right)$$

$$= \frac{1}{\epsilon_1 S} (e_0 + e_1) + \frac{e_0}{S} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right)$$

$$\rightarrow \frac{1}{C_{inf}} = A e_T + B \quad (62)$$

$$\text{avec } \begin{cases} A = \frac{1}{\epsilon_1 S} & (63) \\ B = \frac{e_0}{S} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) & (64) \end{cases}$$

De même :

$$\frac{1}{C_{1\text{inf}}} = \frac{1}{S} \frac{e_1}{\epsilon_1} = \frac{1}{\epsilon_1 S} (e_0 + e_1) - \frac{e_0}{\epsilon_1 S}$$

$$\boxed{\frac{1}{C_{\text{inf}}} = A e_T - C} \quad (65)$$

$$\text{avec } \begin{cases} A = \frac{1}{\epsilon_1 S} & (66) \\ C = \frac{e_0}{\epsilon_1 S} & (67) \end{cases}$$

Les variables A, B et C sont considérées comme constantes en raison de la constance de C_0 sur ces couches de différentes épaisseurs et donc de l'invariabilité de e_0 .

Ce calcul montre que les pentes des droites $\frac{1}{C_{\text{inf}}} = f(e_T)$ et $\frac{1}{C_{1\text{inf}}} = g(e_T)$ doivent être identiques et sont égales à $\frac{1}{\epsilon_1 S}$

La FIGURE 33 confirme ce fait et on obtient (à partir de la formule (63)) pour la constante diélectrique de la couche externe :

$$\epsilon_1 r = 11 \quad (A = 4,19 \cdot 10^{13} \text{ F}^{-1} \text{ m}^{-1})$$

Expérimentalement, les constantes B et C sont :

$$B = 113\,000 \text{ F}^{-1}$$

$$C = 224\,000 \text{ F}^{-1}$$

A partir des formules (64) et (67) on peut alors calculer $\overline{e_0}$ et ϵ_{0r} :

$$\overline{e_0} = \epsilon_1 S C = 54 \text{ \AA}$$

$$\epsilon_0 = \left(\frac{S B}{\overline{e_0}} + \frac{1}{\epsilon_1} \right)^{-1} \rightarrow \epsilon_{0r} = 7,4$$

Cette constante diélectrique ϵ_{0r} est tout à fait compatible avec la constante apparente d'une couche composée d'alumine ($\epsilon_r = 9$) et d'autres composés de constantes diélectriques inférieures à 9.

Cette approche est évidemment imprécise en raison de la légère variabilité de C_0 (ou ϵ_0) avec l'épaisseur totale de la couche mais elle permet d'estimer l'épaisseur de couche interne. Ceci ne pouvait être réalisé par ESCA ou SIMS en raison des difficultés de localisation des interfaces couche interne/couche externe et couche/métal et également en raison des vitesses d'érosion probablement différentes pour les deux couches considérées.

Conclusion :

Cette étude couplée impédancemétrie/analyse SIMS-ESCA a permis d'élucider l'origine physique des paramètres du circuit équivalent. La validation du modèle bi-couche proposé après l'étude par impédance grâce aux techniques d'analyse permet d'envisager d'utiliser directement les valeurs des paramètres électriques pour qualifier des couches de conversion phosphochromique. En particulier, les propriétés d'adhérence de ces couches avec le métal support après déformation pourront être étudiées par cette technique.

Notons d'autre part d'un point de vue plus fondamental que les phénomènes de dispersion capacitive obéissent à des lois simples :

- le paramètre B est inversement proportionnel à l'épaisseur
- B augmente avec la température selon une loi d'activation d'Arrhenius
- le paramètre $1-n$ dépend de la nature de l'oxyde mais pas de la température.

Nous n'avons pas pu relier directement, dans le cas de ces couches, les dispersions capacitives à l'hydratation. Cette hypothèse n'a cependant pas été infirmée. Il faut également remarquer qu'une fois encore la loi de

dispersion proposée par Jonscher $C^* = C_{inf} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}}$ s'est révélée être

une manière simple de rendre compte des résultats expérimentaux.

CONCLUSION

Le présent travail a été consacré à la caractérisation par mesures d'impédance de films d'oxyde superficiel sur l'aluminium. Cette étude a consisté à trouver une modélisation électrique compatible avec les mesures réalisées et à relier les différents paramètres de la modélisation à des phénomènes physiques (hydratation) ou à des caractéristiques propres des couches (composition, morphologie). Enfin, une discussion des propriétés de dispersion diélectrique des matériaux étudiés a été faite à partir des différents modèles existants (Debye, Maxwell-Wagner, Fractals, distribution de constantes de temps...) par confrontation avec les influences des variables opératoires contrôlables (température, concentration, pH, composition de l'électrolyte...).

Les résultats obtenus ont été utilisés dans deux cas particuliers pour caractériser l'influence de l'hydratation d'oxydes sur l'adhérence du polyéthylène et pour apprécier l'influence de la préparation de surface sur la nature de la couche formée.

Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

1. Couches d'oxydes d'aluminium peu hydratées ultra minces :

- Le circuit équivalent au système métal/oxyde/électrolyte est composé de deux capacités. L'une C_0 est d'origine interfaciale (oxyde/électrolyte), l'autre C_{ox} est la capacité de la masse de l'oxyde (capacité complexe dépendant de la fréquence).
- La dispersion capacitive de C_{ox} obéit à une loi due à Jonscher :

$$C_{ox}^* = C_{int}^{ox} + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}}$$

dans laquelle le paramètre B augmente avec

l'hydratation de la couche et avec la température.

Le paramètre $(1 - n)$ dépend de la nature de la couche d'oxyde.

- L'hydratation est au moins partiellement réversible dans ses premiers stades et les mesures diélectriques y sont sensibles.
- Les dispersions diélectriques ne peuvent être expliquées ni par un modèle de relaxation dipolaire, ni par une fractalité géométrique de l'interface oxyde/solution.

Le modèle de Maxwell-Wagner rend compte du caractère partiellement interfacial de la réponse mais n'explique pas les phénomènes de dispersion. Les autres interprétations à partir de distributions de constantes de temps se heurtent au choix d'une fonction de distribution. La description la plus satisfaisante des phénomènes observés est donc basée sur la loi de Jonscher. L'origine physique de cette loi n'est pas à ce jour élucidée mais dans notre cas on peut penser qu'elle est liée à des interactions eau-oxyde.

- La modélisation réalisée nous a permis de mettre en évidence une chute de l'adhérence d'un polymère sur aluminium par **hydratation réversible** de la couche d'oxyde.

D'autre part, l'étude de différents traitements de surface a permis de montrer des différences importantes au niveau du degré d'hydratation des couches formées et au niveau de leur résistance à une hydratation ultérieure.

2. Couches de conversion phosphochromique :

- Une modélisation électrique a été faite qui prend en compte le caractère duplex de la couche révélé par les analyses chimiques en SIMS et ESCA.
- La description des dispersions diélectriques a pu là encore être réalisée à partir de la loi de Jonscher.

Dans le cas de ces couches très résistantes à la pénétration d'eau, d'éventuels liens du paramètre B avec l'hydratation n'ont pu être mis en évidence.

Nous avons confirmé que le paramètre $1-n$ dépend de la composition de l'oxyde. De plus, il apparaît que l'énergie d'activation que l'on peut calculer à partir de la loi d'Arrhenius à laquelle obéit le paramètre B dépend également de la nature de la couche.

- Nous avons mis en évidence une conductivité ionique de la couche externe. En l'absence de déformation du métal, cette conductivité est intrinsèque et ne peut être attribuée à une éventuelle porosité.
- La modélisation réalisée a permis de calculer les constantes diélectriques des deux couches et permet donc d'envisager un contrôle des épaisseurs des deux couches par mesure d'impédance.

De ces études portant sur deux types de couches minces, il ressort que la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser un certain nombre de propriétés des couches d'oxydes sur aluminium. Il s'agit en premier lieu de l'épaisseur de ces couches qui peut être déterminée grâce aux modélisations réalisées et ceci même sur des films ultra minces ($< 50 \text{ \AA}$) : la simple mesure de capacité n'est alors pas suffisante compte tenu de l'influence d'une capacité interfaciale dans la valeur totale de la capacité.

D'autre part, le paramètre B de dispersion capacitive peut être considéré comme un indicateur de l'hydratation du matériau. Il faut noter que l'impédance permet d'accéder à l'hydratation réversible, contrairement aux techniques d'investigation travaillant sous vide.

Il est important de noter également que les phénomènes de dispersion diélectrique permettent d'envisager de distinguer par impédance entre une couche unique et une couche duplex ce qui est impossible lorsque les capacités ne dépendent pas de la fréquence.

Enfin, en ce qui concerne l'interprétation des dispersions capacitives, nous avons mis en évidence la nécessité d'une alternative aux modèles existants et nous espérons que les résultats expérimentaux décrits ici pourront aider à la compréhension de ces phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE

- Réf. 1 : J.H de BOER , G.M.M HOUBEN in Proc.2nd Intern.Symp. Reactivity of Solids,Gothenbourg,1952 (E Hemlin, ed),Vol 1 ,Gothenbourg (1954) 237-244
- Réf. 2 K. WEFERS, CHANAKYA MISRA, Oxides and hydroxides of Aluminium. Alcoa Laboratories (1987)
- Réf. 3: RUSSEL , FARMER , LEWIS, Spectrochem. Acta Part A, 34A (12) (1978), 1151-1153
- Réf. 4 LIPPENS, B.C., Thesis, Tech Univ Delft (1961)
- Réf. 5: PAPEE, TERTIAN, BIAIS, Bull Soc. Chim. Fr (1958) 1301-1310
- Réf. 6: BY, ROBINSON, J. Appl. Chem. Biotechnol., 24 (1974) 633-637
- Réf. 7 BAKER, PEARSON, J. Catal, 33 (1974) 265-278
- Réf. 8: K. WEFERS communication from Alcoa Laboratories ,Alcoa Center, Pa.,7th Intern. Light Metals Congress, Leoben and Vienna , (June 1981)
- Réf. 9: R.S. ALWITT, the Aluminium-Water System, Oxides and oxide films, J.W. DEKKER, New York, NY (1976) 4, 169-254
- Réf. 10 G.M. SCAMANS, Journal of Materials Science (1979)
- Réf. 11 :A. MATA ARJONA , J.J. FRIPIAT, Trans. Farady Soc, 63, 2936 (1967)
- Réf. 12 J.B. HASTED in "Progress in dielectrics", vol. 3, J.B. BIRKS, Editor, John WILEY & Sons, Inc., New York (1961)
- Réf. 13 : R.S. ALWITT, Some physical and dielectric properties of Hydrous Alumina films, Oxides and oxide films, J.W. DEKKER, New York, NY (1976) 4, 169-254
- Réf. 14 S. KONDO, M. MUROYA, H. FUJIMARA, N. YAMAGUCH, The dielectric relaxation of γ alumina, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol 46, 1362-1365 (1973)

- Réf. 15 : P. DEBYE (1945) Polar Molecules, Dover publications New York
- Réf. 16 : A.K. JONSCHER, Dielectric relaxation in solids, Chesea Dielectric Press, London (1983)
- Réf. 17 : J.C. MAXWELL, A treatise on electricity and magnetism, Vol 1, 452, Dover Publications, Dover
- Réf. 18 : K.W. WAGNER, Arch Electrotech, 2, 371 (1974)
- Réf. 19 : R.W. SILLARS, J. Proc. Instn. élect. Engrs, 80, 379 (1937)
- Réf. 20 : L. YOUNG, Trans Faraday Soc, 51, 1250 (1955)
- Réf. 21 : K.S. COLE, R.H. COLE, Dispersion and Absorption in Dielectrics (Alternating current characteristics), J. of Chemical Physics, 9, 341 (1941)
- Réf. 22 : J. VOLGER, Progress in Semi-conductors, A.F. Gibson (Ed.), Vol 4, 205, Heywood & Co, London (1960)
- Réf. 23 : D.W. DAVIDSON , R.H. COLE, J. Chem Phys, 19, 1484 (1951)
- Réf. 24 : S. HAVRILIAK , S. NEGAMI, J. Polymer Sci, PtC, 14 (1966)
- Réf. 25 : E DAMIGOS . Deshydratation de la boehmite en alumine de transition. Etude thermodynamique et structurale . Thèse de 3ème cycle .Saint-Etienne (1987)
- Réf. 26 : S. CHECHIRLIAN, P. EICHNER, M. KEDDAM, H. MAZILLE, H. TAKENOUTI, Electrochim. Acta , 35 (1990) 1125
- Réf. 27 : W. WARBURG, Ann. Physik, 6, 125 (1901)
- Réf. 28 : A. LE MEHAUTE , G. CREPY, Solid State Ionics, 9/10, 17 (1983)
- Réf. 29 : A. LE MEHAUTE "Les géométries fractales", Hermès Edition, (1990)
- Réf. 30 : M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, C.R. Acad. Sci. , T 302 Série II N° 6, 281(1986)

Réf. 31 : M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta*, 33, 445 (1988)

Réf. 32 : W. SCHEIDER, *J. Phys. Chem*, Vol. 79, n° 2 (1975)

Réf. 33 : P. GIMENEZ, JJ RAMEAU, M.C. REBOUL, *CORRAK* 37, Vol 37, N° 12, 673, (décembre 1981)

Réf. 34 : N.A. THORNE, P. THUERY, A. FRICHET, P. GIMENEZ, A. SARTRE, *Surface and Interface Analysis*, Vol 16, 236-240 (1990)

A N N E X E S

Annexe 1: Ensemble des résultats sur les couches de conversion

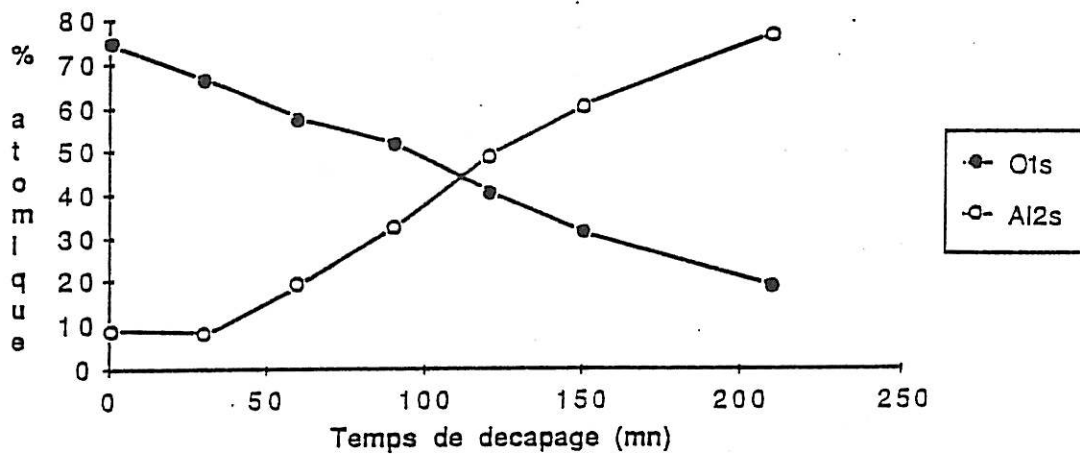
Ech.	T° (°C)	C° (g/l)	Ep. (Å)	Re (ohms)	RBF (ohms)	C _{0inf} (μF)	B ₀ (S-l)	1-n ₀	C _{inf} (μF)	B ₁ (S-l)	1-n ₁	Ri (ohms)
E6	21	150	360	48,45	2,3 10 ⁷	1,91	4 10 ⁻⁶	0,128	0,872	3,3 10 ⁻⁶	0,17	3 980
E6'	21	150	325	49,2	2,2 10 ⁷	1,96	4,09 10 ⁻⁶	0,129	1,02	3,6 10 ⁻⁶	0,17	3 630
E5	21	150	230	49	1,5 10 ⁷	2,11	4,25 10 ⁻⁶	0,13	1,736	6,5 10 ⁻⁶	0,17	2 800
E5'	21	150	175	48,89	2,5 10 ⁷	2,22	4,32 10 ⁻⁶	0,13	2,415	8,4 10 ⁻⁶	0,17	2 450
E4	21	150	100	48,78	2,9 10 ⁶	2,66	4,72 10 ⁻⁶	0,131	5,43	1,8 10 ⁻⁵	0,17	2 040
C6a	20	150	360	50,9	9,7 10 ⁵	2,05	3,48 10 ⁻⁶	0,09	0,59	3,3 10 ⁻⁶	0,17	4 100
T6a	24	150	360	48,68	4 10 ⁷	2,08	4 10 ⁻⁶	0,129	0,86	4 10 ⁻⁶	0,19	3 300
T6d	30	150	360	43,55	1,2 10 ⁷	2,03	4,1 10 ⁻⁶	0,11	0,87	4,5 10 ⁻⁶	0,18	2 190
T6b	43	150	360	38,73	5,45 10 ⁶	2,01	4,3 10 ⁻⁶	0,10	0,91	5,9 10 ⁻⁶	0,18	965
T6e	50	150	360	32,59	1,1 10 ⁶	2,07	4,62 10 ⁻⁶	0,102	0,90	7 10 ⁻⁶	0,19	670
T6c	60	150	360	30,97	4,92 10 ⁵	2,02	4,92 10 ⁻⁶	0,09	0,87	8,3 10 ⁻⁶	0,18	390
C6a	20	150	360	50,9	9,7 10 ⁵	2,05	9,48 10 ⁻⁶	0,09	0,85	3,3 10 ⁻⁶	0,17	4 100
C6c	20	60	270	100,08	2,2 10 ⁷	2,03	3,85 10 ⁻⁶	0,115	1,32	4,7 10 ⁻⁶	0,18	3 120
C6b	19	30	360	184,2	3 10 ⁷	2	3,6 10 ⁻⁶	0,115	0,88	3,1 10 ⁻⁶	0,18	4 530
C6e	20	15	360	310,5	2,8 10 ⁷	2,01	3,6 10 ⁻⁶	0,11	0,87	3,4 10 ⁻⁶	0,18	4 050
C6d	19-20	6	310	502,3	2,2 10 ⁷	2	3,63 10 ⁻⁶	0,115	1,075	3,8 10 ⁻⁶	0,17	3 660
Na ₂ SO ₄ eau 100 g/l	20		360	10,1	5 10 ⁶	2	3,7 10 ⁻⁶	0,112	0,9	3,4 10 ⁻⁶	0,17	4 060

Influence de la résistivité (en tenant compte des différences d'épaisseur et de température)

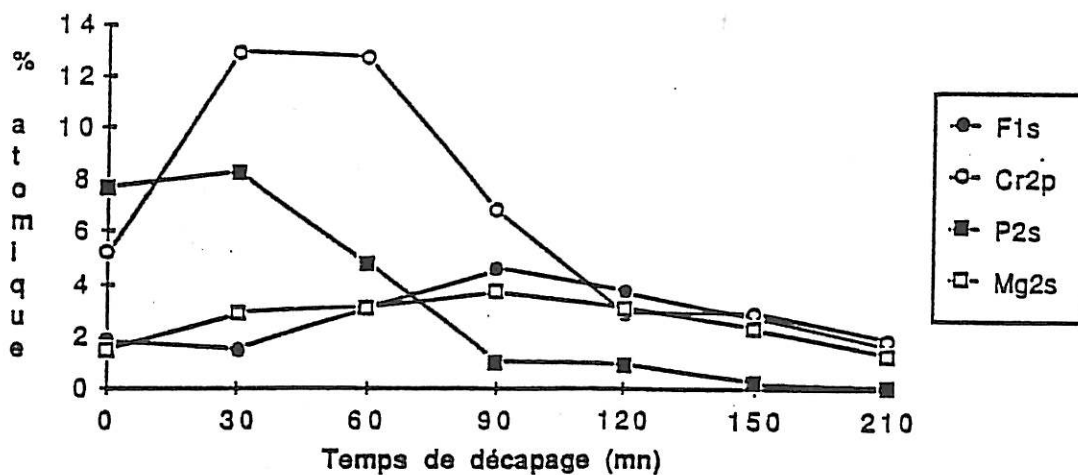
Résistivité (Ω.cm)	C _{0inf}	C _{1inf}	Ri
156,1	2,05	0,85	4 100
307	1,91	0,87	4 000
565	2	0,88	4 000
952,5	2,01	0,87	4 050
1 540	2	0,86	3 900 à 4 100

**ANNEXE 2 : PROFILS ESCA ET SIMS
SUR L'ECHANTILLON DE 150 Angstroems**

**Profil de concentration en profondeur
(ESCA) de l'échantillon N°7 (150Å)**



**Profil de concentration en profondeur
(ESCA) de l'échantillon N°7 (150Å)**



PROFILS SIMS SUR L'ECHANTILLON DE 150 A

