



**HAL**  
open science

# Sur une méthode de détermination des indices optiques d'une couche obtenue par oxydation anodique.

## Application à l'oxyde de nickel

Gérard Blondeau

► **To cite this version:**

Gérard Blondeau. Sur une méthode de détermination des indices optiques d'une couche obtenue par oxydation anodique. Application à l'oxyde de nickel. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1971. Français. NNT: . tel-04632219

**HAL Id: tel-04632219**

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04632219v1>

Submitted on 2 Jul 2024

**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 - NonCommercial - NoDerivatives 4.0  
International License

T H E S E

présentée à

la Faculté des Sciences de Paris

pour l'obtention

du Doctorat 3e Cycle

Spécialité : Chimie Physique

par M. *BLONDEAU Gérard*

sujet de la thèse : *"Sur une méthode de détermination des indices optiques d'une couche obtenue par oxydation anodique. Application à l'oxyde de nickel"*.

Soutenue le *20.01.1971*

devant la Commission

composée de : Président  
Examineurs

## INTRODUCTION

La connaissance des propriétés physiques des couches formées au cours de l'oxydation anodique ou de la passivation des métaux est indispensable si l'on veut atteindre leur mécanisme de croissance. Ces couches étant le plus souvent très minces, ce sont leurs propriétés optiques qui sont parmi les plus accessibles.

Nous présentons dans ce mémoire une méthode de détermination des propriétés optiques d'un film absorbant, croissant sur un substrat métallique, basée sur l'analyse du pouvoir réflecteur du métal recouvert de la couche. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des couches d'oxyde qui apparaissent lors de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses concentrées d'acide sulfurique, et dont l'épaisseur est comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'Angstroems.

Dans un premier chapitre nous discuterons les données de la littérature relatives aux différentes méthodes permettant la détermination de l'épaisseur et des indices d'une couche mince formée sur un substrat métallique épais; nous soulignerons les difficultés que soulèvent chacune d'elles. Nous présenterons ensuite les résultats de la littérature à propos de la nature du film formé au cours de la polarisation anodique du nickel, système que nous avons choisi pour l'application de notre méthode.

Nous exposerons dans un second chapitre la méthode de calcul ainsi que la programmation sur ordinateur que nous utiliserons afin d'obtenir les constantes optiques à partir des enregistrements spectrophotométriques.

Seront groupés dans un troisième chapitre le mode de préparation et de traitement des surfaces de nickel; nous insisterons surtout sur la description des méthodes de détermination des épaisseurs de couches: palpation mécanique et interférence de rayons X

Enfin, nous exposerons dans le quatrième chapitre les résultats relatifs à l'évolution de l'épaisseur des couches formées par polarisation anodique en fonction des paramètres de l'électrolyse ; enfin nous présenterons les variations des indices de ces couches en fonction de la longueur d'onde, que nous comparerons avec les données de la littérature.

## CHAPITRE I

### METHODES DE DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIQUES D'UNE COUCHE MINCE..NATURE DU FILM FORME AU COURS DE LA POLARISATION ANODIQUE DU NICKEL.

Diverses méthodes ont été proposées et mises en oeuvre pour atteindre les propriétés optiques des couches minces formées au cours de la polarisation anodique : interférométrie, ellipsométrie, spectrophotométrie. Peu d'entre elles sont pleinement satisfaisantes (H.E. BENNET 1963) et d'ailleurs leurs possibilités sont liées à la nature et à l'épaisseur des couches considérées. Par ailleurs la nature du film se formant au cours de la polarisation anodique du nickel est encore controversée. C'est pourquoi dans ce chapitre nous discuterons d'abord des possibilités de quelques méthodes optiques pour atteindre l'épaisseur et les indices de couches minces, et puis dans une deuxième partie nous exposerons les données de la littérature concernant la nature du film formé au cours de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique. Comme nous le verrons, ce cas est particulièrement intéressant car il a déjà fait l'objet de nombreuses études dans le littérature et au laboratoire.

#### I. METHODE DE DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR ET DES INDICES D'UNE COUCHE MINCE.

##### 1) Interférométrie

ELSSNER (1959) a, par exemple, utilisé un dispositif interférométrique basé sur l'écart entre deux systèmes de franges, l'un formé sur le substrat, l'autre formé sur l'oxyde pour mesurer l'épaisseur d'une couche d'alumine sur l'aluminium. En faisant des

mesures interférométriques à deux angles différents et en supposant que l'indice d'absorption  $k$  du film est très faible devant l'indice de réfraction  $n$  ( $k \ll \frac{n}{100}$ ), HOLMES et FEUCHT (1967) proposent une méthode de calcul permettant d'obtenir  $n$ , puis  $k$ , puis l'épaisseur  $d$  de la couche moyennant un certain nombre d'approximations. Cette méthode est cependant peu employée car elle nécessite des étapes intermédiaires : création d'une marche, dépôt d'un revêtement réfléchissant qui alourdisent la mesure et la rendent en fin de compte peu précise.

## 2) Ellipsométrie

Par contre l'ellipsométrie a été beaucoup plus utilisée pour étudier, par exemple, les premiers stades de passivation des métaux, car elle permet non seulement de déterminer l'épaisseur de la couche mais aussi ses propriétés optiques et ceci le plus souvent par des mesures in-situ. On sait qu'un rayonnement monochromatique polarisé linéairement se réfléchit sur une surface métallique en donnant une lumière polarisée elliptiquement. La présence d'un film superficiel modifie les caractéristiques de l'ellipse. Ce changement d'état de polarisation à la réflexion peut être mesuré à l'aide d'une lame quart d'onde compensatrice et d'un prisme analyseur. Des paramètres caractérisent l'ellipse ( $\Psi$  azimuth et  $\Delta$  différence de phase) on en déduit les propriétés de la couche. BOCKRIS et COLL (1966) ont ainsi étudié la passivité du nickel dans des solutions normales d'acide sulfurique. Ils déterminent les indices optiques de la couche ainsi que son épaisseur à partir d'un réseau d'abaques simulant les variations de  $\Psi$  et  $\Delta$  pour des valeurs fixées à l'avance des indices optiques et de l'épaisseur. A partir de ces valeurs, les auteurs en déduisent, à l'aide de la relation de réfraction moléculaire de Lorentz-Lorenz, que le film est constitué d'oxyde de nickel non stoechiométrique de formule  $NiO_{1,7}$ . Ce raisonnement suppose que les constantes physiques de la couche sont assimilables à celles de

l'oxyde massif. Cela ne peut se justifier dans ce cas où le film n'atteint d'après ces auteurs que 45 à 60 Angstroems. REDDY et RAO (1969) ont repris l'étude des premiers stades de la passivation du nickel à l'aide d'un ellipsomètre à enregistrement automatique. Ils étudient ainsi l'évolution des propriétés de la couche dans les premières secondes de la formation. Les résultats expérimentaux montrent un changement dans la composition du film. A partir de considérations thermodynamiques sur la stabilité des différents oxydes et hydroxydes de nickel les auteurs en déduisent qu'il se formerait d'abord un film prépassif d'hydroxyde de nickel  $Ni(OH)_2$  qui se transformerait ensuite en oxyde non stœchiométrique du même type que celui décrit par BOCKRIS.

Le comportement du fer dans la zone de passivité présente beaucoup d'analogie avec celui du nickel, aussi a-t-il été étudié par les mêmes méthodes. KRUGER (1963) par exemple a mis en évidence les difficultés à surmonter pour appliquer les mesures ellipsométriques aux études électrochimiques : définition de l'état de surface de l'électrode, dégagement gazeux, transport de matière perturbant l'homogénéité du milieu liquide. Il montre en examinant l'indice de la couche que la passivité du fer dans des solutions boriques n'est pas due à l'oxygène adsorbé mais à une couche d'oxyde stable. Ces mesures ellipsométriques sur la passivité du fer ont été reprises en parallèle avec des mesures coulométriques et des expériences, à l'aide de radiotraceurs par KUDO et Coll (1966). Un écart systématique de 15 % est trouvé entre les données de l'ellipsométrie et celles de la coulométrie, les auteurs attribuent cet écart à une hydratation de l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$ . Il faut noter **ici** que que l'ellipsométrie est très sensible à l'inhomogénéité des films étudiés ; c'est ainsi que KING et DOWNS (1969) montrent qu'une variation de l'indice de réfraction à

travers l'épaisseur du film perturbe considérablement les résultats et, sauf cas particuliers (DELL'OCA, YOUNG 1969) l'ellipsométrie ne permet que l'étude de films homogènes dans toute leur épaisseur. Enfin il faut signaler que la mise au point de l'ellipsométrie spectroscopique est en cours ; deux techniques expérimentales sont actuellement proposées ; soit un très important traitement mathématique des données (Mc BEE, KRUGER 1969), soit une modulation photo-électrique du rayonnement réfléchi suivi d'une analyse automatique (MONIN et Coll 1968).

### 3) Spectrophotométrie

Cette méthode est basée sur l'étude de l'évolution en fonction de la longueur d'onde, du facteur de réflexion totale d'un métal recouvert d'une couche. La présence d'une couche modifie le pouvoir réflecteur  $R_T$  du métal, l'étude des variations de  $R_T$  permet d'obtenir des informations sur l'épaisseur et les indices de la couche. La spectrophotométrie a ainsi déjà été appliquée, dans certains cas simples, à l'étude de l'épaisseur de films anodiques. C'est ainsi que HASS (1963) a étudié l'épaisseur de films d'alumine obtenus par oxydation anodique de couches d'aluminium évaporé. Les épaisseurs sont contrôlées par les positions relatives des minimums de pouvoir réflecteur. KHAN et Coll (1966) ont également appliqué la méthode précédente aux films d'alumine mais en utilisant des relations théoriques de réflexion plus élaborées qui tiennent compte des déphasages aux réflexions air-oxyde et métal-oxyde. Dans le cas de l'alumine, une relation linéaire est déduite expérimentalement par YOUNG et HARKNESS (1966) entre la position du minimum de réflectance et l'épaisseur de la couche. Il faut signaler que le système alumine-aluminium est particulièrement simple ; car l'oxyde a un indice d'absorption négligeable et on considère généralement en infrarouge la surface métallique comme parfaitement réfléchissante. Les couches de zircon sur le zirconium ont aussi été étudiées.

par spectrophotométrie ; WILKINS (1965) propose ainsi une méthode graphique de détermination de l'indice de réfraction de l'oxyde de zirconium. On voit que jusqu'à présent les résultats de la spectrophotométrie ne concernent que des couches peu absorbantes.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre à sphère intégratrice afin de suivre l'évolution du pouvoir réflecteur du métal recouvert d'une couche absorbante. Cette méthode permet de suivre l'évolution des indices de réfraction et d'absorption en fonction de la longueur d'onde, d'une couche anodique absorbante dont l'épaisseur est comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'Angstroems, sans approximation, à condition de disposer de moyens de calcul assez puissants.

Nous avons appliqué cette méthode à la détermination des indices de la couche qui apparaît dans le domaine de passivité lors de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique (BLONDEAU, FROMENT, HUGOT-LE GOFF 1970)

## II. NATURE DU FILM.

On sait en effet qu'au cours de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique, on observe après le dégagement d'hydrogène une zone d'activité où le métal subit une forte dissolution anodique. A des tensions anodiques supérieures, la dissolution cesse et l'on observe le domaine dit de passivité. Avant le dégagement d'oxygène le métal subit de nouveau une dissolution anodique et ce domaine est appelé transpassivité (DAGUENET et Coll 1966). L'existence de couches au cours de la polarisation anodique du nickel a été signalée depuis longtemps (MULLER 1931) mais leur composition est encore discutée.

Certains auteurs se basent sur les particularités des courbes courant-tension et sur des considérations thermodynamiques pour en déduire la nature de la couche. C'est ainsi que SATO et OKAMOTO (1963) prévoient suivant le pH de la solution, les oxydes de nickel suivants :  $NiO$ ,  $Ni_3O_4$ ,  $Ni_2O_3$  ; GROMOBOY et SHREIR (1966)

supposent en plus des oxydes cités l'existence de  $\text{NiO}_2$ . AMMAR et DARWISH (1966) déduisent de leurs mesures qu'il se forme seulement de l'oxyde  $\text{NiO}$  poreux qui s'oxyde ensuite en  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  lorsque le potentiel croît. MIELUCH (1969) qui étudie les monocristaux de nickel considère que la couche passivante est formée des oxydes  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs GILLI et Coll (1969) ont examiné par diffraction des rayons X les couches formées au cours de la polarisation anodique du nickel dans des solutions concentrées d'acide sulfurique : à partir des diagrammes obtenus, les auteurs en déduisent que la couche est constituée de sulfate de nickel hydraté.

La grande diversité des composés signalés comme constituant la couche anodique peut s'expliquer par le fait que les films étudiés n'ont pas tous été formés dans les mêmes conditions électrochimiques. Pour identifier la couche formée sur nos électrodes une étude a été effectuée au laboratoire en collaboration avec le Laboratoire de Physique Structurale de la Faculté des Sciences de Toulouse. Cette étude a été faite à l'aide de lames minces de nickel traitées dans des conditions bien déterminées grâce à un montage potentiostatique. Après le traitement ces couches ont été examinées par diffraction électronique. Les résultats de cette étude (CALSOU, FROMENT 1969) montrent que dans la zone de passivité (de 300 à 800 mV/ESC) et pour une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration comprise entre 12 et 16 N, il apparaît des diagrammes de diffraction électronique où l'on peut indexer les anneaux correspondants aux distances interréticulaires du nickel ( $a = 3,524 \text{ \AA}$ ) et de l'oxyde  $\text{NiO}$  cubique à faces centrées ( $a = 4,168 \text{ \AA}$ ). Les intensités relatives à ces anneaux sont en bon accord avec les intensités calculées à partir du facteur de structure et du facteur de diffusion atomique. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs montré que des sulfates de nickel de divers degrés d'hydratation ( $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) peuvent également apparaître mais seulement dans les domaines d'activité et transpassivité du nickel. Ceci explique que la présence de sulfate de nickel ait été signalée dans la littérature. (GILLI et Coll).

## CHAPITRE II

### CALCUL ET PROGRAMMATION DES INDICES OPTIQUES

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode spectrophotométrique est basée sur l'étude de l'évolution, en fonction de la longueur d'onde, du facteur de réflexion du système métal couche. Nous nous plaçons dans le cas général où la couche et le support métallique possèdent un indice de réfraction complexe. Nous rappelons donc l'expression du pouvoir réflecteur en fonction de l'épaisseur de la couche et de ses propriétés. Nous utiliserons cette expression ultérieurement dans le programme de calcul conduisant à la détermination des indices.

#### I. FORMULATION THEORIQUE DU POUVOIR REFLECTEUR.

Considérons un rayon lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  dans l'air, d'indice de réfraction  $n_0=1$  tombant normalement sur un film d'épaisseur  $e$  et d'indice complexe  $n=n-jk$  supporté par un substrat métallique d'indice  $\tilde{N}=N-jK$ .  $R_T$  est le coefficient de réflexion de la surface. Suivant HEAVENS (1955)  $R_T$  est donné par :

$$R_T = \frac{(g_1^2 + h_1^2) \exp(2\alpha) + (g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha) + A \cos 2\gamma + B \sin 2\gamma}{\exp(2\alpha) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha) + C \cos 2\gamma + D \sin 2\gamma}$$

avec

$$A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2)$$

$$B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1)$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2)$$

$$D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1)$$

$$g_1 = \frac{1 - n^2 - k^2}{(1+n)^2 + k^2}$$

$$h_1 = \frac{2k}{(1+n)^2 + k^2}$$

$$g_2 = \frac{n^2 - N^2 + k^2 - K^2}{(n+N)^2 + (k+K)^2}$$

$$h_2 = \frac{2(nK - Nk)}{(n+N)^2 + (k+K)^2}$$

$$\alpha = \frac{2\pi ke}{\lambda}$$

$$\gamma = \frac{2\pi ne}{\lambda}$$

Le calcul des dérivées partielles  $\frac{\partial R_T}{\partial \alpha}$  avec  $\alpha = n, k, e$ , dont nous aurons besoin ultérieurement, est extrêmement lourd à partir de cette formulation en nombres réels. Un des avantages du calcul sur ordinateur est qu'il permet de travailler directement sur les expressions en nombres complexes ; nous utiliserons alors l'expression du pouvoir réflecteur complexe  $\rho$ .

$$\rho = \frac{(\tilde{n} + j \tilde{N} \operatorname{tg} \tilde{\gamma} e) - \tilde{n}(\tilde{N} + j \tilde{n} \operatorname{tg} \tilde{\gamma} e)}{(\tilde{n} + j \tilde{N} \operatorname{tg} \tilde{\gamma} e) + \tilde{n}(\tilde{N} + j \tilde{n} \operatorname{tg} \tilde{\gamma} e)} \exp \left( 2j \frac{2\pi e}{\lambda} \right)$$

avec  $\tilde{\gamma} = \frac{2\pi \tilde{n}}{\lambda}$

d'où il sera facile de revenir à  $R_T$  grâce à  $R_T = \rho \rho^*$

et aux dérivées  $\frac{\partial R}{\partial \alpha}$ , puisque  $\tilde{n} = n - jk$ , nous aurons en effet :

$$\frac{\partial R_T}{\partial n} = 2R_T R \left( \frac{1}{e} \frac{\partial e}{\partial n} \right)$$

$$\frac{\partial R_T}{\partial k} = 2R_T R \left( \frac{1}{e} \frac{\partial e}{\partial k} \right)$$

Cette valeur théorique  $R_T$  du pouvoir réflecteur va être comparée avec la valeur déduite expérimentalement  $R_{exp}$  ; or  $R_T$  ainsi défini est une mesure absolue tandis que  $R_{exp}$  est mesurée par rapport à une surface de référence ; pour que  $R_T = R_{exp}$  (toutes choses étant égales par ailleurs) il faudrait que la surface de référence soit parfaitement réfléchissante à toute longueur d'onde. Une telle surface n'existe pas, nous avons donc choisi une surface de nickel polie comme référence et nous corrigeons la valeur expérimentale  $R_{exp}$  en tenant compte du pouvoir réflecteur du nickel  $R_{Ni}$ .

Nous aurons ainsi :

$$R_{Ni} \times R_{exp} = R_T$$

$$\text{avec } R_{Ni} = \frac{(1-N)^2 + K^2}{(1+N)^2 + K^2}$$

## II. CALCUL DES INDICES

Nous disposons d'une relation de la forme :

$$R_T = f(N, K, n, k, e)$$

Les grandeurs  $N$ ,  $K$ , sont données dans la littérature (LANOOLT et BORNSTEIN). L'épaisseur  $e$  peut être déterminée expérimentalement. La connaissance de  $R_T$  fournit donc une relation entre  $n$  et  $k$ . Le problème est alors de remonter aux caractéristiques de la couche par comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de  $R_T$ .

Plaçons nous à une longueur d'onde donnée, nous supposons les indices  $n$  et  $k$  constants en fonction de l'épaisseur. Cette hypothèse a été vérifiée à posteriori grâce aux résultats de calcul des moindres carrés, qui montrent une variation aléatoire des écarts réduits sur les épaisseurs des couches.

Si nous disposons d'une série de couches d'épaisseur croissante nous pouvons écrire le système suivant :

$$R_1 = f(n, k, e_1)$$

$$R_2 = f(n, k, e_2)$$

$$R_j = f(n, k, e_j)$$

Il faut rappeler que l'épaisseur est déterminée expérimentalement donc que sa valeur est entachée d'une erreur qui va se répercuter ensuite sur les valeurs des indices. Cette erreur sera d'autant plus petite que le nombre d'équations  $R_j = f(n, k, e_j)$  sera plus grand. Donc pour minimiser l'erreur sur la détermination de  $n$  et  $k$  nous avons pris, suivant les expériences, un nombre d'équations compris entre 10 et 20. Nous avons choisi d'appliquer pour la résolution de ce système la méthode des moindres carrés à transformation linéaire tangente.

Le choix de cette méthode de résolution a été guidé par les considérations suivantes : celle-ci permet de résoudre un système d'équations transcendentes en donnant les estimations les plus probables  $n_i$  ou  $k_i$ , des paramètres  $n$  et  $k$  qui rendent le mieux compte des données expérimentales ; cette méthode est itérative donc aisément programmable sur ordinateur, mais surtout elle donne des renseignements supplémentaires sur les paramètres calculés et sur les mesures physiques. On montre que l'on peut associer à chaque estimation  $n_i$ , ou  $k_i$ , un intervalle de confiance  $E(n_i)$ , ou  $E(k_i)$ , défini de telle manière que la probabilité pour que la

vraie valeur  $N_i$ , ou  $K_i$ , n'appartienne pas à l'intervalle  $[n_i - E(n_i), n_i + E(n_i)]$  soit inférieure ou égale à  $1-s$ ,  $s$  étant le seuil choisi.

Le principe de la méthode des moindres carrés est bien connu (voir par exemple LINNICK 1963, MANDEL 1964) nous n'envoierons ici que les problèmes physiques posés pour appliquer cette méthode.

la

2) Application de la méthode des moindres carrés au calcul des indices optiques de la couche.

Pour appliquer cette méthode au calcul des indices  $n$  et  $k$ , il faut posséder les valeurs initiales des paramètres et connaître leurs lois de variation en fonction de la longueur d'onde. Les modèles théoriques établis pour ces lois de variation sont basés sur un certain nombre d'hypothèses dont nous ignorons le bien fondé dans le cas qui nous intéresse d'oxydes semiconducteurs. Nous avons préféré opérer point par point en ajustant à chaque longueur d'onde les paramètres  $n$  et  $k$  de la courbe.

Pour initialiser le calcul, nous avons cherché des valeurs d'indices aussi proches que possible des vraies valeurs car l'écart entre les paramètres initiaux et les vrais paramètres conditionne la vitesse de convergence du calcul. Pour cela, préalablement au calcul des moindres carrés, nous avons fait tracer à un ordinateur (IBM 360/75) les variations théoriques du pouvoir réflecteur, en fonction de l'épaisseur  $e$ , pour des valeurs d'indice fixées à l'avance et pour un certain nombre de longueurs d'onde. Nous avons ensuite comparé ces courbes avec celles déduites de l'expérience ;

on voit ainsi sur la figure 1 la courbe donnant les variations du pouvoir réflecteur déterminé expérimentalement en fonction de l'épaisseur et pour une longueur d'onde de  $0,8 \mu$ .

Les valeurs que nous retiendrons pour initialiser le calcul sont les indices intervenant dans le calcul de la courbe théorique qui correspond le mieux avec la courbe expérimentale. Cette comparaison a été effectuée à chaque longueur d'onde que nous désirions étudier.

Il faut aussi introduire dans le calcul des moindres carrés des hypothèses sur les erreurs. Nous supposons que les erreurs expérimentales sont indépendantes et gaussiennes, ce qui sera vérifié à posteriori ; les conditions expérimentales ne varient pas, nous avons affecté la même poids statistique à toutes nos mesures. Ces conditions étant remplies, nous pourrions écrire que  $R_{exp} - R_T(n_i, k_i, e_i)$  est de la forme

$$\sigma = \sqrt{(\delta R_{exp})^2 + \left(\frac{\partial R_T}{\partial e_i}\right)^2 (\delta e_i)^2}$$

$$= \sigma \times \text{l'erreur à priori}$$

ou  $\delta R_{exp}$  et  $\delta e$  sont les erreurs expérimentales sur la mesure du pouvoir réflecteur et de l'épaisseur,  $\sigma$  l'écart quadratique moyen donné par la relation

$$\sigma^2 = \frac{\sum_1^n (R_{exp} - R_T)^2}{(n-p) \sqrt{(\delta R_{exp})^2 + \left(\frac{\partial R_T}{\partial e_i}\right)^2 (\delta e_i)^2}}$$

avec  $n$  = nombre de points expérimentaux  
 $p$  = nombre de paramètres

Il faut enfin définir un test d'arrêt pour les itérations engendrées par la méthode des moindres carrés. Ce test est directement lié à la vitesse de convergence du calcul. Ce problème est très complexe et nous avons dû choisir une méthode empirique : nous arrêtons le calcul lorsque l'écart relatif entre les deux

dernières corrections est inférieur à  $10^{-3}$ . Il semble d'après nos essais qu'en choisissant une valeur plus petite nos résultats seraient influencés par les erreurs d'arrondis du calcul électronique.

Le calcul donne évidemment les indices  $n$  et  $k$  munis de leurs intervalles de confiance à 10%, mais nous obtenons aussi la valeur de l'écart quadratique moyen  $\sigma$  ainsi que l'écart réduit sur les épaisseurs. Nous avons ainsi vérifié que dans tous nos calculs  $\sigma$  était voisin de l'unité ce qui justifie les hypothèses que nous avons faites sur les erreurs expérimentales. L'histogramme des écarts réduits en fonction de l'épaisseur tel qu'il apparaît sur la figure 2, montre une répartition aléatoire des points, ceci est donc une vérification à posteriori, de l'hypothèse que nous avons faite sur l'homogénéité des couches en épaisseur.

Il est évident que l'ajustement des indices par la méthode des moindres carrés nécessite un traitement sur ordinateur. Nous avons utilisé pour ce calcul le sous programme général des moindres carrés mis au point au laboratoire pour le traitement de problèmes analogues (BADIALI et Coll). Nous avons programmé de notre côté le calcul du pouvoir réflecteur théorique  $R_T(n_i, k_i, e_i)$ . Nous avons schématisé, dans un ordinogramme (figure 3), les relations entre le programme principal et le sous programme. Nous voyons ainsi que nous calculons d'abord  $R_T$ , les dérivées  $\frac{\partial R_T}{\partial n}$ ,  $\frac{\partial R_T}{\partial k}$  et l'erreur à priori pour les différentes épaisseurs et pour les indices initiaux choisis. Ces relations sont envoyées dans le sous-programme qui calcule les corrections  $\delta n$  et  $\delta k$ . En fin du sous-programme est placé un test d'arrêt, si la correction sur les 2 paramètres est inférieure à  $10^{-3}$  on sort du sous-programme après calcul des données statistiques pour exprimer le résultat ; si la correction est supérieure à  $10^{-3}$ , on recommence le calcul avec comme paramètres les indices initiaux corrigés des valeurs  $\delta n$  et  $\delta k$ . Le programme général nous fournit ainsi les indices  $n$  et  $k$ ;

leurs intervalles de confiance à 10 %, le nombre d'itérations qu'il a été nécessaire d'effectuer pour une longueur d'onde donnée. Nous avons effectué ce calcul pour des longueurs d'onde de 0,3  $\mu$  à 1,5  $\mu$  de 0,1  $\mu$  en 0,1  $\mu$ .

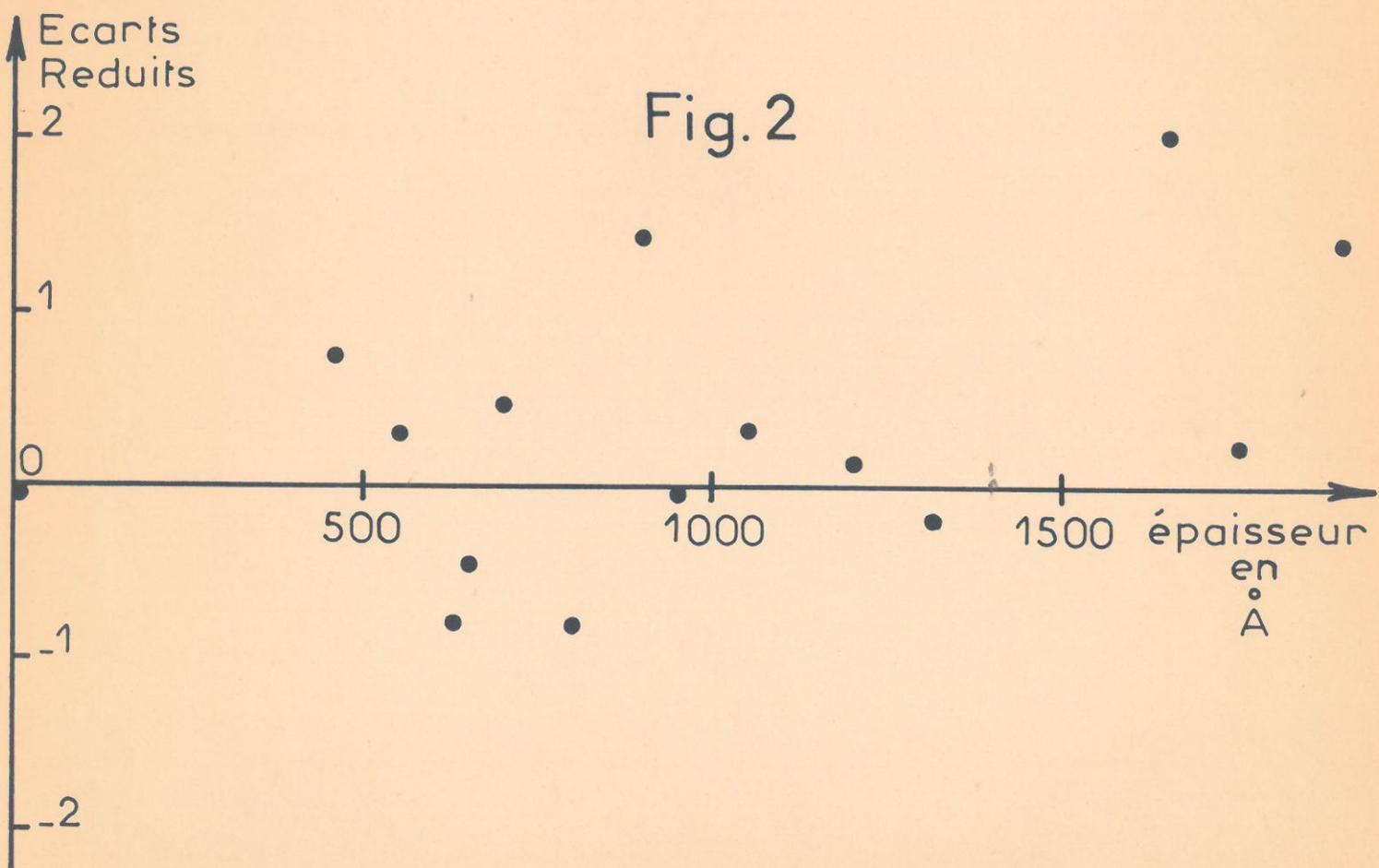
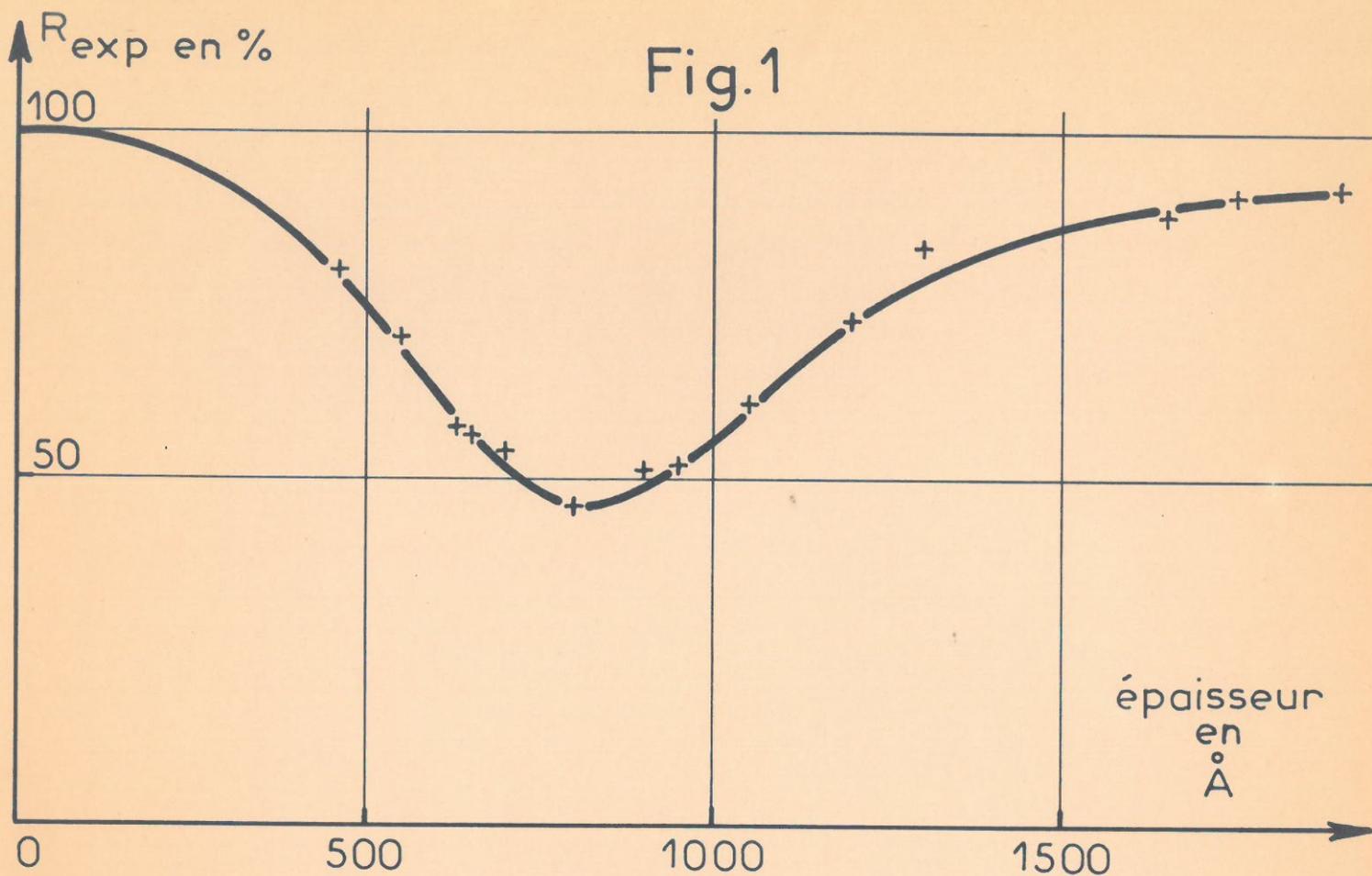
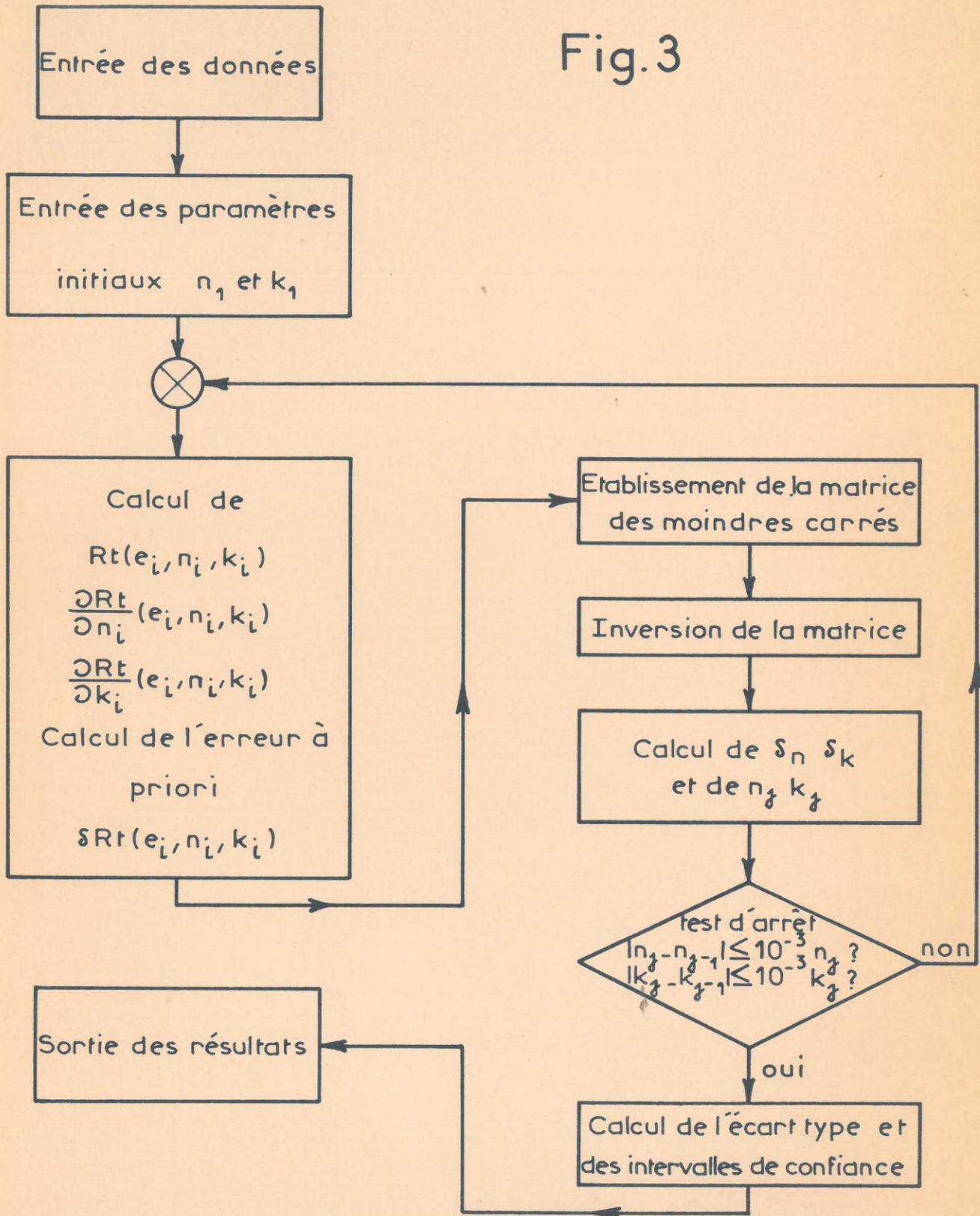


Fig.3



### CHAPITRE III

## DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ÉPAISSEUR ET DES PROPRIÉTÉS REFLECTRICES DU SYSTÈME METAL-COUCHE

Dans ce chapitre, on décrit le montage qui permet la préparation des couches d'oxyde à la surface du nickel ainsi que les dispositifs qui fournissent des données sur les propriétés optiques des couches et leurs épaisseurs.

### I. METHODES EXPERIMENTALES

#### 1) montage :

Dans tous les cas, nous avons effectué l'attaque anodique du nickel à l'aide d'un montage potentiostatique décrit sur la figure 4. Il se compose d'un potentiostat (TACUSSEL PRT 2000) qui permet de maintenir une tension constante entre l'anode et une électrode de référence au calomel saturé en KCl, qui est immergée dans l'électrolyte. La cathode est constituée par une grille de platine de grande surface par rapport à celle de l'anode. Pour obtenir des résultats comparables entre eux on se réfère à la quantité d'électricité qui traverse la cellule ; celle-ci est repérée grâce à un intégrateur électronique (TACUSSEL type IG4) placé dans le circuit de la cathode. Nous enregistrons enfin le courant en fonction du temps d'oxydation au moyen d'un enregistreur SEFRAM.

Le traitement anodique des surfaces a lieu dans une cuve cylindrique où la température de la solution est maintenue constante grâce à une circulation de liquide réfrigérant. Dès la fin du traitement, les surfaces de nickel oxydé sont sorties de l'électrolyte, lavées abondamment à l'eau puis à l'alcool et enfin séchées par un courant d'air chaud.

2) Anode :

La géométrie des dispositifs de mesure : porte objet du profilographe, fenêtre d'entrée du spectrophotomètre, nous a conduit à préparer les couches anodiques sur des échantillons de nickel ayant la forme de barreaux cylindriques de hauteur 10 mm et de diamètre 25 mm. La surface utile, section droite du cylindre, est polie à l'aide de pâte diamant pour obtenir une surface de départ de qualité constante. La surface latérale et la face arrière du cylindre sont protégées de l'attaque anodique par une résine d'enrobage du type Epoxy.

Les essais ont été effectués sur des échantillons fournis par International Nickel du type 270 (pureté 99,85 %). Nous avons reporté dans le tableau I les teneurs en impuretés (pourcentage en poids) de ce type de nickel. Quelques essais ont été effectués avec un autre nickel (type 200, pureté 99,4 %). Ces échantillons présentent une attaque intergranulaire qui se superpose à la formation de la couche et perturbe la croissance de celle-ci.

TABLEAU I

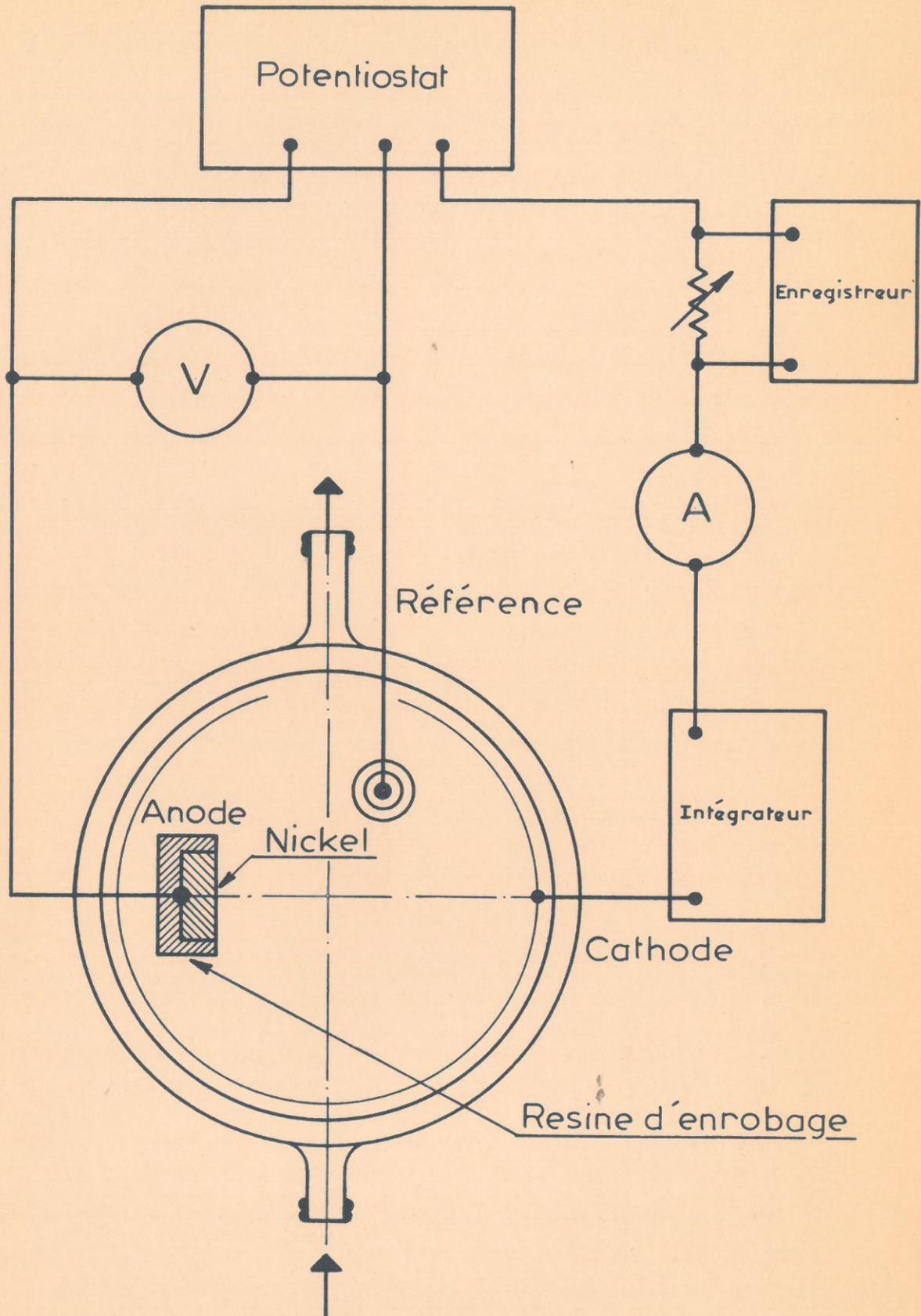
	C	Si	Al	Cu	Cr	Fe	Total
Ni 270	0,001	0,05	0,007	> 0,001	0,007	0,08	0,15
Ni 200	0,006	0,06	0,013	0,007	0,18	0,2	0,60

II. METHODES DE MESURE DU POUVOIR REFLECTEUR ET DE L'EPAISSEUR DES COUCHES.

1) Spectrophotométrie

Nous mesurons le pouvoir réflecteur  $R_T(\lambda)$  des échantillons

Fig.4



Circulation d'eau à température constante

oxydés depuis le proche infrarouge jusqu'au proche ultra-violet (longueurs d'onde ~~comprises~~ entre  $2,5 \mu\text{m}$  et  $0,3 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice du type BECKMANN DK 2A . Nous ne reviendrons pas sur le fonctionnement de cet appareillage décrit dans la thèse de HUGOT-LE GOFF (1967) ; nous soulignerons quelques particularités liées à l'emploi de l'appareil pour la mesure du pouvoir réflecteur. La mesure de  $R_T$  s'effectue par rapport au pouvoir réflecteur d'une surface de nickel parfaitement polie et qui est placée comme échantillon de référence. Le plan de l'échantillon mesuré présente par rapport au faisceau de lumière incident une déviation de  $5^\circ$  afin de recueillir le rayonnement réfléchi spéculairement dans la sphère ; l'erreur ainsi introduite est négligeable (4 %) par rapport à la précision des mesures de  $R_T$  (0,5 %). Nous avons vérifié aussi que le rayonnement diffus qui s'ajoute au rayonnement spéculaire pour donner  $R_T$ , n'introduit pas d'erreur supplémentaire.

## 2) Mesure de l'épaisseur de la couche.

Nous avons dans un premier temps cherché à déterminer l'épaisseur des couches indépendamment de leurs propriétés optiques. Ceci a pour but de rattacher des particularités de la **courbe** du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde à l'épaisseur de la couche.

### a) Profilographe

Pour mesurer l'épaisseur de la couche, nous recouvrons une partie de l'échantillon oxydé à l'aide d'un vernis protecteur puis nous dissolvons la partie non protégée dans l'acide sulfurique. Après avoir arraché le vernis protecteur, on mesure la hauteur de la marche entre l'oxyde et le nickel.

On peut mesurer la hauteur de cette marche à partir du décalage des franges observées en interférométrie différentielle ; cette méthode demandant des bords très francs, nous avons eu souvent des difficultés pour l'appliquer et nous avons préféré utiliser un profilographe.

Le profilographe que nous avons employé est un PERTHEN type FTK 225. La détection des variations de profil est assurée par une pointe de diamant qui suit les irrégularités de la surface en se déplaçant en ligne droite sur celle-ci. Les variations verticales de la pointe de diamant par rapport à un plan de référence sont amplifiées de la manière suivante: la pointe est solidaire d'une lame de fer doux pouvant se déplacer dans l'entrefer d'un électro-aimant; sur celui-ci se trouvent bobinés deux enroulements identiques placés dans les deux branches d'un pont de WHEATSTONE (Fig. 5). Les déplacements de la lame provoquent une variation de la reluctance des circuits magnétiques et se traduisent par l'apparition entre A et B d'une tension proportionnelle à la cote du palpeur. Le signal module la porteuse qui peut-être amplifiée jusqu'à 200 000 fois. On conçoit que dans ces conditions, on peut détecter une marche jusqu'à des valeurs minimales de l'ordre de 100 à 200 Angstroems.

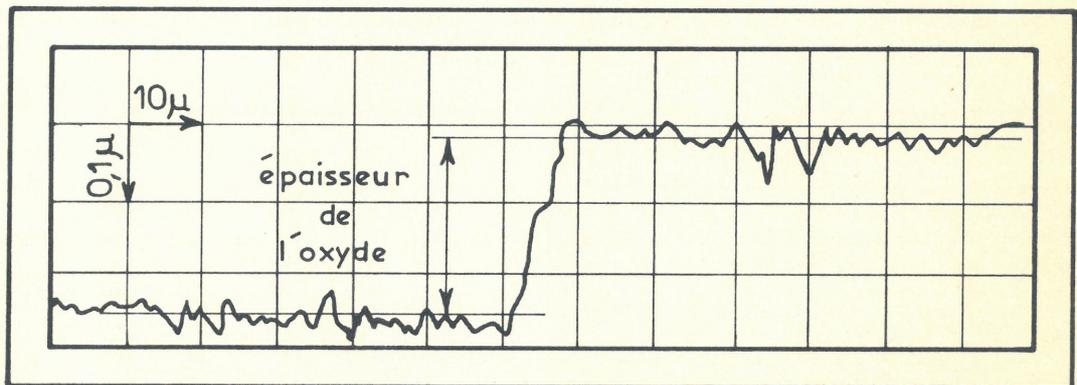
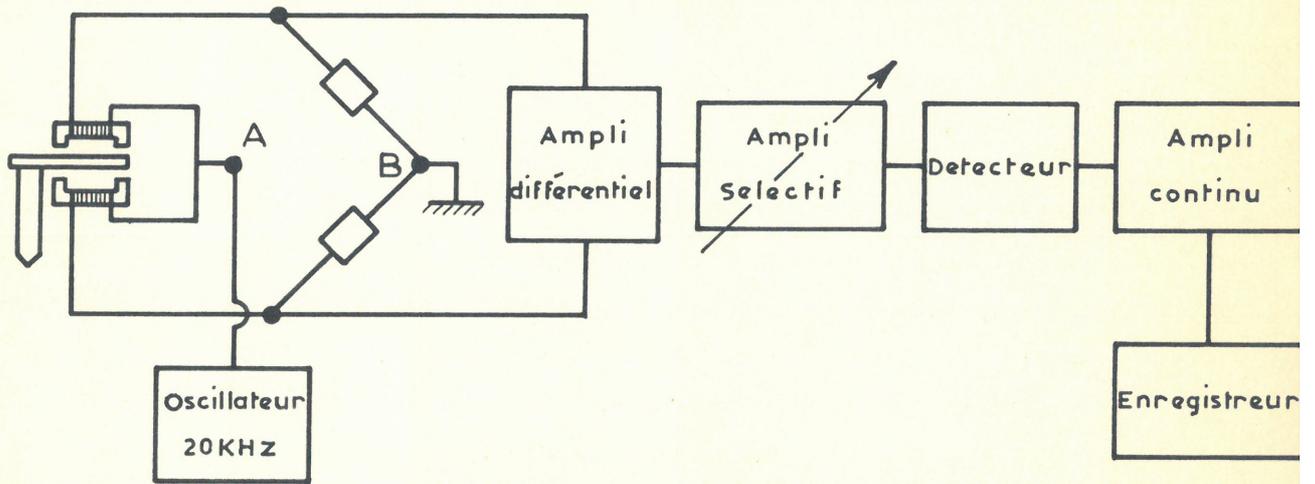
Mais à partir de cette mesure au profilographe, nous avons remarqué qu'il était possible de déduire une relation empirique entre la position du premier minimum d'interférence et l'épaisseur de la couche.

b) Relation entre le 1er minimum d'interférence et l'épaisseur de la couche.

La mesure au palpeur exige des réglages de planéité longs et délicats; pour un échantillon donné, il est indispensable de réaliser des mesures en plusieurs points pour déterminer l'épaisseur moyenne de la couche. On peut observer sur la figure 6, les enregistrements du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde obtenue pour des électrodes de nickel recouvertes de films anodiques de différentes épaisseurs; la position du premier minimum d'interférence  $\lambda_m$  est directement liée à l'épaisseur de la couche. Nous avons donc cherché une relation entre ce minimum et l'épaisseur; pour cela nous avons tracé la courbe  $\lambda_m$  en fonction

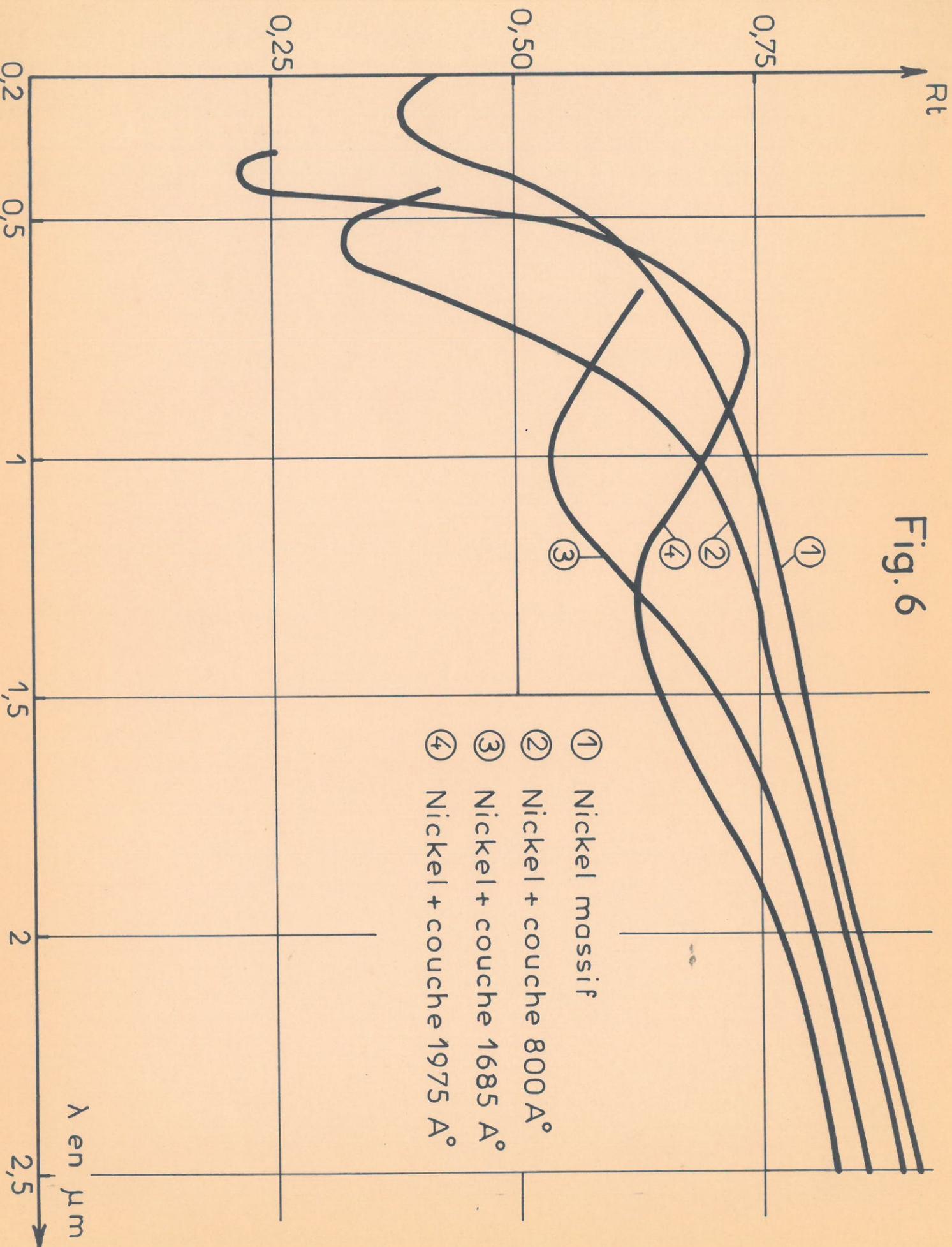
Fig.5

Tête de lecture



Enregistrement obtenu au profilographe

Fig. 6



- ① Nickel massif
- ② Nickel + couche 800 Å
- ③ Nickel + couche 1685 Å
- ④ Nickel + couche 1975 Å

de la valeur de la dénivellation obtenue à partir du profilographe nous avons déterminé le type de courbe et la valeur moyenne des paramètres par la méthode des moindres carrés. Le meilleur résultat a été obtenu pour une courbe de la forme  $\log d = a \lambda m + b$  (Fig. 7) Cette relation, de caractère empirique, nous permet d'avoir rapidement l'épaisseur de la couche à partir de la détermination de  $a \lambda m$ .

c) Méthode d'interférence de rayons X

La nécessité de créer une marche pour mesurer l'épaisseur de la couche au moyen du palpeur introduit une cause d'erreur difficile à évaluer ; il faut en effet s'assurer que l'on dissout bien tout l'oxyde mais qu'en plus on n'attaque pas le nickel sous-jacent. Des essais préliminaires effectués en faisant varier le temps de dissolution et en jouant sur la forme du cache qui protège la partie non attaquée de l'oxyde, nous ont montré que dans nos conditions d'utilisation l'erreur introduite par cette dissolution n'était pas détectable par nos moyens de mesure ; encore fallait-il s'assurer de ne pas introduire une erreur systématique inférieure à la sensibilité du palpeur c'est à dire deux ou trois cents Angstroems. Nous avons vérifié ce point grâce à des mesures d'interférences de rayons X effectuées sur nos échantillons de nickel oxydé.

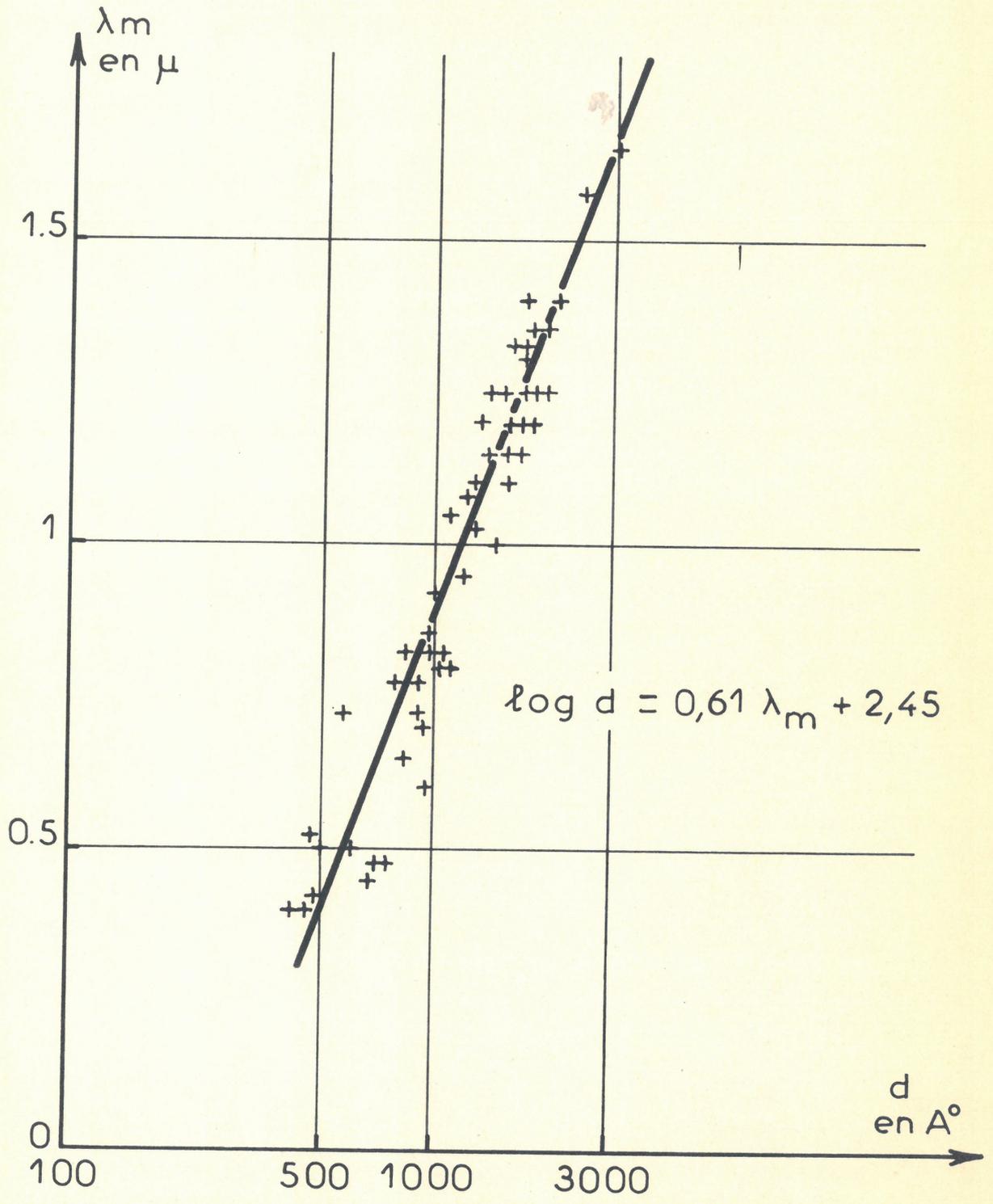
Deux méthodes utilisant les rayons X ont été employées principalement pour déterminer l'épaisseur de couches minces. La première est basée sur l'élargissement et le déplacement que subit le pic de diffraction d'un monocristal suivant que ce dernier est recouvert ou non d'une couche d'oxyde ; cette méthode a été proposée par BORIE (1960) ; elle a été appliquée à l'étude de films d'oxyde cuivreux croissant sur des monocristaux de cuivre par BORIE et SPARKS (1961) et à l'oxydation thermique de monocristaux de nickel de différentes orientations par CATHCART et Coll (1969). Grâce à cette méthode, ces auteurs ont pu déduire l'influence de l'orientation cristalline du substrat de nickel sur l'épaisseur de

la couche, et aussi étudier les contraintes qui se créent dans le film au cours de sa croissance. Cette technique expérimentale est très intéressante mais son traitement théorique en limite l'emploi à l'étude des monocristaux. La seconde méthode par contre peut s'appliquer au cas des échantillons polycristallins. Cette technique expérimentale est basée sur l'étude des interférences de rayons X découvertes par KIESSIG (1931). Son développement est dû essentiellement à CROCE (CROCE et Coll 1961, 1962). On sait en effet que lorsqu'on envoie un rayonnement sur un système constitué d'un substrat recouvert d'une couche on observe des interférences entre les rayons réfléchis spéculairement par les deux faces de la couche mince. Dans un petit domaine angulaire au voisinage de l'incidence rasante, on obtient des franges : de la valeur de l'interfrange, on peut déduire l'épaisseur de la couche. Cette méthode présente cependant des difficultés de mise au point expérimentale dues aux faibles valeurs des angles mis en jeu. (Quelques dizaines de secondes).

La structure de la couche anodique étant mal définie nous avons dû opérer en interférence plutôt qu'en diffraction de rayons X. Cette obligation impose certaines conditions expérimentales : les interférences se font au voisinage de la réflexion spéculaire c'est à dire en incidence très rasante, la méthode de mesure est donc très sensible aux défauts de surface et de planéité de l'échantillon car ceux-ci brouillent les franges d'interférence. Il n'est possible d'obtenir des franges qu'avec des électrodes ayant subi un polissage optique et gardant cet état de surface même après l'attaque anodique.

Du fait de la faible intensité du flux photonique recueilli, des petits angles (une dizaine de secondes d'arc) entre les minimums successifs, de la difficulté du dépouillement, il faut utiliser un dispositif de mesure spécialement étudié pour ce problème (DEVANT 1968). Les mesures ont été effectuées à l'Institut d'Optique d'Orsay dans le laboratoire dirigé par P.CROCE.

Fig. 7



A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 8a les résultats obtenus pour une de nos couches. On voit sur la courbe expérimentale, la réflexion spéculaire de l'oxyde suivie des franges d'interférence. L'angle auquel se produit la réflexion permet de calculer l'indice de l'oxyde, on a en effet :

$$\vec{k} \cos \theta = \vec{k} n$$

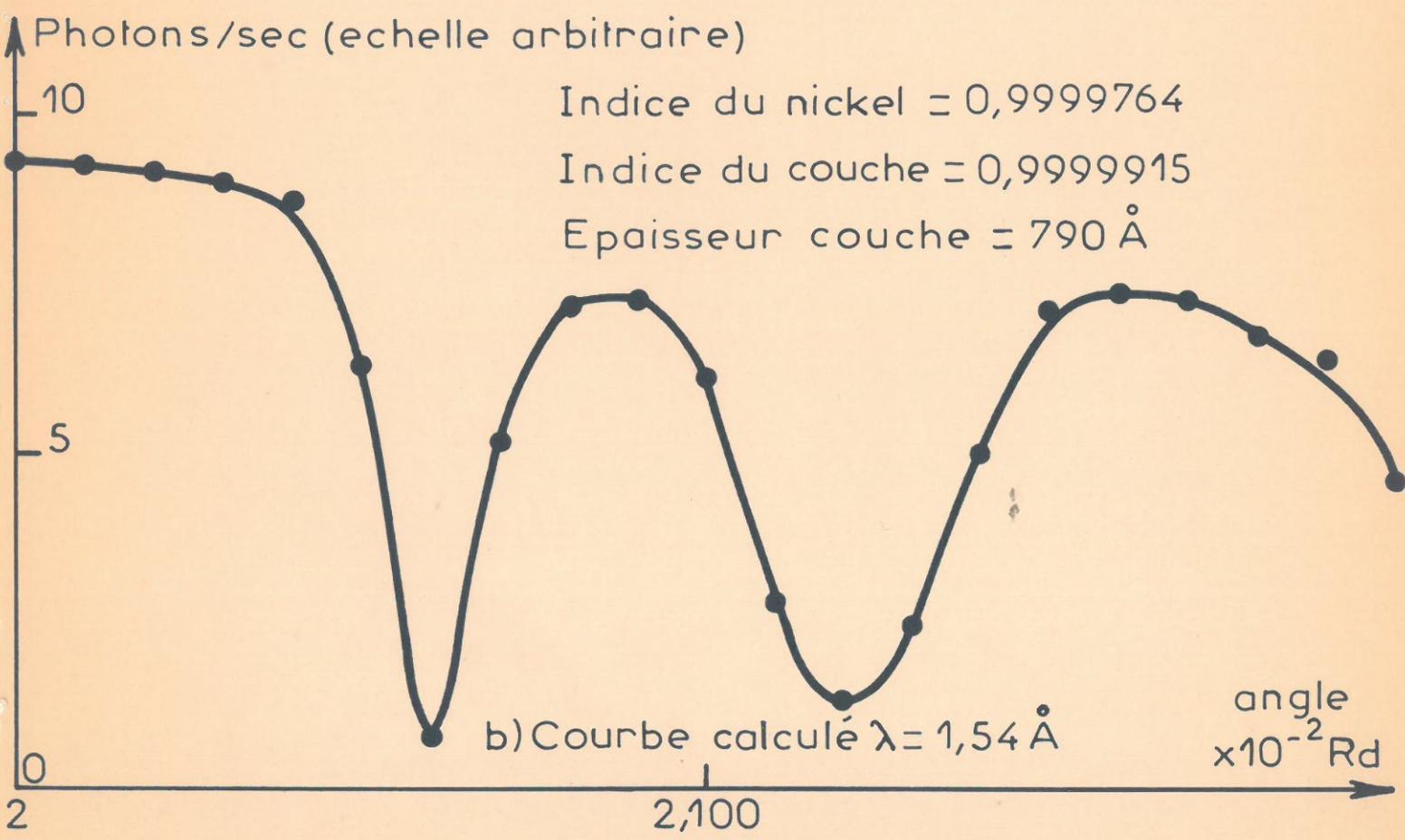
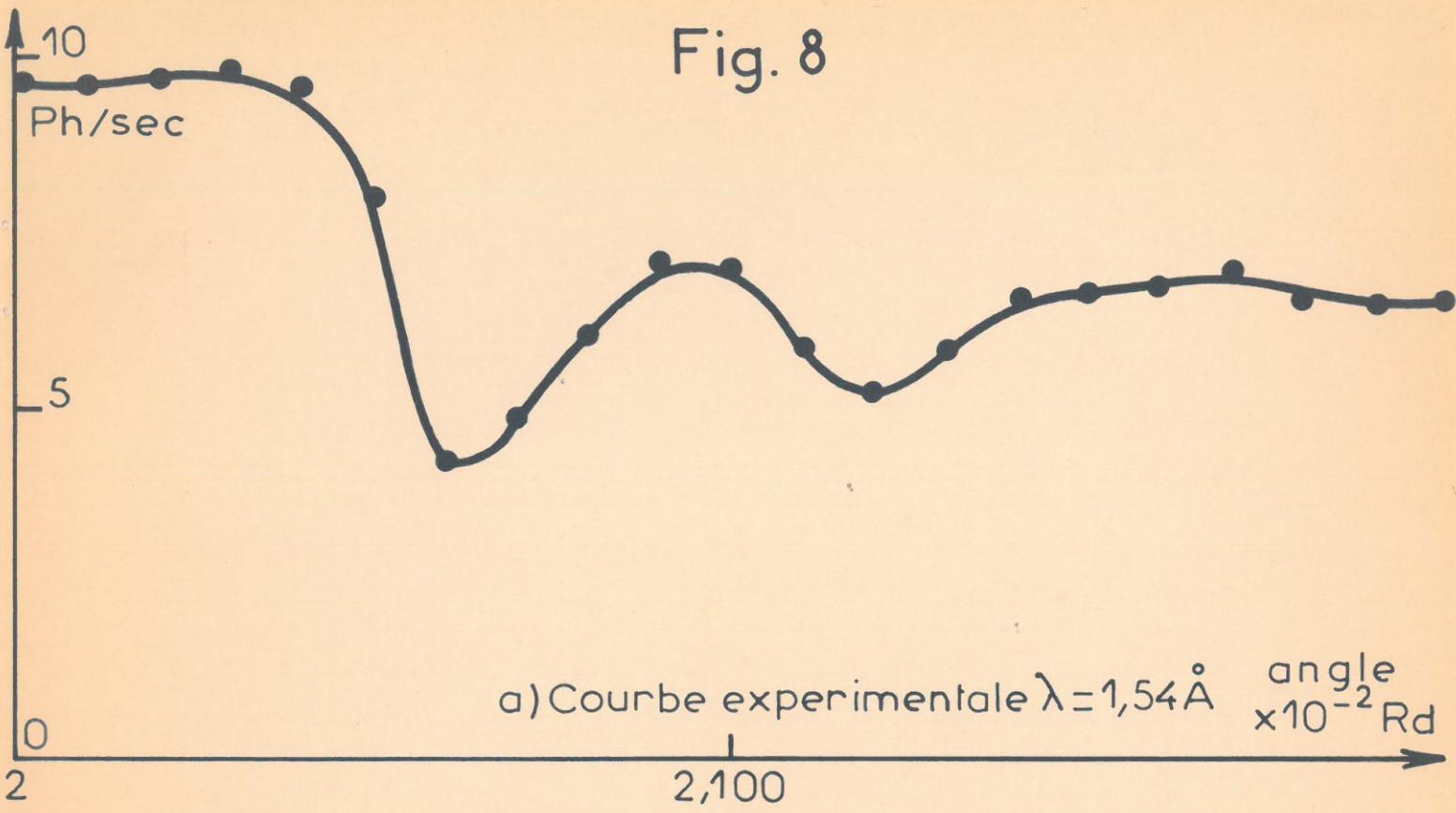
n étant l'indice de l'oxyde pour la longueur d'onde utilisée ( $k_{cu}$  du cuivre)  $n = 1 - \Delta n$

donc en développant  $\frac{\theta^2}{2} = \Delta n$

A partir d'un film d'épaisseur donnée et dont l'indice, comme celui du nickel est fixé à l'avance, l'ordinateur couplé à l'installation de rayons X, propose un modèle théorique représentant l'intensité réfléchie fonction de l'angle d'observation. On voit ainsi sur la figure 8b que les minimums de la courbe calculée concordent avec ceux de la courbe expérimentale (figure 8a) pour une épaisseur de 790 Å. Cette couche a ensuite été mesurée à l'aide du profilographe et nous avons trouvé 800 Å. On peut donc dire que la création d'une marche nécessaire pour la mesure au palpeur n'introduit pas d'erreur appréciable.

Pour conclure sur les mesures d'épaisseur, nous préciserons que dans la suite de notre travail, lorsque nous voudrons étudier les indices optiques de la couche, nous utiliserons le palpeur pour s'affranchir des hypothèses sur la nature de la couche. Lorsque nous voudrons étudier les variations de l'épaisseur en fonction des conditions électrochimiques, nous utiliserons la méthode spectrophotométrique, plus rapide, et l'étalonnage que nous avons établi entre l'épaisseur de la couche et la longueur d'onde du minimum d'interférence.

Fig. 8



## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'étude des couches d'oxydes formées au cours de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique. Dans un premier stade nous examinerons l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction des conditions électrochimiques. Ceci nous permettra de choisir les conditions qui se prêteront à une étude des propriétés optiques des couches formées.

L'étude en diffraction électronique ayant montré que c'est dans des solutions de concentration élevée en acide sulfurique que les couches formées sont stables (MORISSET 1968), il nous a paru utile de suivre l'évolution des courbes courant-tension pour des fortes concentrations en acide. Nous avons reporté sur la figure 9 un ensemble de courbes courant-tension potentiostatiques obtenues pour des concentrations en acide comprises entre 8 et 20N. Ces courbes montrent que pour des concentrations en acide jusqu'à 12N, on peut distinguer les trois domaines de tension : activité, passivité, transpassivité. Pour des concentrations en acide sulfurique supérieures ou égales à 16N les courbes courant-tension subissent une modification importante dans la zone de passivité : le courant croît lorsque la concentration en acide augmente jusqu'à des valeurs qui ne sont plus négligeables ; pour une solution de concentration en acide de 20N, les différentes zones tendent à se confondre, le métal subissant une dissolution quasi-uniforme dans tout le domaine de tension.

#### I. INFLUENCE DES PARAMETRES SUR L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE

##### 1) Température de la solution :

Nous avons reporté sur la figure 10, les variations

de l'épaisseur en fonction de la quantité d'électricité  $Q$  traversant la cellule ceci à plusieurs températures, pour des solutions d'acide sulfurique de concentration 14N et à une tension anodique de 750mV/ECS. A une température donnée nous voyons que l'épaisseur de la couche varie linéairement avec la quantité d'électricité puis tend vers une valeur limite. Remarquons toutefois que si le nombre de coulombs est trop grand, la surface métallique sous la couche d'oxyde, présente une attaque aux joints de grains. Ceci conduit à supposer que la couche au cours du traitement se dissout superficiellement dans l'électrolyte tout en continuant à croître à la surface du nickel.

Nous voyons sur la figure 11 les variations d'épaisseur limite pour les diverses températures que nous avons étudiées. La courbe passe par un maximum situé à 12°C environ ; au-dessus de 35°C les couches continuent à se former mais l'attaque intergranulaire sous-jacente ne permet plus de mesurer l'épaisseur.

## 2) Tension anodique et concentration en acide sulfurique de la solution

La figure 12 présente les variations d'épaisseurs de la couche en fonction de la tension anodique, pour diverses concentrations en acide sulfurique. Les courbes sont tracées à la température de 15°C. La quantité d'électricité traversant la cellule est de  $2C/cm^2$  pour tous les points de telle manière que les couches atteignent leurs épaisseurs limites. A une concentration en acide donnée ces courbes présentent un maximum très marqué au voisinage de 725 m V/ECS ; au-dessous de 450 m V/ECS et au-dessus de 1 100 m V/ECS l'épaisseur des couches devient trop faible pour être mesurée par notre méthode. On voit également que la valeur de l'épaisseur maximale est très influencée par la concentration en acide sulfurique. Les couches sont d'épaisseurs maximales pour une concentration en acide de 14N, nous n'avons pu

Fig. 9

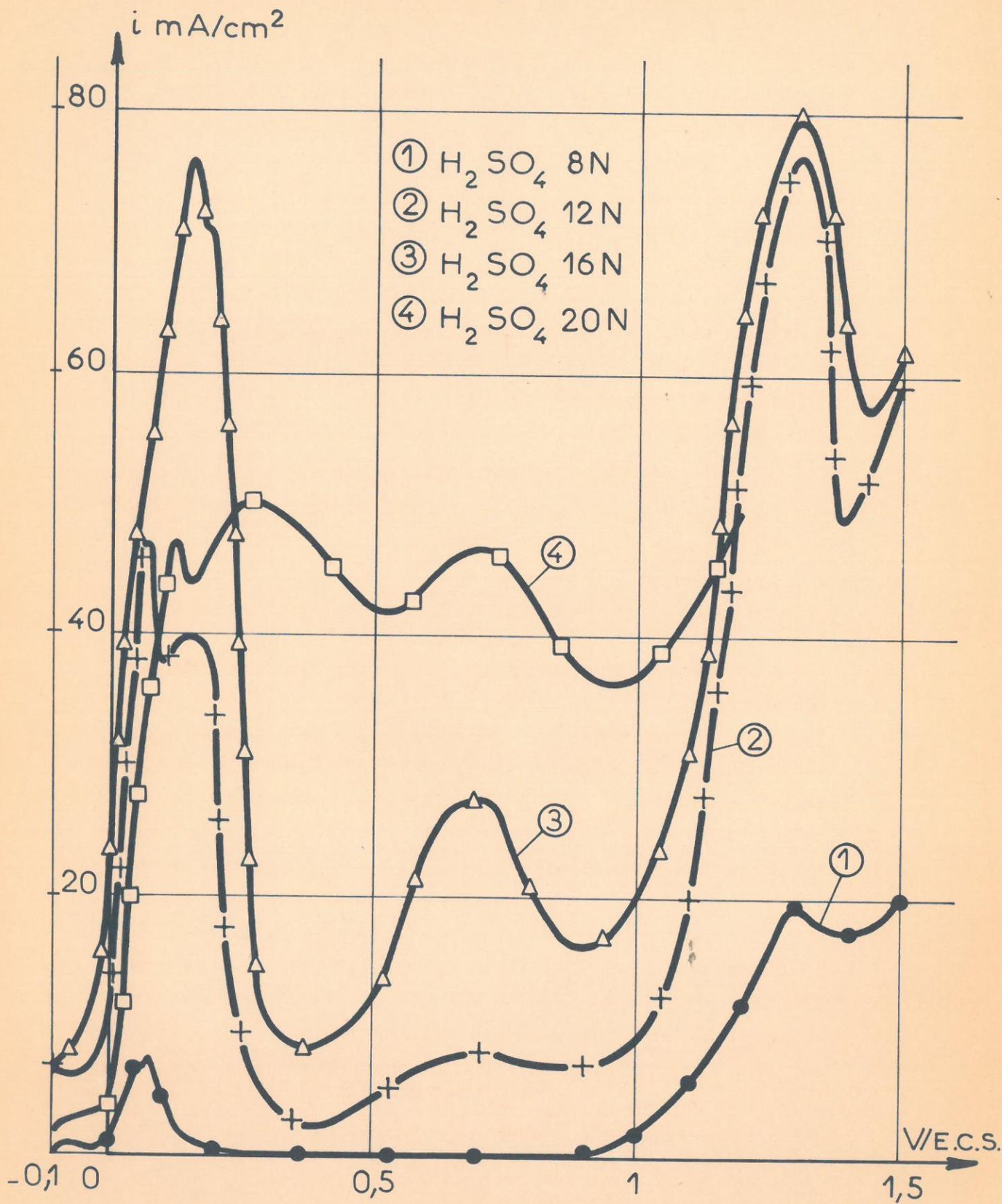


Fig. 10

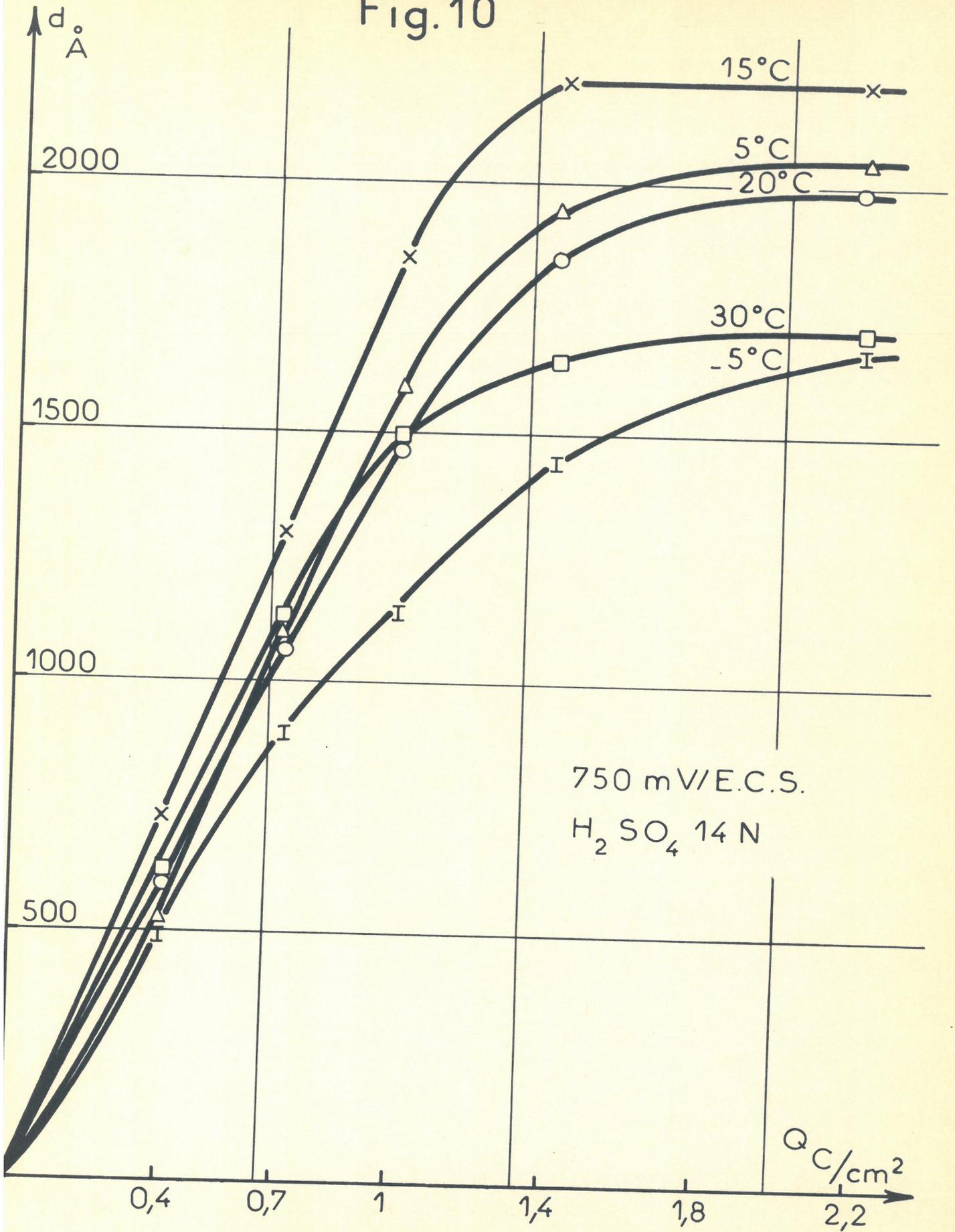


Fig.11

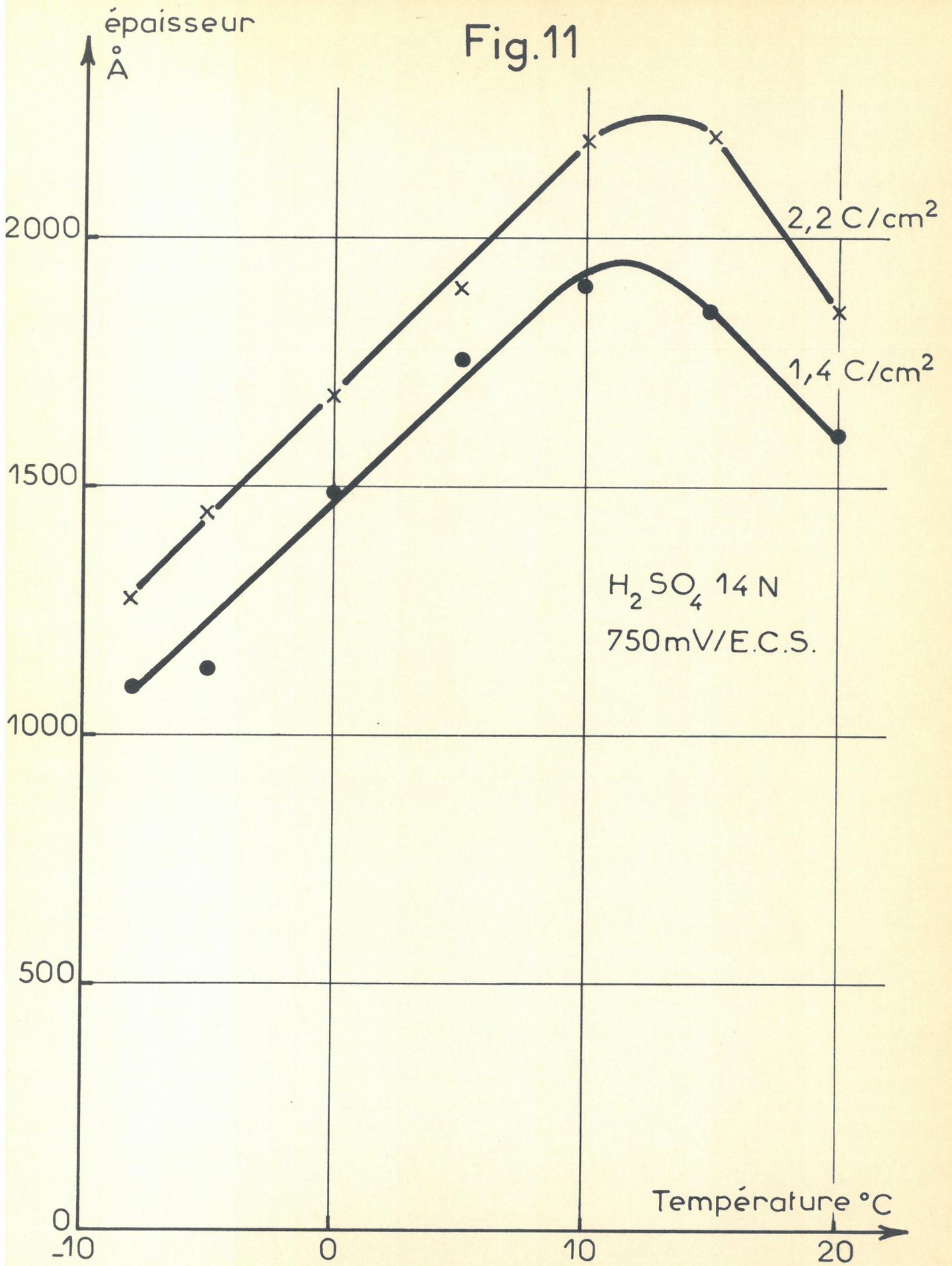
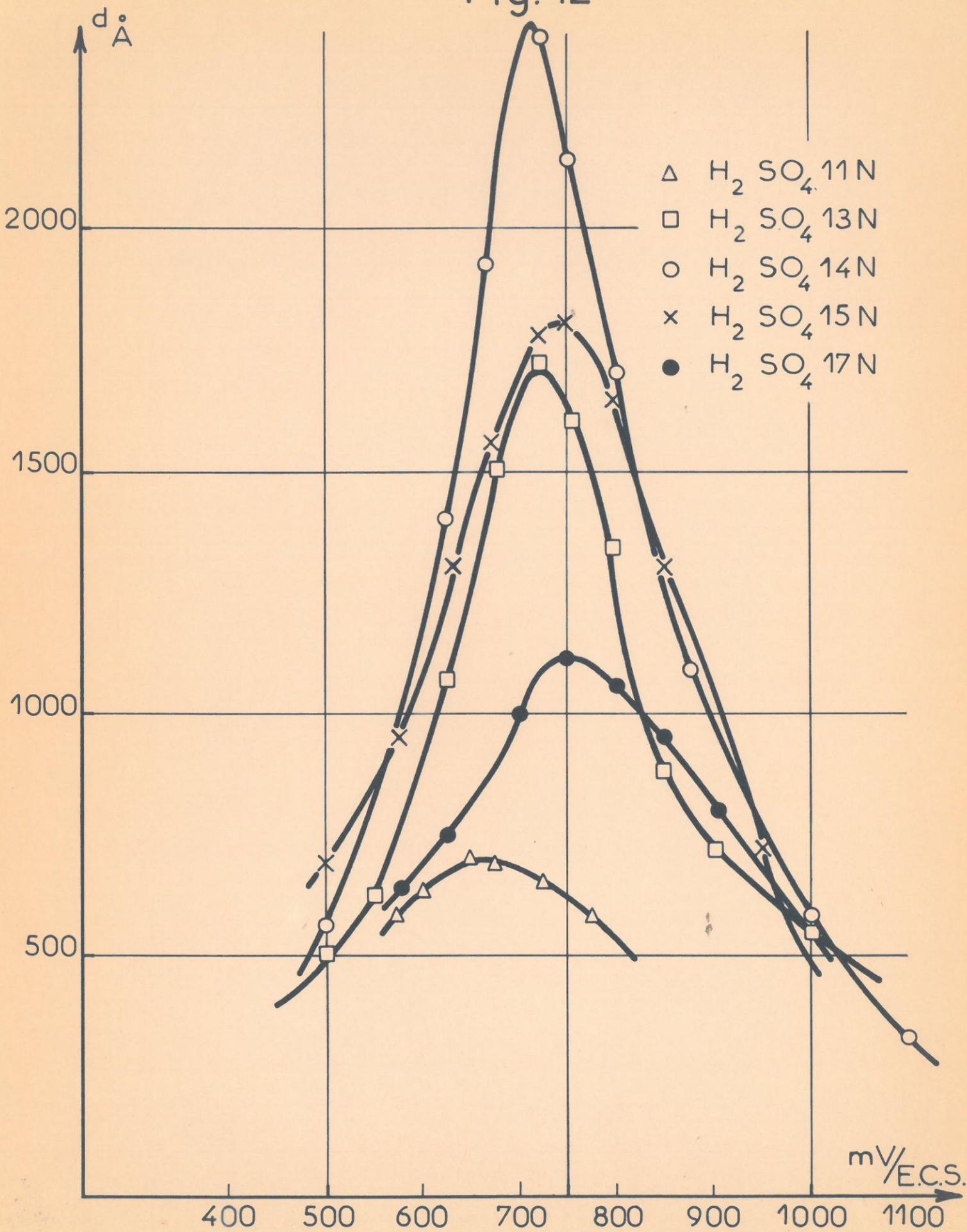


Fig. 12



obtenir de couches pour des concentrations inférieures à 11N et supérieures à 18N. Des couches stables d'épaisseur notable ne se forment donc que dans des conditions électrochimiques bien définies.

L'évolution de l'épaisseur en fonction de la tension anodique, de la température et de la concentration en acide de la solution pourrait suggérer une variation de la composition de l'oxyde suivant la tension anodique. Nous pouvons aussi penser que dans la zone que nous avons étudiée, il ne se forme qu'un seul oxyde mais que le mode de conduction dans cet oxyde résulte de la compétition de deux phénomènes différents. Nous avons donc cherché à obtenir des renseignements sur la conduction dans le film.

### III. PROPRIETES PHYSIQUES DE LA COUCHE D'OXYDE DE NICKEL

#### rr 1) Modèles de conduction

Nous savons que l'oxyde existe sous des formes qui s'écartent légèrement de la formule stoechiométrique NiO (PASCAL 1955). Ces variations de composition déterminent d'importantes fluctuations des propriétés physiques : lorsque ce composé est très pur il se présente sous une couleur jaune vert et sa résistivité de l'ordre de  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  le classe parmi les isolants. On considère dans ce cas que sa formule est quasi-stoechiométrique (MORIN 1954), mais le plus souvent il est de couleur noire, sa résistivité décroît considérablement jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  c'est alors un semi-conducteur de type p, certains des ions  $\text{Ni}^{2+}$  étant remplacés par des ions  $\text{Ni}^{3+}$  (BOER et VERWEY 1937). Nous savons aussi qu'une très faible quantité d'impuretés, et en particulier le lithium, diminue sa résistivité. Signalons pour finir que l'oxyde NiO est antiferromagnétique en-dessous de sa température de Néel qui est de  $523^\circ\text{K}$ .

De nombreux modèles de conduction ont été proposés pour expliquer les propriétés électriques et optiques de NiO. Le premier MOTT (1949, 1951) a montré que la théorie des bandes ne

convenait pas aux oxydes des métaux de transition puisque lorsqu'ils sont purs et **stoechiométriques** ils sont isolants malgré la présence d'un niveau 3d partiellement occupé, MOTT pense que le caractère isolant est la conséquence d'une corrélation entre électrons. Une explication plus fine des résultats expérimentaux est encore très controversée. KABASHIMA et KAWAKUBO (1968), à partir de mesures de conductivité à haute fréquence sur des cristaux d'oxyde de nickel dopés au lithium, pensent que la conduction se fait par des impuretés de la même manière que dans le germanium ; cette hypothèse ne tient pas compte des propriétés optiques de l'oxyde. FEINLEB et ADLER (1968) à partir de mesures de résistivité, d'effet Hall et d'absorption optique proposent le modèle suivant : la conduction électrique dans l'oxyde serait due à la présence de trous dans la bande 2p de l'oxygène ; les électrons 3d du métal étant essentiellement localisés ; la séparation des niveaux 2p-4s du métal étant de 4eV pour expliquer l'absorption optique, cette dernière hypothèse semble être le point faible de ce modèle car la différence d'énergie entre les niveaux 2p et 4s est anormalement faible. Reprenant de nombreux résultats expérimentaux montrant que l'énergie d'activation est de l'ordre de 1eV entre 300 et 500°K Mc NATT (1969) pense que la conduction est due aux électrons 3d excités thermiquement qui vont se placer sur les niveaux 3d vides puisque le plus haut niveau 3d occupé n'est séparé du plus bas niveau 3d libre que par une énergie de 1eV. Les absorptions optiques seraient alors dues aux transitions entre la bande de valence 2p-3d et la bande 3d vide. On voit donc que le mécanisme de conduction dans l'oxyde de nickel n'est pas déterminé avec certitude. Les variations des propriétés électriques et optiques avec le mode de préparation de l'oxyde peuvent en partie expliquer cette insuffisance. Tous les résultats que nous venons de citer se rapportent à l'oxyde de nickel obtenu par réduction chimique.

## 2) Indices optiques du film anodique

Nous avons déterminé l'indice de réfraction  $n$  et l'indice d'absorption  $k$  à l'aide de la méthode décrite au chapitre II. Sur la figure 13, nous avons reporté les variations de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde entre  $0,3 \mu$  et  $1,5 \mu$  pour des couches préparées dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique de concentration  $14N$ , à la température de  $15^\circ C$  et pour des tensions anodiques de  $600$ ,  $750$  et  $850$  mV. Sur l'une des courbes,  $750$  mV, nous avons fait figurer en plus l'intervalle de confiance tel qu'il résulte du calcul des moindres carrés. Les courbes de la figure 14 représentent les variations de l'indice d'absorption  $k$  en fonction de la longueur d'onde. Celles-ci sont tracées dans les mêmes conditions que celles décrites pour la figure 13. On voit sur ces 2 figures que pour les tensions anodiques de  $600$  et  $850$  mV les courbes sont identiques aux erreurs expérimentales près, la courbe obtenue à  $750$  mV se différencie nettement des autres. Cette constatation est à rapprocher du fait qu'à  $600$  et  $850$  mV les épaisseurs limites sont voisines tandis qu'à  $750$  mV l'épaisseur limite est beaucoup plus grande.

Nous avons cherché à comparer nos résultats avec ceux de la littérature. La figure 15 représente les variations du coefficient d'absorption  $X$  qui se déduit de l'indice d'absorption  $k$  par la relation  $X = 4nk$ , en fonction de la longueur d'onde. Nous avons tout d'abord porté sur la figure 15 la courbe d'absorption donnée par NEWMAN et CHRENKO (1959), celle-ci est obtenue à partir d'échantillons monocristallins d'oxyde de nickel et de films épitaxiaux déposés sur de la magnésite par évaporation sous vide ; ces résultats et notamment le pic d'absorption à  $4eV$  sont mis en doute par des mesures récentes (FEINLEB et ADLER 1968) qui trouvent une hauteur de saut beaucoup plus faible

l'écart venant sans doute d'impuretés incluses dans NiO. Plus récemment ces mesures ont été reprises par AUSTIN et Coll (1967, 1968) aussi sur des monocristaux d'oxyde de nickel de pureté contrôlée par des mesures de résistivité et sur des échantillons plus ou moins dopés au lithium. Nous avons porté sur la figure 15 les résultats obtenus pour NiO pur et pour NiO dopé à 0,20 atomes pour cent de lithium. Devant la grande dispersion des résultats, ROSSI et PAUL (1969) ont cherché à savoir quel était le meilleur mode de préparation de cet oxyde en vue d'étudier ses propriétés optiques ; leur travail montre la grande influence de cette préparation la dispersion la plus faible étant obtenue pour des couches préparées par pulvérisation cathodique de nickel en atmosphère d'oxygène. Sur un échantillon obtenu par cette dernière méthode ces auteurs donnent la courbe du coefficient d'absorption, que nous avons porté sur la figure 15, déduite par une analyse de Kramers Kronig.

Nos valeurs de coefficient d'absorption sont relatives à des couches obtenues à 750 mV dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 14N à la température de 15°C. Nous voyons que pour les faibles longueurs d'onde notre courbe présente un bon accord avec celle de ROSSI et PAUL ; pour les longueurs d'onde plus élevées elle se rapproche de la courbe de AUSTIN et Coll pour NiO dopé au lithium ; l'écart observé entre nos résultats et ceux d'AUSTIN peut provenir du fait que les impuretés jouent un rôle important non seulement par leur concentration mais aussi par leur nature. L'existence d'impuretés dans le film anodique est probable et ces dernières proviendraient soit du métal de base, soit de l'anion de la solution. La première hypothèse s'appuie sur le fait que lorsqu'on passe du nickel de pureté 99,4 % les couches atteignant une épaisseur limite beaucoup plus faible, la différence des teneurs en impuretés étant due principalement à la présence de fer et de chrome pour le second nickel

Fig. 13

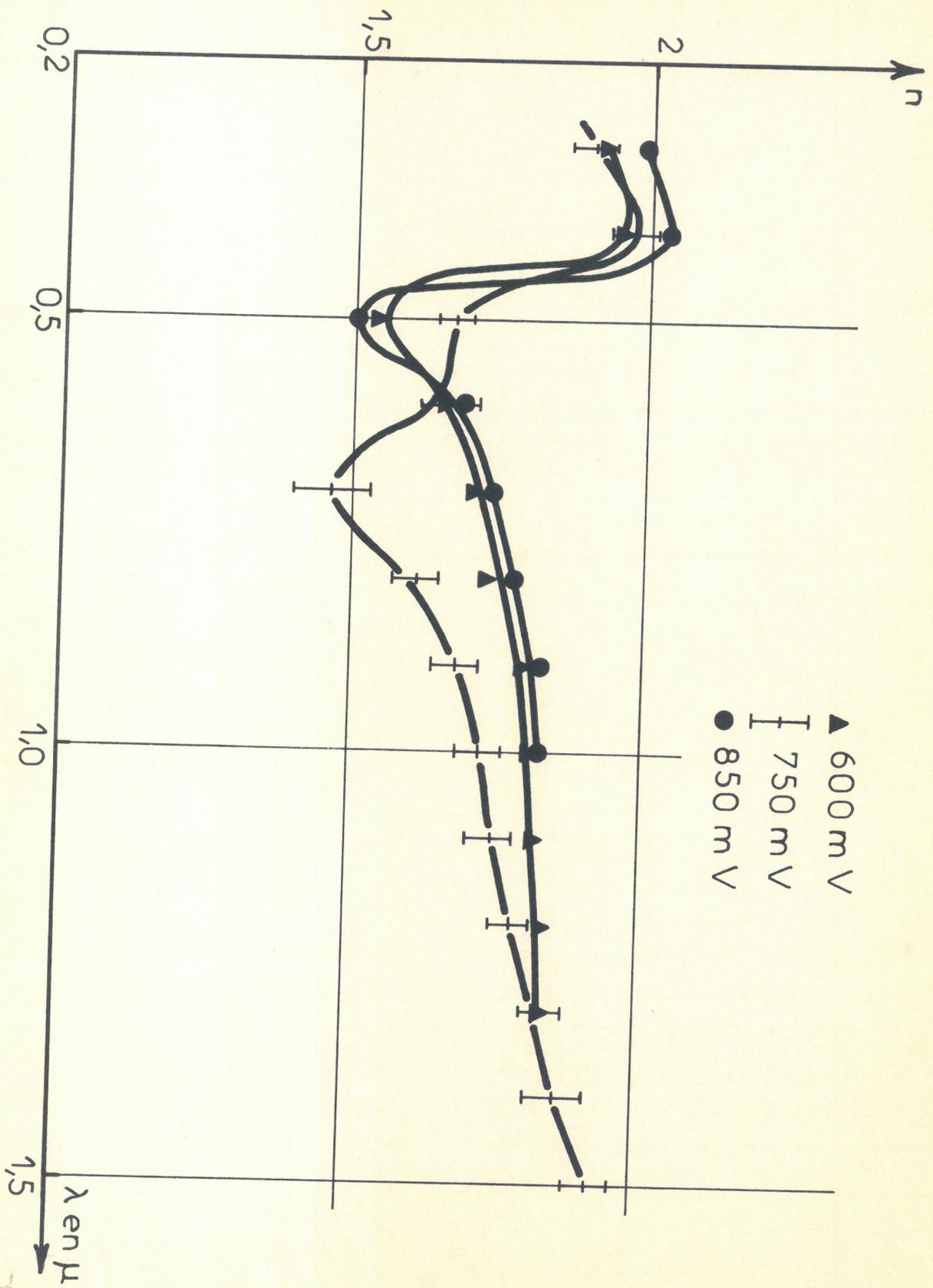


Fig.14

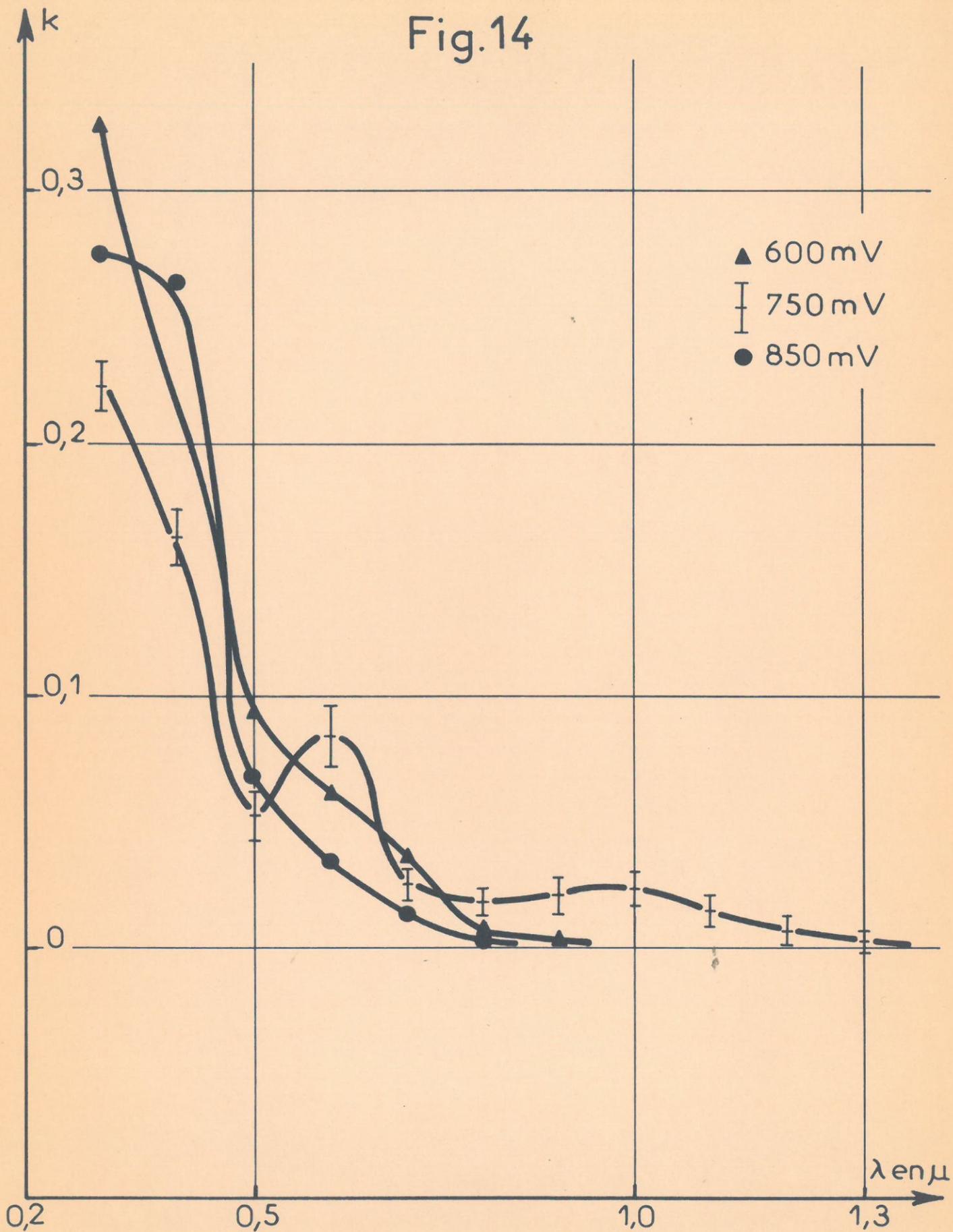
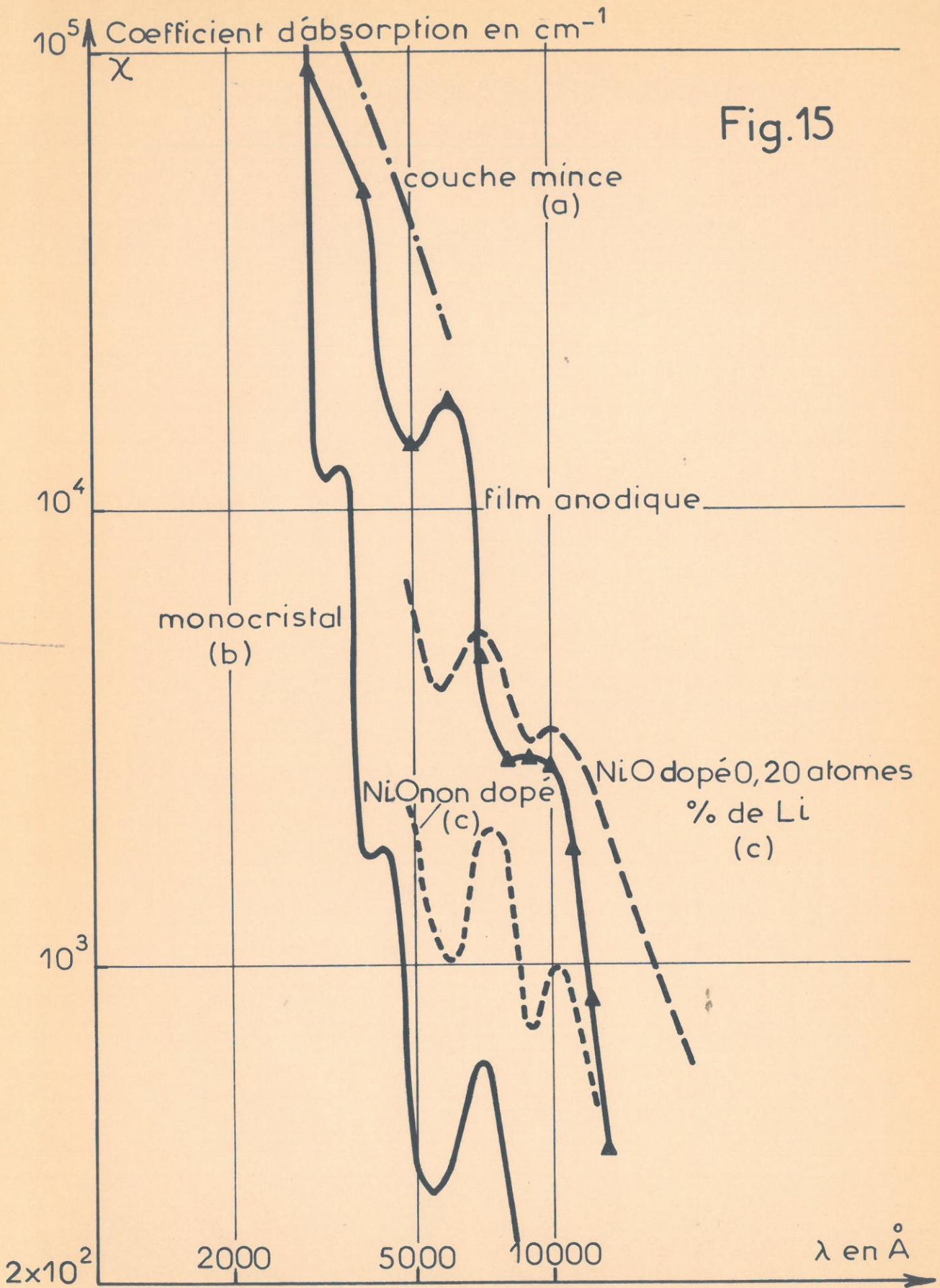


Fig.15



la seconde hypothèse repose sur le travail de AMSEL et Coll (1969) qui ont montré l'inclusion d'anions  $SO_4^{--}$  dans le cas de l'oxydation anodique du tantale dans des solutions d'acide sulfurique concentrées.

En conclusion, nous pouvons dire que la méthode de détermination des constantes optiques du film mince anodique que nous avons mise au point a donné des informations intéressantes sur la couche de passivation du nickel ; bien entendu cette méthode pourrait aussi être étendue à l'étude des couches qui se forment sur certains métaux dans tous les cas où l'épaisseur est supérieure à une centaine d'Angstroems comme par exemple pour l'aluminium, le tantale, le zirconium et le fer.

En outre nous pensons que la technique expérimentale est susceptible d'offrir de nouveaux prolongements ; c'est ainsi que nous adaptons actuellement cette méthode à l'étude *in-situ* des couches d'oxyde de nickel. Nous espérons suivre l'évolution des propriétés optiques de la couche au cours de la passivation du nickel. D'autre part étant en possession des variations des indices  $n$  et  $k$  en fonction de la longueur d'onde nous envisageons un traitement plus élaboré des données expérimentales qui nous permettrait d'exploiter directement la courbe donnée par le spectrophotomètre : c'est à dire le pouvoir réflecteur  $R_T$  en fonction de la longueur d'onde.

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons proposé une méthode de détermination des propriétés optiques d'une couche mince absorbante formée sur un substrat métallique, à partir de l'évolution, en fonction de la longueur d'onde, du pouvoir réflecteur du système métal-couche. Nous avons montré qu'un spectrophotomètre à sphère intégratrice permet de suivre cette évolution.

Nous avons précisé les conditions de formation de l'oxyde NiO, lors de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique. Nous avons mis en évidence l'existence de maximums pour l'épaisseur de la couche en fonction de différents paramètres de l'électrolyse : température et normalité de la solution, tension anodique.

L'exploitation des données spectrophotométriques nous a permis de suivre l'évolution des indices optiques de la couche formée en fonction de la longueur d'onde et pour différentes tensions anodiques.

En comparant nos résultats avec les données récentes de la littérature nous avons montré que l'oxyde NiO qui se forme par polarisation anodique du nickel présente un indice d'absorption qui se rapproche de celui d'un oxyde dopé.

BIBLIOGRAPHIE

- ANTULA (J) Thin. Solid.Film. Netherl. (1969), 3, 183
- AMMAR (I.A.) DARWISH(S) Electrochem. Acta (1966), 11, 154
- AMSEL (G) CHERKI(C) FEUILLADE(G) NADAI(J.P.) J.Phys. Chem. Solids (1969), 30, 2 117
- AUSTIN(I.G.) SPRINGTHORPE(A.J.) SMITH(B.A.) TURNER(C.E.) Proc. Phys Soc. (1967), 90, 157
- AUSTIN(I.G.) CLAY(B.D.) TURNER(C.E.) SPRINTHORPE(A.J.) Solid. State Comm. GB (1968), 6, 53
- BADIALI(J.P.) CACHET(H) LESTRADE(J.C) Electrochem. Acta sous presse
- Mc BEE(C.L) KRUGER(J) Surface Science (1969), 16, 340
- BENNET(H.E.) BENNET(J.M.) Physics of thin films (1963), 4, 22  
Academic Press New York
- DE BOER(J.H.) VERWEY(E.J.W.) Proc. Phys. Soc. (1937), 49, 59
- BLONDEAU(G) FROMENT(M) HUGOT-LE GOFF(A) C.R. Acad. Sci. (1970)  
271 C, 795
- " " " " 21e Réunion du CITCE, Prague  
1970
- " " " " Réunion 3e section de la SFE,  
Novembre 1970
- BOCKRIS(J.OM') REDDY(A.K.N.) RAO(B) J. Electrochem. Soc. (1966), 113,  
1133
- BORIE(B.S.) Acta Cryst. (1960), 13, 542
- BORIE(B.S.) SPARKS(C.J.) Acta Cryst. (1961), 14, 596
- CATHCART(S.V.) PETERSEN(G.F) SPARKS (C.J.) J. Electrochem. Soc.  
(1969), 116, 664
- CROCE(P) GANDAIS(M) MARAUD(A) Rev. Optique (1961), 40, 555
- CROCE(P) DEVANT(G) GANDAIS(M) MARAUD(A) Acta Cryst. (1962), 15, 424

- CALSOU(R) FROMENT(M) Corrosion Traitements Protection Finition  
(1969), 17, 223
- BAGUENET(M) FROMENT(M) KEDDAM(M) J. Microscopie (1966), 5, 569
- DELL'OCA(C.J.) YOUNG(L) Surface Science (1969), 16, 331
- DEVANT(G) Thèse ORSAY (1968) A.O. 3 028
- ELSSNER(G) Aluminium.Dtsch (1959), 202
- FEINLEIB(J) ADLER(D) Phys. Rev. Letters (1968), 21, 1 010
- GILLI(G) BOREA(P) ZUCCHI(F) TRABANELLI(G) Corrosion Science (1969)  
9, 673
- GROMOBOY(T.S.) SHREIR(L.L.) Electrochem. Acta (1966), 11, 895
- HASS(G) J. Opt. Soc. Am. (1963), 53, 620
- HEAVENS(O.S.) Optical Properties of thin solid film (1955)  
Butterworth London
- HOLMES(D.A.) FEUCHT(D.L) J. Opt. Soc. Am. (1967), 57, 755
- HUGOT-LE GOFF(A) Galvanotechnik Oberflächenschutz (1967), 8, 97
- KABASHIMA(S) KAWAKUBO(T) Phys. Soc. Jap. (1968), 24, 493
- KHAN(IH) LEACH(J.S.) WILKINS(N.J.) Corrosion Science (1966), 6, 483
- KIESSIG(H) Ann. Physik. (1931), 10, 769
- KING(R.J) DOWNS(M.J.) Surface Science (1969), 16, 288
- KRUGER(J) Ellipsometry in the measurement of surfaces and thin films  
(Symposium Proceedings) (1963), 131  
N.B.S. Miscellaneous publication 256  
Washington
- KUDO(K) SHIBATA(T) OKAMOTO(G) SATO(N) Corrosion Science (1968),  
8, 809
- LANDOLT BONSTEIN (1962), 2, 8e partie Constantes optiques
- LINNICK(Y.V.) Méthode des moindres carrés (1963) Dunod Paris
- MANDEL(J) the statistical analysis of experimental data (1964),  
113, J. Wiley New York
- MIELUCH(T) Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Physical Chem.  
(1969), 17, 43

- MONIN(J) HOUDARD(J) BOUTRY(G.A) C.R. Acad. Sci. (1968), 267B, 1078  
MORIN(F.J) Phys. Rev. (1954), 93, 1199  
MORISSET(1968), D.E.S. Paris  
MOTT(N.F.) Proc. Phys. Soc. (1969), 62, 416  
MOTT(N.F.) Phil. Mag. (1961), 6, 287  
MULLER(WJ) Trans. Farad. Soc. (1931), 27, 737  
Mc NATT(J.L.) Phys. Rev. Letters (1969), 23, 915  
NEWMAN(R) CHRENKO(R) Phys. Rev. (1959), 114, 1507  
PASCAL(P) Chimie Minérale (1955) Tome XVII, 731, Dunod Paris  
REDDY(AKN) RAO(B) Canad. J. Chem. (1969), 47, 2687  
ROSSI(CE) PAUL(W) J. Phys. Chem. Solids. G.B. (1969), 30, 2295  
SATO(N) OKAMOTO(S) J. Electrochem. Soc. (1963), 110, 605  
WILKINS(N.J.) Corrosion Science (1965), 5, 3  
YOUNG(L) HARKNESS(A.C.) Canad. J. Chem (1966), 44, 2409

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma respectueuse gratitude à Mademoiselle Y.CAUCHOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu m'accueillir parmi ses étudiants en Doctorat 3ème cycle de Chimie Physique.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche Physique des Liquides et Electrochimie du C.N.R.S., associé à la Faculté des Sciences de Paris. Je prie son Directeur Monsieur I.EPELBOIN de bien vouloir accepter mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle, il m'a accueilli dans son Laboratoire.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur M.FROMENT, Directeur de Recherche, qui, après m'avoir proposé ce sujet, m'a constamment dirigé et **conseillé**.

Je tiens à remercier plus particulièrement Madame A.HUGOT LE-GOFF, Chargée de Recherche, qui après m'avoir appris les techniques expérimentales a toujours guidé mon travail avec beaucoup de compétence.

Je remercie tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter. En particulier, je remercie Monsieur M.FROELICHER qui m'a aidé dans la préparation de nombreux échantillons.