



HAL
open science

Développement d'une nouvelle méthode spectrorélectométrique : Application à l'étude des propriétés de couches anodiques formées sur le nickel

Gérard Blondeau

► **To cite this version:**

Gérard Blondeau. Développement d'une nouvelle méthode spectrorélectométrique : Application à l'étude des propriétés de couches anodiques formées sur le nickel. Chimie. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 1973. Français. NNT : . tel-04632352

HAL Id: tel-04632352

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04632352v1>

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

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 9138

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Gérard BLONDEAU

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : *Développement d'une nouvelle méthode spectro-
réflectométrique - Application à l'étude des
propriétés de couches anodiques formées sur
le nickel.*

Soutenue le 20 novembre 1973 devant la Commission d'Examen.

Composée de Mlle Y. CAUCHOIS

MM. J. TALBOT
P. CROCE
I. EPELBOIN
M. FROMENT
J. C. COLSON

Président

Examineur

"

"

"

Invité

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche N°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Paris VI et dirigé par Monsieur I. EPELBOIN. Je le prie de bien vouloir accepter mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a pris à mon travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui, après m'avoir proposé ce sujet, m'a constamment guidé et encouragé tout au long de mes recherches.

Je suis très heureux de remercier Monsieur P. GROCE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., dont les critiques et suggestions m'ont été très utiles et qui a bien voulu me faire profiter de son expérience dans les techniques d'interférences de rayons X.

J'exprime ma reconnaissance à Mademoiselle CALSOU, Maître-Assistant, du Laboratoire de Physique Structurale de Toulouse, pour les observations au diffractographe et pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Sans la collaboration de Madame A. HUGOT-LE GOFF, Chargé de Recherche au C.N.R.S., et de Monsieur M. FROELICHER, Ingénieur au C.N.R.S., ce travail n'aurait pas abouti dans d'aussi bonnes conditions. Je suis particulièrement heureux de pouvoir les remercier ici de leur aide amicale et permanente.

Je remercie enfin toutes les personnes du laboratoire, techniciens et secrétaires, qui à divers titres m'ont aidé dans mon travail et en ont permis l'achèvement.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	Page
CHAPITRE I	
<u>COMPORTEMENT ANODIQUE DU NICKEL - METHODES OPTIQUES</u> <u>D'ETUDES DES COUCHES</u>	1
I.1. Comportement anodique du nickel	1
I.1.1. Etudes électrochimiques à partir d'équations thermodynamiques	2
I.1.2. Etudes par diffraction des élec- trons et des rayons X	4
I.1.3. Etudes optiques	5
I.2. Choix d'une méthode optique	7
I.2.1. Principe de l'ellipsométrie	8
I.2.2. Application de la méthode ellipso- métrique à l'électrochimie	9
I.2.3. Limites d'application	10
I.2.3.1. Limitations en longueur d'onde	10
I.2.3.2. Limitations dues à l'état de surface de l'électrode	11
I.2.4. Méthodes spectrorélectométriques	12
I.2.4.1. Calcul des indices à partir des données expérimentales	12
I.2.4.2. Etude de surfaces rugueuses. Sphère intégratrice	13
CHAPITRE II	
<u>SPECTROREFLECTOMETRIE A SPHERE INTEGRATRICE</u>	15
II.1. Bases théoriques de la spectrorélectométrie à sphère intégratrice	15

	<i>Page</i>
II.1.1. Calcul du pouvoir réflecteur d'un système métal-couche - électrolyte	17
II.2. Appareillage et montage expérimental	20
II.2.1. Instrumentation optique et annexes liées à celle-ci	20
II.2.1.1. Spectroréflectomètre	20
II.2.1.2. Cellule d'électrolyse	21
II.2.1.3. Echantillons à étudier	21
II.2.1.4. Echantillon de référence	23
II.2.1.5. Mesures optiques auxiliaires	23
II.2.2. Instrumentation électronique	25
II.2.2.1. Régulation et mesures des paramètres électrochimiques	25
II.2.2.2. Mise en forme des informations	25
II.3. Utilisation des données expérimentales et détermination des paramètres caractérisant les couches	26
II.3.1. Détermination des indices optiques et de l'épaisseur ex-situ	27
II.3.1.1. Mesure de l'épaisseur	27
II.3.1.2. Calcul des indices de la couche ex-situ	29
II.3.2. Détermination des indices optiques et de l'épaisseur in-situ	31
II.3.2.1. Analyse statistique des résultats	31

CHAPITRE III

INFLUENCE DES CONDITIONS ELECTROCHIMIQUES SUR LA FORMATION DES COUCHES

III.1. Electrochimie du nickel dans les solutions concentrées d'acide sulfurique	35
--	----

	Page
III.2. Influence des paramètres électrochimiques sur l'épaisseur de la couche	36
III.2.1. Influence de la température de la solution	36
III.2.2. Influence de la tension anodique et de la concentration en acide sulfurique de la solution sur l'épaisseur limite des couches	36
III.3. Etude de la cinétique de croissance des couches en fonction de la tension anodique et de la normalité de la solution	37
III.3.1. Initialisation des études cinétiques	37
III.3.2. Etude in-situ	39
III.4. Discussion	40

CHAPITRE IV

<u>ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES ANODIQUES</u>	45
IV.1. Propriétés optiques de l'oxyde de nickel NiO	45
IV.1.1. Interprétation du spectre d'absorption entre 1 et 3,6eV par la théorie du champ cristallin	46
IV.1.2. Interprétation de l'épaule situé à environ 4eV	47
IV.1.2.1. Transition $2p^6 \rightarrow 2p^5 3d^9$ ou $2p^5 4s$	47
IV.1.2.2. Transition $3d^8 \rightarrow 3d^7 4s$	48
IV.1.3. Fond continu d'absorption	50
IV.2. Propriétés optiques des couches anodiques	50
IV.2.1. Propriétés des couches obtenues à (14N-750mV) ex-situ et in-situ	50
IV.2.2. Influence de la tension anodique sur les propriétés optiques des couches	52

	<i>Page</i>
IV.2.3. <i>Influence de la concentration en acide sur les propriétés optiques des couches</i>	53
IV.3 <i>Confrontation des modèles théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus sur les couches anodiques</i>	54
IV.3.1. <i>Influence de la non-stoechiométrie sur les propriétés optiques</i>	54
IV.3.2. <i>Influence de l'incorporation d'un élément étranger</i>	55
 CHAPITRE V 	
<u>STRUCTURE DES COUCHES ANODIQUES</u>	59
V.1. <i>Analyse chimique de la composition de la couche</i>	59
V.1.1. <i>Dosage du nickel-Mesure de la densité de la couche</i>	59
V.1.2. <i>Dosage de l'oxygène</i>	61
V.1.3. <i>Dosage du soufre</i>	61
V.2. <i>Etude de la structure cristalline de la couche par diffraction électronique</i>	64
V.2.1. <i>Préparation des échantillons</i>	64
V.2.2. <i>Résultats des observations</i>	65
V.3. <i>Discussion</i>	66
V.3.1. <i>Existence de pores</i>	66
V.3.2. <i>Utilisation et limites d'application de la relation de Clausius-Mossotti</i>	67
V.3.2.1. <i>Limites d'utilisation</i>	67
V.3.2.2. <i>Application de la relation aux films anodiques</i>	68

	<i>Page</i>
<i>V.3.3. Structure des couches anodiques</i>	70
<i>V.3.3.1. Couches formées à (12N-750mV)</i>	70
<i>V.3.3.2. Couches formées à (14N-750mV)</i>	71
<i>V.3.3.3. Couches formées à (16N-750mV)</i>	71
<i>V.3.3.4. Couches formées à (14N-600mV) et (14N-850mV). Evolution des propriétés en fonction de la tension anodique</i>	72
<i>V.3.4. Influence des propriétés des couches sur le comportement anodique du nickel</i>	73

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les progrès importants réalisés ces dernières années dans l'étude des phénomènes intervenant à l'interface solide-gaz ont été largement liés au développement de puissantes méthodes d'investigation permettant de suivre in-situ les différentes étapes des réactions. Lors de l'étude des phénomènes se produisant à l'interface métal-électrolyte la présence d'une couche épaisse de liquide élimine, pour l'instant, les méthodes faisant intervenir les faisceaux de particules (électrons, neutrons, ...). Ceci explique l'emploi très fréquent en électrochimie des méthodes où le signal explorant l'interface est une onde électromagnétique de fréquence optique. Cependant, un examen attentif de la littérature révèle que ces méthodes ont le plus souvent été appliquées dans des conditions où l'évolution de l'état de surface du métal en cours de traitement était la plus réduite possible. Par exemple les phénomènes de passivation de métaux ou d'alliages comme le fer, le nickel, les aciers inoxydables ... ont été fréquemment étudiés grâce à l'ellipsométrie mais en se limitant au cas de solutions pratiquement neutres. Dans la réalité les matériaux métalliques sont en présence d'environnements autrement plus agressifs. L'idée de mettre au point une méthode optique originale compatible avec une évolution notable de l'état de surface du métal en cours d'étude s'est donc imposée.

Des travaux poursuivis au laboratoire depuis plusieurs années ont par ailleurs révélé le comportement tout à fait particulier du nickel polarisé anodiquement dans des solutions très concentrées d'acide sulfurique ; il se forme alors des couches dont les propriétés sont très différentes de celles décrites dans la bibliographie comme couches passives ou couches barrières. Il nous est apparu que la méthode optique que nous souhaitons mettre au point trouverait là un champ d'application particulièrement bien adapté.

Dans la première partie de cette thèse nous présenterons tout d'abord l'état de la bibliographie sur le comportement anodique du nickel

en solutions sulfuriques. Cet examen de la littérature sera l'occasion d'effectuer une confrontation des méthodes mises en oeuvre pour l'étude de la structure des couches formées à l'interface métal-électrolyte. Cette confrontation nous permettra de dégager un certain nombre de critères auxquels doit satisfaire une technique d'étude in-situ d'un interface métal-électrolyte imparfait. Cela nous amènera à proposer une méthode basée sur l'analyse de l'évolution du pouvoir réflecteur de la surface de l'électrode en fonction de la longueur d'onde. La cinétique parfois rapide des phénomènes de formation des couches anodiques nous conduira à automatiser la saisie des données et à concevoir des programmes de calculs afin d'analyser les données expérimentales.

Nous aborderons dans la deuxième partie de cette thèse l'étude des propriétés des couches formées sur le nickel en solutions sulfuriques concentrées. Nous définirons tout d'abord les paramètres électrochimiques qui régissent la croissance de ces couches. Nous tenterons ensuite d'obtenir des informations sur les propriétés structurales des couches à partir de l'analyse des courbes d'indices optiques en fonction de la longueur d'onde. Ces études permettent de dégager un certain nombre d'informations que nous nous sommes efforcés de vérifier et de compléter à l'aide d'autres moyens d'investigation. Nous entreprendrons enfin la confrontation de l'ensemble de nos résultats afin de concevoir des modèles pour représenter la structure des couches suivant l'état électrochimique où elles ont été formées.

CHAPITRE I

COMPORTEMENT ANODIQUE DU NICKEL - METHODES OPTIQUES D'ETUDE DES COUCHES

I.1. Comportement anodique du nickel

Le comportement du nickel polarisé anodiquement dans les solutions diluées d'acide sulfurique a été très étudié ; par contre, il existe assez peu de travaux relatifs aux solutions concentrées. Les quelques études effectuées dans ces conditions (1, 2) montrent que l'électrode de nickel est traversée par un courant relativement important ; la formation d'une couche passivante à la surface de l'électrode ne peut plus alors suffire à expliquer le comportement du nickel polarisé en solutions concentrées, comme c'est le cas lorsque la concentration est inférieure à 2N.

Le but de notre travail a été d'étudier les couches qui se forment sur le nickel lorsque l'on plonge celui-ci dans des solutions concentrées d'acide sulfurique, et ainsi de mieux comprendre le mécanisme de l'oxydation anodique dans de telles solutions. L'étude des propriétés optiques des couches, au cours même de la polarisation, est un moyen d'investigation puissant pour mieux analyser leur structure. Aussi, ce premier chapitre sera divisé en deux parties ; nous examinerons dans la première partie l'état des connaissances sur le comportement du nickel polarisé anodiquement et la nature des couches susceptibles de se former ; dans la seconde partie, nous décrirons un certain nombre de méthodes optiques utilisées en électrochimie pour déterminer les propriétés des couches.

Pour éclairer la discussion, rappelons brièvement le comportement du nickel polarisé dans des solutions sulfuriques. La figure 1 représente une courbe courant-tension du nickel plongé dans une solution sulfurique de concentration 2N. On observe sur cette figure, en partant du potentiel de

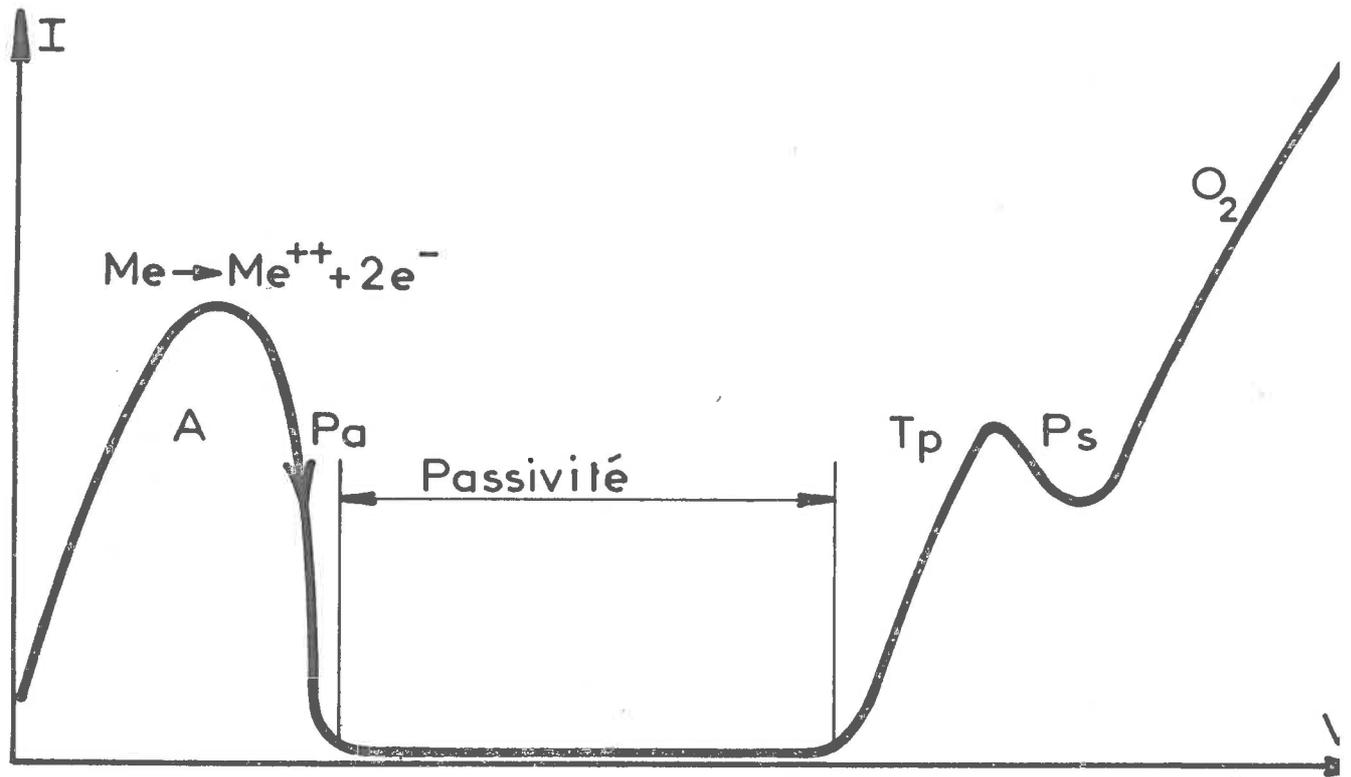
corrosion du métal, un premier domaine où le nickel se dissout avec passage d'un courant élevé ; c'est l'état actif. Puis, lorsque la tension croît, le courant de dissolution chute brutalement ; c'est le phénomène de passivation. On observe ensuite le domaine de passivité, caractérisé par le passage d'un très faible courant, enfin le courant croît à nouveau ; on distingue une passivité secondaire avant le dégagement d'oxygène. Aux concentrations en acide plus fortes (10N environ), on observe que le courant dans la zone de passivité devient de plus en plus élevé au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. A partir d'une concentration de 20N environ, la valeur du courant de passivité devient du même ordre de grandeur que celui du pic d'activité et les trois zones que nous avons définies tendent à se confondre : l'attaque cristallographique observée aux faibles concentrations disparaît pour faire place à un polissage électrolytique.

I.1.1. Etudes électrochimiques à partir d'équations thermodynamiques

La plupart des auteurs se sont intéressés aux couches de passivité (concentration < 2N) et, dans ce cas, il est difficile de déterminer la composition et la structure de couches dont l'épaisseur est inférieure à 100 Å ; aussi, c'est par des méthodes indirectes que l'on a longtemps tenté de prévoir leur composition. A partir de certaines particularités des courbes de polarisation, plusieurs auteurs ont supposé, grâce à des considérations thermodynamiques, la formation de divers oxydes ou hydroxydes de nickel, suivant le pH de la solution et la tension anodique. Rappelons brièvement les principes utilisés dans ce type d'étude : on enregistre les courbes courant-tension du nickel dans des solutions de différents pH. Ces courbes présentent un certain nombre de points caractéristiques qui correspondent à différentes réactions à l'interface métal-solution. Pour un point caractéristique donné, d'abscisse E_1 , il est alors possible de tracer une courbe expérimentale

$$E_1 = a - b \text{ pH} \quad a \text{ et } b \text{ étant des paramètres empiriques.}$$

On considère ensuite un certain nombre d'équilibres chimiques qui pour-



- A = activité
- Pa = passivation
- Tp = transpassivité
- Ps = passivité secondaire
- O₂ = dégagement d'oxygène

Figure 1

raient rendre compte de la réaction au point considéré ; on calcule, suivant les équations de la thermodynamique, le potentiel normal de formation

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log a^+$$

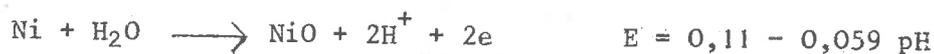
a^+ : activité de l'ion
 E_0 : constante
 R, T, F ; notations habituelles de la cte des gaz parfaits, de la température absolue, du nombre de Faraday

et en première approximation, en considérant le coefficient d'activité égal à 1, on peut écrire :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log [H^+]$$

De la comparaison des équations caractérisant diverses réactions et de la formule empirique, on peut donc choisir la réaction dont l'équation s'ajuste le mieux avec les résultats expérimentaux.

Cette méthode a souvent été mise en oeuvre pour l'étude des couches de passivité du nickel en solution acide (3-8). C'est ainsi que l'on a envisagé la présence, en allant vers les potentiels croissants, de $Ni(OH)_2$, NiO , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 , NiO_2 , à partir des relations :



D'autres auteurs ont considéré l'influence de l'anion de la solution et ont supposé que la passivation du nickel dans les solutions d'acide sulfurique pouvait au moins partiellement être provoquée par la croissance de couches de sulfate de nickel (9).

Ce type d'étude a constitué une première approche pour tenter de déterminer la composition des couches anodiques apparaissant sur le nickel

mais il est apparu nécessaire d'obtenir par d'autres moyens d'investigation des données supplémentaires pour confirmer les résultats déduits des courbes de polarisation. C'est ainsi que Feller et coll. (10) interprètent les courbes courant-tension du nickel à la lumière de résultats de mesures de l'impédance électrochimique de l'interface métal-solution. Ils concluent que NiO existe au début de la zone de passivité et qu'ensuite cet oxyde se transforme en NiO₂.

I.1.2. Etudes par diffraction des électrons et des rayons X

Il n'y a que peu de tentatives, à notre connaissance, pour déterminer directement la composition de la couche. Ces déterminations sont basées sur l'étude des couches sorties de l'électrolyte et examinées par diffraction des électrons ou des rayons X. Examinant des échantillons de nickel oxydés dans l'acide sulfurique normal, certains auteurs (11,12) trouvent seulement les anneaux de diffraction de NiO. L'un de ces auteurs (11) fait des réserves, affirmant qu'il est très difficile d'indexer des anneaux d'oxydes de nickel supérieurs parce que les paramètres cristallins sont trop voisins. Poursuivant leur étude, ils ont synthétisé des oxydes non stœchiométriques et ont étudié leur comportement électrochimique ; ils en déduisent la présence d'ions Ni³⁺ dans la couche, ce qui conduirait à des oxydes de formule NiO_{1+x} avec $0,04 < x < 0,18$.

Jusqu'ici, les travaux que nous avons cités ont rarement pris en compte l'influence éventuelle des anions de la solution acide. Reprenant des études de diffraction électronique (13) sur des lames minces de nickel oxydées dans des solutions sulfuriques dont la concentration varie de 2N à 20N, Melle Calsou et Froment ont montré que dans le domaine de passivité il n'existait que l'oxyde NiO mais qu'en activité et en transpassivité, pour les concentrations supérieures à 12N, on trouvait du sulfate de nickel à différents degrés d'hydratation. Ce dernier résultat est confirmé par Gilli et coll. (1) qui ont indexé les raies de β NiSO₄ · 6H₂O sur des clichés de diffraction de rayons X, pour des échantillons polarisés dans des solutions de concentration voisine de 20N. Enfin, signalons que le dépouillement des clichés de diffraction électronique obtenus sur des couches croissant dans des solutions normales d'acide sulfurique conduit

Kesten et Feller (14) à identifier les composés NiS et Ni₃S₂ dans le domaine d'activité.

On voit donc que les tentatives de détermination directe de la composition de la couche ne conduisent pas à des résultats convergents. Ceci est probablement lié au fait que les électrodes ne sont pas observées in-situ. En effet, pour observer ces couches, on est obligé de les sortir de la solution, ce qui implique la séquence d'opérations suivante : coupure du potentiel, lavage et séchage de l'électrode, puis introduction dans le diffractographe où règne une pression très basse. Cette suite d'opérations est difficilement reproductible et peut entraîner des modifications dans la nature des couches.

I.1.3. Etudes optiques

Les mesures optiques sont les seules qui permettent d'étudier in-situ les propriétés physiques des couches anodiques. Grâce à ces méthodes, il est possible d'accéder aux indices optiques et à l'épaisseur de la couche ; la connaissance de ces trois paramètres apporte des informations sur la structure et sur la cinétique de croissance de la couche. La méthode qui a été le plus utilisée en électrochimie pour étudier les propriétés optiques des couches est l'ellipsométrie ; nous en rappellerons le principe et les applications ultérieurement (I.2.1.). C'est ainsi que la passivité du nickel dans des solutions normales d'acide sulfurique a été étudiée pour la première fois à l'aide d'un ellipsomètre, par Bockris et coll.(15). Ces auteurs ont analysé les variations des indices de réfraction n_2 , d'absorption k_2 et de l'épaisseur d de la couche passive tout au long de la zone de passivité. A partir des valeurs de l'indice de réfraction et à l'aide d'une application approximative de la relation de Lorentz-Lorenz, ils en déduisaient que le film était constitué d'oxyde non stœchiométrique de formule NiO_{1,7}.

La technique utilisée par Bockris était assez peu élaborée et, notamment, le réglage manuel de l'appareil ne permettait qu'un ou deux pointés par minute, d'où l'impossibilité de suivre une cinétique rapide. Pour améliorer ce point, Reddy et Rao (16) ont développé un ellipsomètre ayant un dispositif automatique de mesure. L'appareil ainsi conçu permet

d'obtenir les valeurs de n_2 et k_2 , l'épaisseur de la couche étant déterminée indépendamment par mesure coulométrique. Cette technique permet de suivre les premiers stades de la passivité à partir des variations d'indices n_2 et k_2 , en fonction du temps. A partir de ces mesures les auteurs ont proposé un mécanisme de dissolution-précipitation pour expliquer la passivation du nickel. En activité le nickel se dissout et passe en solution sous la forme $\text{Ni}(\text{OH})^+$ qui précipite en $\text{Ni}(\text{OH})_2$; à partir d'une certaine concentration, c'est ce dernier corps qui passive le métal; ensuite, lorsque la tension croît, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se transforme en oxyde de nickel non stœchiométrique, identique à celui décrit dans (15).

Récemment, Sato et Kudo (17) ont étudié la passivité du nickel en milieu borate de sodium-acide borique, grâce à des mesures ellipsométriques et coulométriques. Ces auteurs observent un désaccord entre l'épaisseur mesurée par ellipsométrie et celle mesurée par coulométrie. Le point intéressant de cette étude nous semble le changement très important des indices et de l'épaisseur à la fin de la zone de passivité; ils attribuent ce changement au fait qu'à ce potentiel la composition de la couche varie brusquement pour passer de NiO à Ni_2O_3 .

L'ellipsométrie n'est pas la seule possibilité pour étudier les propriétés optiques des couches; c'est ainsi que Gobrecht et coll. (18) ont étudié la passivité du nickel dans H_2SO_4 1N par électroréflexion. On interprète les résultats de la manière suivante: en passivité, jusqu'à 800 mV/ECS (potentiel repéré par rapport à une Electrode au Calomel Saturé en KCl), les propriétés optiques de la couche correspondent à l'oxyde NiO . Ensuite, lorsque la tension croît, la couche d'oxyde se transforme pour donner vers 1100 mV/ECS un nouvel oxyde stable dont les propriétés optiques ne permettent pas de déterminer la structure; cet oxyde semble avoir une teneur élevée en impuretés.

Le point des connaissances sur la structure de la couche anodique apparaissant sur le nickel peut se résumer de la manière suivante:

- Pour les concentrations en acide sulfurique inférieures à 2N, on admet la présence d'une couche d'oxyde de nickel NiO (4,6,8,11,12), d'épaisseur inférieure à 100 Å (15,16).
- Pour les concentrations supérieures à 2N, on affirme toujours la présence de NiO mais il semble que les anions SO_4^- jouent un rôle dans la couche (1,13,18).

Pour toutes concentrations, à partir d'un certain potentiel compris dans la zone de passivité (~ 700 à 800 mv/ECS), l'oxyde NiO se transforme en Ni_2O_3 ou Ni_3O_4 (4,6,7,17).

Si on se réfère aux propriétés des oxydes de nickel, on peut noter de plus les faits suivants :

- NiO est un composé dont la stoechiométrie varie très facilement (19,21).
- L'existence de Ni_2O_3 et Ni_3O_4 est controversée (20) et, donc, ces corps peuvent être des formes non stoechiométriques ($NiO_{1,5}$, $NiO_{1,9}$) de NiO (15,16).
- Des très faibles changements de la stoechiométrie de NiO conduisent à des variations considérables de ses propriétés ; ainsi, la résistivité peut varier de $10^{13} \Omega.cm$ à $10^{-1} \Omega.cm$ (21,22).
- La présence d'impuretés dans NiO a le même effet que les écarts à la stoechiométrie (22).

Il résulte de l'ensemble des considérations qui viennent d'être rappelées que le fait d'affirmer que la couche anodique est constituée de NiO ne résout pas le problème du comportement du nickel dans le cas des solutions concentrées d'acide sulfurique. Ce sont, en effet, les écarts à la stoechiométrie et l'inclusion d'éléments étrangers qui vont commander le transport des charges à travers la couche (23). Il est donc important de connaître la structure exacte du film pour remonter à l'interprétation théorique de sa cinétique de croissance et en fin de compte mieux comprendre le comportement anodique du nickel.

I.2. Choix d'une méthode optique

Pour étudier la structure des couches in-situ les méthodes optiques sont, actuellement, les mieux adaptées. La plupart du temps on peut ainsi déterminer l'épaisseur des couches, mais de plus l'analyse des courbes d'indice d'absorption, en fonction de la longueur d'onde, permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique des éléments constituant la couche ; la mesure de l'indice de réfraction conduit par

ailleurs à une valeur de ϵ_{∞} (constante diélectrique à fréquence infinie); on sait que cette valeur est liée à la polarisabilité de la molécule ; l'étude de cette polarisabilité donne accès aux types de liaisons qu'établissent les divers éléments constituant la couche.

Parmi les méthodes proposées et mises en oeuvre pour atteindre les propriétés optiques des couches minces formées au cours de la polari- sation anodique ces dernières années seules l'ellipsométrie et la spectrorélectrométrie ont conduit à des développements intéressants. Afin de justifier notre choix, nous allons examiner les possibilités et les limites d'applications de ces deux méthodes.

I.2.1. Principe de l'ellipsométrie

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 caractéris- tiques de l'ellipse. L'ellipsométrie a pour but de mesurer les paramètres de cette ellipse de vibration et, à partir de ces paramètres, de remonter aux propriétés optiques de la couche ainsi qu'à son épaisseur.

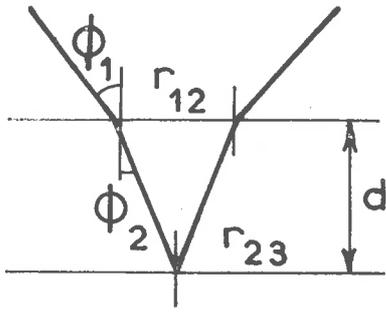
Considérons un vecteur lumineux incident faisant un angle de 45° par rapport au plan d'incidence. Les composantes dans le plan d'in- cidence (p) et normale à ce plan (s) sont en phase et ont même amplitude. Après réflexion on peut exprimer les composantes de la lumière à partir des coefficients de Fresnel, ce sont les équations de Drude-Tronstadt (24,25).

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp D}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp D}$$

①

$$\text{avec } D = \frac{-4\pi n_2^2 \cos \phi_2 d}{\lambda}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp D}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp D}$$



milieu 1 $\tilde{n}_1 = n_1 - jk_1$

milieu 2 $\tilde{n}_2 = n_2 - jk_2$

milieu 3 $\tilde{n}_3 = n_3 - jk_3$

Coefficients de Fresnel

$$\begin{cases} r_{12}^p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \\ r_{12}^s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 - \tilde{n}_2 \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \end{cases}$$

Figure 2

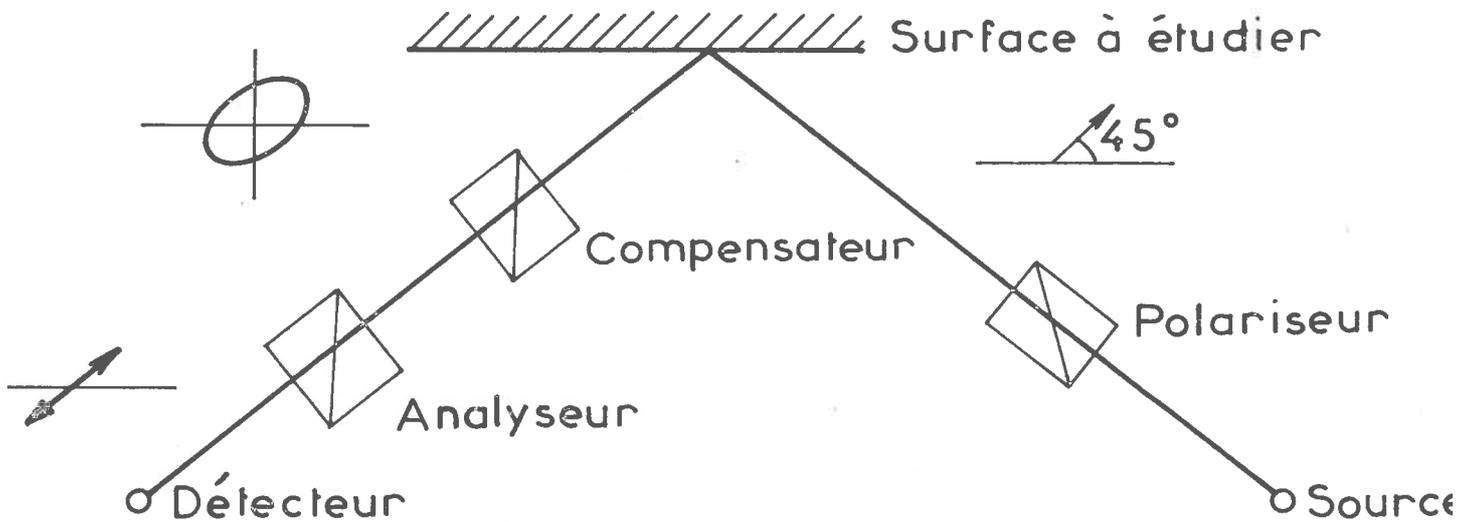


Figure 3

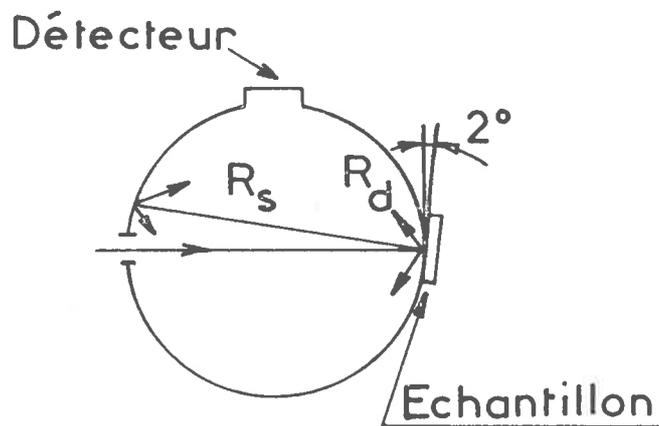


Figure 4

λ est la longueur d'onde, les indices 1, 2 et 3 représentent respectivement le milieu, la couche et le substrat. Les coefficients de Fresnel r_{12}^p et r_{12}^s sont relatifs à la réflexion à l'interface milieu-couche, et r_{23}^p et r_{23}^s ceux relatifs à la réflexion couche-substrat comme le montre la figure 2.

Les quantités mesurées par l'ellipsométrie sont ψ l'azimut et Δ la différence de marche. Le principe général de la mesure est représenté sur la figure 3 : on agit sur le compensateur et l'analyseur de manière à obtenir un minimum de lumière réfléchi. A partir des positions du compensateur et de l'analyseur, on remonte aux valeurs ψ et Δ . Ces dernières valeurs sont reliées à R^p et R^s par la relation :

$$\textcircled{2} \quad \frac{R^p}{R^s} = \operatorname{tg} \psi \exp i \Delta$$

Lorsqu'on utilise un ellipsomètre, on se trouve en général confronté au problème suivant : à partir de Δ et ψ , remonter aux valeurs inconnues des indices n_2 et k_2 et de l'épaisseur d par l'intermédiaire des équations (1) et (2).

I.2.2. Application de la méthode ellipsométrique à l'électrochimie

Le problème de l'application de l'ellipsométrie à l'électrochimie se situe sur 2 plans : on cherche d'une part à étudier des phénomènes évoluant au cours du temps t (cinétique de croissance, vitesse de dissolution ...), ce qui implique la connaissance des fonctions $\psi(t)$ et $\Delta(t)$, et d'autre part à déterminer la composition de la couche, ce qui signifie que ses indices n_2 et k_2 sont inconnus. Comme on cherche en général à calculer l'épaisseur de la couche, on se trouve devant un système de 3 inconnues n_2 , k_2 , d , et seulement 2 mesures indépendantes ψ et Δ .

La détermination des fonctions $\psi(t)$ et $\Delta(t)$ a été obtenue en améliorant les montages expérimentaux, pour la détermination des

indices et de l'épaisseur à partir de Δ et ψ , on fait appel à l'analyse numérique sur ordinateur. Nous n'entrerons pas dans les détails des différentes techniques utilisées, nous contentant de renvoyer le lecteur intéressé aux livres fondamentaux (26,27) et à l'étude de Kruger et Hayfield (28) sur l'application de l'ellipsométrie à la corrosion. Par contre, nous allons examiner les limites d'application de cette méthode en électrochimie.

I.2.3. Limites d'application

Deux difficultés surgissent lorsque l'on veut utiliser un ellipsomètre : la première est liée à la méthode elle-même car il s'agit d'effectuer des mesures à longueur d'onde variable ; la seconde est relative à l'utilisation en électrochimie et donc au rôle joué par l'état de surface dans la détermination de Δ et ψ .

I.2.3.1. Limitations en longueur d'onde

En effet, si l'on veut des informations sur les propriétés physiques d'une couche à partir des indices optiques, il faut connaître les variations de n_2 et surtout k_2 avec la longueur d'onde λ ; or, il existe très peu d'études ellipsométriques effectuées à longueur d'onde variable du fait de la réponse non linéaire du compensateur aux variations de λ (29).

Il faut signaler que l'on peut remplacer le compensateur par une cellule de Faraday à effet magnéto-optique. On sait, en effet, que certains corps : eau, silice, par exemple, présentent un phénomène de polarisation rotatoire lorsqu'ils sont soumis à de forts champs magnétiques. Si on impose un champ magnétique alternatif et si on utilise un détecteur synchrone, on réalise ainsi un ellipsomètre sans compensation pouvant donc travailler à longueur d'onde variable. Le principe d'un tel appareil est dû à Winterbottom (30) ; il a été développé par Layer (31) et Monin et coll. (32). Bien que théoriquement on puisse faire varier λ , toutes ces études se limitent aux longueurs d'onde visibles.

I.2.3.2. Limites dues à l'état de surface de l'électrode

L'état de surface joue un rôle déterminant dans la mesure de Δ et ψ et donc influence les valeurs de n_2 et k_2 . L'étude théorique (33) de l'influence de l'état de surface sur les mesures ellipsométriques a été faite pour différents types de défauts (réseaux à section carrée, triangulaire; pyramides) et pour différents substrats (verre, silicium, chrome). Les résultats obtenus sont relatifs à des substrats dont la rugosité est comprise entre 50 et 500 Å ; ils montrent que, même pour les très faibles rugosités, les erreurs sur la détermination de n_2 et k_2 peuvent être importantes, et que celles-ci s'accroissent lorsque la rugosité s'élève. Dans un autre travail (34), on a étudié l'influence des différents modes de préparation des surfaces de silicium (polissage mécanique, chimique, électrolytique, etc.) sur la mesure de Δ et ψ ; on montre que le polissage chimique donne les résultats les plus reproductibles. La conclusion qui se dégage de ces deux derniers travaux est que l'on ne peut espérer étudier par ellipsométrie que des surfaces dont la rugosité est inférieure à 50 Å.

Or, nous savons que pour amener le potentiel d'une électrode de nickel dans la zone de passivité il faut décrire le pic d'activité ; avec les alimentations potentiostatiques à réponse rapide, le franchissement du pic d'activité se traduit par le passage d'une quantité d'électricité d'environ $0,1 \text{ C/cm}^2$. Une étude (36) portant sur les variations de l'état de surface polarisé dans H_2SO_4 2N montre que le passage de $0,1 \text{ C/cm}^2$ augmente la rugosité jusqu'à 100 Å environ, ce qui est le double de la limite maximum autorisée par la méthode (33).

Il faut aussi examiner l'influence du déplacement du plan de l'interface ; on sait, en effet, qu'une électrode de nickel traversée par un courant de 10 mA/cm^2 se dissout d'environ $1 \mu\text{m/mm}$. Sachant que l'angle d'incidence d'un ellipsomètre est le plus souvent 70° , on voit qu'une observation de 10 mm conduit à un déplacement du plan de réflexion de $20 \mu\text{m}$, ce qui n'est plus négligeable. Ces différentes raisons expliquent pourquoi les études ellipsométriques appliquées à l'électrochimie se limitent au cas d'électrodes le plus souvent polarisées dans des milieux neutres ou faiblement acides, pour lesquels la densité du courant d'électrolyse est inférieure à $1 \mu\text{A/cm}^2$.

1.2.4. Méthodes spectrorélectométriques

La spectrorélectométrie permet de suivre l'évolution du pouvoir réflecteur R d'une surface réfléchissante en fonction de la longueur d'onde. La présence d'une couche sur la surface modifie le pouvoir réflecteur ; lorsque le film est suffisamment épais par rapport à la longueur d'onde d'investigation, il apparaît des interférences qui modulent le rayonnement réfléchi ; à partir des variations de R on peut remonter aux propriétés optiques de la couche. Si la spectrorélectométrie permet par son principe même les études à longueur d'onde variable, l'ensemble des problèmes relatifs à la détection du signal réfléchi et au calcul des indices reste du même type que ceux que nous avons décrits au cours de la présentation de l'ellipsométrie.

Nous allons au cours de ce travail nous intéresser aux propriétés de films d'oxyde d'épaisseur notable ; les modifications de pouvoir réflecteur qui résultent de leur présence sont suffisantes pour qu'il n'y ait pas lieu d'amplifier le signal réfléchi. Cependant, nous devons rappeler ici que, ces dernières années, des méthodes de spectrorélectance mettant en jeu des techniques de détection très élaborées ont été utilisées pour étudier des couches extrêmement fines, jusqu'aux couches d'adsorption à l'interface électrolyte-métal. On peut trouver dans les travaux de Ransen (36) la théorie de méthodes d'adsorption, dans ceux de Harriet et coll. (37) la théorie de l'I.R.S (ou spectrorélectométrie à réflexion interne), et dans ceux de Mc Intyre et Aspnes (38) les bases de l'électroréflexion.

1.2.4.1. Calcul des indices à partir des données expérimentales

Dans les travaux effectués antérieurement et utilisant la spectrorélectométrie pour accéder aux propriétés optiques des couches d'épaisseur notable, les auteurs ont le plus souvent cherché à utiliser les points singuliers de la courbe du pouvoir réflecteur, en particulier les extrêmes interférentiels. Dans ces conditions la spectrorélectométrie ne fournit qu'une valeur expérimentale pour une longueur d'onde donnée. On est donc amené à faire des hypothèses comme l'indice d'absorption k_2

nul, ce qui limite l'étude au cas de systèmes tels que alumine sur aluminium (39-41), zircone sur zirconium (42) ou silice sur silicium (43). Ce n'est que récemment que l'on a mis à profit les ressources du calcul électronique pour chercher à obtenir les deux indices n_2 et k_2 à partir des mesures spectrorélectométriques par une méthode itérative d'ajustement des paramètres (44). Malheureusement, ce type de calcul ne conduit pas à une solution unique pour les paramètres n_2 et k_2 .

Pour accéder à une détermination unique des indices, il faut effectuer le calcul sur un nombre de points expérimentaux surdimensionnés par rapport au nombre de paramètres à calculer. Nous verrons plus loin comment nous avons résolu ce problème en multipliant les mesures expérimentales.

I.2.4.2. Etude des surfaces rugueuses - sphère intégratrice

Lorsque la surface à étudier n'est pas parfaitement plane, une partie du rayonnement réfléchi est diffusé en dehors de la réflexion spéculaire. L'utilisation de la sphère intégratrice permet de prendre en compte la totalité du rayonnement réfléchi par l'échantillon et convient, mieux qu'une technique de réflexion spéculaire, à l'étude d'une interface rugueuse. Il est évident que, pour que l'expression théorique de R reste valable, il convient que la rugosité de l'interface ne dépasse pas une certaine limite. Cependant, dans ce cas, l'utilisation d'une sphère intégratrice est le seul moyen de séparer la diminution du pouvoir réflecteur due à l'apparition de rugosité, et la diminution du pouvoir réflecteur due à la formation d'une couche.

Pour étudier les propriétés optiques des couches anodiques croissant sur le nickel polarisé dans des solutions concentrées d'acide sulfurique, nous avons donc fait appel à la spectrorélectométrie à sphère intégratrice puisque cette méthode remplit les conditions que nous avons définies, à savoir : possibilité d'étude à longueur d'onde variable d'interfaces imparfaits. L'utilisation de la spectrorélectométrie à sphère intégratrice nous a conduit à mettre au point de nouvelles tech-

niques expérimentales et à concevoir des programmes de calcul permettant de tirer les valeurs des indices optiques de la couche à partir des résultats expérimentaux. C'est cette technique de mesure et ces programmes de calcul que nous décrirons au deuxième chapitre.

CHAPITRE II

SPECTROREFLECTOMETRIE A SPHERE INTEGRATRICE

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode que nous avons mise au point, c'est-à-dire l'analyse mathématique des variations du pouvoir réflecteur d'un système métal-couche, enregistrées au moyen d'un spectroréfectomètre à sphère intégratrice. Nous allons en fait décrire successivement deux modes d'étude différents, qui permettent d'accéder aux indices optiques n_2 et k_2 de la couche d'oxyde, soit sous polarisation (in-situ), soit après l'électrolyse (ex-situ). In-situ, on enregistre les variations du pouvoir réflecteur de l'électrode au cours du temps de croissance de la couche. Ex-situ, on étudie la couche stabilisée par lavage et séchage après sortie de la solution. En effet, il est indispensable de pouvoir explorer le spectre d'absorption dans la gamme la plus large de longueurs d'onde possible, afin de tirer le maximum de renseignements sur la structure électronique de la couche. Or, la solution sulfurique absorbe fortement pour les longueurs d'onde supérieures à $0,9 \mu\text{m}$. Donc, les études in-situ au-delà de cette longueur d'onde sont impossibles. La détermination des indices doit alors nécessairement être faite sur des électrodes sorties de la solution.

II.1. Bases théoriques de la spectrorélectométrie à sphère intégratrice

Les techniques que nous avons décrites au premier chapitre sont basées sur l'analyse de la lumière réfléchiée dans une direction particulière (réflexion spéculaire R_s). Pour diminuer l'influence de la rugosité sur les mesures, nous avons choisi d'étudier le rayonnement total R_t ,

somme des rayonnements spéculaire R_s et diffus R_d . On peut définir la rugosité d'une surface au moyen de la fonction (45) suivante :

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 D(z) dz$$

σ = dénivellation quadratique moyenne
 z = cote d'un point repéré par rapport à un plan de référence

$D(z)$ = densité de probabilité caractérisant la répartition des cotes autour de la valeur moyenne

On montre (46) que pour toute surface il existe une relation entre R_s et R_t de la forme :

$$R_s = R_t \int_{-\infty}^{+\infty} D(z) \exp\left(\frac{-4\pi iz}{\lambda}\right) dz$$

Cette expression théorique est difficilement exploitable en pratique. On utilise la relation suivante :

$$\frac{R_d}{R_t} \approx \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2$$

Cette relation représente la première approximation de l'expression théorique donnée plus haut lorsqu'un certain nombre de conditions sont remplies :

- Les surfaces ne doivent pas être trop rugueuses ($\sigma < 1000 \text{ \AA}$).
- La dénivellation quadratique moyenne doit être inférieure au 1/30 de la longueur d'onde utilisée ($\sigma < \frac{\lambda}{30}$).
- Les dimensions des défauts et, en particulier, leurs pentes moyennes doivent être telles que la rugosité donne lieu à un phénomène de diffraction.

Dans la gamme de longueurs d'onde que nous utilisons, on peut étudier des surfaces jusqu'à une rugosité de 1000 \AA environ. Cependant, l'étude de la dissolution anodique du nickel dans les solutions

sulfuriques (35) montre qu'à l'attaque généralisée se superpose une attaque intergranulaire qui perturbe les mesures et limite les études à des surfaces de rugosité inférieure à 500 Å. Dans ces conditions, on peut dire que l'apparition de la rugosité se traduit par une augmentation de R_d et une diminution R_s , et est donc sans effet sur R_t . Pour recueillir la totalité du rayonnement nous avons fait appel aux propriétés de la sphère intégratrice, comme le montre la figure 4 ; on voit que grâce au revêtement parfaitement diffusant et réfléchissant de la sphère le détecteur reçoit la totalité du rayonnement réfléchi par l'échantillon.

II.1.1. Calcul du pouvoir réflecteur d'un système métal-couche électrolyte

Dans ces conditions le calcul du pouvoir réflecteur d'un système métal-couche-électrolyte, à partir des équations de Maxwell, se déroule de la manière suivante :

Considérons un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ , traversant un milieu d'indice $\tilde{n}_1 = n_1 - jk_1$ et frappant sous incidence normale une couche d'épaisseur d d'indice $\tilde{n}_2 = n_2 - jk_2$, supportée par un substrat métallique d'indice $\tilde{n}_3 = n_3 - jk_3$.

Les équations de passage s'écrivent en tenant compte de l'orientation de \vec{E} et de \vec{H} (respectivement champ électrique et magnétique):

$$E_i + E_r = E_t \quad i, r, t : \text{indices des composantes}$$

incidente, réfléchi et transmise.

$$H_i - H_r = H_t$$

Si B_1, C_1 sont respectivement les amplitudes du champ électrique incident et B_2, C_2 celles du champ électrique réfléchi dans le film et l'électrolyte, on peut écrire pour $x = 0$ à l'interface métal-couche que les conditions de passage relatives aux amplitudes sont :

$$\textcircled{1} \quad \begin{cases} B_1 + B_2 = 1 \\ \tilde{n}_2(B_1 - B_2) = \tilde{n}_3 \end{cases}$$

$$B_1 = \frac{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3}{2\tilde{n}_2} \quad B_2 = \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3}{2\tilde{n}_2}$$

En prenant 1 comme amplitude de l'onde transmise dans le métal, les équations de passage milieu ambiant-film deviennent :

$$\textcircled{2} \quad \begin{cases} B_1 \exp(\Gamma \tilde{n}_2) + B_2 \exp(-\Gamma \tilde{n}_2) = C_1 \exp(\Gamma \tilde{n}_1) + C_2 \exp(-\Gamma \tilde{n}_1) \\ \tilde{n}_2 [B_1 \exp(\Gamma \tilde{n}_2) - B_2 \exp(-\Gamma \tilde{n}_2)] = \tilde{n}_1 [C_1 \exp(\Gamma \tilde{n}_1) - C_2 \exp(-\Gamma \tilde{n}_1)] \end{cases}$$

$$\text{avec } \Gamma = 2\pi j \frac{d}{\lambda}$$

On tire C_1 et C_2 du système d'équations $\textcircled{2}$, d'où $\frac{C_1}{C_2} = \rho$

$$\rho = \exp(2\Gamma \tilde{n}_1) \frac{B_1 (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \exp(\Gamma \tilde{n}_2) + B_2 (\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2) \exp(-\Gamma \tilde{n}_2)}{B_1 (\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2) \exp(\Gamma \tilde{n}_2) + B_2 (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \exp(-\Gamma \tilde{n}_2)}$$

Remplaçant B_1 et B_2 par leurs valeurs tirées de $\textcircled{1}$:

$$\textcircled{3} \quad \rho = \exp(2\Gamma \tilde{n}_1) \frac{(\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3)(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \exp(\Gamma \tilde{n}_2) + (\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3)(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2) \exp(-\Gamma \tilde{n}_2)}{(\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3)(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2) \exp(\Gamma \tilde{n}_2) + (\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3)(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \exp(-\Gamma \tilde{n}_2)}$$

Posons :

$$\textcircled{4} \quad p \exp(j\phi) = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{et} \quad \textcircled{5} \quad r \exp(j\theta) = \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3}$$

En développant la formule des indices, il vient :

$$p^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad \text{tg}\phi = \frac{2(k_2 n_1 - k_1 n_2)}{(n_1^2 - n_2^2) + (k_1^2 - k_2^2)}$$

$$r^2 = \frac{(n_2 - n_3)^2 + (k_2 - k_3)^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \quad \text{tg}\phi = \frac{2(k_3 n_2 - k_2 n_3)}{(n_2^2 - n_3^2) + (k_2^2 - k_3^2)}$$

En portant (4) et (5) dans (3), on obtient :

$$\rho = \exp(2\Gamma(n_1 - jk_1)) \frac{p \exp(j\phi) + r \exp(-2\beta + j(\theta - 2\alpha))}{1 + p r \exp(-2\beta + j(\theta + \phi - 2\alpha))}$$

$$\text{avec } \alpha = -j\Gamma n_2$$

$$\beta = -j\Gamma k_2$$

Le pouvoir réflecteur vaut $R = \rho\rho^*$

d'où :

$$R = \exp \frac{8\pi k_1}{\lambda} \frac{p^2 + r^2 \exp(-4\beta) + 2 p r \exp(-2\beta) \cos(\theta - 2\alpha - \phi)}{1 + p r \exp(-4\beta) + 2 p r \exp(-2\beta) \cos(\theta - 2\alpha + \phi)}$$

que l'on peut résumer schématiquement sous la forme :

$$R = f(\tilde{n}_1(\lambda), \tilde{n}_2(\lambda), \tilde{n}_3(\lambda), d)$$

Nous allons examiner à présent l'utilisation pratique du spectroréflectomètre à sphère intégratrice.

II.2. Appareillage et montage expérimental

II.2.1. Instrumentation optique et annexes liées à celle-ci

La figure 5 présente le schéma du montage que nous allons à présent décrire point par point.

II.2.1.1. Spectroréflexomètre

Nous utilisons un spectroréflexomètre Beckman DK2A à sphère intégratrice. Cet appareil est équipé d'un monochromateur à prisme permettant des mesures dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 0,25 et 2,5 μm . A la sortie de l'appareil un miroir rotatif M.R (Fig.5) dirige alternativement le faisceau lumineux vers la voie référence et vers la voie échantillon ; il fonctionne donc en mesure différentielle et permet d'enregistrer le rapport des pouvoirs réflecteurs d'une référence optique et de l'échantillon à étudier.

Le détecteur est placé sur la sphère intégratrice et collecte l'ensemble du flux lumineux réfléchi. La sphère est recouverte de magnésium de manière à produire une surface parfaitement diffusante et réfléchissante ; cette surface est percée de 4 fenêtres servant à l'entrée et à la sortie des faisceaux lumineux ; une partie du flux se perd par celles-ci. Par ailleurs, à l'endroit des échantillons nous remplaçons une partie de la sphère manquante qui avait été concave, par la surface de l'échantillon qui est plane. Les travaux de Jacquez et Kuppenheim (47) ont mis en évidence que les pertes de flux dues aux fenêtres et le fait que la surface de l'échantillon ne soit pas sphérique entraînaient des erreurs très inférieures à 1 %, cette valeur représentant la précision de nos mesures.

La présence de ces fenêtres impose une deuxième approximation : en incidence normale le rayonnement réfléchi spéculairement ressort par la fenêtre d'entrée. Pour le garder dans la sphère, et donc recueillir sur le détecteur la totalité du rayonnement réfléchi, on incline l'échantillon de 2° comme le montre la figure 4. Or, nous avons établi l'expression du pouvoir réflecteur R pour une incidence normale ; si

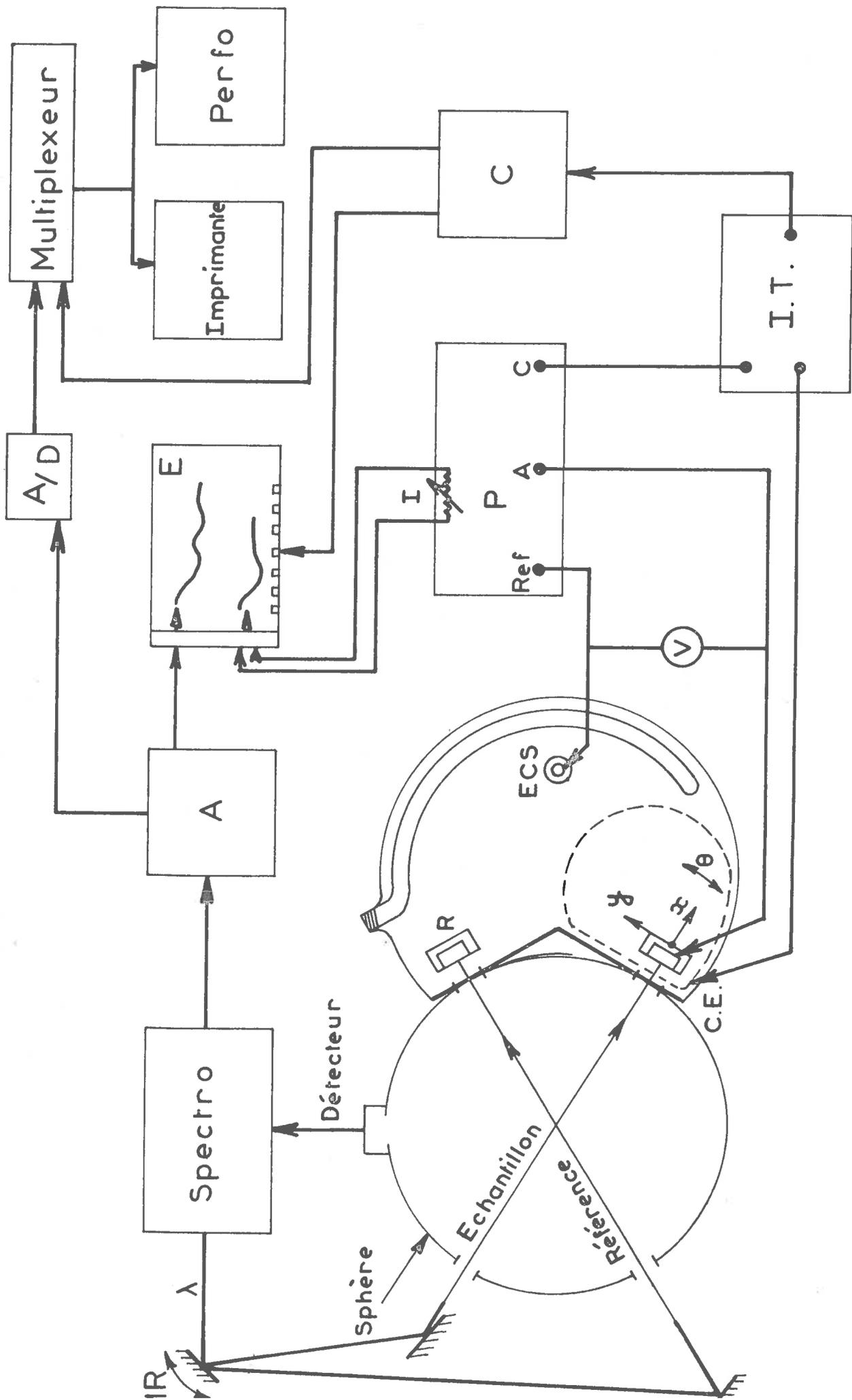


Figure 5

donc on tient compte de l'angle d'incidence, il s'introduit dans la formule de R des termes multiplicatifs de la forme $\cos^2 \theta$ soit une erreur par défaut de 6×10^{-4} . Nous avons aussi négligé cette correction pour ne pas alourdir inutilement les calculs conduisant aux indices.

II.2.1.2. Cellule d'électrolyse

Il s'agit d'une part de mettre la surface de référence et l'échantillon en position d'incidence normale par rapport aux faisceaux lumineux du spectrorélectromètre et d'autre part d'égaliser rigoureusement les chemins optiques des deux faisceaux à travers les différents dioptries (quartz, électrolyte). Ceci nous a conduit à utiliser une cellule représentée figure 6. On notera sur cette cellule les deux fenêtres en quartz exemptes de biréfringence et de bandes d'absorption dans le domaine de longueur d'onde utilisé (0,2 à 1,5 μm). On notera aussi la présence d'un serpentin qui permet la régulation thermique de l'ensemble de la cellule.

Pour égaliser aussi exactement que possible les chemins optiques nous procédons à un étalonnage préalable ; on utilise pour cela deux échantillons identiques placés sur les voies référence et mesure ; sur la voie mesure un porte-objet à mouvement micrométrique permet le déplacement de l'échantillon jusqu'à obtenir une réponse identique sur les deux voies, ce qui prouve donc qu'à la précision de l'appareil près, les chemins optiques sont égaux. On trouvera sur la figure 6 le détail des déplacements autorisés par notre montage. Sont également disposés dans la cellule une électrode de référence au calomel saturé en KCl (E.C.S.) et une contre-électrode (C.E.) constituée d'une grille de platine de grande surface.

II.2.1.3. Echantillons à étudier

Pour répondre aux dimensions imposées par le faisceau lumineux du spectrorélectromètre (10mm x 5 mm), nous avons été conduits à effectuer les oxydations sur la face plane de petits cylindres de nickel de 25 mm

de diamètre et 10 mm de hauteur. Afin de limiter l'oxydation à une face plane du cylindre, nous avons enrobé celui-ci dans une résine époxy. La section droite utile est polie mécaniquement puis à l'aide de pâte diamant; enfin juste avant l'oxydation on effectue un léger polissage électrolytique (30 mn dans le mélange acide perchlorique 10 %, éthylène glycol monobutyl ether 90 %). Nous avons constaté que seule cette série de polissages conduisait à des résultats reproductibles. Les surfaces ainsi traitées sont caractérisées par une dénivellation quadratique moyenne σ d'environ 30 Å (défauts à haute fréquence spatiale) et des ondulations (défauts à faible fréquence spatiale) ne permettant de définir la planéité qu'à $\pm 1 \mu\text{m}$.

Les essais ont été effectués sur du nickel de provenance International Nickel qualité "270" ; nous donnons dans le tableau I les teneurs en impuretés (ppm) de ce nickel. Dans la suite de ce travail nous serons amenés à utiliser des feuilles de nickel de très faible épaisseur (50 μm , provenance Goodfellow). Pour faciliter la comparaison entre ces deux types de nickel, nous donnons aussi la composition de ce dernier dans le tableau I.

	Fe	Si	Ag	Al	Ca	Cu	Mg	Mn	Cr	C	Total
Ni 270 99,85 %	800	500	n.d.	70	n.d.	10	n.d.	n.d.	10	10	1400
Ni G.F. 99,997 %	10	5	2	2	1	1	1	1	n.d.	n.d.	23 ppm

n.d. : non dosé

TABLEAU I

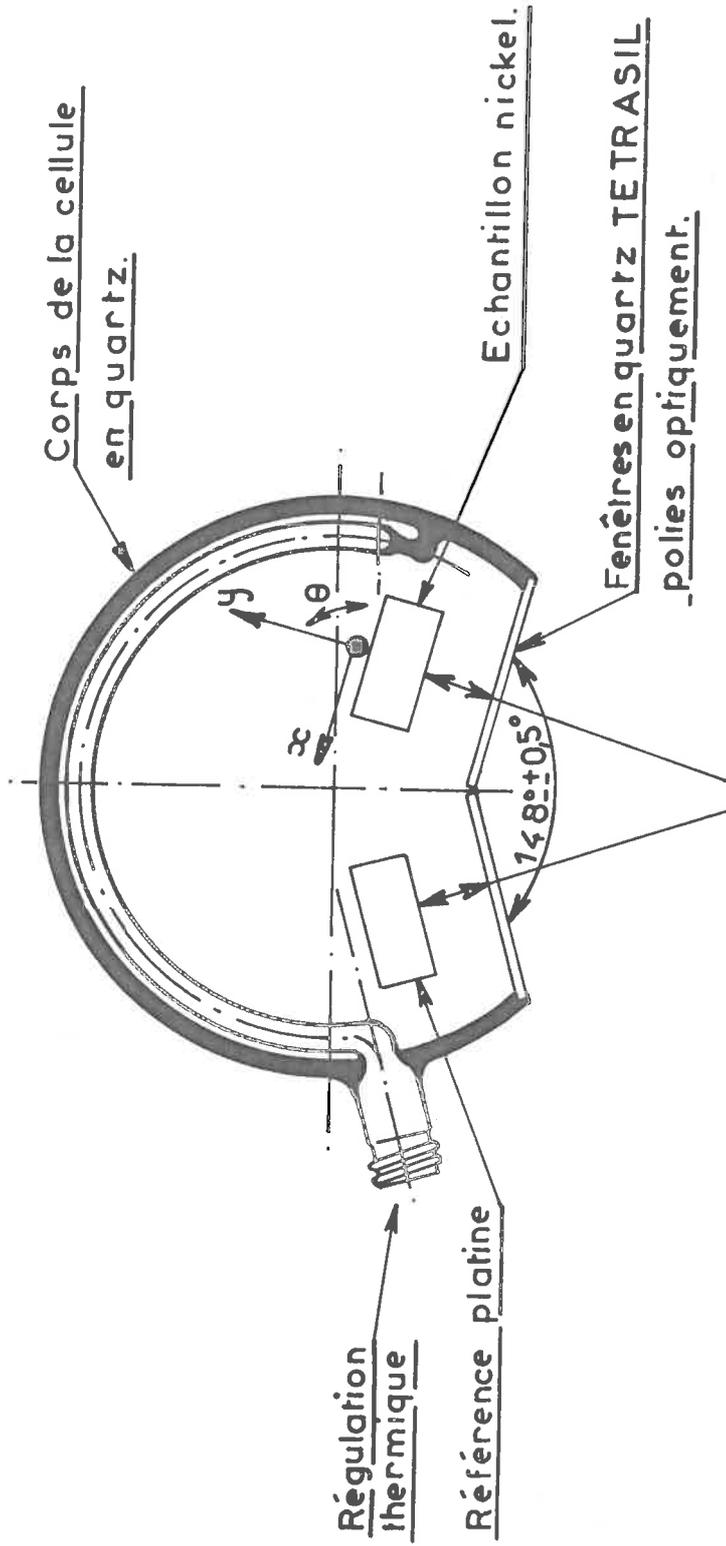


Figure 6

II.2.1.4. Echantillon de référence

Comme le montre la figure 5, et pour égaliser les chemins optiques sur les deux voies nous avons placé la référence optique du spectrorélectromètre au sein même de la solution. Ceci nous a amené à choisir comme métal de référence le platine qui ne s'attaque pas dans les solutions que nous utilisons et qui présente un pouvoir réflecteur élevé.

L'emploi du platine nécessite cependant des précautions. On sait, en effet, (50) que l'oxygène dissout dans la solution peut s'adsorber à la surface et modifier considérablement les propriétés optiques. Cette remarque nous a amené à effectuer une détermination des propriétés optiques du platine dans des conditions identiques à celles où nous l'employons.

II.2.1.5. Mesures optiques auxiliaires

Pour utiliser la formule générale du pouvoir réflecteur que nous avons établie, nous devons mesurer \tilde{n}_1 , indice du milieu, et \tilde{n}_3 , indice du substrat, d'une manière indépendante. De plus, nous venons de voir qu'il faut aussi connaître les indices du platine.

L'indice de réfraction n_1 de l'acide sulfurique en solution 12,14 et 16N et à la température de 15°C, a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre ; l'indice d'absorption k_1 a été mesuré par absorption. Nous avons obtenu :

$$n_1 = 1,3962 \quad k_1 = 5 \times 10^{-5} \quad \text{pour} \quad \lambda = 0,5893 \mu\text{m}$$

Ces résultats nous ont amené à négliger k_1 ($k_1=0$) dans la suite de nos calculs. Le très bon accord de la valeur mesurée de n_1 avec les résultats de la bibliographie (48) nous a permis d'utiliser les données bibliographiques pour les longueurs d'onde que nous n'avons pas pu explorer avec notre appareillage, c'est-à-dire : $0,3 < \lambda < 0,9 \mu\text{m}$.

La mesure des indices du nickel et du platine que nous utilisons a été effectuée ex-situ à l'aide d'un ellipsomètre à longueur

d'onde variable*(32). Le résultat de ces différentes mesures est porté dans le tableau II, ainsi que les valeurs correspondantes de la bibliographie.

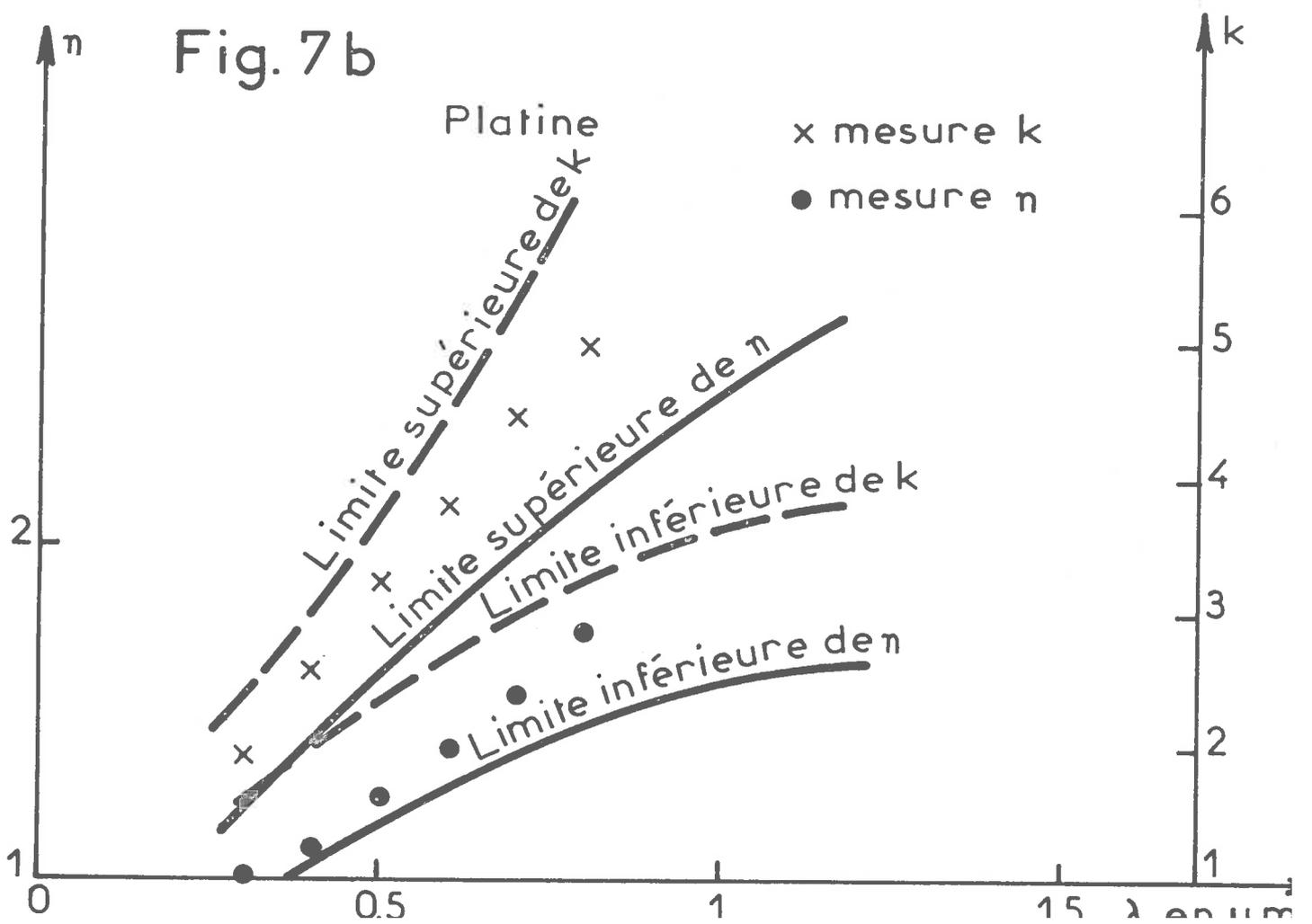
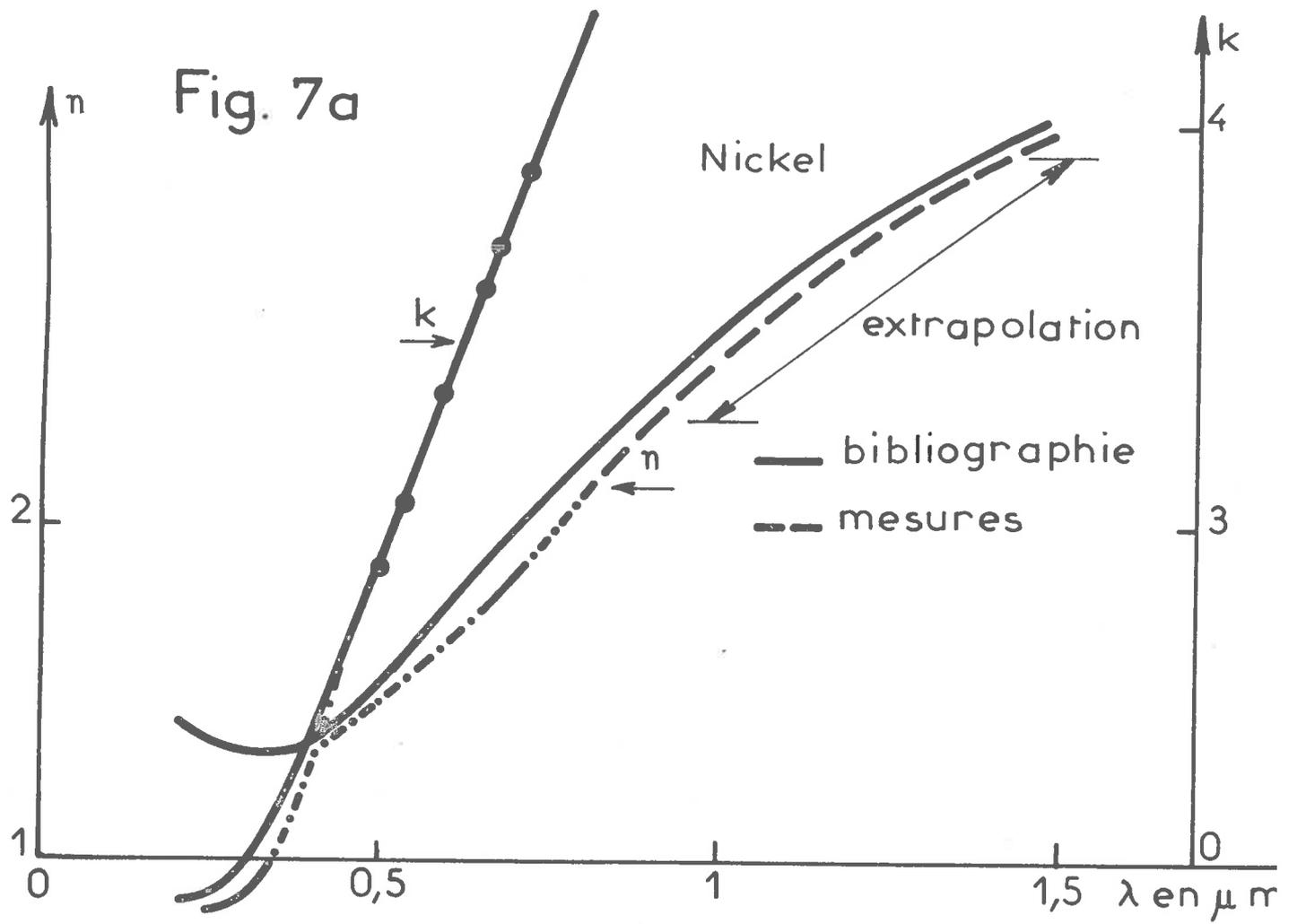
TABLEAU II

λ Å	N i c k e l				P l a t i n e			
	Mesure		Biblio (49)		Mesure		Biblio (50)	
	n_3	k_3	n_3	k_3				
3 340	1.38	1.97	1.34	2.18	1.005	2.219	1-1.4	2.1-2.7
3 880	1.34	2.25	1.35	2.30				
4 060					1.104	2.647	1.4-1.8	3.1-3.5
4 600	1.41	2.71	1.47	2.73	1.19	2.978	1.6-1.9	3.1-3.6
5 460	1.56	3.19	1.64	3.18	1.316	3.485	1.6-2.0	3.1-4.2
6 200	1.7	3.59	1.76	3.42	1.44	3.908	1.6-2.1	3.5-4.5

On peut remarquer d'après ce tableau le bon accord entre les indices mesurés sur notre échantillon de nickel et ceux de la bibliographie, ce qui nous a permis d'utiliser une extrapolation de nos valeurs en tenant compte de la loi de variation des indices donnée par la bibliographie pour $\lambda > 0,62\mu\text{m}$, comme on peut le voir sur la figure 7a. Cette figure montre la manière dont nous avons tenu compte des données bibliographiques pour extrapoler nos résultats expérimentaux dans la partie du spectre non accessible à nos mesures directes. On voit, par contre, sur la figure 7b, la grande dispersion des résultats bibliographiques pour les indices du platine rendant l'extrapolation très difficile au-delà de $\lambda = 0,62 \mu\text{m}$.

Nous savons qu'au-delà de $0,9 \mu$, nous effectuons uniquement des mesures ex-situ qui ne font pas intervenir le platine. Par contre, nous avons besoin de connaître les valeurs des indices du platine entre $0,62 \mu\text{m}$ et $0,9 \mu\text{m}$. Nous avons donc été amenés à utiliser pour ceux-ci des valeurs assez peu précises, mais on verra que ce domaine de longueurs d'onde n'est pas celui où la couche présente des transitions optiques intenses

*
Je remercie Monsieur J. MONIN pour ces mesures effectuées grâce à son appareillage.



et l'approximation faite sur les indices du platine a trouvé une justification a posteriori dans la très faible dispersion des résultats expérimentaux entre 0,6 et 0,9 μm .

II.2.2. Instrumentation électronique

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la partie électronique du montage présenté figure 5. On distinguera l'instrumentation liée à l'étude électrochimique et celle liée à la mise en forme des données expérimentales.

II.2.2.1. Régulation et mesure des paramètres électrochimiques

Le potentiostat (P) utilisé est un appareil à fort débit (3 Ampères), et à réponse rapide (2 μs) ; cet appareil, réalisé au laboratoire, comporte en outre un relais à mercure qui permet une mise sous tension rapide et reproductible de l'électrode de travail et une sortie qui permet de suivre sur la voie galvanométrique d'un enregistreur (E) (type Sefram Geperac) les variations du courant traversant l'électrode.

La voie potentiométrique de l'enregistreur est utilisée pour suivre l'évolution du pouvoir réflecteur R au cours du temps. Le signal donnant R est prélevé du spectroréflectomètre par l'intermédiaire d'un amplificateur opérationnel (A) servant d'adaptation d'impédance. Nous mesurons aussi la quantité d'électricité mise en jeu, grâce à un intégrateur électronique (I.T.) (type Tacussel IG4) placé dans le circuit de la cathode.

II.2.2.2. Mise en forme des informations

Nous avons signalé la nécessité d'un calcul sur ordinateur pour interpréter les données brutes, à savoir le pouvoir réflecteur R et la quantité d'électricité Q ; or, le travail de perforation de cartes à partir des enregistrements $R = f(Q)$ est long, fastidieux et ralentit considérablement l'exploitation systématique des expériences; nous avons

donc automatisé entièrement ce processus.

Le signal R analogique est converti en signal numérique par l'intermédiaire d'un voltmètre numérique (A/D) (type Schneider VN456) ; cette conversion est déclenchée par une électronique de commande (C) réalisée au laboratoire. Cet appareil reçoit les impulsions provenant de l'intégrateur et permet grâce à un filtrage de ces dernières d'optimiser le nombre des points expérimentaux pris en compte par l'ordinateur. Cette sélection permet de ne prendre en considération qu'un point sur 2, 5 ou 10, lorsque la fonction $R = f(Q)$ ne varie pas ou varie très peu. En répartissant ainsi au mieux les points expérimentaux, on peut réduire au minimum la taille des tableaux des programmes de calcul sur ordinateur.

Les informations provenant du voltmètre (A/D) et de la commande (C) codées en BCD 4bits normalisés, arrivent en parallèle sur un multiplexeur. Cet appareil, réalisé au laboratoire, a pour but de transcoder les informations de 4 à 8 bits, et de mettre ceux-ci en série suivant un format directement compatible avec l'ordinateur. Nous avons choisi comme support matériel des informations un ruban perforé ; le multiplexeur commande donc un perforateur de ruban (Perfo) (type Facit). A titre de vérification, une imprimante est placée en parallèle avec le perforateur de ruban. Cette chaîne d'appareils est prévue pour fonctionner au maximum à la vitesse de 75 caractères par seconde (51).

II.3. Utilisation des données expérimentales et détermination des paramètres caractérisant la couche

Les trois paramètres que nous cherchons à déterminer sont l'indice de réfraction n_2 , l'indice d'absorption k_2 et l'épaisseur d de la couche. Nous décrirons tout d'abord la méthode d'étude ex-situ qui a servi en partie à initialiser les calculs in-situ.

II.3.1. Détermination des indices optiques et de l'épaisseur ex-situ

II.3.1.1. Mesure de l'épaisseur

- Mesure directe

On profite du fait que les échantillons sont sortis de la solution pour déterminer l'épaisseur des couches indépendamment de leurs propriétés optiques. Dans ce cas, 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. Nous utilisons pour cette mesure un profilographe mécanique à haute sensibilité (Perthen FTK 25) qui permet de détecter des couches dont l'épaisseur minimale est comprise entre 100 et 200 Å.

- Mesure indirecte

La mesure effectuée à l'aide d'un profilographe exige des réglages de planéité longs et délicats ; aussi ce type de mesure nous a servi seulement à étalonner une mesure optique de l'épaisseur. Nous avons, en effet, remarqué qu'il était possible de déduire une relation empirique entre la position du premier minimum d'interférence λ_m et l'épaisseur de la couche. La figure 8 montre les enregistrements du pouvoir réflecteur, en fonction de λ , obtenus pour des électrodes de nickel recouvertes de couches de différentes épaisseurs ; la position de λ_m est directement liée à l'épaisseur. Nous avons donc cherché une relation entre ce minimum et l'épaisseur et nous avons vérifié la relation empirique suivante :

$$\log d = 0,61 \lambda_m + 2,45$$

Cette relation nous permet d'avoir rapidement l'épaisseur de la couche à partir de λ_m .

- Vérification

La nécessité de créer une marche pour effectuer l'étalonnage de

la courbe $d = f(\lambda_m)$ introduit une cause d'erreur difficile à évaluer. Nous avons cherché à évaluer cette erreur grâce à des mesures d'interférences de rayons X, effectuées sur des échantillons de nickel oxydé. On sait en effet (52) 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. Si ce rayonnement incident est constitué de rayons X, on observe des franges dans un petit domaine angulaire du voisinage de l'incidence rasante ; de la valeur de l'interfrange on peut déduire l'épaisseur de la couche. Cette méthode présente de très grandes difficultés de mise au point (53). Les mesures ont été effectuées grâce à l'appareil développé par Croce et coll. (54) à l'Institut d'Optique à Orsay. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 9a 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, à partir des lois de Descartes :

$$K \cos \theta_c = Kn \quad n = \text{indice de réfraction pour} \\ \lambda = 1.54 \text{ \AA} \\ \theta_c = \text{angle de réflexion critique}$$

Or, on peut écrire l'indice de réfraction sous la forme (55) :

$$n^2 = 1 - a \lambda^2$$

D'où, en développant au premier ordre, $\theta_c^2 = a \lambda^2$.

A partir des indices du nickel et de l'oxyde, l'ordinateur couplé à l'installation propose un modèle théorique représentant l'intensité réfléchie fonction de l'angle d'observation pour différentes épaisseurs de la couche. On voit ainsi sur la figure 9b que les minimums de la courbe calculée concordent avec ceux de la courbe expérimentale pour une épaisseur de 1 200 Å. Cette couche a été ensuite mesurée au palpeur et nous avons trouvé 1 180 Å. On peut donc dire que la création d'une marche nécessaire pour la mesure au palpeur n'introduit pas d'erreur appréciable.

Remarquons que cette méthode d'interférence de rayons X permet aussi d'obtenir une valeur de la densité de la couche. Nous avons montré que la réflexion spéculaire permet de déduire l'indice de l'oxyde ; or nous savons que cet indice peut être écrit sous la forme (55) :

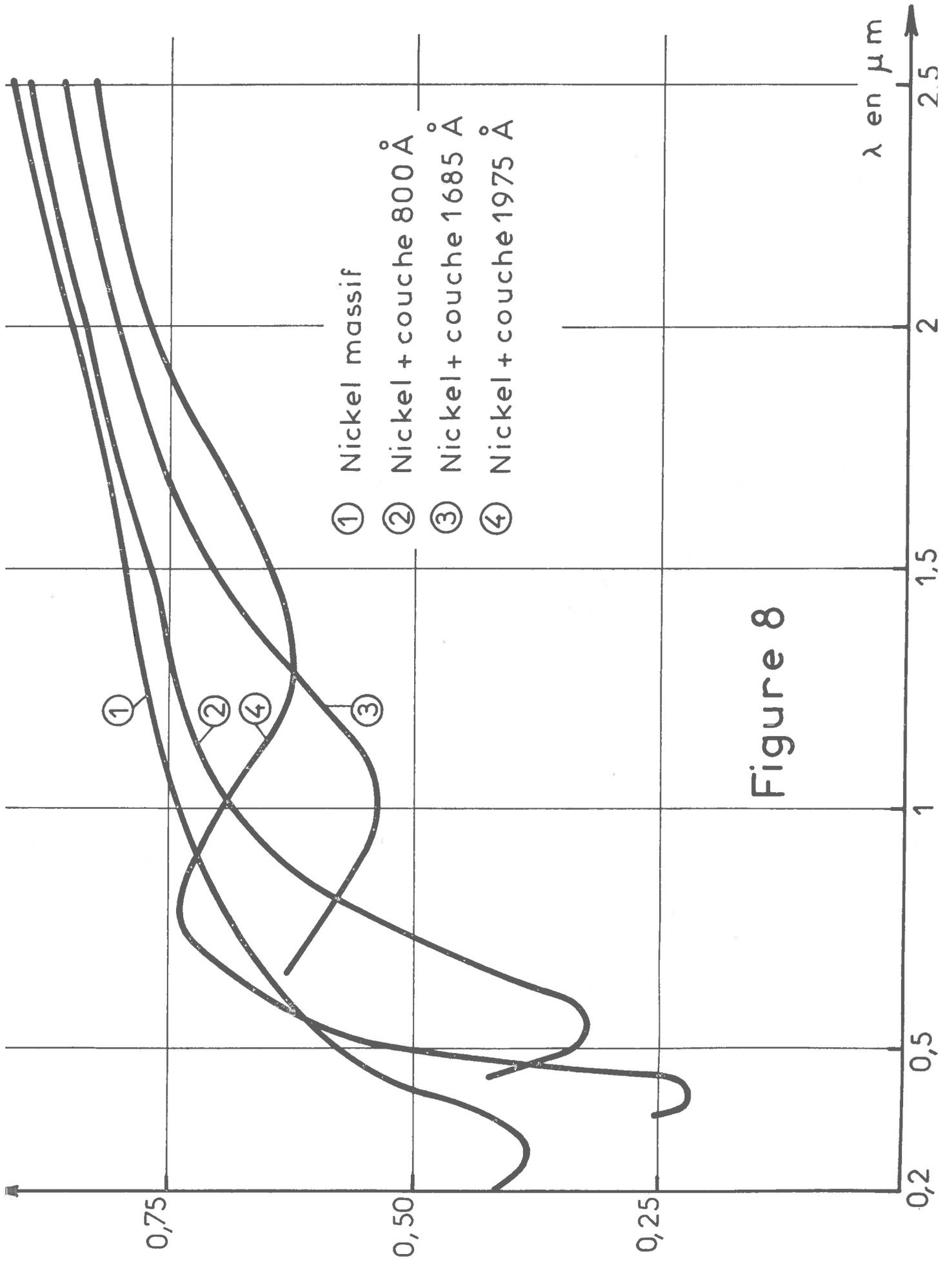
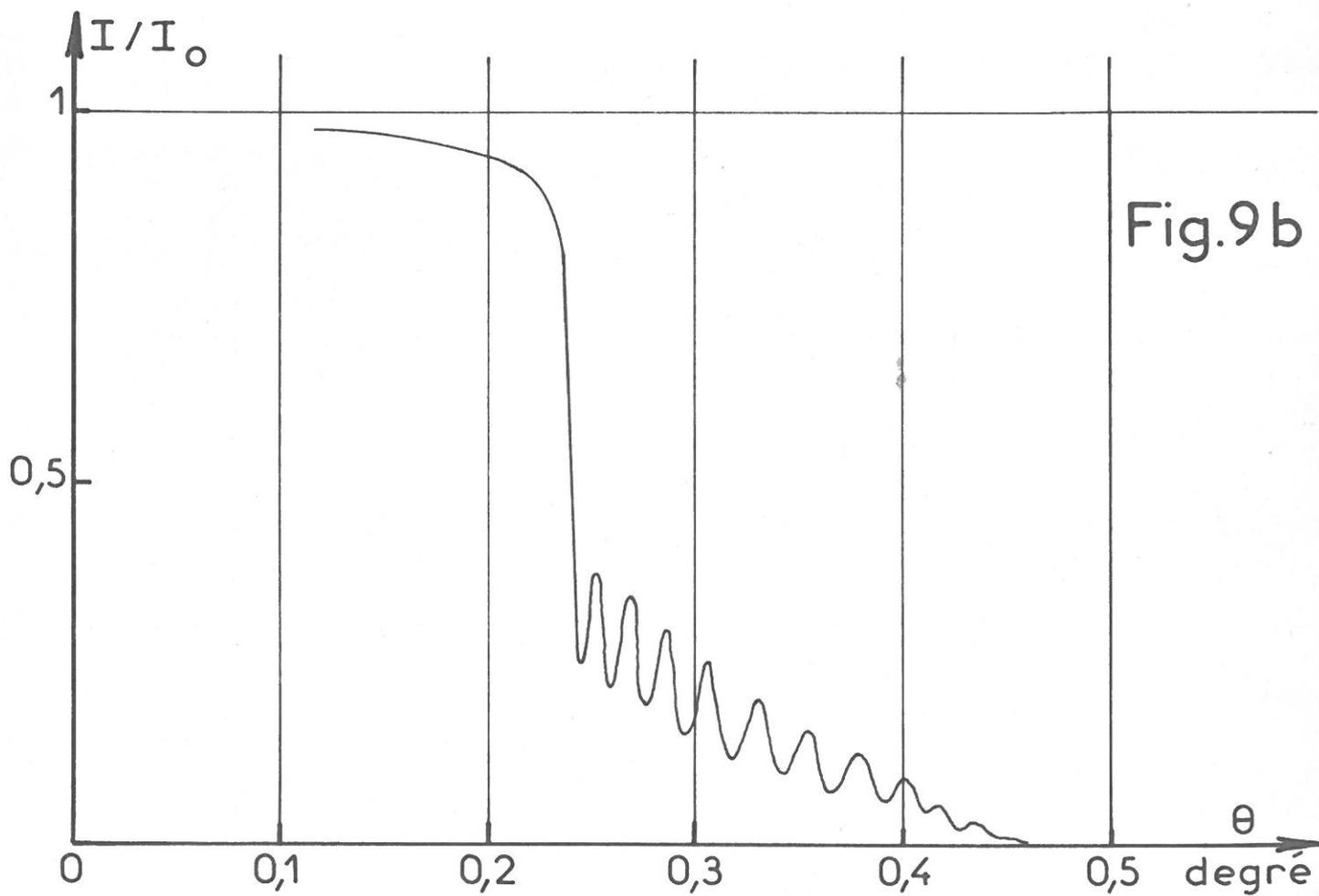
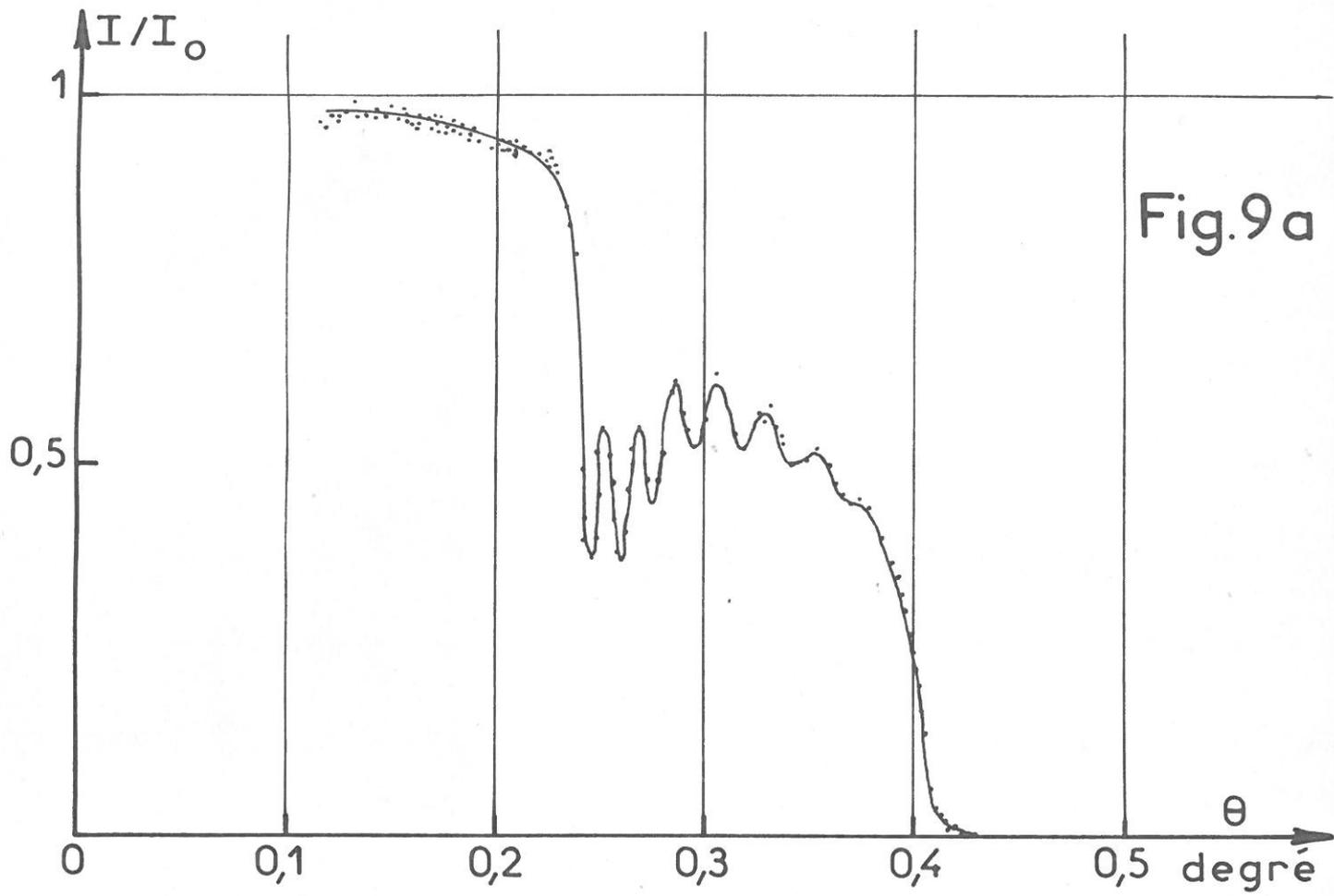


Figure 8



$$n^2 = 1 - \frac{Ne^2}{\pi m_0 c^2} \cdot \frac{\rho Z}{M} \cdot \lambda^2$$

N = nombre d'Avogadro

e, m₀ = charge et masse de l'électron

Z, M = numéro atomique et masse moléculaire de la couche

Nous discuterons plus tard (V.3) de l'utilisation de cette mesure dans l'établissement d'un modèle de structure de la couche.

II.3.1.2. Calcul des indices de la couche ex-situ

Expérimentalement nous disposons d'une courbe $R = f(\lambda)$ qui correspond à une formule théorique :

$$R = f(\tilde{n}_1(\lambda), \tilde{n}_2(\lambda), \tilde{n}_3(\lambda), d)$$

Les deux paramètres inconnus sont n_2 et k_2 , car $\tilde{n}_2(\lambda) = n_2(\lambda) - jk_2(\lambda)$

Une résolution directe de l'équation théorique est donc impossible; nous nous sommes orientés vers le calcul statistique; cependant, si on part de $R(\lambda)$, ce calcul nécessite la connaissance des dérivées de R par rapport à λ , soit :

$\frac{\partial \tilde{n}_3}{\partial \lambda}$ et $\frac{\partial \tilde{n}_2}{\partial \lambda}$. Ces dernières expressions n'étant pas connues, il faut donc travailler sur une autre variable. Au lieu d'effectuer des dépouillements pour

$$[R = f(\lambda)]_{d = \text{cte}}$$

nous utiliserons la fonction : $[R = f(d)]_{\lambda = \text{cte}}$ Dans ce cas, on

obtient évidemment : $\frac{\partial \tilde{n}_3}{\partial \lambda} = \frac{\partial \tilde{n}_2}{\partial \lambda} = 0$ et, si de plus on admet que les indices de la couche ne varient pas en fonction de l'épaisseur, on peut aussi écrire :

$$\frac{\partial \tilde{n}_2}{\partial d} = 0.$$

Pour des conditions électrochimiques données (concentration et température de la solution, tension anodique), nous effectuons des oxy-

II.3.2. Détermination des indices optiques et de l'épaisseur in-situ

On cherche ici à suivre la cinétique de croissance et à déterminer in-situ la valeur des indices optiques de la couche. Au point de vue mathématique le problème est plus compliqué que précédemment puisque l'on ne peut obtenir une détermination indépendante de l'épaisseur. Nous avons donc utilisé une méthode de calcul plus performante (57) pour évaluer les inconnues d'un ensemble statistique non linéaire. Dans ce cas la fonction R est une fonction implicite à la fois de λ et du temps t par l'intermédiaire de la fonction de croissance de l'oxyde $d = g(t)$. Nous avons, en effet :

$$R = f [\tilde{n}_1(\lambda), \tilde{n}_2(\lambda), \tilde{n}_3(\lambda), d(t)]$$

Pour les raisons que nous avons exposées plus haut, nous effectuons les calculs pour une longueur d'onde donnée ; la variable n'est plus d comme dans le calcul ex-situ mais le temps t, ou plus exactement le nombre de coulombs mis en jeu $Q = it$ (i : intensité du courant). Nous travaillons donc sur la fonction $R = h(Q)$.

II.3.2.1. Analyse statistique des résultats

Nous disposons d'une part de m observations $\{x_i\}$ formées des valeurs de R et des quantités d'électricité Q que nous représentons par un vecteur colonne \vec{x}_i à m composantes. Nous devons considérer aussi les erreurs sur les observations x_i . D'autre part, nous avons la fonction analytique du pouvoir réflecteur $R = h(Q)$ qui fait intervenir les k paramètres à ajuster p_j ; celle-ci est de la forme :

$$X_i = x_i(p_1 \dots p_k)$$

Le problème consiste alors à rechercher les "meilleures valeurs" des paramètres p_j suivant un critère à définir. Cela revient à un problème d'estimation au sens de la statistique mathématique. On peut choisir comme critère celui des moindres carrés, à savoir minimiser la fonction

$$S_m^2 = (\vec{x} - \vec{X})_t E^{-1} (\vec{x} - \vec{X})$$

avec \vec{X} : vecteur colonne des valeurs théoriques,

E : $\delta x_i \delta x_j$ matrice de covariance a priori des erreurs.

Minimiser S_m^2 revient à chercher les paramètres qui permettent de représenter au mieux pour une fonction donnée les résultats expérimentaux. Le meilleur ajustement des résultats expérimentaux peut parfois conduire à des valeurs des paramètres inacceptables physiquement (par exemple le coefficient d'absorption $k_2 < 0$). D'où l'idée d'essayer de tenir compte d'informations a priori sur les paramètres recherchés.

Pour tenir compte de ces informations, Tournarie (57) a présenté une nouvelle formulation de l'ajustement. Ces informations a priori sont introduites dans le calcul sous forme de bornes supérieures p_{sj} et inférieures p_{ij} et d'une valeur plus probable p_{cj} caractérisée par un écart type δ_{pj} . Tournarie introduit alors pour un paramètre p_j une fonction de coût :

$$S_{pj}^2 = \frac{p_j - p_{cj}}{\delta_{pj}}^2 + \frac{(p_{sj} - p_{cj})(p_{ij} - p_{cj})}{(p_{sj} - p_j)(p_{ij} - p_j)}$$

et on considère que la fonction S^2 est infinie lorsque le paramètre est en dehors du domaine P défini par les bornes. Pour illustrer ces notions donnons un exemple : 2 des paramètres que nous avons à ajuster sont l'indice de réfraction n_2 et d'absorption k_2 ; on sait physiquement que $0,5 < n_2 < 4$ et $0 < k_2 < 2$; ce sont donc les bornes p_{sj} et p_{cj} du domaine M . Les calculs effectués ex_situ nous donnent pour une longueur d'onde et des conditions électrochimiques des valeurs de n_2 et k_2 avec un intervalle de confiance. Ces valeurs sont respectivement les valeurs centrales p_{cj} et l'écart type δ_{pj} . On définit ensuite la fonction de coût globale :

$$S^2 = S_m^2 + \sum_j S_{pj}^2 \quad \text{si } (p_1 \dots p_k) \in M$$

$$S^2 = \infty \quad \text{si } (p_1 \dots p_k) \notin M$$

Si un ensemble des $\{p_j\}$ est obtenu pour le minimum de S^2 , on a réalisé un ajustement optimal pour représenter les résultats expérimentaux.

Nous avons mis en oeuvre pour minimiser S^2 une méthode (58) reposant sur l'utilisation d'un simplexe et d'une stratégie affine développée au laboratoire par Lestrade et coll. (59). Elle permet de minimiser la fonction de coût S^2 à 2×10^{-13} près en valeur relative.

Au minimum de la fonction de coût le calcul fournit les paramètres de la fonction théorique, encore faut-il juger l'accord entre la fonction ainsi calculée et l'ensemble des points expérimentaux. On sait qu'il existe en statistique mathématique des méthodes permettant d'attribuer aux paramètres des intervalles de confiance et des critères pour juger la qualité de l'accord. L'utilisation de ces tests suppose un certain nombre d'hypothèses et notamment que les erreurs d'observations constituent un vecteur aléatoire gaussien et que l'expression analytique $x_i(p_1 \dots p_k)$ soit linéaire selon les p_j . Dans notre cas cette dernière hypothèse n'est pas vérifiée; aussi nous ne pouvons utiliser ces tests d'une manière quantitative. Cependant, malgré les objections que nous venons de souligner, nous utiliserons ce critère car il tient le mieux compte de tout ce que l'on sait sur les observations et parce qu'il est le seul qui permette de juger les expériences au moins d'une manière qualitative. Nous dirons ainsi qu'un résultat est acceptable lorsque le critère de variance est compris entre 1 et 4.

L'utilisation des différentes techniques que nous venons de décrire sera illustrée au chapitre IV qui sera consacré à l'analyse des propriétés optiques in-situ et ex-situ des couches apparaissant dans des solutions concentrées d'acide sulfurique.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES CONDITIONS ELECTROCHIMIQUES

SUR LA FORMATION DES COUCHES

III.1. Electrochimie du nickel dans les solutions concentrées d'acide sulfurique.

Nous avons déjà signalé le fait que le comportement du nickel dans les solutions concentrées d'acide sulfurique avait été très peu étudié, à part quelques résultats concernant les courbes courant-tension du nickel. Cependant afin de définir le plus rigoureusement possible le domaine d'existence des couches que nous avons choisi d'étudier, il nous a paru important de tracer les courbes courant-tension du nickel dans les conditions identiques (géométrie de la cellule, dimension de l'électrode etc..) à celles où nous travaillons, et d'étudier l'influence de la tension anodique, de la concentration et de la température de la solution sur la vitesse de croissance des couches.

Nous avons reporté sur la figure 10 un ensemble de courbes courant-tension potentiocinétiques obtenues pour des concentrations en acide comprises entre 8 et 20 N ; les tensions sont repérées par rapport à une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium (dans la suite du texte, toutes les tensions seront exprimées de cette manière), la température de la solution étant maintenue à 15°C. Ces courbes montrent les trois domaines de tension (chapitre I) : activité, passivité, transpassivité qui subsistent jusqu'à une concentration acide de 16 N mais qui disparaissent quand

la concentration en acide atteint 20 N.

III.2. Influence des paramètres électrochimiques sur l'épaisseur de la couche.

III.2.1. Influence de la température de la solution.

Nous avons étudié l'influence de la température sur les vitesses de croissance des couches, pour des solutions d'acide sulfurique de concentration 14 N et pour une tension de + 750 mV/ECS. La mesure de l'épaisseur a été effectuée par la méthode que nous avons décrite au paragraphe II.3.1.1. sur des électrodes sorties de la solution. La figure 11 représente ainsi les variations de l'épaisseur de la couche en fonction de la quantité d'électricité Q traversant la cellule ceci à plusieurs températures. A une température donnée, on observe tout d'abord une croissance linéaire de l'épaisseur de la couche avec la quantité d'électricité puis la couche tend vers une épaisseur limite. On remarque que c'est à 15°C que se forment les couches les plus épaisses, aussi dans la suite de notre travail, nous régulerons la température de la solution à 15°C.

III.2.2. Influence de la tension anodique et de la concentration en acide sulfurique de la solution sur l'épaisseur limite des couches.

La figure 12 présente les variations d'épaisseur 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. Une même quantité d'électricité de 2 C/cm^2 est mise en jeu pour toutes les mesures 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 mV/ECS ; au-dessous de 450 mV/ECS et au-dessus de 1100 mV/ECS, l'épaisseur des

Figure 10

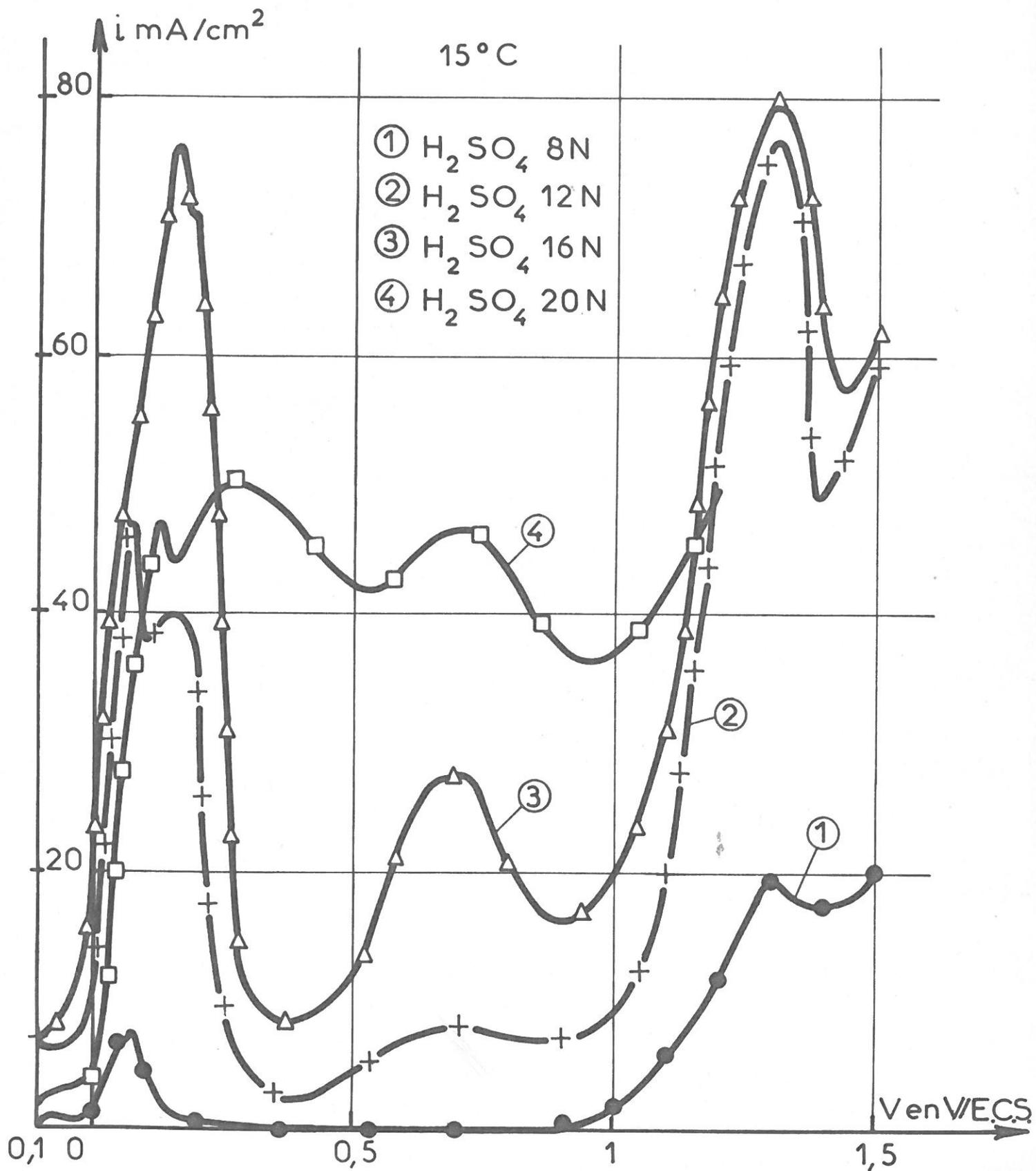
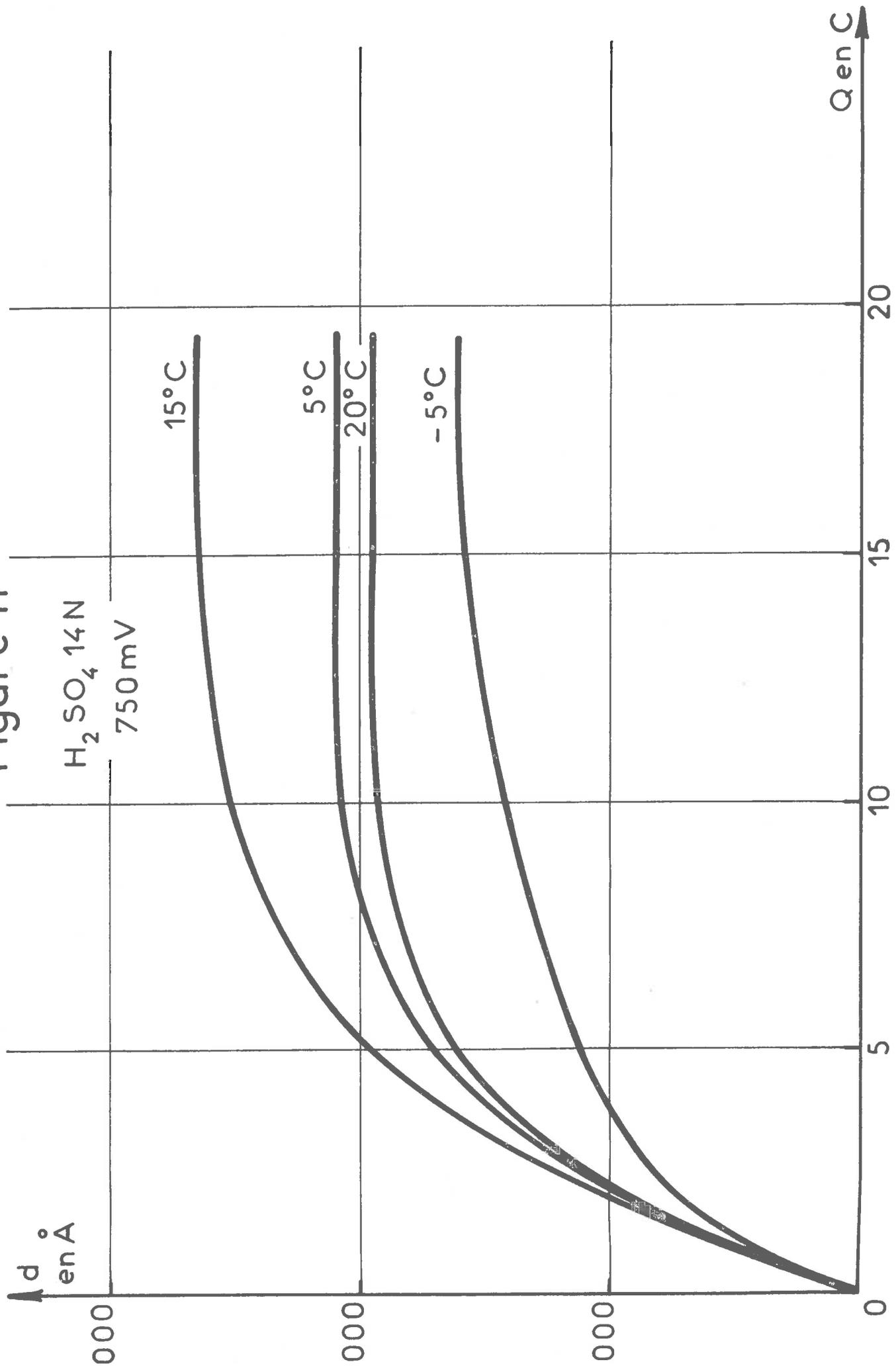
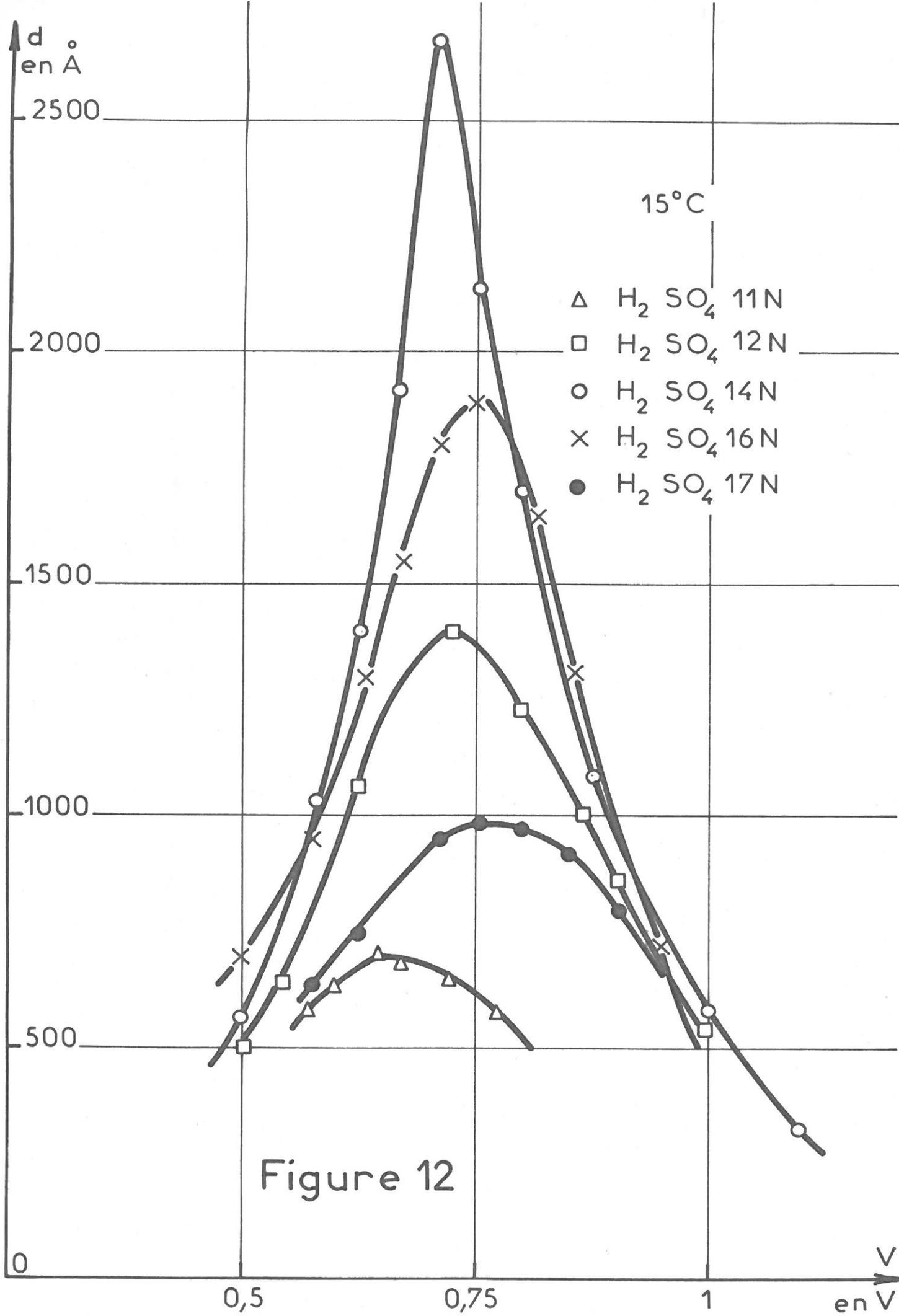


Figure 11





couches est trop faible pour être atteinte par notre méthode ex-situ (II.3.1.1). On voit également que la valeur maximale dépend fortement de la concentration en acide sulfurique, les couches étant d'épaisseur maximale, pour une concentration en acide sulfurique de 14 N (60).

A partir de ces résultats, nous avons pu définir cinq conditions électrochimiques caractéristiques qui permettent l'étude de l'évolution des films anodiques, d'une part en fonction de la concentration en acide, d'autre part en fonction de la tension anodique. (Dans tous les cas, la température de la solution est maintenue à 15°C). Parmi ces cinq conditions, il y a naturellement celle qui correspond au maximum d'épaisseur limite, soit : tension anodique 750 mV et concentration en acide 14N. Pour étudier le rôle de la concentration en acide, nous avons choisi tout en restant à une tension de 750 mV, de former également des couches dans des solutions de concentration 12N et 16N. Pour étudier le rôle de la tension anodique, nous avons effectué des oxydations en solution de concentration 14 N et aux potentiels de 600 et 850 mV. Les conditions se retrouveront dans l'ensemble de ce travail, et dans la suite du texte afin de simplifier l'écriture nous désignerons l'un quelconque de ces cinq états électrochimiques par les deux valeurs le caractérisant, ainsi nous dirons que les couches atteignent leur épaisseur limite pour (14 N - 750 mV).

III.3. Etude de la cinétique de croissance des couches en fonction de la tension anodique et de la normalité de la solution.

III.3.1. Initialisation des études cinétiques

Nous avons montré au paragraphe II.3.2. la nécessité de connaître la forme analytique de la loi de croissance des couches. Or à notre connaissance, il n'existe aucune théorie capable de fournir un modèle de croissance dans un cas aussi complexe que celui où les couches continuent

à être traversées par un courant alors qu'elles ont atteint une épaisseur limite (23). Pour étudier les vitesses de croissance dans les cinq conditions que nous venons de définir, nous avons été amenés à déterminer l'épaisseur des couches pour des temps croissants. La figure 13 présente la vitesse de croissance de la couche pour les trois potentiels 600, 750 et 850 mV dans la solution de concentration acide 14 N et de température 15°C. Sur la figure 14 sont portés, de la même manière, les résultats relatifs aux échantillons préparés dans des solutions 12N, 14N et 16N au potentiel de 750 mV. Les épaisseurs des couches ont dans cette étude été mesurées au profilographe (II.3.1.1) et il nous a été possible de montrer, en divisant la surface totale de l'électrode à l'aide de masques et en mesurant les dénivellations entre les surfaces vierges, oxydées et débarassées de leurs couches, que la formation de la couche s'accompagne d'une dissolution du nickel. L'épaisseur limite traduit un équilibre entre la vitesse de dissolution du nickel, ou plus précisément de formation de la couche et sa vitesse de dissolution. Cependant, on note que pour des temps d'oxydation très longs, l'épaisseur de la couche tend à décroître. L'observation en microscopie optique du nickel sous-jacent montre que la dissolution n'est plus uniforme mais s'accompagne d'une attaque intergranulaire qui doit perturber la formation des couches.

Pour rendre compte de ces phénomènes et pour représenter l'ensemble des points expérimentaux, nous avons choisi deux types de relations empiriques :

$$d = d_{lim} \operatorname{th}\alpha Q$$

$$\text{et } d = D[\exp(-\beta Q) - \exp(-\gamma Q)]$$

avec d_{lim} , α , D , β , γ , paramètres à calculer.
 Q = nombre de coulombs.

La première expression rend compte d'un équilibre stable entre la vitesse de formation de l'oxyde et la vitesse

de dissolution du nickel. La seconde expression s'applique au cas où l'épaisseur de la couche décroît pour les temps très longs. Nous avons reporté sur les figures 12 et 13, les deux types d'ajustements ; la courbe en trait plein est relative à l'expression en tangente hyperbolique et la courbe en pointillés à la différence d'exponentielles. L'ajustement des paramètres d_{lim} , α , D , β et γ aux points expérimentaux a été effectué à l'aide d'une version simplifiée de la méthode du simplexe (paragraphe II.3.2.1). Les critères de variance, qui jugent la qualité de l'ajustement des paramètres, sont pour les deux types d'expressions du même ordre de grandeur ce qui se traduit sur les figures 13 et 14 par une très grande similitude entre les deux types de courbes.

III.3.2. Etudes in-situ

Pour entreprendre les études in-situ tant du point de vue cinétique que du point de vue optique, il est nécessaire de choisir l'un des deux ajustements que nous venons de présenter. Pour tester les deux expressions, nous avons effectué un certain nombre d'études in-situ dont les résultats bruts ont été traités simultanément à l'aide de la loi en tangente hyperbolique et de la différence d'exponentielles ; on constate que pour une expérience donnée, les deux relations conduisent à des résultats qui s'ajustent les uns par rapport aux autres à mieux que 5 % soit une valeur inférieure aux erreurs expérimentales. En définitive nous avons adopté, pour représenter la cinétique de croissance in-situ l'expression $d = d_{lim} \tanh \alpha Q$ qui conduit à un calcul sur ordinateur beaucoup plus rapide.

Le tableau III représente les coefficients α et d_{lim} pour les cinq conditions électrochimiques choisies : pour faciliter la comparaison, nous avons aussi reporté les coefficients α et d_{lim} obtenus initialement ex-situ.

TABLEAU III

Conditions Electrochimiques	α		d_{lim}	
	ex-situ	in-situ	ex-situ Å°	in-situ Å°
(12N 750 mV)	0,4076	0,651	1250	1650
(14N 600 mV)	0,3116	0,604	1720	1850
(14N 750 mV)	0,1928	0,500	2660	2750
(14N 850 mV)	0,4767	0,990	1300	1350
(16N 750 mV)	0,277	0,515	1820	2100

La comparaison des coefficients in-situ et ex-situ montre que la vitesse de croissance au départ est toujours plus élevée in-situ que celle mesurée ex-situ et que l'épaisseur limite in-situ se situe 100 à 150 Å au-dessus de celle mesurée ex-situ. Ce phénomène s'explique facilement, car nous avons pu déterminer grossièrement la vitesse de dissolution de la couche dans l'acide sulfurique lorsque l'électrode n'est plus polarisée. Nous avons trouvé que la dissolution de la couche est de l'ordre de 100 Å pendant les 2 à 3 secondes nécessaires pour stabiliser la couche par lavage lorsqu'on la sort de la solution.

III.4. Discussion.

Dans la zone de tension anodique et de concentration en acide que nous explorons, on peut admettre deux types de mécanismes susceptibles de se produire à l'interface métal-solution, capables d'expliquer en partie la présence d'un maximum pour l'épaisseur limite de la couche.

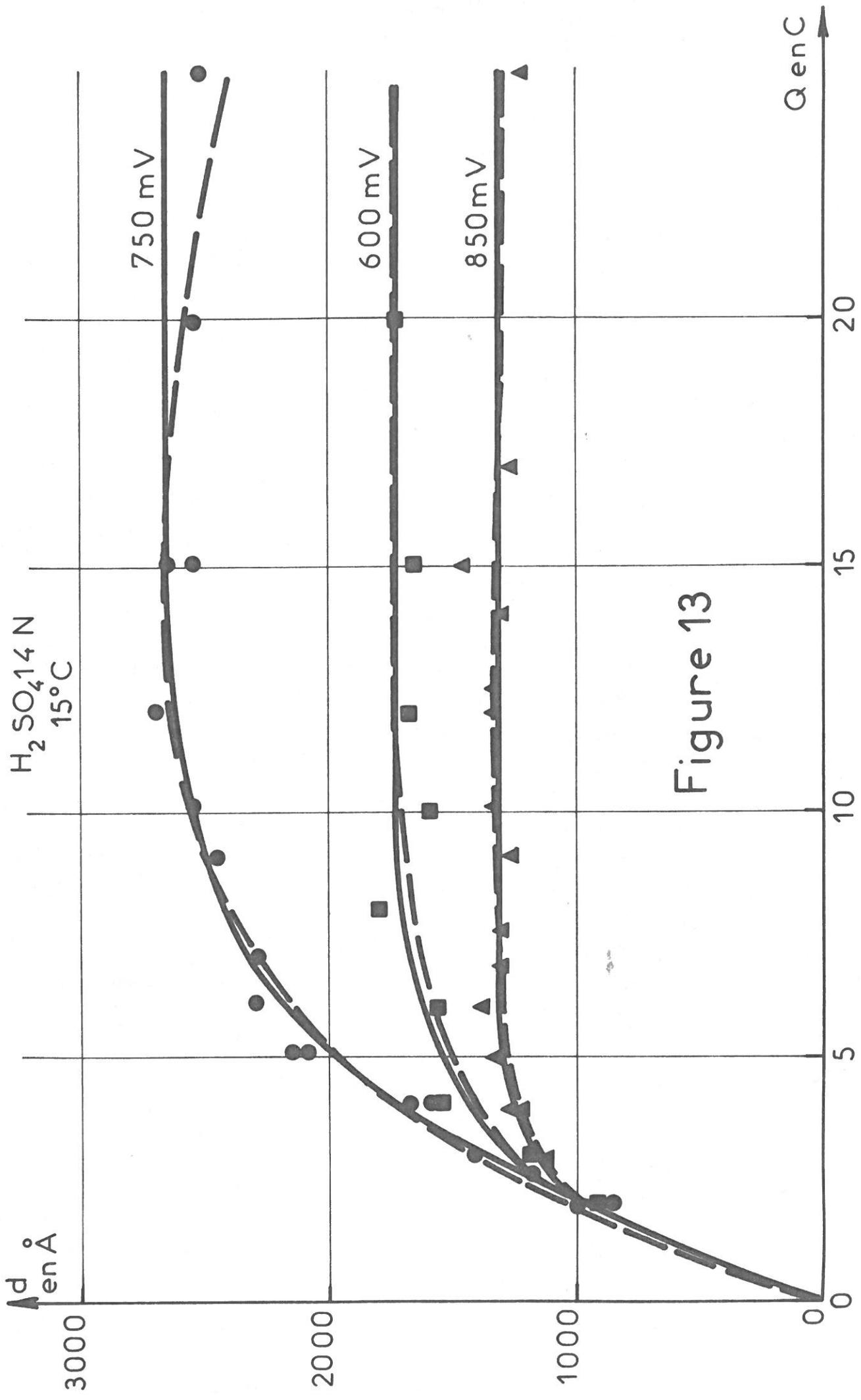


Figure 13

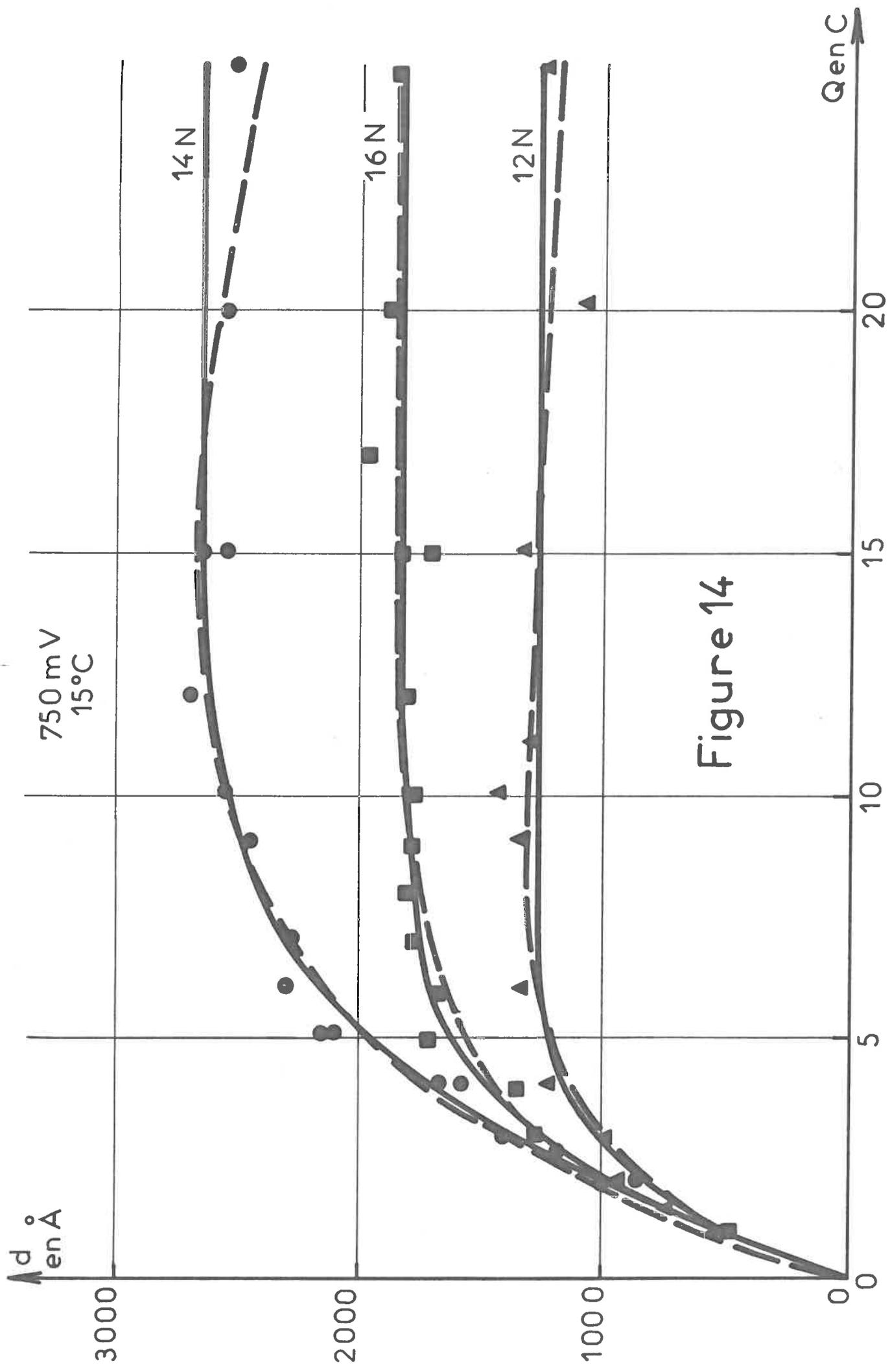
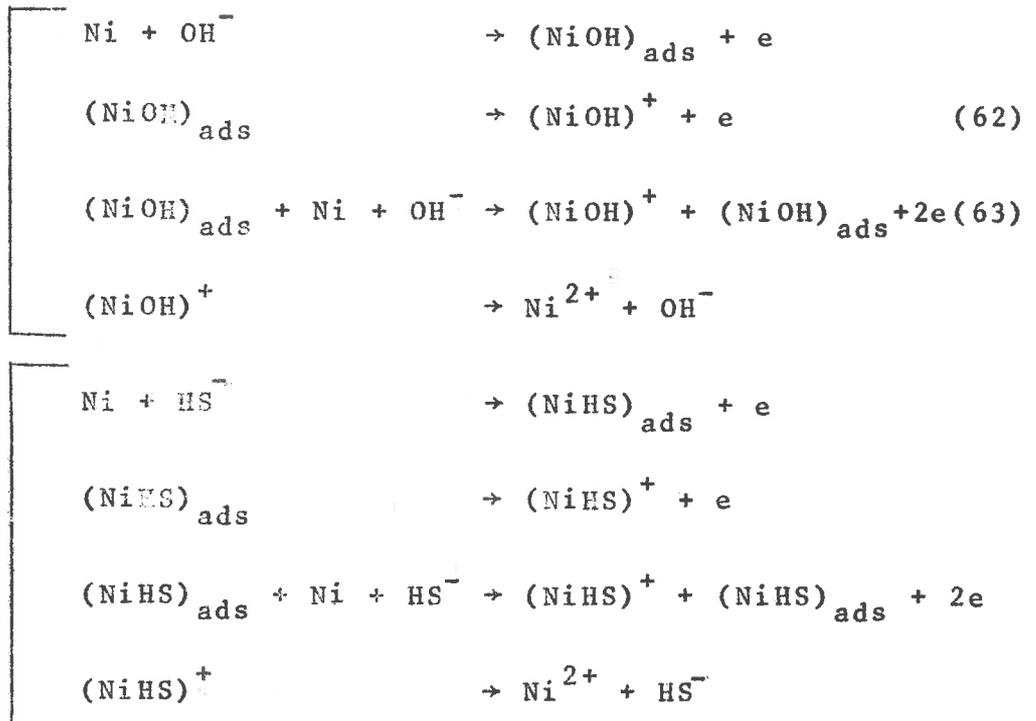


Figure 14

On peut remarquer que le maximum de l'épaisseur limite, pour une tension de 750 mV et une concentration de 14 N, correspond sur la courbe courant-tension du nickel à la présence d'un pic secondaire de courant au milieu de la zone de passivité. On attribue (61) ce pic de courant à une réaction d'activation puis de passivation mettant en jeu l'anion de la solution. En milieu concentré, l'acide sulfurique n'est pas entièrement dissocié, l'ion HSO_4^- joue alors vers 700 mV le même rôle que l'ion OH^- dans la zone d'activité du nickel (0, + 100 mV). Si l'on poursuit vers les potentiels croissants, c'est ensuite l'ion SO_4^{2-} qui contrôle à 1300 mV la passivité secondaire du nickel. Cependant, on peut admettre que l'ion HSO_4^- serait responsable du pic de courant à 750 mV, et donc jouerait un rôle dans la formation de la couche.

Kesten et Feller (14) supposent pour leur part que les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- sont adsorbés sur le nickel et réduits en ions sulfure HS^- par de l'hydrogène atomique provenant d'une réaction d'adsorption. La réaction de dissolution du nickel se déroule alors suivant les modèles analogues à ceux déjà décrits et mettant en jeu les ions OH^- (62, 63) :

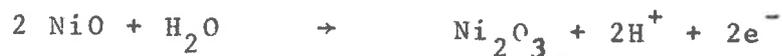


Parallèlement se déroule la réaction de formation de la couche :



Dans cette dernière hypothèse, l'ion qui joue un rôle dans la formation de la couche n'est plus HSO_4^- mais HS^- , de plus on note que dans ce modèle la formation de la couche d'oxyde NiO s'accompagne de la formation du sulfure de nickel NiS .

Enfin, dans cette zone de tension anodique, mais aux faibles concentrations en acide, certains auteurs (4, 17, 64) ont mentionné le passage des ions Ni^{2+} aux ions Ni^{3+} au voisinage de 750 mV suivant la réaction :



On peut supposer que cette réaction est toujours valable aux concentrations en acide sulfurique que nous utilisons.

Expérimentalement, on constate que le nickel polarisé dans des solutions concentrées d'acide sulfurique donne des couches qui atteignent une épaisseur limite en fonction du temps, que cette épaisseur limite passe par un maximum pour un certain état électrochimique. De plus, ces couches ne sont pas passivantes puisque un courant important (de l'ordre de quelques mA/cm^2) les traverse. Ces propriétés montrent que l'on ne peut pas classer ces couches dans l'un quelconque des ensembles déjà étudiés dans la biblio-

graphie, à savoir les couches barrières ou les couches passives.

Le comportement électrochimique du nickel dans des solutions concentrées et les hypothèses présentées sur les réactions possibles au voisinage de l'électrode suggèrent la formation d'oxyde de nickel plus ou moins stœchiométrique (présence d'ions Ni^{2+} et Ni^{3+}) et l'incorporation de soufre à un degré d'oxydation non défini (HSO_4^- ou HS^-).

Si l'on veut comprendre le comportement du nickel en milieu sulfurique concentré, il est nécessaire de mieux connaître les propriétés et la structure de ces couches. Nous allons voir dans le chapitre suivant comment les propriétés optiques de ces couches déterminées ex-situ et in-situ permettent de préciser nos connaissances sur leur structure.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES ANODIQUES

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des couches qui apparaissent sur le nickel polarisé anodiquement dans des solutions concentrées d'acide sulfurique. Nous avons déterminé in-situ et ex-situ les indices de réfraction et d'absorption pour des énergies comprises entre 1 et 4eV. Nous nous efforcerons d'interpréter ces résultats en nous référant aux indices optiques de l'oxyde de nickel NiO, qui doit être le constituant principal de la couche compte tenu des résultats de la diffraction électronique (13). Nous verrons que cette hypothèse se révèle insuffisante à expliquer le comportement des oxydes anodiques, mais que les écarts observés entre les propriétés des couches et celles de NiO pur et stoechiométrique peuvent être reliés à des variations de composition et de structure de ces films. Nous allons par conséquent étudier les propriétés de l'oxyde NiO pur et stoechiométrique.

IV.1 Propriétés optiques de l'oxyde de nickel NiO.

Cet oxyde a été très étudié aussi bien du point de vue structural qu'en ce qui concerne l'ensemble de ses propriétés physiques. Récemment, plusieurs modèles de bande ont été proposés (66 à 69) pour expliquer les propriétés optiques de l'oxyde de nickel NiO pur et stoechiométrique mais aussi de l'oxyde dopé en impuretés. Nous ne donnerons pas ici une bibliographie très détaillée concernant les propriétés de NiO qui sont décrites de façon très complète dans les articles de Adler et coll (66) et Bosman et coll (22). Le premier article (66) est essentiellement orienté vers les propriétés

optiques tandis que le second (22) étudie plus principalement les mécanismes de conduction dans NiO.

Partant de cette bibliographie sur l'oxyde de nickel massif, nous nous réfèrerons, en ce qui concerne les résultats expérimentaux, aux travaux de Newman et Chrenko (70) pour les énergies inférieures à 4eV et à ceux de Rossi et Paul (72) plus précis pour les énergies supérieures à 4eV. Nous avons tracé sur la figure 15, la courbe du coefficient d'absorption $\chi = 4\pi k/\lambda$ en fonction de l'énergie lumineuse exprimée en eV, la courbe en trait épais est relative à un monocristal pur et stoechiométrique, la courbe en trait fin au même monocristal dopé au lithium.

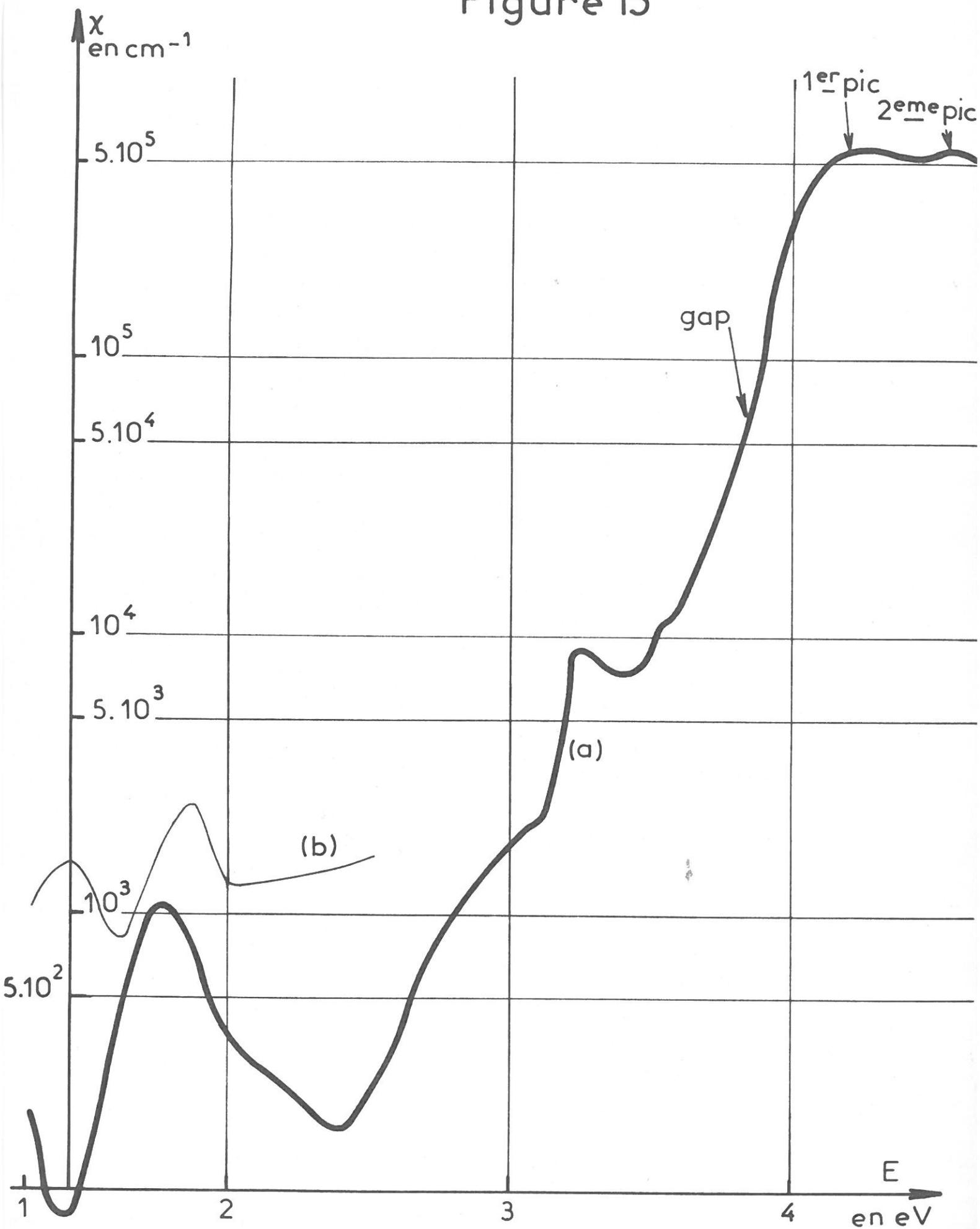
Pour l'indice de réfraction de NiO massif, nous utilisons les résultats de Powell et Spicer (67) que nous avons reporté sur la figure 16 ; celle-ci présente l'indice de réfraction de NiO massif en fonction de la longueur d'onde. On constate que ces résultats, obtenus par analyse de Kramers-Krönig, sont très peu détaillés dans la zone qui nous intéresse (lorsqu'on connaît l'atténuation pour toute fréquence, on peut déterminer la phase à une fréquence donnée) aussi ne peut-elle conduire qu'à l'allure générale de la courbe.

L'oxyde de nickel pur et stoechiométrique présente un certain nombre de transitions optiques entre 1 et 20 eV ; on a cherché à relier ces pics d'absorptions aux transitions que l'on peut prévoir théoriquement à partir des structures électroniques du nickel et de l'oxygène assemblés dans un réseau c.f.c. Entre 1 et 3,6 eV la bibliographie s'accorde sur l'interprétation de Newman et Chrenko (70), vérifiée expérimentalement par Reinen (73), qui fait intervenir les transitions du champ cristallin. Par contre, il existe deux types de mécanismes pour expliquer la transition que l'on observe à 3,8eV.

IV.1.1 Interprétation du spectre d'absorption entre 1 et 3,6eV par la théorie du champ cristallin.

On a d'abord constaté expérimentalement que les

Figure 15



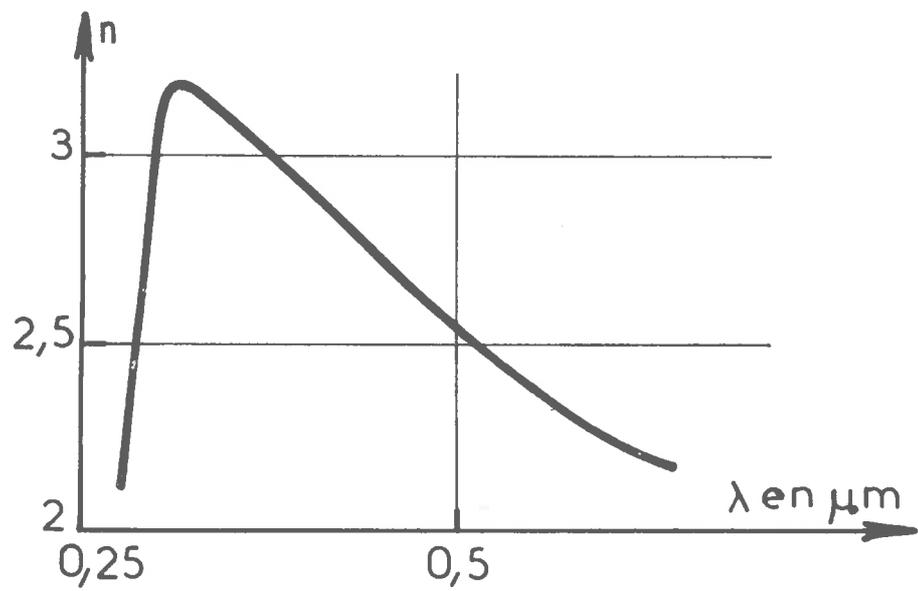


Figure 16

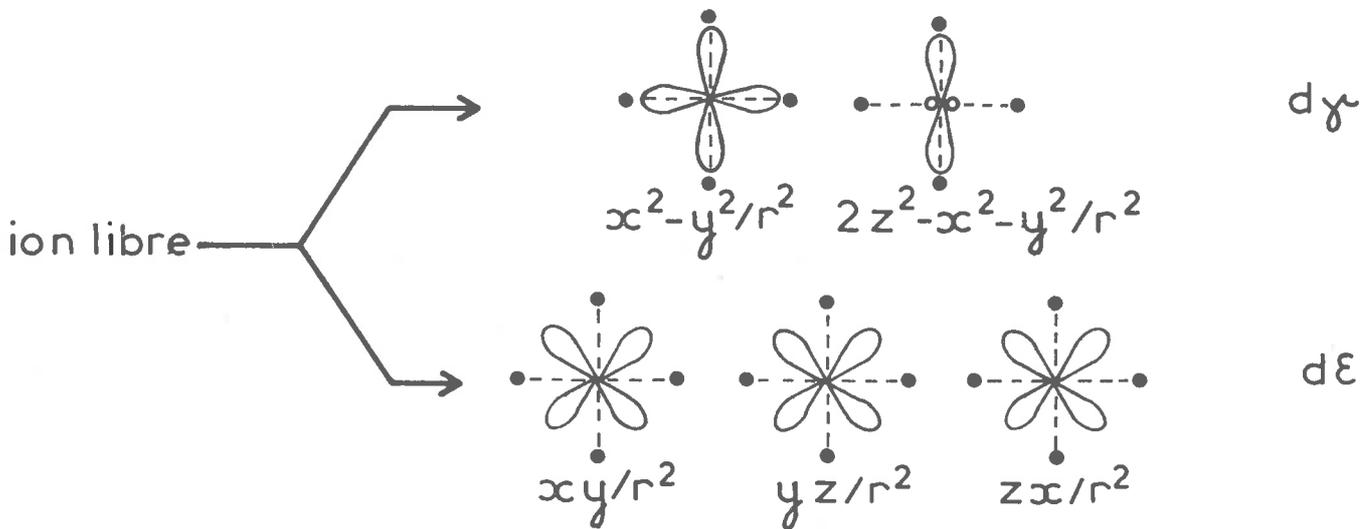


Figure 17

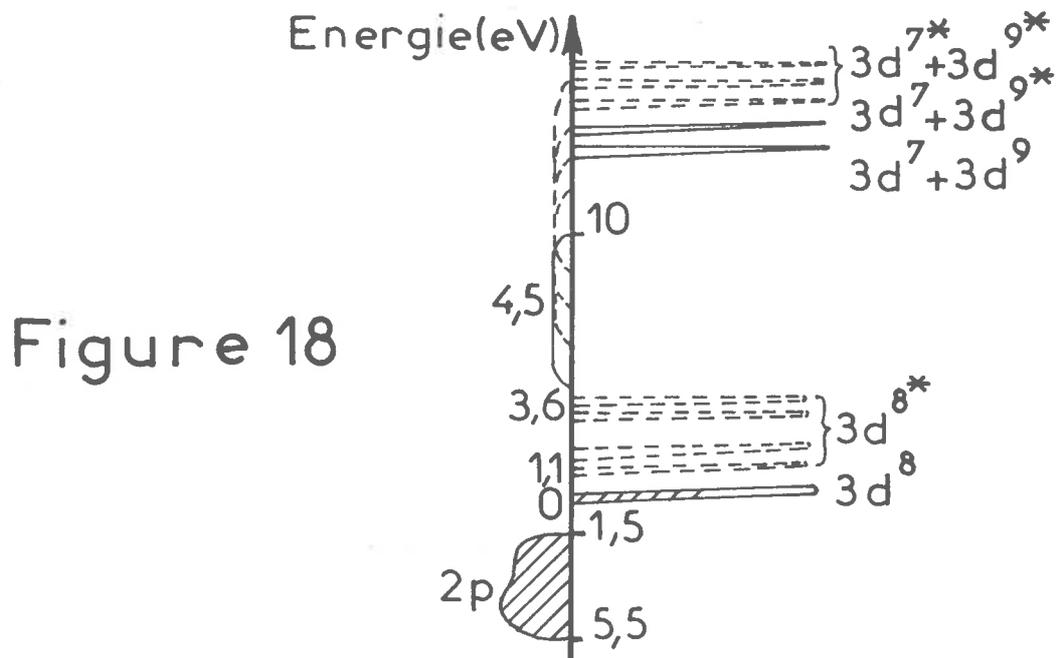
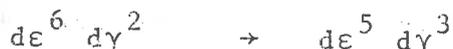


Figure 18

bandes d'absorption qui apparaissent dans le spectre de NiO entre 1 et 3,6 eV étaient identiques à celles de composés du type $\text{Ni}_x \text{Mg}_{1-x} \text{O}$ où l'ion Ni^{2+} est introduit comme impureté dans le cristal de magnésie (73, 74). Or la même manière, on constate que les sels hydratés $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ donnent des bandes d'absorption pour des énergies très voisines (75). Cette partie du spectre de NiO est donc caractéristique de l'ion Ni^{2+} .

L'oxyde de nickel est constitué par un réseau c.f.c. du type NaCl, l'ion Ni^{2+} dans un tel réseau est entouré par un environnement de 6 anions O^{2-} ; l'énergie de l'ion Ni^{2+} dans le réseau, comparée à l'énergie de l'ion libre, est perturbée par la présence des O^{2-} . Les orbitales 3d du nickel sous l'influence du champ cristallin se dédoublent en deux groupes notés $d\epsilon$ et $d\gamma$ comme le montre la figure 17. L'état stable est alors $d\epsilon^6 d\gamma^2$ et la première transition :



On a pu calculer théoriquement l'énergie d'un certain nombre de ces transitions et prouver ainsi la validité du modèle. Si l'on se réfère à ce modèle, on doit trouver des pics à 1,13 - 1,75 - 2,95 et 3,25 eV qui caractérisent la présence de Ni^{2+} dans l'oxyde NiO pur et stoechiométrique. Notons par ailleurs que la largeur de ces bandes d'absorption permet d'évaluer en première approximation la largeur de la bande 3d du nickel qui est de l'ordre de 0,25eV.

IV.1.2 Interprétation de l'épaule situé à environ 4eV.

IV.1.2.i. Transition $2p^6 \rightarrow 2p^5 3d^9$ ou $2p^5 4s$

Dans ce modèle, un électron est enlevé de l'anion et va se placer sur l'un des cations les plus proches voisins, ce mécanisme correspond à la formation d'un "exciton de transfert". L'exciton de transfert correspond alors à l'électron excité associé avec l'ion positif plus proche voisin ;

l'électron va ainsi du niveau 2p de l'oxygène à l'orbitale 3d ou 4s du nickel. On peut supposer aussi que l'électron qui quitte le niveau 2p va rester centré sur le trou ainsi créé de la bande 2p. On a montré (76) que ces deux modèles conduisent aux mêmes bandes d'absorption situées entre 4,3 et 8,5eV (67) ; on peut donc associer cette transition avec l'épaule à 4eV. On note que l'écart de 0,3 eV entre la prévision théorique et la valeur expérimentale vient simplement du fait que l'épaule est repéré expérimentalement par son point d'inflexion (4eV) mais que le maximum se situe bien à 4,3eV (fig. 15). On doit cependant remarquer que cette interprétation est contestée par Adler et Feinleib(66) car ces auteurs situent ces transitions $2p^6 \rightarrow 2p^5 3d^9$ dans la zone 5,5 à 16eV.

IV.1.2.2 Transition $3d^8 \rightarrow 3d^7 4s$

La première transition optique autorisée est $3d^8 \rightarrow 3d^7 4p$ qui se produit pour une énergie de 13,6eV. Cette énergie peut être réduite d'environ 2eV dans le cristal à cause du champ cristallin, cependant une réduction jusqu'à 4eV est impossible. On peut supposer (66,67) que la transition $3d^8 \rightarrow 4s$ a lieu. Cette transition est normalement interdite pour l'ion libre par les règles de sélection mais on montre que la fonction d'onde 4s présente en réalité le caractère de fonction d'onde p dans une proportion de 20 % (66, 67). La règle de sélection est alors transgressée mais on doit considérer que la transition ainsi obtenue $3d^8 \rightarrow 3d^7 4s$ ne sera pas aussi intense que si elle était pleinement autorisée par les règles de sélection.

Pour un ion libre, la transition $3d^8 \rightarrow 3d^7 4s$ nécessite 7eV. On suppose généralement que la bande 4s a 6eV de large dans NiO ; l'énergie de transition de 7eV correspond au milieu de la bande 4s, ce processus nécessite donc une énergie minimale de $7eV - \frac{6eV}{2} = 4eV$ et devrait ainsi rendre compte de l'épaule dans le spectre de NiO. La figure 18,

extraite des travaux de Adler et coll. (66) présente la structure de bande de NiO correspondant au mécanisme que nous venons de décrire. Pour résumer les différentes hypothèses expliquant l'épaule du spectre, nous donnons dans le tableau IV l'énergie où se produit cette absorption, c'est-à-dire l'énergie de gap, ainsi que les différents mécanismes proposés par la bibliographie. Ce tableau contient par ailleurs l'énergie des deux premiers pics d'absorption au delà du gap, comme le montre la figure 15.

TABEAU IV

Gap eV	Mécanisme proposé	1 ^{er} pic eV	2 ^{ème} pic eV	Références
4	$2p^6 \rightarrow 2p^5 3d^9$	4,2	pas de pic	70
4	$2p^6 \rightarrow 2p^5 3d^9$ ou $3d^8 \rightarrow 3d^7 4s$	4,2	4,8	67
3,8	seulement $3d^8 \rightarrow 3d^7 4s$	4	4,8	66
3,8	idem	4	4,7	68
3,7	idem	4	4,7	69

Les résultats des mesures de photoconductivité devraient permettre de choisir entre les deux modèles ; dans le premier modèle qui met en jeu les états 2p de l'oxygène et 3d du nickel les excitations sont localisées et l'on ne devrait pas observer de pic de photocourant au voisinage de 4eV. Dans le second modèle, l'excitation des électrons jusqu'à la bande 4s du nickel doit au contraire donner un pic de photocourant.

Malheureusement, les résultats des expériences de photoconductivité sont contradictoires et ne permettent pas de trancher définitivement.

IV.1.3 Fond continu d'absorption

Nous avons étudié jusqu'ici NiO pur et stoechiométrique, cependant ce composé existe très souvent sous forme non stoechiométrique. Un certain nombre d'auteurs a étudié l'influence de ce phénomène sur les propriétés optiques de NiO qui conduirait d'après (66) à des bandes d'absorption supplémentaires à 0,6 et 0,8eV (donc en dehors de la zone spectrale qui nous intéresse) et à une bande de très faible intensité à 2,3eV. Une étude expérimentale effectuée en dopant le monocristal de NiO par des ions Li^+ , ou en l'enrichissant en oxygène (70) a montré que la non stoechiométrie se traduisait par l'apparition d'un fond continu d'absorption entre 1 et 4eV, superposé aux transitions de champ cristallin, qui croît lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente, ainsi que l'on peut d'ailleurs le vérifier sur la figure 15.

IV.2 Propriétés optiques des couches anodiques.

Pour présenter nos résultats sur les films anodiques, nous étudierons tout d'abord les indices optiques relatifs aux couches (14N-750mV), puis nous discuterons de l'évolution des propriétés optiques en fonction de la tension anodique et de la concentration en acide de la solution.

IV.2.1 Propriétés des couches obtenues à (14N-750mV) ex-situ et in-situ.

La figure 19 présente les variations du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie lumineuse, la courbe en trait fin est relative aux couches étudiées ex-situ ; la courbe en trait épais, sur laquelle sont reportés les points expérimentaux, est relative aux couches étudiées in-situ. (Pour la clarté de la figure, nous n'avons pas reporté les points expérimentaux relatifs aux couches ex-situ). Afin de préciser le mieux possible les bandes d'absorption, les indices ont été calculés tous les $0,0125\mu\text{m}$. Les points

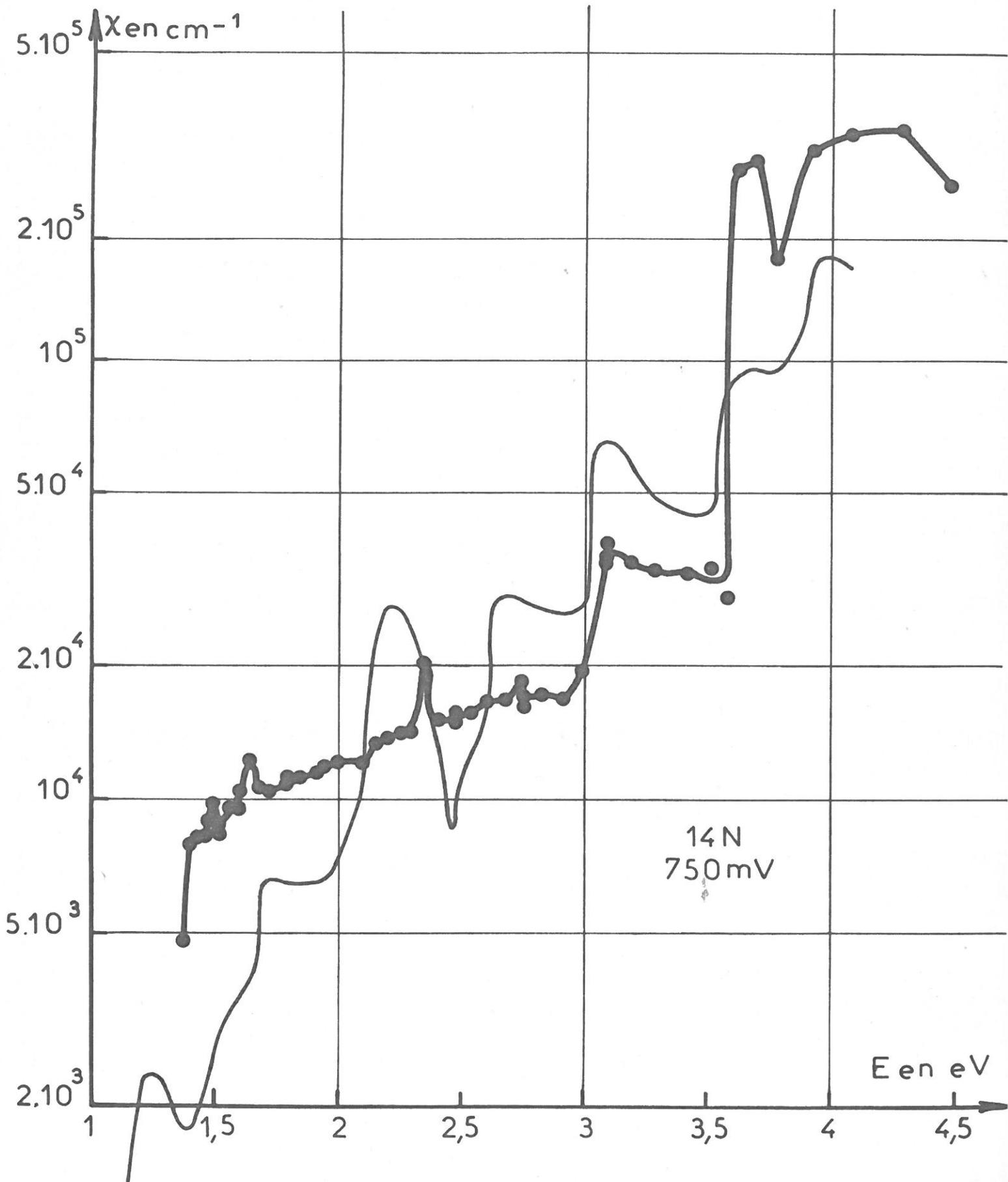


Figure 19

correspondants à des pics très aigus ont été doublés à titre de vérification par de nouvelles expériences indépendantes des premières. Si on garde en mémoire le fait que chaque point de la courbe in-situ est relatif à un échantillon différent ceci met en relief la faible dispersion des résultats expérimentaux dans la région 1,5-2,5eV où il n'y a pas de pic d'absorption. A partir de l'alignement des points on peut évaluer la précision de nos résultats à mieux que 5 %.

On constate sur la figure 19 que le coefficient d'absorption ex-situ décroît de 10^5 cm^{-1} pour 4eV à 10^3 cm^{-1} pour 1eV. Sur ce fond continu se détachent des pics d'absorption à 4 - 3,1 - 2,25 - 1,8 et 1,25eV.

La courbe du coefficient d'absorption in-situ se distingue de la précédente par un fond continu d'absorption plus élevé ; par ailleurs, on retrouve la plupart des pics d'absorption aux mêmes énergies que celles observées ex-situ, les pics correspondant aux énergies les plus faibles étant noyés dans le fond continu. Cette différence entre les niveaux des fonds continus peut s'expliquer si l'on tient compte du fait que les mesures in-situ sont effectuées sur des électrodes polarisées ; dans ces conditions, on peut décomposer le fond continu en deux éléments, l'un lié aux transitions optiques et l'autre lié au mouvement des ions sous l'influence du champ électrique dû à la polarisation de l'électrode. On constate enfin que le gap est, in-situ, fortement déplacé vers les faibles énergies, les deux pics au-delà du gap sont déplacés de la même manière de 4 et 4,8eV à 3,8 et 4,3eV.

Les variations de l'indice de réfraction en fonction de la largeur d'onde sont reportées sur la figure 20. On note que les courbes ex-situ et in-situ présentent l'allure générale des courbes d'indices de réfraction des cristaux ioniques dans cette région du spectre : c'est-à-dire en partant de l'ultra-violet tout d'abord un pic très aigu puis l'indice de réfraction tend vers une valeur limite infra-

rouge ; cette valeur limite est très importante puisqu'elle peut être reliée à la constante diélectrique à l'infini par : $(n_{\text{limite}})^2 = \epsilon_{\infty}$, nous verrons au cours de la discussion l'utilisation de ϵ_{∞} dans la formule de Clausius-Mossotti. Nous avons regroupé à la fin des résultats expérimentaux, dans le tableau V, les valeurs de ϵ_{∞} pour toutes les conditions expérimentales étudiées ici.

IV.2.2 Influence de la tension anodique sur les propriétés optiques des couches.

Les courbes représentées sur les figures 21 et 23 sont relatives aux variations des coefficients d'absorption, en fonction de la longueur d'onde, des couches préparées dans des solutions de concentration 14N et pour des tensions anodiques respectivement de 600 et 850mV.

La comparaison des figures 19, 21 et 23 permet de dégager un certain nombre de traits communs en ce qui concerne les variations in-situ des coefficients d'absorption des oxydes.

Pour les énergies en-dessous du gap, il subsiste essentiellement le fond continu d'absorption. Ce fond continu varie assez peu avec la tension anodique, il est cependant légèrement plus élevé pour (14N-850mV) que pour (14N-600mV) et (14N-750mV). Pour les énergies supérieures au gap, on constate une brusque élévation de χ qui atteint un plateau à 3.10^5 cm^{-1} dans tous les cas. L'examen de ces différentes courbes montre que l'énergie du gap dépend fortement de la tension anodique puisqu'elle est de 3,6eV pour (14N-750mV), de 3,4eV pour (14N-600mV) et de 3,1eV pour (14N-850mV). On note enfin pour (14N-600mV) que le pic à 3eV voit son amplitude considérablement accrue.

Sur les figures 22 (14N-600mV) et 24 (14N-850mV), on remarque que les valeurs d'indice de réfraction sont, au-dessus de 3eV très difficiles à interpréter. Par contre, pour les faibles énergies, on constate que n atteint une valeur limite. Les valeurs limites (pour lesquelles $n^2 = \epsilon_{\infty}$) déterminées ex-situ sont toujours plus élevées que les valeurs

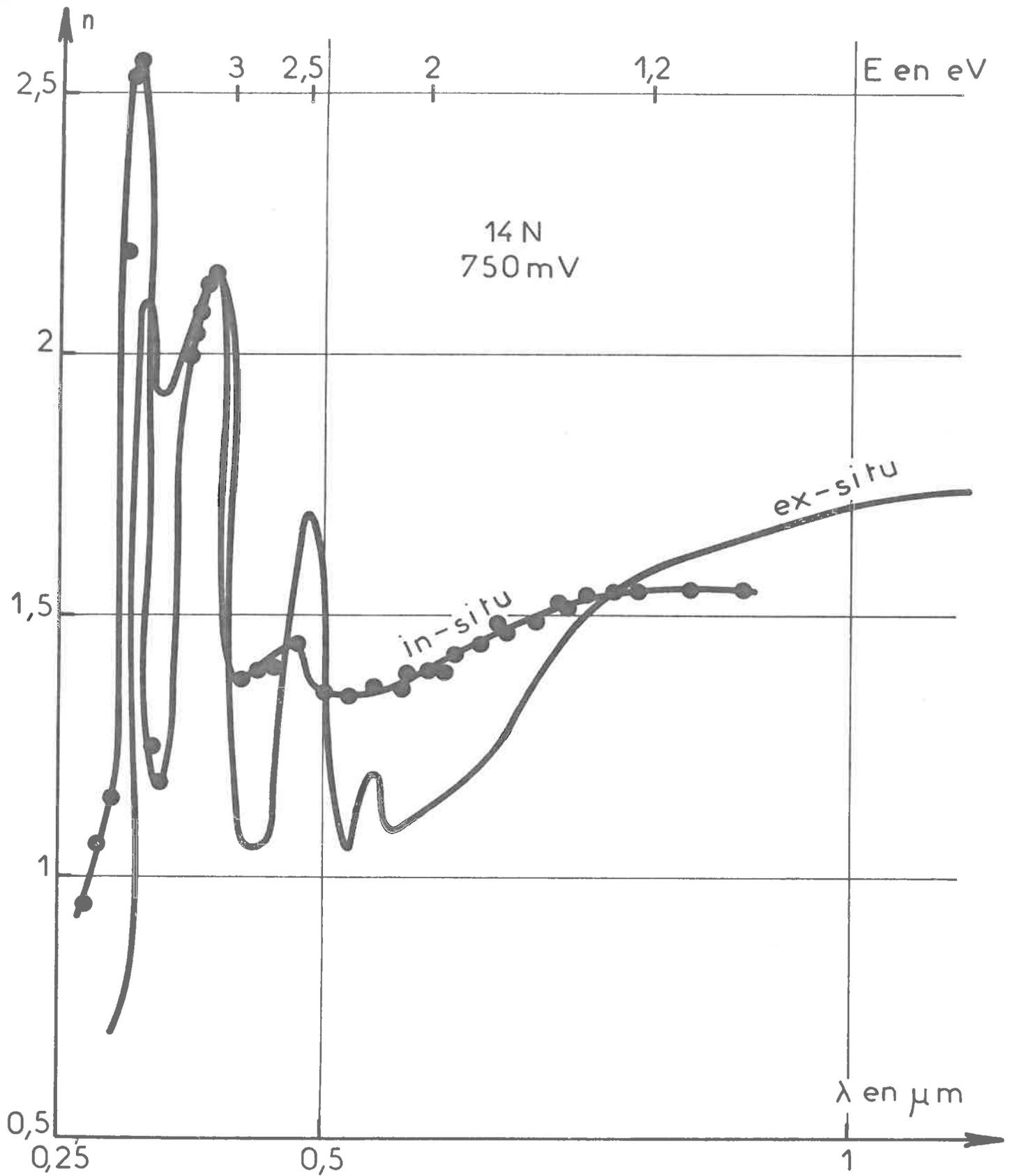
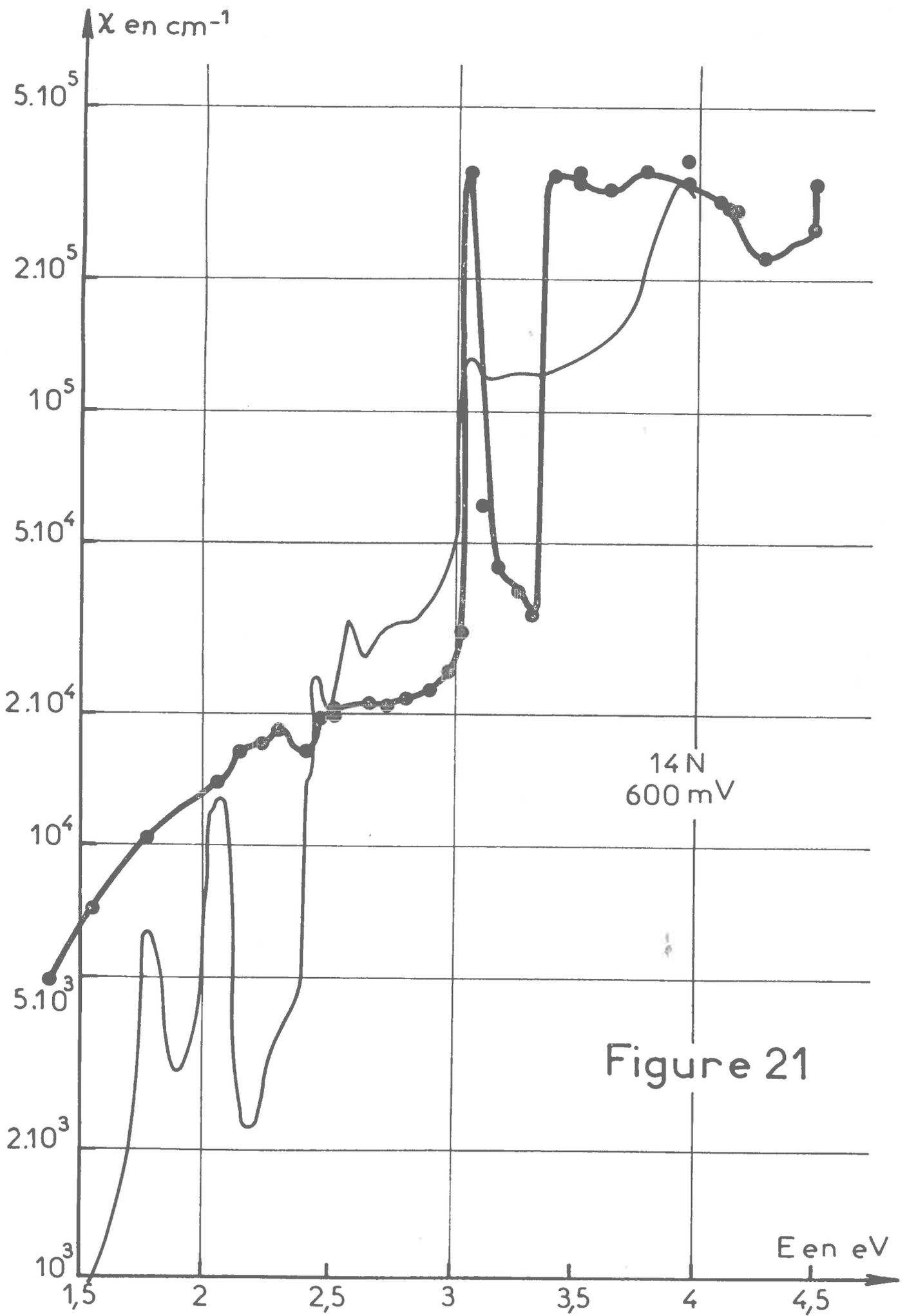


Figure 20



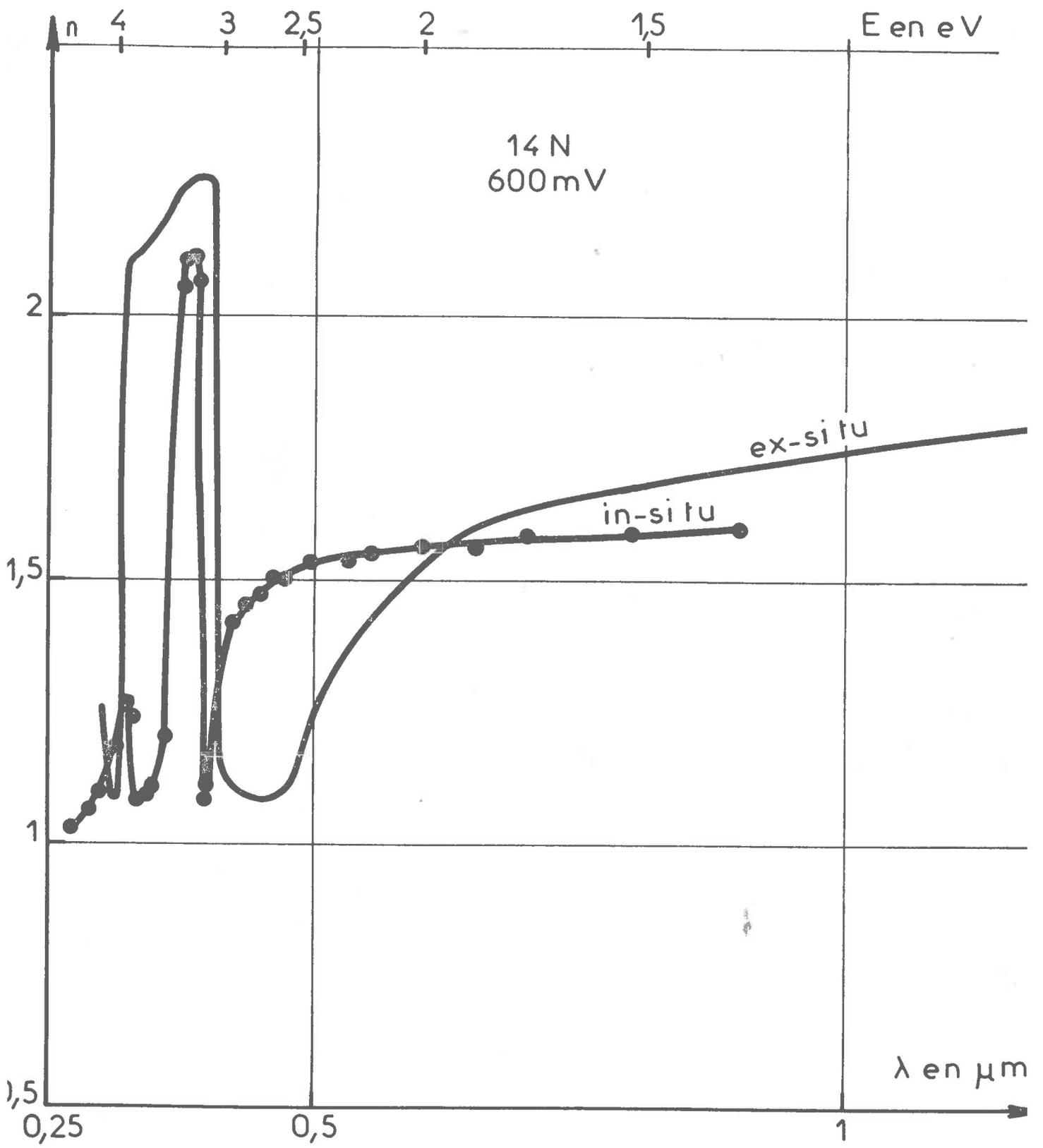


Figure 22

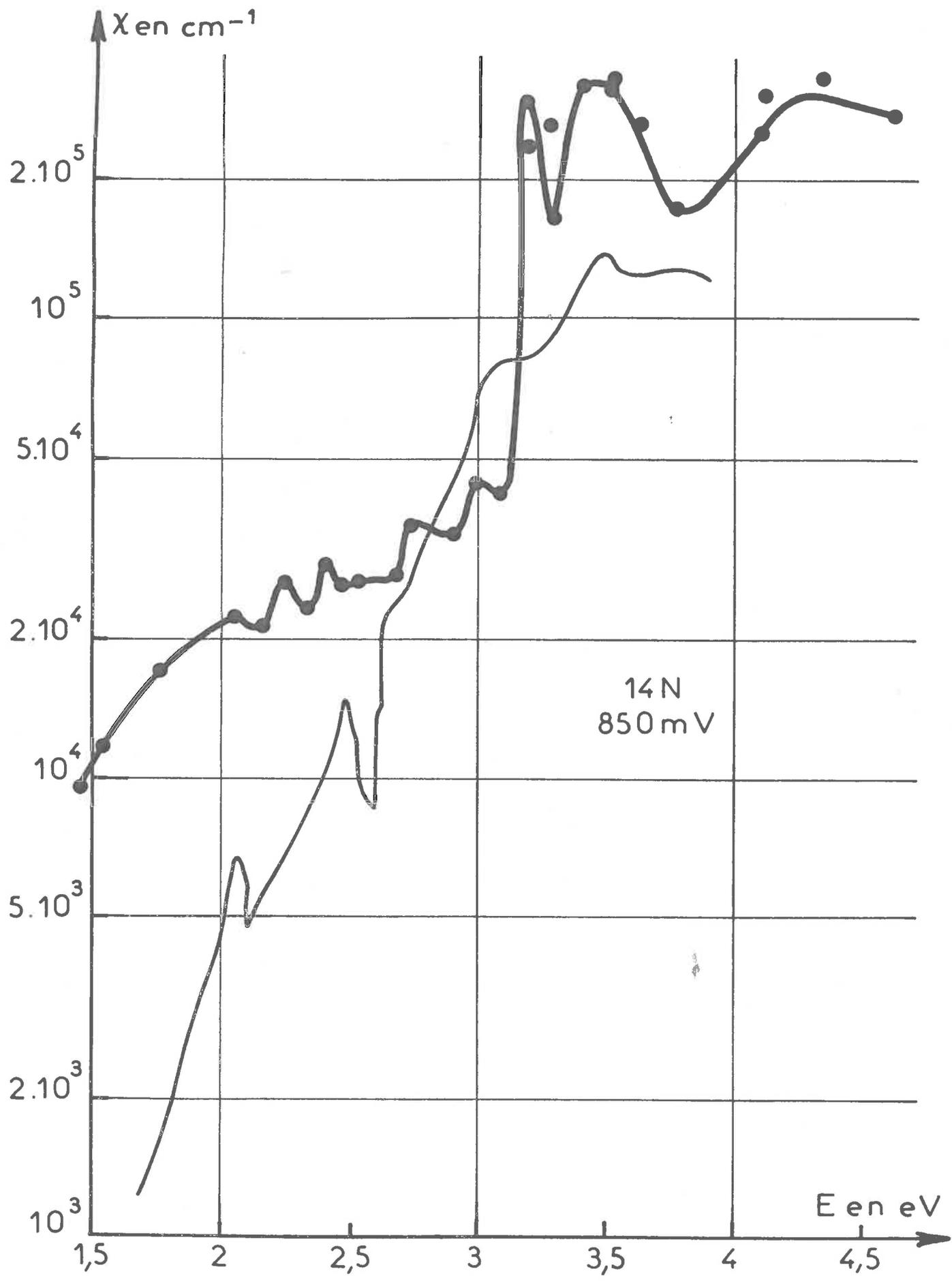


Figure 23

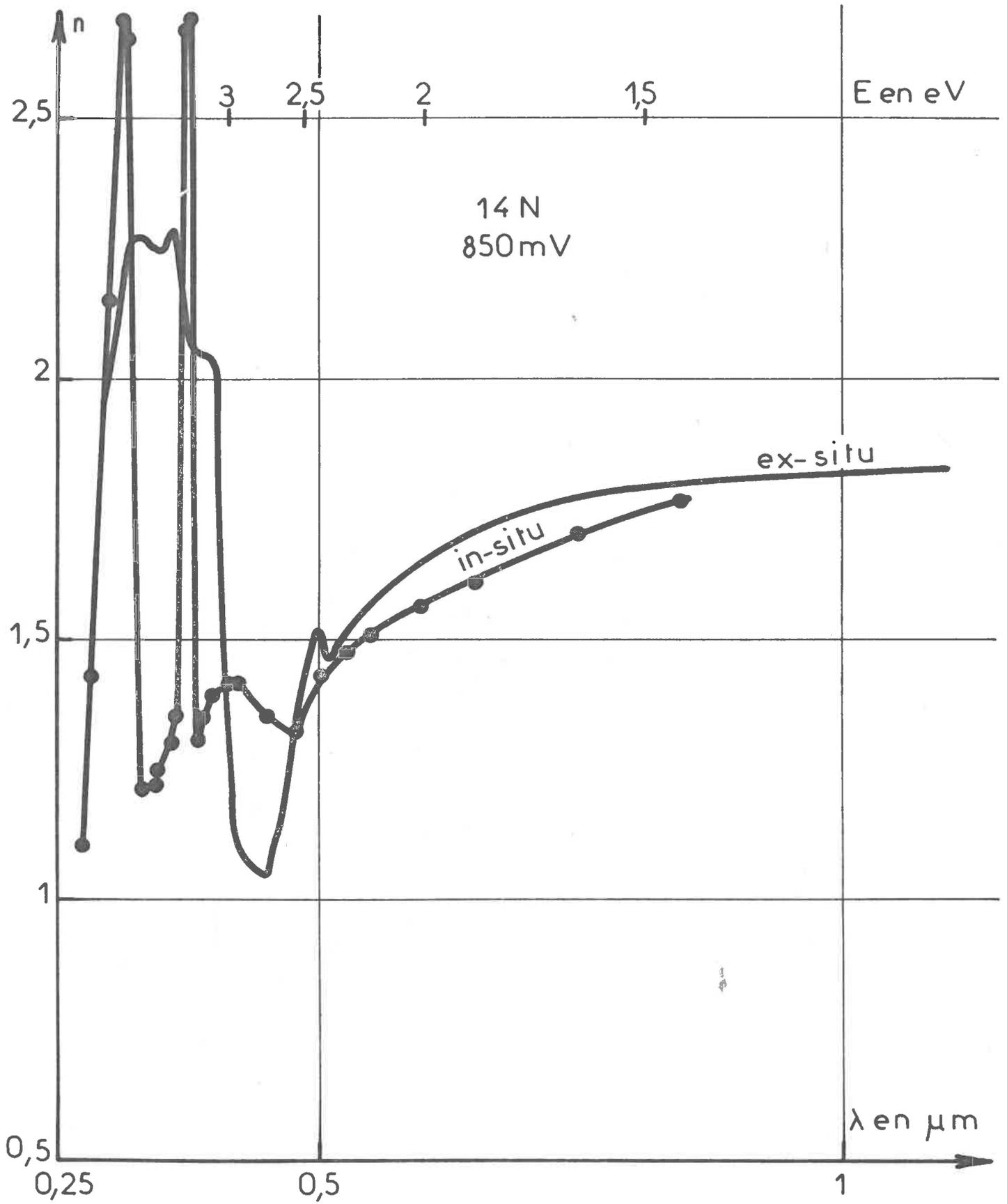


Figure 24

IV.2.3 Influence de la concentration en acide sur les propriétés optiques des couches.

Les résultats relatifs aux diverses concentrations sont présentés de la même manière que ceux concernant la tension anodique ; c'est ainsi que les figures 25 et 26 présentent respectivement les coefficients d'absorption et les indices de réfraction pour (12N-750mV) tandis que les figures 27 et 28 présentent les mêmes paramètres pour (16N-750mV). L'examen comparé des courbes d'absorption correspondant à 12, 14 et 16N nous amène à des conclusions parallèles à celles énoncées lors de l'étude des variations des propriétés optiques en fonction de la tension anodique.

On constate la même évolution de l'énergie de gap. Elle passe de 3,6eV pour (14N-750mV) à 3,4eV pour (12N-750mV). On note corrélativement que les deux pics après le gap passent de 3,8 et 4,3eV pour (14N-750mV) à 3,6 et 4,4eV pour (12N-750mV). On note enfin l'accroissement du pic à 3eV pour (12N-750mV).

Par contre, le comportement des couches formées à (16N-750mV) est plus difficile à interpréter : il semble que le gap apparaisse à 3,4eV, la valeur du plateau étant alors très faible (10^5 cm^{-1}). Dans ces conditions, on doit admettre que la bande à 3,6eV n'a pas d'équivalent dans les quatre autres conditions électrochimiques étudiées.

Nous avons reporté dans le tableau V les valeurs de ϵ_{∞} pour les diverses conditions électrochimiques étudiées (65).

TABLEAU V

Conditions Electrochimiques	ϵ_{∞} ex-situ	ϵ_{∞} in-situ
12N - 750mV	4,2	3,1
14N - 600mV	3,1	2,6
14N - 750mV	3,3	2,3
14N - 850mV	3,5	3,5
16N - 750mV	3,1	2,3
NiO massif	de 4,7 à 5,4	

Nous résumerons l'ensemble des résultats expérimentaux de la manière suivante :

- On constate une grande similitude des courbes de coefficient d'absorption et d'indice de réfraction pour (12N-750mV) et (14N-600mV) qui laisse penser que les couches ont des compositions et des structures cristallographiques très voisines.

- On note de la même manière que les couches obtenues dans les conditions (14N-750mV) restent assez peu différentes de celles obtenues à (12N-750mV) et (14N-600mV) quoique le gap se produise à une énergie légèrement plus élevée, et que le pic à 3eV soit moins accentué. Au contraire (14N-850mV) et surtout (16N-750mV) donnent des spectres d'absorption et des indices de réfraction qui diffèrent des conditions (12N-750mV), (14N-600mV) et (14N-750mV).

- Si l'on compare les variations des propriétés optiques en fonction des conditions d'observations (ex-situ et in-situ), on note que le fond continu d'absorption est plus important in-situ mais que les pics d'absorption se retrouvent généralement aux mêmes énergies.

IV.3 Confrontation des modèles théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus sur les couches anodiques.

Dans le chapitre III, on a montré que la détermination de la structure des couches devait prendre en compte deux phénomènes : d'une part la non-stoechiométrie, d'autre part les possibilités d'inclusion de soufre. Ces deux phénomènes influencent les propriétés optiques des couches de manière que nous supposerons indépendante en première approximation.

IV.3.1 Influence de la non-stoechiométrie sur les propriétés optiques.

L'existence d'un fond continu d'absorption élevé pour les oxydes anodiques est en accord avec les résultats de Newman et Chrenko (70). Dans ces conditions, il semble que

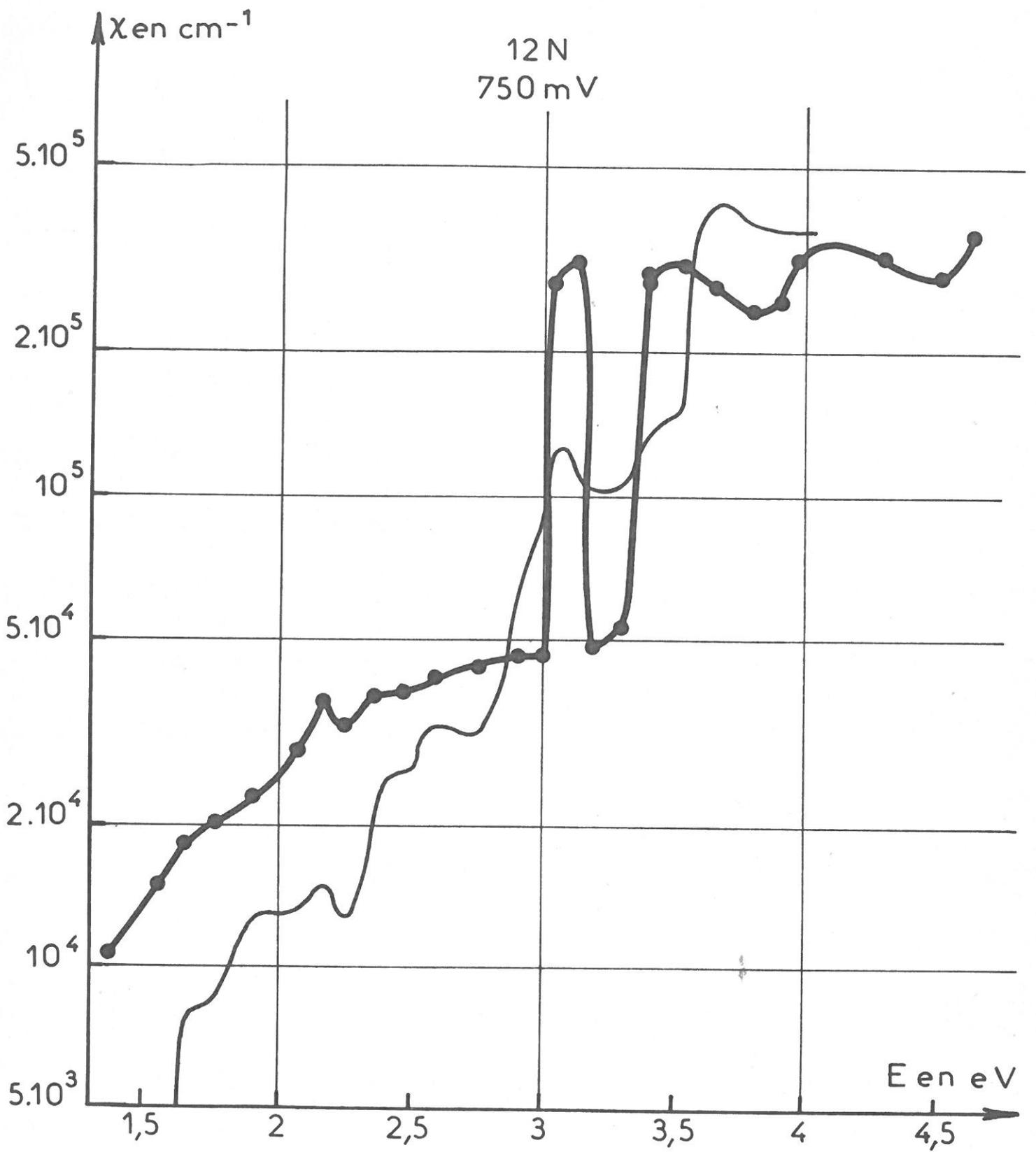


Figure 25

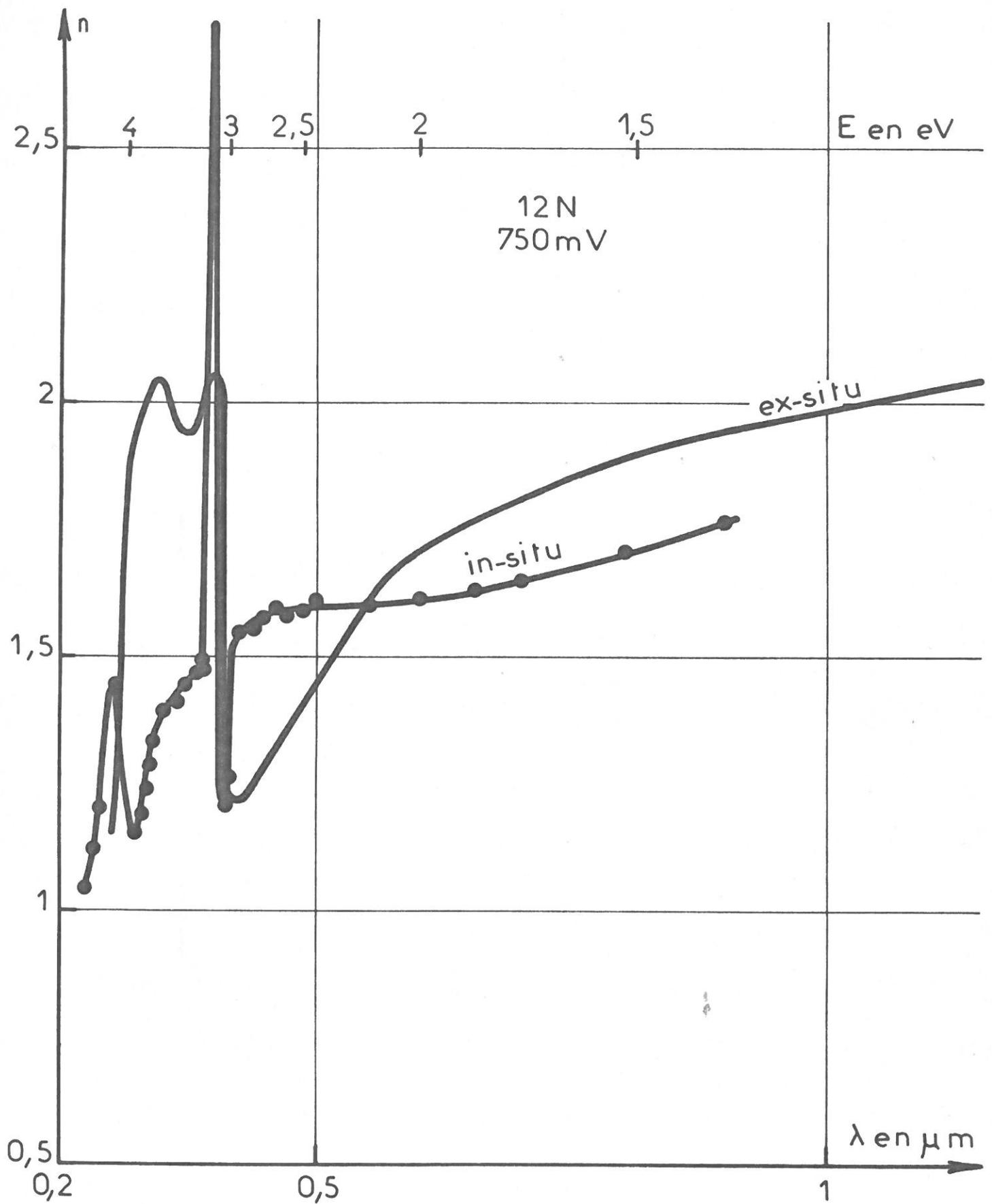


Figure 26

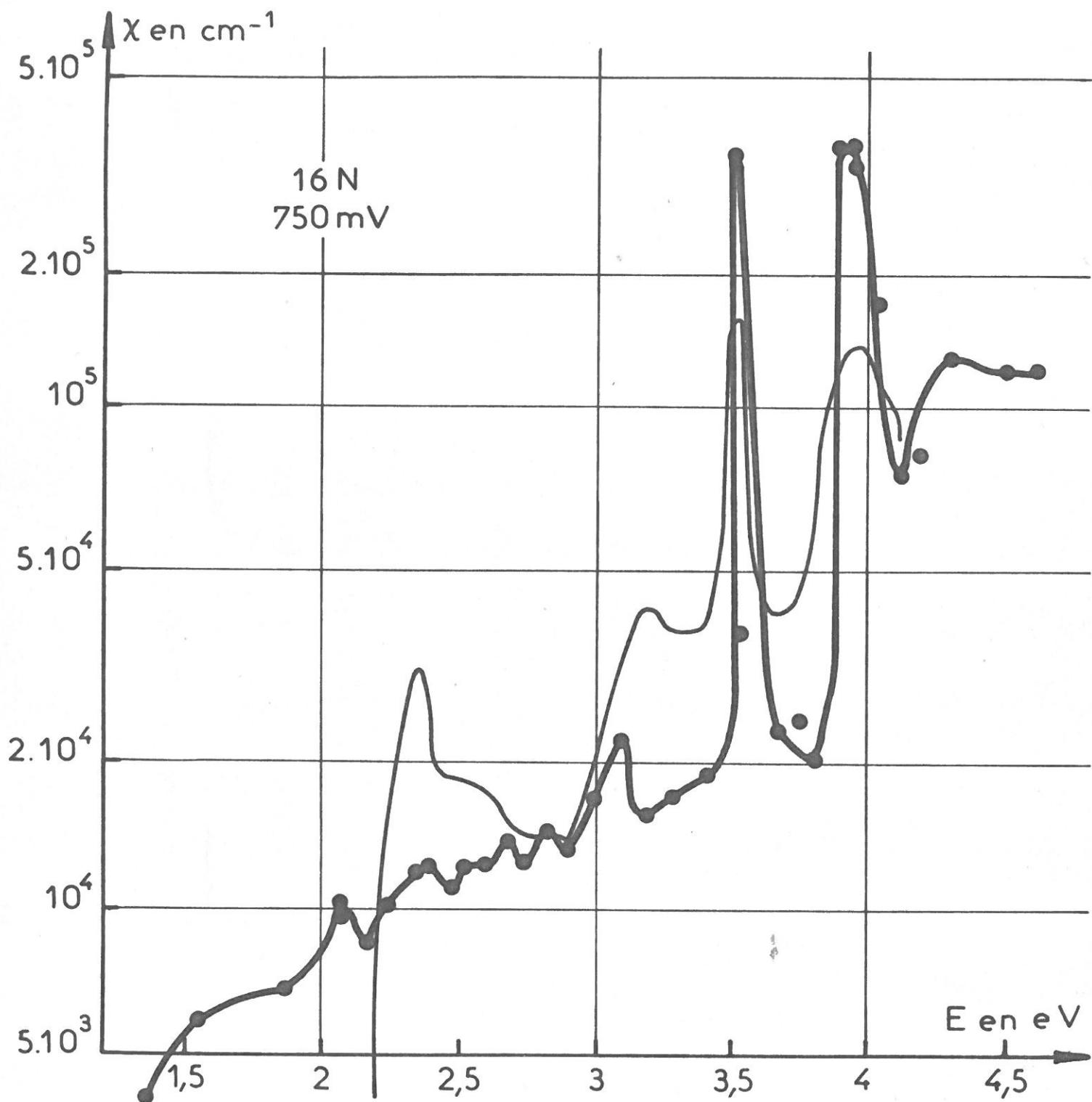


Figure 27

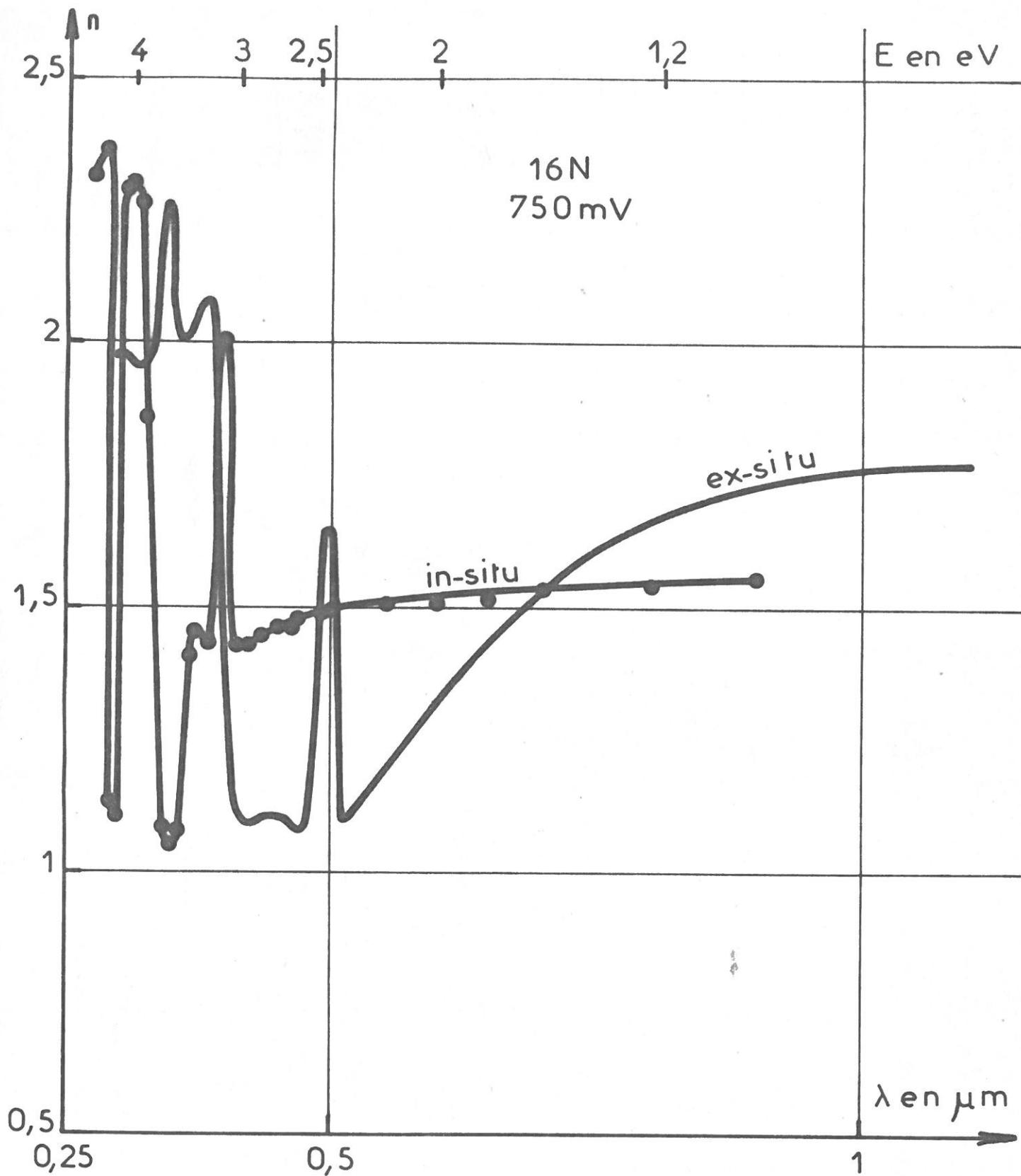


Figure 28

la tension anodique ait assez peu d'influence sur la stoechiométrie des oxydes sauf (14N-850mV) qui présente un fond continu un peu plus élevé. Par contre il y a une évolution très nette en fonction de la concentration en acide : les couches préparées à (16N-750mV) ayant une composition plus proche de la stoechiométrie que (12N-750mV).

IV.3.2 Influence de l'incorporation d'un élément étranger.

Etant donné que le fond continu d'absorption masque, pour les résultats in-situ, les transitions de champ cristallin, nous avons recours aux résultats ex-situ pour les énergies comprises entre 1 et 3,4eV. On observe sur les courbes d'absorption le déplacement des pics vers les hautes énergies ; ce phénomène est particulièrement visible sur le pic à 1,75eV de NiO massif qui se déplace jusqu'à 2,25eV pour (14N-750mV) et même 2,35eV pour (16N-750mV). Nous avons montré que ces bandes étaient caractéristiques de l'ion Ni^{2+} et du champ cristallin du réseau de NiO. Le déplacement de ces bandes est donc lié dans NiO anodique à des perturbations du réseau cristallin. Nous savons par ailleurs qu'il existe un parallélisme entre le déplacement de ces bandes et le déplacement des bandes de l'ion Ni^{2+} en solution du fait de la complexation de ce dernier. C'est ainsi que Orgel (77) a montré que le pic d'absorption à 1,75eV de l'ion Ni^{2+} se déplace jusqu'à 2eV quand l'ion est complexé par l'hexamine, 2,25eV quand c'est la triéthylène-diamine et 2,4eV quand c'est O-phénantroline. Le réseau cristallin de NiO anodique doit donc être perturbé par l'incorporation d'éléments étrangers dans la maille cristalline. Si de plus, nous supposons que le déplacement des raies est proportionnel à la perturbation du réseau, nous pouvons dire que la couche (14N-750mV) incorpore moins d'éléments étrangers que celle obtenue à (16N-750mV) ; cet élément étranger peut être, d'après les conclusions du chapitre III, le soufre sous une forme plus ou moins oxydée.

Si à présent, on s'intéresse aux variations du gap

en fonction des conditions de préparation des couches, on constate sur les courbes in-situ que (12N-750mV) et (14N-850mV) présentent la forme générale de la courbe de NiO massif, avec un fort déplacement vers les basses énergies pour (12N-750mV), tandis que la courbe (16N-750mV) est très perturbée dans cette zone. Sur les courbes relatives aux films anodiques le gap représente un saut d'absorption de $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ tandis que pour NiO massif ce saut est $4,9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Puisque cette transition met en jeu des porteurs de charge, nous pouvons dire que le nombre de porteurs est moins important dans les couches que dans NiO massif.

Nous avons raisonné jusqu'ici sur les cas (12N-750mV), (14N-750mV) et (16N-750mV) parce que l'évolution des propriétés optiques avec la concentration en acide nous a paru particulièrement caractéristique, cependant on pourrait faire un certain nombre de remarques sur l'évolution des propriétés optiques en fonction de la tension anodique : la couche (14N-600mV) présente des pics moins déplacés qu'à (14N-750mV). Les couches préparées à (14N-850mV) présentent des bandes d'absorption très larges qui peuvent être confondues avec les bandes de l'ion Ni^{3+} (78). On peut supposer que pour (14N-850mV), un grand nombre d'ions Ni^{3+} sont présents dans l'oxyde.

Notre hypothèse de départ était que les couches que nous étudions sont constituées d'oxyde de nickel NiO. Grâce aux méthodes optiques que nous avons mises au point, nous avons montré que cette hypothèse était trop restrictive. En effet, nous avons mis en évidence que ces couches présentent les particularités suivantes :

- La présence du fond continu d'absorption révèle un écart à la stoechiométrie ^{plus} faible pour (16N-750mV) que pour (14N-750mV) et (14N-600mV), il devient très important pour (14N-850mV) et (12N-750mV).

- Le déplacement des bandes d'absorption indique peut être l'inclusion de soufre provenant de l'anion de la

solution ; cette supposition déjà suggérée lors de l'étude des propriétés électrochimiques des couches (paragraphe III.4) repose aussi sur le fait que plusieurs auteurs (80, 81) ont montré l'inclusion de $\text{SO}_4^{=}$ dans les couches formées au cours de l'oxydation anodique du tantale ou du niobium dans des solutions concentrées d'acide sulfurique.

Nous sommes donc maintenant amenés à préciser nos connaissances sur la composition des couches anodiques étudiées in-situ. Cela implique la mise en oeuvre d'autres méthodes d'étude que nous allons présenter et dont nous analyserons les résultats au chapitre V.

CHAPITRE V

STRUCTURE DES COUCHES ANODIQUES

Compte tenu des données fournies par les méthodes optiques et pour approfondir nos connaissances sur les couches anodiques, il faut chercher à déterminer quantitativement l'écart stoechiométrique et l'inclusion d'éléments étrangers dans l'oxyde. Il faut donc connaître les concentrations des différents éléments constituant la couche, c'est-à-dire le nickel, l'oxygène et le soufre. Une autre donnée importante est de savoir comment se répartissent les différents éléments dans la maille cristalline ; pour étudier les propriétés structurales de ces couches nous avons fait appel aux différentes techniques de la diffraction électronique. Nous confronterons en fin de chapitre les résultats obtenus par ces différentes méthodes avec ceux du chapitre IV.

V.1 Analyse chimique de la composition de la couche.

Deux difficultés surgissent lorsque l'on veut effectuer le dosage des constituants de nos couches anodiques : il est impossible de détacher la couche du substrat et les quantités de matière mises en jeu sont très faibles (200 µg au plus). En premier lieu pour réduire au maximum la masse du substrat, nous avons travaillé sur des feuilles de nickel de 50 µm d'épaisseur (provenance Goodfellow metal Ltd) dont la composition est rappelée dans le tableau I.

V.1.1 Dosage du nickel - Mesure de la densité de la couche.

Pour doser le nickel dans la couche, nous utilisons

la propriété manifestée par l'oxyde anodique, de se dissoudre dans l'acide sulfurique dès que l'électrode n'est plus polarisée. Une feuille de nickel de surface bien définie (5 cm^2 généralement) est oxydée sur les deux faces ; on mesure l'épaisseur de la couche suivant la méthode décrite au paragraphe II.3.1.1. Ensuite, cette électrode est plongée une minute dans une solution sulfurique de concentration et de volume donnés, la couche se dissout et le nickel passe en solution ; il suffit de doser ce nickel en solution sulfurique par la méthode colorimétrique à la diméthyl glyoxime (83). Pour vérifier que le nickel du substrat ne passe pas en solution, on utilise une feuille de nickel débarassée de sa couche d'oxyde de la façon que nous venons de décrire, et on la plonge à nouveau dans une solution d'acide sulfurique identique à celle utilisée dans le premier temps du dosage ; on ne peut mettre en évidence la présence de nickel dans ces conditions, donc à la précision de la mesure ($\pm 5 \text{ ppm}$), on ne constate aucune dissolution du substrat.

La suite d'opérations que nous venons de décrire permet aussi de déterminer la densité de la couche d'oxyde. En effet, si on prend la précaution de peser sur une balance suffisamment sensible (Electrobalance Cahn type G-2, sensibilité $0,05 \mu\text{g}$) l'électrode oxydée puis la même électrode débarassée de sa couche d'oxyde, on voit que l'on peut obtenir une mesure de la densité de l'oxyde. Malheureusement, la balance que nous utilisons ne nous permet pas d'opérer sous vide ; il se produit probablement sur les feuilles de nickel oxydées un phénomène d'absorption des gaz de l'air ambiant aussi la précision des résultats est très inférieure à la sensibilité des appareils utilisés et particulièrement dans les conditions où l'épaisseur des films est la plus faible. Cette dernière mesure est cependant vérifiée pour certaines conditions électrochimiques par la mesure indirecte de densité que l'on peut obtenir grâce aux mesures d'interférences de rayons X (paragraphe II.3.1.1). Les résultats relatifs au dosage du nickel et à la mesure de la densité sont reportés dans le tableau VI.

V.1.2 Dosage de l'oxygène

L'oxygène a été dosé au Laboratoire d'Analyses Physiques de Pau, par une méthode de microanalyse classique dans son principe ; une feuille de nickel est oxydée sur ses deux faces, l'ensemble nickel plus couche est évaporé dans un four à haute température et on dose l'oxygène total contenu dans le substrat de nickel en tant qu'impureté et dans les deux couches, ce qui conduit à des teneurs brutes de l'ordre de 100µg d'oxygène. Le nickel de base contenant très peu d'oxygène (13µg/g), nous pouvons considérer que la teneur en oxygène des couches est la différence entre la teneur en oxygène du système métal-couche et de la teneur en oxygène du nickel seul. Les résultats de ces analyses figurent dans le tableau VI.

V.1.3 Dosage du soufre

Le soufre s'incorporant à partir de l'anion de la solution, nous avons choisi une méthode de dosage radiochimique du soufre ^{35}S pour mesurer cette incorporation. On prépare des solutions d'acide sulfurique marquées au ^{35}S à partir de $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$, (activité 50mc /ml, provenance C.E.A.) de telle manière que l'activité de la solution soit environ 0,05mc /ml. On prépare les couches d'oxyde à partir de telles solutions sur des pastilles de nickel ; on mesure ensuite l'activité des pastilles de nickel oxydées (84) à l'aide d'un détecteur de rayons β de très grande surface et à très faible bruit de fond* (Appareillage Beckman). Pour obtenir un étalon d'activité, on dépose sur une pastille vierge de nickel une quantité connue de solution marquée dont on dose l'activité. De cette manière, on élimine les

* Je remercie Monsieur le Professeur Simonoff, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan, d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. Je remercie Monsieur le Professeur Fleury de m'avoir aidé pour effectuer les mesures et interpréter les résultats.

corrections entre les dosages proprement dits et les étalonnages puisque la géométrie système actif-détecteur est identique dans les deux cas. On peut calculer la quantité de soufre contenue dans la couche de la manière suivante :

L'activité dans la couche ^{35}A est :

$$^{35}\text{A} = \Lambda ^{35}\text{N} \cdot \epsilon$$

$$^{35}\text{N} = \frac{^{35}\text{A}}{\Lambda \epsilon}$$

avec ^{35}N = nombre d'atomes de ^{35}S

$$\Lambda = \text{C}^{\text{te}} \text{ de décroissance de } ^{35}\text{S} = \frac{0,693}{\text{T}}$$

T = Période de ^{35}S

ϵ = Efficacité du compteur

L'activité de la solution ^{35}a est :

$$^{35}\text{a} = \Lambda \cdot ^{35}\text{n} \epsilon$$

^{35}n = nombre d'atomes de ^{35}S dans n ml de solution

soit au total dans la solution, le nombre n_{S} d'atomes de soufre

$$n_{\text{S}} = ^{35}\text{n} + ^{32}\text{n}$$

On a dans la couche le même rapport d'atomes ^{32}S et ^{35}S que dans la solution :

$$^{32}\text{N} + ^{35}\text{N} = \frac{^{35}\text{A}}{\Lambda \epsilon} \left(1 + \frac{^{32}\text{n}}{^{35}\text{n}} \right)$$

On peut négliger 1 devant $\frac{^{32}\text{n}}{^{35}\text{n}}$, d'où le nombre total d'atomes de soufre dans la couche :

$$\text{N} = \frac{^{35}\text{A}}{^{35}\text{a}} \cdot ^{32}\text{n}$$

^{35}S est un émetteur β^- d'énergie 167 keV et de période 87,9 jours, c'est un émetteur bêta "mou". Une fraction importante des électrons émis lors de la désintégration peut être absorbée dans la couche qui joue ainsi le rôle d'émetteur et d'écran. Pour évaluer cet effet, mentionnons que 3 mg/cm^2 de produit absorbent approximativement la moitié des particules β émises ; or, nos couches représentent $0,04 \text{ mg/cm}^2$ au maximum soit une absorption de 1 % des particules. Nous avons donc négligé l'absorption des particules β dans nos calculs.

Nous avons regroupé dans le tableau VI tous les résultats relatifs aux analyses chimiques des couches d'oxydes et à la mesure de leur densité, les teneurs en produit sont exprimées en g/cm^3 .

TABLEAU VI

C. - V H_2SO_4^- mV	teneur en Ni	teneur en O	teneur en S	densité obtenue par pesées	densité par Rayons X	Formule Brute
12 N - 750	2.27	0.78	0.38	4.20		$\text{NiO}_{0,95} \text{S}_{0,19}$
14 N - 750	1.74	0.53	0.20	2.80	2.77	$\text{NiO}_{0,91} \text{S}_{0,17}$
16 N - 750	3.46	0.64	0.30	4.10		$\text{NiO}_{0,77} \text{S}_{0,17}$
14 N - 600	2.40	0.66	0.27	3.01		$\text{NiO}_{0,98} \text{S}_{0,20}$
14 N - 850	1.65	0.62	0.24	2.70		$\text{NiO}_{1,31} \text{S}_{0,25}$
NiO massif	5.24	1.43	0	6.67		

Une première conclusion se dégage à la lecture de ce tableau : c'est que l'hypothèse de l'incorporation de $\text{SO}_4^{=}$ n'est pas compatible avec la teneur en soufre. Si l'on retenait cette hypothèse, tout l'oxygène de la couche devrait être lié au soufre et l'oxyde de nickel NiO n'existerait plus, ce qui est en contradiction avec tous nos autres résultats, et impliquerait de plus la présence du nickel avec une valence anormale. L'anion doit se réduire suivant un mécanisme que nous avons décrit au chapitre III et seul le soufre pourrait s'incorporer dans la couche. Cette incorporation de soufre peut se faire soit par substitution d'atomes d'oxygène dans le réseau de NiO , soit par formation d'un composé défini entre le nickel et le soufre. Nous avons alors fait appel à la diffraction électronique pour étudier plus en détail l'organisation structurale des couches anodiques.

V.2 Etude de la structure cristalline de la couche par diffraction électronique.

V.2.1 Préparation des échantillons.

L'examen des couches préparées sur des électrodes massives a d'abord été effectué en diffraction par réflexion ; l'épaisseur maximum atteinte par les couches permet de faire ces observations sans être gêné par le substrat qui n'est pas atteint par le faisceau d'électrons. Mais les résultats les plus fins ont été obtenus par examen de lames minces en transmission. Pour effectuer ces études, on part des feuilles de nickel de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur ; un polissage électrolytique par jet, à l'aide d'un appareil construit au laboratoire, permet de les amincir jusqu'à la formation au centre de l'électrode, d'un petit trou dont les bords en forme de biseau ont une épaisseur inférieure à 1000 \AA . Ces lames ainsi préparées sont oxydées grâce à notre montage potentiostatique. Après traitement les lames de nickel sont examinées en microscopie et microdiffraction électronique (tension

14 N 750 mV

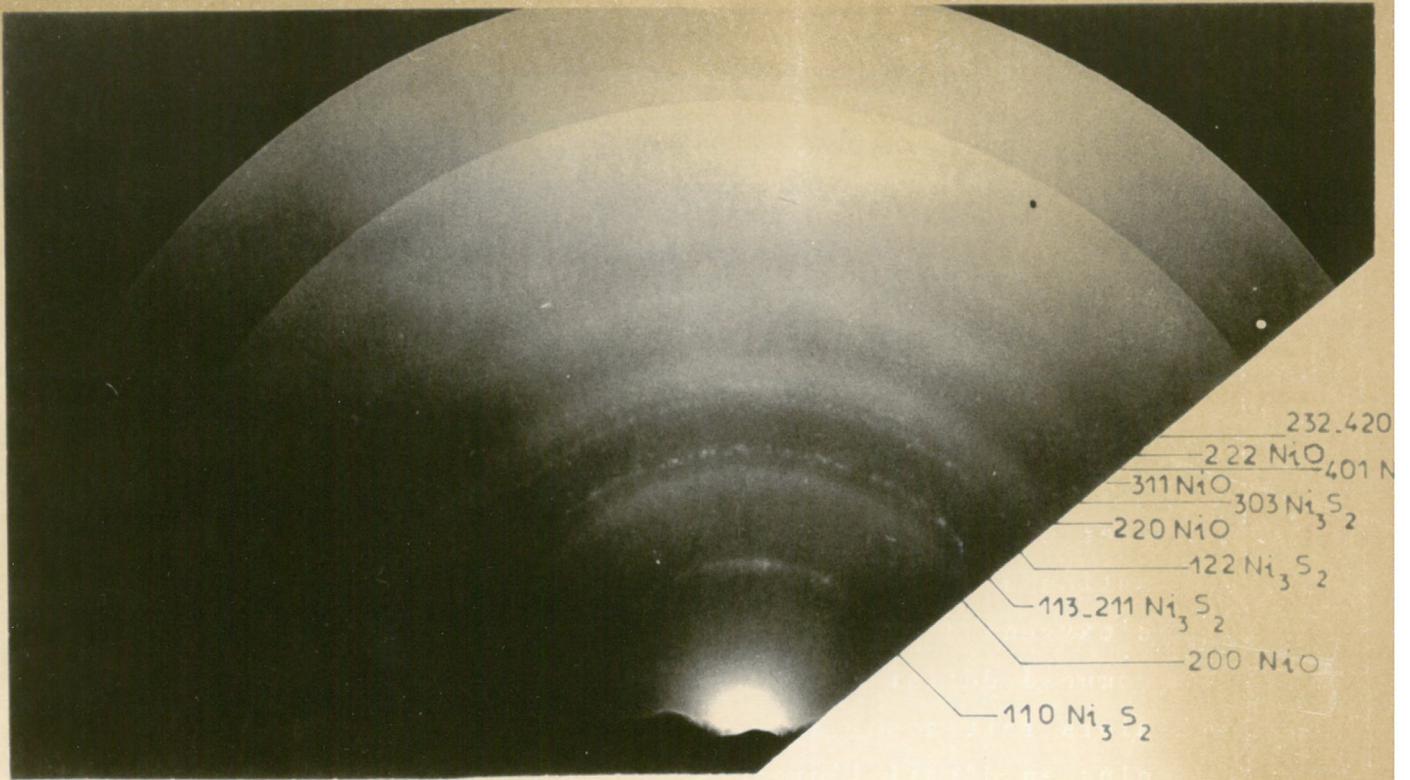


Figure 29

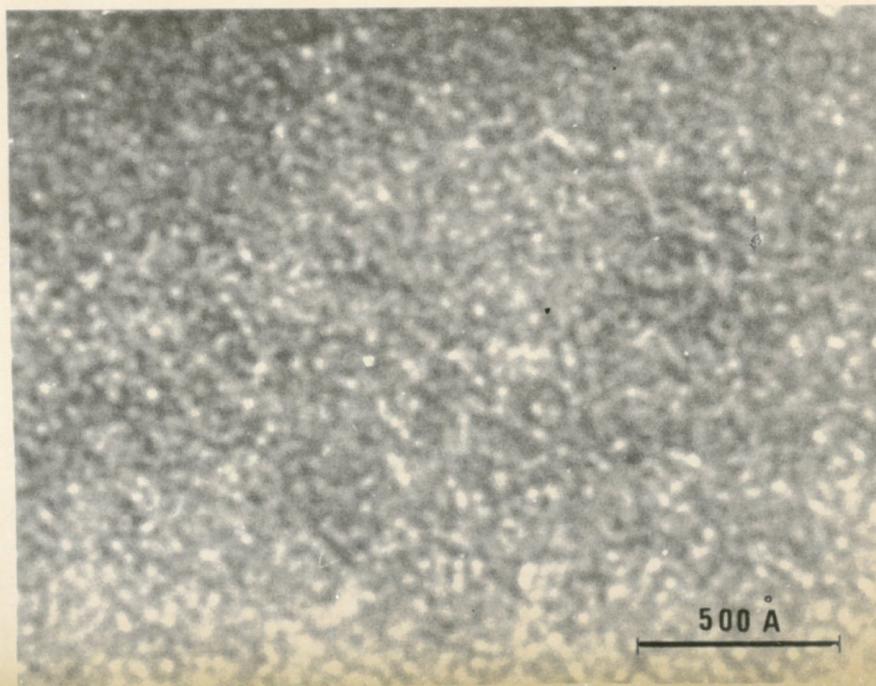
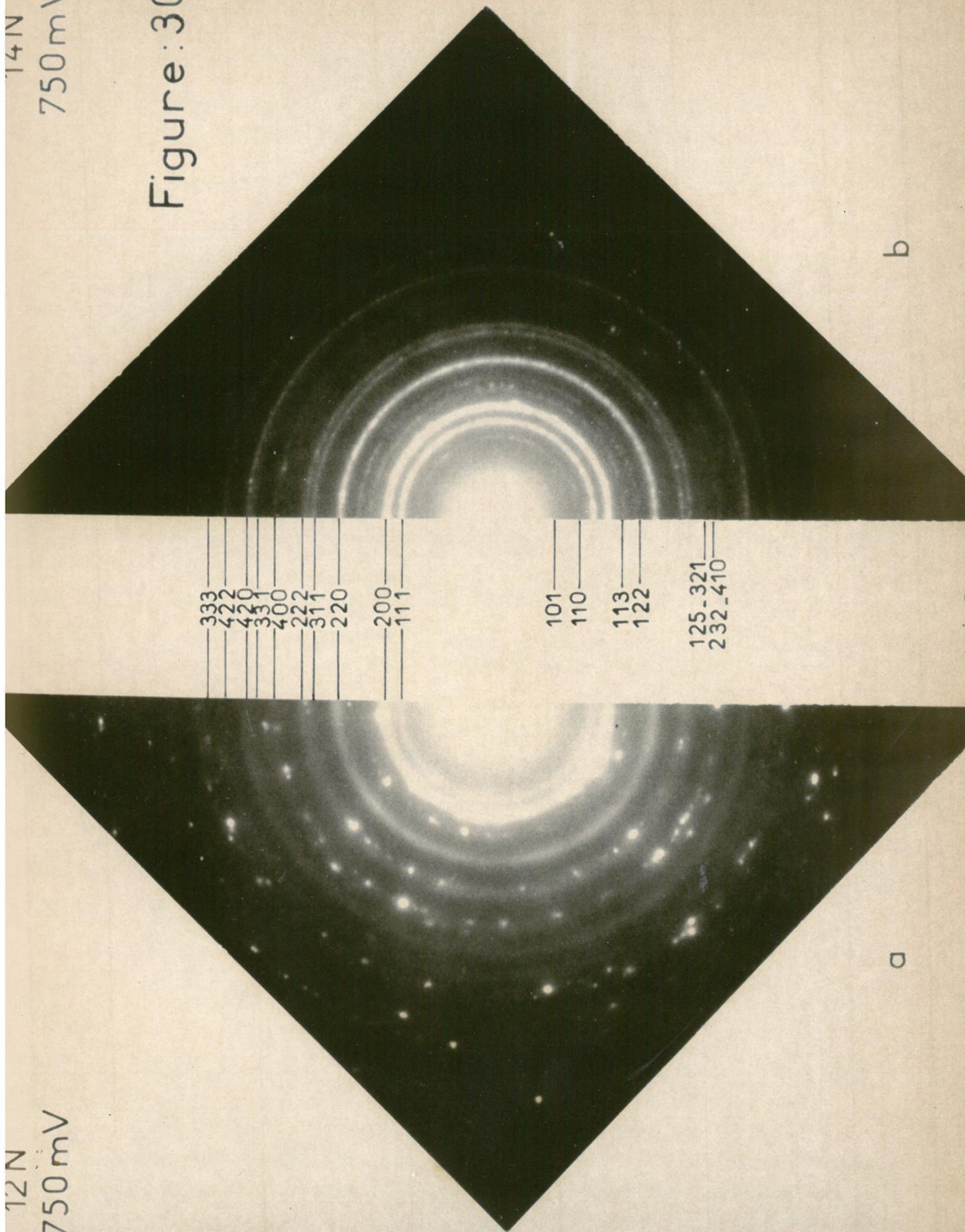


Figure 31

12 N
750 mV

14 N
750 mV

Figure: 30



a

b

d'accélération des électrons 98 kV. Quelques lames ont été examinées au microscope électronique de 1MV de Toulouse) ; ces mêmes lames peuvent être observées à l'aide d'un diffractographe dont la tension d'accélération des électrons peut être élevée jusqu'à 90kV (13). Les observations au microscope de 1MV et au diffractographe ont été effectuées par Mlle Calsou du Laboratoire de Physique Structurale de l'Université P. Sabatier de Toulouse.

V.2.2 Résultats des observations.

Dans le domaine de tension anodique et de concentration^{en} acide que nous explorons, nous avons observé des diagrammes de diffraction dont les anneaux correspondent aux distances interréticulaires du nickel ($a = 3,524 \text{ \AA}$) et de l'oxyde NiO cubique à faces centrées ($a = 4,176 \text{ \AA}$). Dans le cas où les couches sont les plus épaisses (14N - 750mV) on observe en réflexion les anneaux de NiO mais aussi ceux de Ni₃S₂ (rhomboédrique $a = 4,041$, $\alpha = 90^\circ 18'$). Ce comportement est illustré par la figure 29 obtenue au cours de l'observation d'une électrode massive de nickel **traitée à 750mV** dans l'acide sulfurique 14N. On remarque sur ce cliché qu'il est très difficile d'indexer les anneaux correspondant à NiO du fait de leur élargissement et de leur faible contraste, aussi avons nous préféré travailler en transmission sur des lames minces plutôt qu'en réflexion. Ces lames ont été traitées dans les diverses conditions électrochimiques. Dans toutes les conditions, on trouve l'oxyde de nickel NiO que l'on peut indexer jusqu'à (333) au lieu de (222) en réflexion.

Le cliché figure 30a correspond à une couche (12N - 750mV) ; on constate la présence de NiO tandis que le nickel du substrat n'apparaît plus que par un diagramme de points très peu intense, aussi n'avons nous pas indexé les anneaux correspondant au nickel ; on ne trouve pas trace d'anneaux de Ni₃S₂, tandis que sur le cliché 30b correspondant à une couche (14N - 750mV), on a pu indexer les anneaux de NiO et

Ni_3S_2 . On remarque aussi sur ce dernier cliché que la répartition d'intensité des anneaux de NiO et Ni_3S_2 est différente. Les anneaux de NiO sont larges et diffus tandis que ceux de Ni_3S_2 correspondent plutôt à une suite de points. En première approximation, on peut penser que les structures cristallines de NiO et Ni_3S_2 sont très différentes, la première correspondant à une structure très divisée, presque amorphe, la seconde étant relative à des petits cristallites.

Le tableau VII permet de comparer les valeurs théoriques (85) des distances interréticulaires d et des intensités i de l'oxyde de nickel NiO et du sulfure Ni_3S_2 avec celles relevées expérimentalement sur les figures 29 et 30. Dans le cas de la figure 29, il n'apparaît que les premiers anneaux (les plus intenses) de NiO et Ni_3S_2 .

V.3 Discussion

Les résultats obtenus par les mesures optiques, l'analyse chimique et la diffraction électronique permettent de faire maintenant un certain nombre d'hypothèses sur la structure réelle des couches.

V.3.1 Existence de pores

La densité des couches est très faible, particulièrement dans le cas (14N - 750mV). Bien que les erreurs expérimentales sur ce type de mesure soient très importantes, les valeurs que nous avons trouvées, se situaient toujours nettement au-dessous de 6,67 densité de l'oxyde NiO pur et stoechiométrique. Cette densité très faible de la couche anodique ne peut être attribuée qu'à l'existence de pores dans la couche ou à de très importantes distorsions dans le réseau cristallin de NiO dues à la présence du soufre. Or, on ne retrouve pas dans les diagrammes de diffraction électronique, la trace de ces distorsions, il doit donc s'agir de pores. L'existence des pores est d'ailleurs confirmée par

TABLEAU VII

hkl	d			i
	théorique	fig.28	fig.29a	
101 Ni ₃ S ₂	4.040			2790
110 Ni ₃ S ₂	2.864	2.85		4270
111 NiO	2.406		2.40	4472
003 Ni ₃ S ₂	2.337			458
200 NiO	2.084	2.07	2.08	8862
202 Ni ₃ S ₂	2.020			1561
113 Ni ₃ S ₂	1.810	1.80		1650
211 Ni ₃ S ₂	1.803		1.83	1622
122 Ni ₃ S ₂	1.651	1.64		2900
220 NiO	1.473	1.47	1.47	2356
015 Ni ₃ S ₂	1.350			95
303 Ni ₃ S ₂	1.346	1.35		114
214 Ni ₃ S ₂	1.275			302
311 NiO	1.256	1.24	1.25	815
401 Ni ₃ S ₂	1.222	1.21		275
006 Ni ₃ S ₂	1.214			28
222 NiO	1.203	1.19	1.20	1182
042 Ni ₃ S ₂	1.160			77
125 Ni ₃ S ₂	1.123	1.14		210
321 Ni ₃ S ₂	1.118		1.12	206
232) Ni ₃ S ₂	1.082			1000
410) Ni ₃ S ₂	1.079		1.07	
400 NiO	1.042		1.04	452
404 Ni ₃ S ₂	1.010			223
324 Ni ₃ S ₂	0.981			45
331 NiO	0.956		0.95	247
502) Ni ₃ S ₂	0.952			77
330) Ni ₃ S ₂				
420 NiO	0.932		0.93	1045
045 Ni ₃ S ₂	0.926			75
226 Ni ₃ S ₂	0.915			69
422 Ni ₃ S ₂	0.901			68
217 Ni ₃ S ₂	0.884			67
511 Ni ₃ S ₂	0.883			65
018 Ni ₃ S ₂	0.878			33
422 NiO	0.851		0.85	657
333 NiO	0.802		0.79	140

la micrographie (figure 31) qui montre à très fort grossissement une structure lacunaire des couches anodiques avec des pores de 20 Å à 50 Å de diamètre environ dans une zone où la lame est de très faible épaisseur et où le nickel sous-jacent a complètement disparu. Il faut remarquer que dans la mesure du volume de la couche, pour calculer la densité, on suppose la couche pleine et homogène ; on a donc une mesure de la densité globale de la couche et non celle du matériau composant ce film.

V.3.2 Utilisation et limites d'application de la relation de Clausius-Mossotti.

V.3.2.1 Limites d'utilisation.

Les résultats présentés jusqu'à présent reposent essentiellement sur l'analyse des courbes de coefficients d'absorption. En ce qui concerne l'indice de réfraction, pour un semi-conducteur, il n'existe aucune base théorique permettant de relier les variations de l'indice de réfraction à une quelconque propriété de la couche. Cependant, l'utilisation de la relation de Clausius-Mossotti, qui fait intervenir l'indice de réfraction, devrait permettre de remonter à certaines propriétés structurales de la couche.

La relation de Clausius-Mossotti, écrite sous sa forme la plus générale, permet de relier les variations de $\epsilon_{\infty} = n^2$ à la polarisabilité des molécules et donc à leur structure, on a en effet :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i$$

N_i nombre d'atomes de polarisabilité α_i .

ou en se ramenant à des constantes physiques plus accessibles :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0$$

M = masse moléculaire

d = densité

N = nombre d'Avogadro

α_0 = polarisabilité totale.

Le produit $\frac{4\pi}{3} N\alpha_o$ est souvent appelé réfractivité moléculaire R et cette dernière relation utilisant R est alors appelée relation de Lorenz - Lorentz. Il faut souligner que l'emploi de cette relation est délicat car il repose sur un certain nombre d'hypothèses, lorsqu'on désire étudier un composé du type des oxydes anodiques ; en effet, il est indispensable de connaître le pourcentage d'ionicté et de covalence des liaisons entre les éléments constituant l'oxyde. Aussi la relation de Lorenz - Lorentz est-elle plus souvent appliquée à des molécules organiques, pour lesquelles les valeurs de polarisabilité sont celles d'éléments à liaison covalente, à des gaz pour lesquels on utilise la polarisabilité atomique, à des solutions avec les polarisabilités ioniques. Pour les solides, le problème est extrêmement complexe. On trouvera dans (87) des exemples de calcul rigoureux de polarisabilité des ions dans divers cristaux d'oxydes.

L'utilisation sans précaution de la relation de Clausius-Mossotti a amené ainsi un certain nombre d'auteurs à des conclusions pour le moins surprenantes. Bockris et coll (15) ont utilisé les valeurs de réfraction de Ni^{2+} et O^{2-} valables pour les oxydes métalliques, pour déterminer la composition du film de passivité sur le nickel dans l'acide sulfurique 1N ; ils trouvent ainsi $NiO_{1,7}$ ce qui implique la présence exclusive dans leur film de Ni^{3+} , dont la réfraction ionique est différente de Ni^{2+} . Ces auteurs arrivent donc à un résultat en désaccord total avec leurs hypothèses de départ. D'autres auteurs (86) n'hésitent pas à assimiler l'indice de réfraction d'une monocouche à celui du matériau massif.

Nous allons montrer que connaissant les formules brutes des films anodiques et moyennant un certain nombre d'hypothèses que nous justifierons, on peut, en utilisant la réfraction moléculaire, obtenir des données semi-quantitatives sur l'état des liaisons entre les éléments qui constituent ces films.

V.3.2.2 Application de la relation aux films anodiques.

Nos hypothèses sont les suivantes :

- Les réfractivités moléculaires de chacun des films sont explicitées en fonction des réfractivités des ions qui les composent : Ni^{2+} , Ni^{3+} ainsi que Ni^{4+} et Ni^+ qui interviennent respectivement pour rétablir la neutralité électrique dans les cas (14N-850mV) et (16N-750mV), S^{2-} , O^{2-} et enfin de Ni_3S_2 (phase séparée dans le cas (14N-750mV)).

- Du fait de la présence dominante du réseau de NiO dans les clichés de diffraction électronique, nous avons utilisé les réfractivités ioniques valables pour les oxydes métalliques; comme valeurs pour Ni^{2+} et O^{2-} , nous avons pris (79) :

$$\{\text{Ni}^{2+}\} = 4,95\text{cm}^3 \quad \{\text{O}^{2-}\} = 1,49\text{cm}^3$$

Dans ces conditions, les cinq inconnues sont $\{\text{Ni}^+\}$, $\{\text{Ni}^{3+}\}$, $\{\text{Ni}^{4+}\}$, $\{\text{S}^-\}$ et $\{\text{Ni}_3\text{S}_2\}$; parallèlement, nous pouvons écrire cinq relations, pour chaque état électrochimique étudié en utilisant pour $n^2 = \epsilon_\infty$ la valeur asymptotique de n lorsque λ croît (tableau V ϵ_∞ ex-situ).

(12N - 750mV)

$$0,72 \{\text{Ni}^{2+}\} + 0,28 \{\text{Ni}^{3+}\} + 0,95 \{\text{O}^-\} + 0,19 \{\text{S}^-\} = 9,97$$

(14N - 600mV)

$$0,64 \{\text{Ni}^{2+}\} + 0,36 \{\text{Ni}^{3+}\} + 0,98 \{\text{O}^-\} + 0,20 \{\text{S}^-\} = 10,56$$

(14N - 750mV)

$$0,56 \{\text{Ni}^{2+}\} + 0,44 \{\text{Ni}^{3+}\} + 0,66 \{\text{O}^-\} + 0,11 \{\text{Ni}_3\text{S}_2\} = 11,71$$

(14N - 850mV)

$$0,88 \{\text{Ni}^{3+}\} + 0,12 \{\text{Ni}^{4+}\} + 1,31 \{\text{O}^-\} + 0,25 \{\text{S}^-\} = 14,67$$

(16N - 750mV)

$$0,82 \{\text{Ni}^{2+}\} + 0,18 \{\text{Ni}^+\} + 0,74 \{\text{O}^-\} + 0,17 \{\text{S}^-\} = 7,71$$

Ce qui conduit à :

$$\{\text{Ni}^{3+}\} = 8,8 \text{ cm}^3 \quad \{\text{Ni}_3\text{S}_2\} = 29,6 \text{ cm}^3$$

$$\{\text{Ni}^{4+}\} = 12,6 \text{ cm}^3 \quad \{\text{S}^-\} = 13,8 \text{ cm}^3$$

$$\{\text{Ni}^+\} = 1,1 \text{ cm}^3$$

L'évolution de la réfractivité ionique du nickel en fonction de sa valence est en très bon accord avec la bibliographie (79 table 35).

La valeur trouvée pour $\{S^{2-}\}$ nous montre que le soufre établit avec le reste du réseau de NiO des liaisons essentiellement ioniques. La table 22 de la référence (79) montre en effet que $\{S^{2-}\}$ dans les composés ioniques (MgS, CuS, BaS) varie de $11,2\text{cm}^3$ à $16,51\text{cm}^3$ tandis que dans les composés fortement covalents, la réfractivité du soufre n'est que de $5,35\text{cm}^3$.

Pour Ni_3S_2 , le calcul de la réfractivité moléculaire dans l'hypothèse de liaisons purement ioniques conduit à $25,6\text{cm}^3$, dans l'hypothèse d'un composé covalent à $34,7\text{cm}^3$. Le sulfure de nickel formé anodiquement a donc un caractère beaucoup plus ionique que covalent.

Pour conclure et montrer que les hypothèses sur lesquelles sont basées nos calculs sont fondées, nous avons repris le calcul de Bockris et avec nos propres valeurs de $\{Ni^{3+}\}$; nous trouvons alors que le film que ces auteurs ont étudié aurait une composition de $NiO_{1,33}$, valeur beaucoup plus réaliste et en accord avec les autres résultats de la littérature que $NiO_{1,7}$ qui ne pouvait être qu'une forme non stoechiométrique de Ni_2O_3 .

V.3.3 Structure des couches anodiques

V.3.3.1 Couches formées à (12N - 750mV)

Les résultats obtenus tant par les méthodes optiques et chimiques que par la diffraction électronique, nous permettent de proposer des modèles pour décrire la structure des oxydes anodiques. Pour (12N-750mV), on obtient des formules chimiques brutes contenant du soufre mais la diffraction électronique ne nous permet pas de mettre en évidence l'existence d'un composé défini de cet élément; par ailleurs, les propriétés optiques suggèrent la présence dans la couche d'oxyde de nickel assez désorganisé. La figure 32 présente

une structure cristallographique possible de cet oxyde anodique qui peut rendre compte des propriétés que nous venons de rappeler. Il s'agit d'une "macromaille" d'oxyde de nickel de paramètre $5a, a, a$, dont la formule est $Ni_{20}O_{15}S_5$, dans laquelle un certain nombre d'atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes de soufre. La répartition des atomes de soufre est aléatoire mais ceux-ci se placent toujours en gardant les positions c. f. c. de NiO. A partir de ce modèle on peut calculer les intensités des anneaux du composé $Ni_{20}O_{15}S_5$ à partir du facteur de structure et compte tenu du facteur de diffusion atomique ; le calcul a été effectué dans le cadre de l'approximation cinématique ; on trouve tous les anneaux caractéristiques de NiO ainsi que deux anneaux supplémentaires de faible intensité et correspondant à des distances interréticulaires voisines de celles des réflexions de Ni_3S_2 ; ceci explique qu'expérimentalement, on n'observe pour (12N-750mV) que les anneaux correspondant à l'oxyde NiO et parfois un halo continu situé entre 4 et 2,90 Å.

V.3.3.2 Couches formées à (14N-750mV)

Dans ce cas, la formule brute s'éloigne peu de celle de (12N-750mV), mais la diffraction électronique met clairement en évidence la formation dans la couche du sulfure de nickel Ni_3S_2 , par ailleurs les propriétés optiques de (14N-750mV) sont celles qui se rapprochent le plus de l'oxyde pur, mais non stoechiométrique NiO. La formule chimique dans ce cas peut être détaillée, ce qui conduit à $NiO_{1,22} + 0,11 Ni_3S_2$ et la structure cristallographique est un assemblage des deux réseaux de NiO et de Ni_3S_2 , probablement séparés par de larges pores. L'existence d'un réseau distinct de NiO non stoechiométrique, dépourvu d'inclusion de soufre explique que l'on puisse dans ce cas déterminer des propriétés optiques plus proches de celles du monocristal de NiO que dans les autres conditions.

V.3.3.3 Couches formées à (16N-750mV)

Les résultats que nous avons obtenus dans ce cas

ne nous ont pas permis d'établir un modèle ou même de suivre l'évolution des propriétés des couches en fonction de la concentration en acide de la solution. Les deux caractéristiques que nous pouvons dégager sont simplement que les propriétés optiques de ces couches s'éloignent considérablement de l'oxyde NiO et que ces couches contiennent nettement moins d'oxygène que celles préparées pour les quatre autres conditions que nous avons étudiées. Ce fait peut être relié à la diminution de la concentration des ions OH⁻ dans la solution. On note en effet que la teneur en oxygène diminue régulièrement lorsque la concentration en acide croît de 12 à 16N alors que la teneur en soufre reste constante aux erreurs expérimentales près.

V.3.3.4 Couches formées à (14N-600mV) et (14N-850mV).
Evolution des propriétés en fonction de la tension anodique.

Tout au long de ce travail, nous avons souligné la très grande similitude des propriétés des couches formées à (12N-750mV) et (14N-600mV) aussi le modèle que nous avons décrit pour (12N-750mV) convient-il pour (14N-600mV).

Le cas (14N-850mV) est beaucoup plus complexe : l'analyse chimique montre une quantité d'oxygène importante et les propriétés optiques indiquent la présence de l'ion Ni³⁺ ; cet ensemble de résultats nous laisse penser que la structure réelle de la couche est plus proche de celle de Ni₂O₃ que de celle de NiO. Il n'existe pas de donnée cristallographique sur Ni₂O₃ qui nous permette d'établir un modèle plus élaboré.

On voit donc que lorsque la tension anodique croît, la concentration en oxygène dans la couche croît et l'on passe ainsi d'un oxyde NiO sous-stoechiométrique à 600mV à un oxyde du type Ni₂O₃ à 850mV. L'évolution de l'incorporation du soufre est plus complexe à suivre, nous pensons qu'à 600 et 850mV, le soufre se substitue à l'oxygène dans les réseaux respectivement de NiO et de Ni₂O₃ tandis qu'à 750mV, il se forme plutôt un composé défini avec le nickel Ni₂S₃.

V.3.4 Influence des propriétés des couches sur le comportement anodique du nickel

Les résultats que nous venons de présenter sur la structure des couches anodiques devraient permettre de mieux comprendre le comportement du nickel dans les solutions concentrées d'acide sulfurique et notamment les deux phénomènes qui singularisent les films que nous avons étudiés ; à savoir l'existence d'une épaisseur limite pour les couches et la variation très grande de cette épaisseur en fonction de la tension anodique et de la concentration en acide.

Dans le domaine que nous avons étudié, nous avons mis en évidence que la composition chimique des couches est loin d'être définie et constante et qu'en fait elle est le résultat d'un double phénomène : évolution du rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ avec la tension anodique, évolution du mode d'incorporation du soufre avec la concentration en acide.

Compte tenu de l'existence des pores au niveau macroscopique et des lacunes sur le plan microscopique dues aux écarts à la stoechiométrie, le transfert ionique à travers la couche est très facile ; la migration des ions O^{2-} favorise la croissance de la couche, celles des ions Ni^{2+} est liée à la dissolution du nickel sous-jacent. Par conséquent, le facteur qui empêche la croissance du film de se poursuivre est donc sa dissolution chimique puisque lorsque la couche n'est plus polarisée, elle se dissout rapidement dans l'électrolyte. Lorsque la chute de tension dans la couche atteint une valeur telle que le potentiel de l'interface film-électrolyte est égal au potentiel de dissolution μ_d , la couche ne croît plus. Une approche quantitative de ce phénomène se traduirait par une équation du type :

$$\mu_d = V_a - f(\rho, i, d_{\text{lim}})$$

V_a : tension anodique,

ρ : résistivité de la couche,

i : courant.

Or, la résistivité et le potentiel de dissolution sont inconnus. Par ailleurs, il faut noter que les écarts à la stoechiométrie et l'inclusion du soufre influencent très fortement la conductivité, quand au potentiel de dissolution, il doit aussi varier dans une moindre mesure avec la composition des couches.

Remarquons enfin que l'oxyde de nickel NiO se dissout beaucoup plus difficilement que Ni_2O_3 ou NiO_2 par exemple (64). Or, nous avons montré que les couches formées à (14N-750mV) sont celles dont les propriétés se rapprochent le plus de NiO massif. Cette difficulté de dissolution à (14N-750mV) expliquerait pourquoi ces couches atteignent une épaisseur limite beaucoup plus grande que dans tous les autres cas.

CONCLUSION

L'objet de ce travail a été l'étude des propriétés des couches anodiques au moyen d'une méthode que nous avons dû concevoir en fonction de la spécificité du problème ; nous avons montré que pour accéder in-situ à ces propriétés, nous devons faire appel à une méthode optique. L'idée de suivre l'évolution du pouvoir réflecteur d'un système métal-couche-électrolyte, en fonction de la longueur d'onde, à l'aide de la spectroréflexométrie à sphère intégratrice nous a permis :

- d'étudier des phénomènes se déroulant dans des milieux très agressifs,
- de calculer les indices optiques dans un important domaine de longueur d'onde et donc d'atteindre des données structurales sur les couches.

Nous avons tout d'abord montré qu'il était possible à partir de l'équation théorique du pouvoir réflecteur de remonter à ces indices optiques et à l'épaisseur de la couche. Pour ce faire à une longueur d'onde donnée, on enregistre les variations du pouvoir réflecteur R en fonction du nombre de coulombs Q qui traversent la cellule ; la relation théorique qui lie R et Q contient des paramètres ajustables : les deux indices optiques et deux paramètres qui décrivent la croissance de la couche. Il s'agit alors de trouver les valeurs de ces quatre paramètres ajustables de façon à rendre compte au mieux des variations expérimentales de R . Pour résoudre ce problème, nous avons établi un système d'équations surdimensionné à quatre inconnues. Les inconnues de ce système non-linéaire sont évaluées par une méthode statistique d'optimisation. L'utilisation pratique de cette méthode a nécessité la mise au point d'un programme sur ordinateur que nous avons rédigé en FORTRAN IV.

L'emploi de cette nouvelle technique a été adapté à l'étude des films qui apparaissent sur le nickel polarisé dans des solutions concentrées d'acide sulfurique. En préalable à l'étude proprement dite des structures de couches nous avons tenu à définir rigoureusement leur domaine d'existence et leur vitesse de croissance. Nous avons ainsi mis en évidence la présence d'un maximum très aigu de l'épaisseur limite des couches qui est une fonction à la fois de la tension anodique et de la concentration en acide de la solution. Ceci nous a conduit à retenir cinq conditions électrochimiques caractéristiques permettant de suivre l'évolution des propriétés des couches à l'intérieur de leur domaine d'existence.

Nous avons déterminé pour ces cinq conditions les valeurs des indices optiques des films entre 1 et 4eV. De l'analyse des variations des coefficients d'absorption se dégagent deux constatations :

- la mise en évidence d'un fond continu d'absorption que nous avons relié aux écarts à la stoechiométrie,
- le déplacement en fonction de l'énergie lumineuse des bandes d'absorption, par rapport à celles de l'oxyde de nickel NiO pur et stoechiométrique, qui a été relié à de profondes perturbations structurales des films.

Nous avons pu suivre grâce à nos mesures in-situ l'évolution de ces deux phénomènes avec la tension anodique et la concentration de la solution sulfurique.

Les résultats obtenus par les méthodes optiques ont été confrontés et complétés grâce à des techniques d'études plus classiques telles que l'analyse chimique et la diffraction électronique. Il a été possible de déterminer les formules chimiques brutes ainsi que la densité des couches anodiques. Ceci nous a conduit à des résultats en contradiction avec les idées généralement admises jusqu'ici : nous avons montré que l'anion de la solution ne s'incorpore pas sous la forme d'ions $\text{SO}_4^{=}$ mais subit une réaction de réduction qui entraîne l'inclusion de soufre ou d'un sulfure ;

par ailleurs, la densité de l'oxyde anodique est 2 à 3 fois plus faible que celle de l'oxyde massif, du fait de la présence de pores dans la couche. Remarquons ici que ces résultats jettent un doute sur les évaluations d'épaisseur de couches faites par de nombreux auteurs grâce à la réduction coulométrique puisque ces mesures prennent en compte, pour les calculs, la densité de l'oxyde massif. Grâce à la connaissance des formules chimiques, et à partir d'hypothèses que nous avons justifiées, nous avons pu utiliser la relation de Clausius-Mossotti et obtenir ainsi des renseignements sur l'état des liaisons établies entre les différents éléments - nickel, oxygène, soufre - constituant les couches anodiques. Enfin, en confrontant l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous avons proposé dans un certain nombre de cas des modèles qui rendent compte des propriétés et de la structure cristallographique des films anodiques. L'étude ultérieure de films formés dans des solutions moins concentrées permettra, au moyen de la méthode que nous avons développée, d'atteindre aux propriétés des couches passives proprement dites.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. ZUCCHI, G. GILLI, P. BOREA, G. TRABANELLI - *Corrosion Sci.* (1972), 12, 699.
- (2) M. DAGUENET, M. FROMENT, M. KEDDAM - *J. Microscopie* (1966), 5, 569.
- (3) K. ARNOLD, K. VETTER - *Z. Elektrochem.* (1960), 64, 244 et 407.
- (4) N. SATO, G. OKAMOTO - *J. Electrochem. Soc.* (1963), 110, 605.
- (5) T. GROMOBOY, L. SHREIR - *Electrochim. Acta* (1966), 11, 895.
- (6) I. AMMAR, S. DARWISH - *Electrochim. Acta* (1966), 11, 1541.
- (7) J. MIELUCH - *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* (1969), 17, 43 et 609.
- (8) R. COWAN, R. STAEHLE - *J. Electrochem. Soc.* (1971), 118, 557.
- (9) U. EBERSBACH, K. SCHWABE, K. RITTER - *Electrochim. Acta* (1967), 12, 927.
- (10) H. FELLER, H. RÄTZER-SCHEIBE, W. WENDT - *Electrochim. Acta* (1972), 17, 187.
- (11) A. SUKHOTIN, P. STANISKEVSKY - *Proceedings of 3rd International Congress of Metal Corrosion, Moscou* (1966), 1, 375.
- (12) L. YAGROUPOLSKAYA, A. GORDONNAYA - *Zasch. Metallov* (1968), 4, 713.
- (13) R. CALSOU, M. FROMENT - *Corrosion Trait. Protection* (1969), 17, 1.
- (14) M. KESTEN, H. FELLER - *Electrochim. Acta* (1971), 16, 763.
- (15) J. O'M BOCKRIS, A. REDDY, B. RAO - *J. Electrochem. Soc.* (1966), 113, 1133.
- (16) A. REDDY, B. RAO - *Canad. J. Chem.* (1969), 47, 2687 et 2693.
- (17) N. SATO, K. KUDO - *Electrochim. Acta à paraître ou Corrosion Engineering* (1972), 21, 24 (en japonais)

- (18) H. GOBRECHT, W. PAATSH, R. THULL - *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* (1971), 75, 1353.
- (19) P. PASCAL - *Chimie Minérale* (1963), XVII, 731, Masson, Par
- (20) P. PASCAL - *Chimie Minérale* (1963), XVII, 743, Masson, Par
- (21) F. MORIN - *Semiconductors*, N. Hannay ed. (1959), 621, Reinhold New-York.
- (22) A. BOSMAN, H. VAN DAAL - *Adv. in Physics*(1970), 19, 1.
- (23) M. DIGNAM - *Oxides and oxide films*, J. Diggle ed. (1972), 1, 92, M. Dekker, New York.
- (24) P. DRUDE - *Ann. Physik* (1889), 272, 532 et 865, (1890), 275, 481.
- (25) L. TRONSTADT - *Trans. Farad. Soc.*, (1933), 29, 502.
- (26) *Ellipsometry in the measurement of surface and thin films* N.B.S. Miscellaneous Publication (1963), 256.
- (27) *Recent development in ellipsometry*. *Surface Sci.* (1969), 16, 1.
- (28) J. KRUGER, P. HAYFIELD - *Handbook of corrosion test november* (1971).
P. HAYFIELD - *Adv. Corros. Sci. Technol. U.S.A.* (1972), 2, 43.
- (29) D. HOLMES, D. FEUCHT - *J. Opt. Soc. Am.* (1967), 57, 466.
- (30) A. WINTERBOTTOM- N.B.S. Miscellaneous Publication (1963), 256, 97.
- (31) H. LAYER - *Surface Sci.* (1969), 16, 177.
- (32) J. MONIN, J. HOUDARD, G. BOUTRY - *Comptes Rendus* (1968), 267B, 1078 et (1970), 270B, 200.
et
J. MONIN - *Thèse de Doctorat es Sciences, Paris* (1972), A.O. C.N.R.S., 7502.
- (33) C. FENSTERMAKER, F. Mc CRACKIN - *Surface Sci.* (1969), 16, 85.
- (34) K. VEDAM, S. SO - *Surface Sci.* (1972), 29, 379.
- (35) M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF - *Corrosion Trait. Protection* (1968), 16, 165.
- (36) W. HANSEN - *J. Opt. Soc. Am.* (1968), 58, 380
Symposium Farad. Soc. (1970), N° 4, 27.

- (37) N. HARRICK - *Internal Reflexion Spectroscopy* (1967), Interscience Publisher New York
N. HARRICK, A. CARLSON - *Appl. Opt.* (1971), 10, 19.
- (38) J. Mc INTYRE, D. ASPNES - *Surface Sci.* (1971), 24, 417.
- (39) G. HASS - *J. Opt. Soc. Am.* (1963), 53, 620.
- (40) I. KHAN, J. LEACH, N. WILKINS - *Corrosion Sci.* (1966), 6, 483.
- (41) L. YOUNG, A. HARKNESS - *Canad. J. Chem.* (1966), 44, 2409.
- (42) N. WILKINS - *Corrosion Sci.* (1965), 5, 3.
- (43) E. CORL, H. WIMPFLEIMER - *Solid State Electronics* (1964), 7, 755.
- (44) J. BENNETT, M. BOOTY - *Appl. Opt.* (1969), 8, 2366.
- (45) A. HUGOT-LE GOFF - *Galvanotechnik. Oberflächenschutz* (1967), 57, 97.
- (46) J. PORTEUS - *J. Opt. Soc. Am.* (1963), 53, 1314.
- (47) J. JACQUEZ, H. KUPPENHEIM - *J. Opt. Soc. Am.* (1955), 45, 460.
- (48) P. PASCAL - *Chimie Minérale* (1961), XIII, 1362, Masson, Paris.
- (49) LANDOLT, BORNSTEIN - (1962), 2, 8e partie. Constantes optiques, Springer Verlag.
- (50) M. BARRETT, R. PARSONS - *Symp. Farad. Soc.* (1970), N°4, 72.
- (51) G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF - *Comptes Rendus* (1972), 274B, 365.
- (52) H. KIESSIG - *Ann. Physik* (1931), 10, 769.
- (53) P. CROCE, G. DEVANT, M. GANDAIS, A. MARAUD - *Acta Cryst.* (1962), 15, 424.
- (54) P. CROCE, L. NEVOT, B. PARDO - *Nouv. Rev. Optique Appliquée* (1972), 3, 37.
- (55) A. COMPTON, S. ALLISON - *X-Ray in theory and experiment* (1935), Van Nostrand, New York.
- (56) Y. LINNICK - *Méthode des moindres carrés* (1963) Dunod, Paris.
J. MANDEL - *The Statistical analysis of experimental data* (1964), 113, J. Wiley New York.

- (57) M. TOURNARIE - *J. Phys.* (1969), 30, 737.
- (58) J. NELDER, R. MEAD - *Computer Journal* (1965), 7, 308.
- (59) A. CYROT - *Doctorat de Spécialité* (1972), Paris.
- (60) G. BLONDEAU, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF - *Comptes Rendus* (1970), 271C, 795.
G. BLONDEAU - *Doctorat de Spécialité Chimie Physique*, Paris (1971).
- (61) A. JOUANNEAU - *Thèse de Doctorat ès Sciences en préparation*.
- (62) J. O'M BOCKRIS, M. GENSHAW, H. WROBLOWA - *Electrochim. Acta* (1971), 16, 1859.
- (63) K. HEUSLER - *Z. Elektrochem.* (1958), 62, 582.
- (64) D. YOHE, E. YEAGER, R. GREEF, A. RIGA - *Electrochim. Acta* (1968), 13, 1351.
- (65) G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF - *Comptes Rendus* (1972), 275C, 125.
- (66) D. ADLER, J. FEINLEB - *Phys. Rev.* (1970), 2B, 3112.
- (67) R. POWELL, W. SPICER - *Phys. Rev.* (1970), 2B, 2182.
- (68) J. GOODENOUGH - *Les oxydes des métaux de transition* (1973), Gauthier Villars, Paris.
- (69) L. MESSICK, W. WALKER, R. GLOSSER - *Phys. Rev.* (1972), 6B, 3941.
- (70) R. NEWMAN, R. CHRENKO - *Phys. Rev.* (1959), 115, 882.
- (71) W. DOYLE, G. LONERGAN - *Discussion Farad. Soc.* (1958), 26, 27.
- (72) C. ROSSI, W. PAUL - *J. Phys. Chem. Solids* (1969), 30, 2295.
- (73) D. REINEN - *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1965), 69, 82.
- (74) W. LOW - *Phys. Rev.* (1958), 109, 247.
- (75) O. HOLMES, D. Mc CLURE - *J. Chem. Phys.* (1957), 26, 1686.
- (76) R. KNOX, M. INCHAUSPE - *Phys. Rev.* (1959), 116, 1093.
- (77) L. ORGEL - *J. Chem. Phys.* (1955), 23, 1004.
- (78) D. Mc CLURE - *J. Chem. Phys.* (1962), 36, 2757.

- (79) S. BATSANOV - *Refractometry and Chemical Structure* (1966), Van Nostrand New York.
- (80) P. DRAPER - *Acta Met.* (1963), 11, 1061.
- (81) G. AMSEL, C. CHERKI, G. FEUILLADE, J. P. NADAI - *J. Phys. Chem. Solids* (1969), 30, 2117.
- (82) G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF - *Proceedings of the Symposium on oxide-electrolyte interfaces*. R. Alwitt ed. (1973), 215.
- (83) C. CHARLOT - *Analyse quantitative minérale* (1955), 597, Masson, Paris.
- (84) G. FRIEDLANDER, J. KENNEDY - *Chimie Nucléaire et radiochimie* (1960), 319, Dunod, Paris.
- (85) R. WYCKOFF - *Crystal Structures* (1965), Interscience Publisher New York.
- (86) F. MEYER, M. SPARNAAY - *Symp. Farad. Soc.* (1970), N° 4, 17.
- (87) E. UZAN, V. CHANDRASEKHARAN - *J. Phys.* (1973), 34, 733.