

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 8 Mai 1945 – Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Kawther FERNANE

Intitulé :

**ETUDE DES COUCHES MINCES A BASE DE
CARBONE PREPAREES PAR
ELECTRODEPOSITION**

Sous la Direction de : Prof. Hayet MOUMENI

Juin 2022

Remerciements

Après avoir rendu grâce à Allah le tout puissant et le miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

Ce travail de mémoire a été effectué au Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux à l'université 8 Mai 1945- Guelma.

Mes plus sincères remerciements vont à mon encadreur : Professeur Hayet MOUMENI pour son encadrement et ses compétences, et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir. Elle m'a laissé toute la latitude d'explorer mes propres voies tout en m'accompagnant et en me prodiguant conseils, aides et soutien.

Mes vifs remerciements vont aux membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier particulièrement Madame Lamaa AOUISSI de m'avoir toujours donné le temps nécessaire pour m'aider et pour ses conseils avisés et ses remarques toujours justes.

J'aimerais également remercier les membres du laboratoire pour leur soutien et leur disponibilité.

Toute ma gratitude à mes professeurs qui ont su patiemment m'inculquer, au fil de toutes ces années, méthodes, connaissances et discipline, et sans lesquels je n'aurai certainement pas pu mener à bien ce travail.

Je remercie les gens qui m'ont appuyé au cours de ma vie :

- Ma mère et mon père
- Mon frère et ma sœur
- Mohamed
- Mes chères : Onss et yaekoube

Enfin, tous mes remerciements à mes collègues et tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

ملخص

هذا العمل عبارة عن دراسة تجريبية للأغشية الرقيقة من الكربون الشبيه بالماس DLC و DLC/Ni المحضر بواسطة الترسيب الكهربائي على ركائز نحاسية من حمام قائم على الايثانول.

سمحت لنا الدراسة التي أجريت عن طريق الفولتميترى الدوري أولا بتحديد المجال المحتمل لتشكيل الرقيقة DLC. ثم حددنا خواص ذرات الكربون بالتالي الية تكوين طبقات الحركية وعائد التفاعل.

سمحت لنا الدراسة عن طريق الزمن بمتابعة ظاهرة انبات ونمو رواسب DLC.

ركزنا على تأثير وقت الترسيب و تطبيق الإمكانيات على الخصائص الفيزيائية للطلاء DLC (الكتلة المترسبة؛ سمك الرواسب و معدل الترسيب). تمت دراسة مقاومة التآكل للرواسب من خلال تحليل المنحنيات الاستقطاب من خلال تحديد المعلمات الكهروكيميائية للتآكل (تيار التآكل؛ إمكانيات التآكل ومقاومة الاستقطاب). بالنسبة للطبقات الرقيقة DLC/Ni تابعنا تأثير تركيز النيكل على الخصائص المختلفة (الكتلة المترسبة؛ سمك الطبقة ومعدل الترسيب) وكذلك سلوكها فيما يتعلق بالتآكل. أخيرا تم اجراء دراسة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية على الطبقات الرقيقة.

الكلمات الرئيسية : الكربون -DLC ؛ الطبقات الرقيقة ؛DLC\Ni؛ منشطات Ni ؛ الكهروكيميائية؛ التآكل.

Résumé

Ce travail est une étude expérimentale des couches minces de Diamond Like Carbon (DLC) et DLC dopés au Ni (DLC/Ni) préparées par électrodéposition sur des substrats en cuivre à partir d'un bain à base d'éthanol. L'étude par voltamétrie cyclique nous a permis de déterminer d'abord le domaine de potentiels de formation des atomes de carbone et par conséquent le mécanisme de formation des couches minces DLC. Ensuite nous avons déterminé la cinétique et le rendement de la réaction. L'étude par chronoampérométrie nous a permis de suivre les phénomènes de germination et croissance des dépôts DLC. Nous avons porté notre attention sur l'effet du temps de déposition et du potentiel appliqué sur les caractéristiques physiques des revêtements DLC (masse déposée, épaisseur des dépôts et vitesse de déposition). La résistance à la corrosion des dépôts a été étudiée par l'analyse des courbes de polarisation à travers la détermination des paramètres électrochimiques de la corrosion (courant de corrosion, potentiel de corrosion, résistance de polarisation). Pour les couches minces DLC/Ni, nous avons suivi l'effet de la concentration du nickel sur les différentes propriétés (masse déposée, épaisseur de la couche, vitesse de déposition) ainsi que leur comportement vis-à-vis de la corrosion. Enfin une étude par spectroscopie UV-Visible a été réalisée sur les couches minces DLC/Ni.

Mots-clés: carbone-DLC, couches minces, DLC/Ni, dopage au Ni, Électrodéposition, corrosion.

Abstract

The present work is an experimental study of Diamond Like Carbon (DLC) and Ni-doped DLC (DLC/Ni) thin films prepared by electrodeposition on copper substrates from an ethanol-based bath. The study by cyclic voltammetry (CV) allowed us to determine the potential domain of formation of carbon atoms and consequently the mechanism of formation of DLC thin films. Based on the CV results, the kinetics mode and the yield of the reaction have been determined. The chronoamperometry study allowed us to follow the nucleation and growth phenomena of the DLC. We focused on the effect of deposition time and applied potential on the physical characteristics of DLC coatings (deposited mass, thickness of deposits, and deposition rate). The corrosion resistance of the deposits was studied by analyzing the polarization curves through the determination of the electrochemical parameters of corrosion (corrosion current, corrosion potential, polarization resistance). For DLC/Ni thin films, the effect of nickel concentration on different properties (deposited mass, layer thickness, deposition rate) has been determined as well as their behavior with respect to corrosion. Finally, a study by UV-Visible spectroscopy was carried out on the DLC/Ni thin films.

Keywords: carbon- DLC, thin films, DLC/Ni, Ni-doped, electrodeposition, corrosion.

Sommaire :

Introduction	1
Chapitre 1. Etude bibliographique	4
1.1 L'atome de Carbone	5
1.2 Structure électronique du carbone	6
1.2.1 Notions d'hybridation des orbitales atomiques.....	6
1.3 Les formes allotropiques du carbone	7
1.3.1 Le graphite	7
1.3.2 Le diamant	9
1.3.3 Le graphène.....	12
1.3.4 Les fullerènes	15
1.3.5 Diamond- Like- Carbon (DLC)	15
1.4 Phénomène de corrosion.....	24
1.5 Les différents modes de corrosion	25
1.5.1 Corrosion chimique.....	25
1.5.2 Corrosion bactérienne	25
1.5.3 Corrosion électrochimique.....	26
1.6 Principales formes de corrosion électrochimique.....	26
1.6.1 Corrosion uniforme	27
1.6.2 Corrosion localisé	27
1.7 Les facteurs de la corrosion	29
1.8 Protection contre la corrosion	31
1.8.1 Revêtements métalliques	31
1.8.2 Revêtements organiques non métallique	31
1.8.3- Revêtements inorganiques non métalliques	32
1.8.3 Protection par modification du milieu corrosif	33
1.8.4 Protection par passivation	33
Chapitre 2. Techniques expérimentales	34
2.1 Electrodéposition	35

2.2	Principe de l'électrodéposition	35
2.2.1	Réactions d'oxydoréduction	35
2.2.2	Cellule électrochimique	36
2.2.3	Le potentiel d'équilibre de l'électrode	36
2.3	Mécanismes de l'électrodéposition	37
2.3.1	Formation de la double couche électrique	37
2.3.2	Phénomène d'électrocristallisation	38
2.3.3	Cristallisation	39
2.4	Paramètres de l'électrodéposition.....	44
2.4.1	Nature du bain.....	44
2.4.2	Nature du substrat	44
2.4.3	Effet du temps de déposition.....	44
2.4.4	Température	45
2.4.5	Tension d'électrolyse	45
2.4.6	Densité de courant.....	45
2.4.7	Potentiel d'hydrogène (pH).....	45
2.4.8	Les additifs.....	45
2.5	Méthodes de caractérisation électrochimique.....	46
2.5.1	Voltampérométrie cyclique.....	46
2.5.2	Chronoampérométrie	51
2.5.3	Etude électrochimique de la corrosion.....	52
2.6	La spectrométrie ultraviolet-visible.....	55
2.6.1	Principe de la spectrométrie UV-Visible	56
2.6.2	Analyse de l'absorption des composés organiques.....	57
2.7	Éléments étudiés	58
2.7.1	Le substrat en cuivre	58
2.7.2	Éthanol	60
2.7.3	Nickel.....	61
	Chapitre 3. Résultats et discussions	63
3.1	Procédure expérimentale	64
3.1.1	Montage et appareillage électrochimique	64
3.1.2	Cellule électrochimique à trois électrodes	64
3.1.3	Les électrodes.....	65

3.1.4	Préparation de la surface des substrats.....	66
3.1.5	Conditions d'élaboration des couches DLC	66
3.1.6	Produits chimiques utilisés	67
3.1.7	Appareils de mesures utilisés.....	68
3.2	Etude par voltampérométrie cyclique.....	69
3.2.1	Rendement en courant (Rc).....	72
3.3	Etude de la formation des couches DLC	72
3.3.1	Effet du temps de déposition.....	72
3.3.2	Effet du potentiel appliqué.....	75
3.4	Etude des couches DLC/Ni.....	83
3.4.1	Effet de la concentration du Nickel	84
	Conclusion	93
	Bibliographie	95

Liste des figures

Chapitre1 : Etude bibliographique

Figure 1. 1 : Les trois hybridations de l'atome de carbone.....	7
Figure 1. 2 : Photographie d'un échantillon (à gauche) et sa structure hexagonale (à droite)....	7
Figure 1. 3 : Structure cristalline du carbone diamant	10
Figure 1. 4 : Photographie d'un cristal de diamant	11
Figure 1. 5 : Schéma représentatif de la structure en nid d'abeille du graphène	13
Figure 1. 6 : Représentation schématique d'une molécule de fullerène	15
Figure 1. 7 : Représentation schématique de l'arrangement atomique des DLC	16
Figure 1. 8 : Diagramme ternaire représetant les différents types de DLC.....	17
Figure 1. 9 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	22
Figure 1. 10 : Schéma de principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	22
Figure 1. 11 : Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	23
Figure 1. 12 : Schéma de principe du procédé Sol-Gel.....	24
Figure 1. 13 : Schéma explicatif des demi-réactions de la corrosion	25
Figure 1. 14 : Corrosion uniforme (1) et localisée d'un métal (2)	27
Figure 1. 15 : Catégories de la corrosion électrochimique	29

Chapitre2 : Techniques expérimentales

Figure 2. 1 : Schéma des cellules électrochimiques (a) à deux électrodes, (b) à trois électrodes	36
Figure 2. 2 : Schéma des régimes des dépôts en surtension et sous-tension.....	37
Figure 2. 3 : Schéma de la double couche électrique à l'interface solide/électrolyte modèle de Gouy-Chapman-Stern.....	38
Figure 2. 4 : Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique. (A, A' et A' (ads) sont les espèces oxydées, P, P' et P' (ads) sont les espèces réduites.....	39
Figure 2. 5 : Variation de I_{max}^2 en fonction de t_{max} dans la nucléation instantanée, et progressive	42
Figure 2. 6 : Les différentes modes de croissance cristalline : (a) Frank-Van der Merve, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov	44
Figure 2. 7 : Voltampérogramme cyclique d'un couple red/ox	47

Figure 2. 8 : Courbe intensité-potentiel pour un système rapide	48
Figure 2. 9 : Courbe intensité-potentiel pour un système lent	49
Figure 2. 10 : Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$	51
Figure 2. 11 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination 3D.....	52
Figure 2. 12 : Courbe de polarisation	53
Figure 2. 13 : Courbe de la résistance de polarisation	54
Figure 2. 14 : Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique typique	55
Figure 2. 15 : Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde	56
Figure 2. 16 : Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule	57
Figure 2. 17 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.....	59
Figure 2. 18 : Représentation schématique de la molécule d'éthanol	60

Chapitre3 : résultats et discussions

Figure 3. 1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces DLC et Ni/DLC.....	64
Figure 3. 2 : Photographie de la cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces.....	64
Figure 3. 3 : Photographie du substrat en cuivre utilisé	65
Figure 3. 4 : Photographie de l'électrode de platine utilisée	65
Figure 3. 5 : Photographie de l'électrode de référence utilisée (au chlorure d'argent (Ag/AgCl)	66
Figure 3. 6 : Appareil LAB-IoN utilisé pour la préparation de l'eau déminéralisée.....	68
Figure 3. 7 : Photographie des appareils de mesure utilisés : (a) Balance électronique, (b) pH mètre (c) Agitateur magnétique.....	68
Figure 3. 8 : Le voltampérogramme du substrat en cuivre immergé dans le bain électrolytique contenant l'éthanol.	71
Figure 3. 9 : Photographies des couches minces de DLC élaborées sur le cuivre pour différents temps de déposition	73
Figure 3. 10 : Variation de l'épaisseur des dépôts DLC en fonction du temps de déposition .	75
Figure 3. 11 : Courbes chronoampérométriques obtenues pour différents potentiels appliqués	77
Figure 3. 12 : Variations de l'épaisseur des dépôts DLC en fonction du potentiel appliqué ...	79

Figure 3. 13 : Courbes de polarisation des couches DLC obtenues sous différents potentiels appliqués.....	81
Figure 3. 14: Courbes de polarisation des différentes couches de DLC/Ni dans le milieu 3.5% NaCl	86

Liste des tableaux

Chapitre1. Etude bibliographique

Tableau 1. 1 Caractéristiques physiques du carbone	5
Tableau 1. 2 Propriétés physiques du graphite	9
Tableau 1. 3 Propriétés physiques du diamant	12
Tableau 1. 4 Propriétés physiques du graphène	14
Tableau 1. 5 Propriétés des différents types de DLC	17
Tableau 1. 6 Propriétés des DLC	19
Tableau 1. 7 Les principaux facteurs de la corrosion	30

Chapitre2. Techniques expérimentales

Tableau 2. 1 Propriétés physico-chimique du cuivre	59
Tableau 2. 2 Propriétés physico-chimique de l'éthanol.....	60
Tableau 2. 3 Caractéristique physico-chimiques de Nickel	61

Chapitre3. Résultats et discussions

Tableau 3. 1 : Composition chimique des bains électrolytiques.	67
Tableau 3. 2 : Valeurs des grandeurs caractéristiques du voltamogramme	70
Tableau 3. 3 : Valeurs de la masse des couches déposées.	74
Tableau 3. 4 : Valeurs des masses et des épaisseurs des couches déposées.	74
Tableau 3. 5 : Valeurs des masses déposées et des épaisseurs des couches obtenues.	78
Tableau 3. 6 : Valeurs des vitesses de déposition des couches obtenues.	79
Tableau 3. 7 : Paramètres de corrosion.	82
Tableau 3. 8 : Composition du bain et conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches DLC/Ni.	83
Tableau 3. 9 : Conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches DLC/Ni.	84
Tableau 3. 10: Valeurs des caractéristiques physiques des couches DLC/Ni.	84
Tableau 3. 11: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation	87

Introduction

La corrosion est un phénomène de détérioration des métaux et alliages à la suite de leur interaction avec un environnement chimique. Les conséquences graves du processus de corrosion sont devenues un problème d'importance mondiale. En effet, la corrosion entraîne d'importantes pertes par sa destruction des matériaux et représente une charge financière importante pour l'entretien et la réparation du matériel détruit. Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, la manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement résistant à la corrosion sur sa surface.

Parmi les matériaux de revêtements protecteurs, les couches minces de carbone type diamant appelées DLC (Diamond Like Carbon) ont été largement utilisées. Ces matériaux sont des formes de carbone amorphe contenant à la fois des atomes hybridés sp^2 , comme dans le graphite, et des atomes hybridés sp^3 , comme dans le diamant. Cette particularité structurale permet de faire varier les propriétés mécaniques, optiques, électriques, chimiques et tribologiques de ces matériaux à travers l'optimisation de la proportion des atomes de carbone de chaque type d'hybridation. En effet, un taux d'hybridation sp^3 élevé rapprochera les propriétés du matériau de celles du diamant, à savoir d'excellentes propriétés tribologiques, une très haute résistance mécanique ainsi qu'une meilleure conduction thermique. À l'opposé, si le taux de liaisons sp^2 est dominant, le matériau obtenu possèdera des propriétés plus proches de celles du graphite, comme une meilleure conduction électrique ou une rigidité moindre.

Les films minces DLC ont été principalement préparés par deux types de méthodes : la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Toutefois, ces méthodes nécessitent l'utilisation de la haute tension, et le travail sous une atmosphère contrôlée. Pour cela, l'électrodéposition est une méthode simple qui nous offre une nouvelle voie de synthèse des films DLC. Depuis la première étude d'électrodéposition des couches minces DLC par Namba et al en 1992 [1], l'électrodéposition de ces films a été étudiée par plusieurs groupes de recherche [2]. La méthode d'électrodéposition, comparée aux méthodes CVD et PVD, présente des avantages évidents en termes de configuration simple, de

basse température et de faible coût. Cependant, tous les travaux sur la préparation des couches minces DLC ont montré que les paramètres d'électrodéposition tels que la densité du courant, le potentiel appliqué, le temps de déposition, la température, la composition et le pH du bain..., ont une grande influence sur les différentes propriétés des couches minces obtenues [3] [4]. Des efforts considérables ont été donc consacrés à la préparation des films DLC avec une structure uniforme sur divers substrats.

De nombreuses études ont aussi identifié la grande inertie chimique de ces couches à base de carbone et d'hydrogène dans des environnements liquides agressifs (acides ou basiques) et contenant des chlorures. Basé sur ces constatations, une autre voie efficace a été développée qui consiste au dopage des films minces DLC par différents éléments [5] [6] [7]. L'utilisation de ces couches pour des applications tribologiques nécessitant aussi une bonne résistance à la corrosion des pièces revêtues, a été envisagée.

La préparation, par électrodéposition, des films minces DLC dopés a été reconnue en raison de ses nombreux avantages encourageants, tels que, la dispersion uniforme des éléments et le dopage facile ainsi que l'ajustement de la concentration et la nature des dopants. Divers éléments, tels que le Ni, Cr, Cu et F, ont été largement utilisés pour le dopage des matrices DLC afin d'améliorer la microstructure et les propriétés de ces films [7] [8]. Parmi tous les éléments mentionnés, un grand intérêt a été porté aux films minces DLC dopés au Ni [9].

C'est dans ce contexte que s'insère l'objet de ce travail qui consiste à étudier les couches minces DLC et DLC dopées au Ni, DLC/Ni, préparées par électrodéposition dans un bain d'éthanol sur un substrat en cuivre. Nous avons étudié l'effet des paramètres d'électrodéposition, à savoir l'effet du temps de déposition, du potentiel appliqué et de la concentration du nickel dans le bain, afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité et d'évaluer ensuite, par étude électrochimique, leur comportement, en milieu chloruré, vis-à-vis de la corrosion. Enfin une étude par spectroscopie UV-Visible a été réalisée.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Le premier chapitre rassemble les notions générales sur les hybridations des orbitales atomiques, les formes allotropiques du carbone, l'élaboration des couches minces DLC et les concepts fondamentaux du phénomène de corrosion. Le second chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces DLC et DLC/Ni. Le troisième chapitre est structuré en deux grandes parties. La première partie regroupe les conditions d'élaboration des couches minces DLC et l'ensemble

des résultats de l'analyse des courbes de voltampérométrie cyclique et de chronoampérométrie ainsi que l'étude de leur résistance à la corrosion. La deuxième partie porte sur l'étude des caractéristiques physiques des couches minces dopées au Ni, DLC/Ni, et leur résistance à la corrosion à travers les courbes de polarisation potentiodynamiques et enfin l'étude de ces couches par spectroscopie UV-Visible. Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre 1. Etude bibliographique

Ce chapitre est d'abord consacré à une présentation générale du carbone à travers un rappel de ses différents isotopes, ses formes allotropiques et des notions sur l'hybridation des orbitales atomiques. Ensuite, nous décrirons les différentes structures cristallines du carbone qui sont le graphite (hexagonal), le diamant (cubique), les fullerènes, le graphène et les DLC. Chaque forme cristalline du carbone est présentée de manière à souligner les différentes propriétés qui en découlent. L'élaboration des couches minces DLC est également abordée et un rappel des différentes techniques expérimentales utilisées est alors présenté. Enfin, une dernière partie de ce chapitre porte sur les concepts fondamentaux du phénomène de corrosion.

1.1 L'atome de Carbone

Le carbone (C) est un élément chimique de la quatrième famille du tableau de Mendeleïev, qui est la base de toute structure organique. C'est un élément qui est très fréquent dans la nature possédant des propriétés remarquables liées à sa capacité de former différents types de liaisons (simples, doubles ou triples). Il possède trois isotopes naturels, le carbone 12, C^{12} , le carbone 13, C^{13} , qui sont tous les deux des formes stables et le carbone 14, C^{14} , qui est radioactif. Ces nucléides contiennent tous les trois 6 protons, mais possèdent respectivement 6, 7 et 8 neutrons. Le carbone est tétravalent car il a la capacité de faire quatre liaisons lui permettant de former de nombreux composés et de molécules complexes. Ceci lui permet également de former des structures cristallines constituées d'atomes de carbone uniquement qui sont distribués de manière différente appelées les formes allotropiques du carbone. Du point de vue cristallographique, le carbone présente deux formes allotropiques connues qui sont : le graphite et le diamant. Dans le cas du graphite, les atomes de carbone sont distribués sur un réseau hexagonal formé par l'empilement de couches planes parallèles et faiblement liées. Cependant, la structure diamant est représentée par un réseau cubique à faces centrées hautement compact ayant des propriétés remarquables dont la très haute dureté. On rencontre également d'autres structures plus complexes du carbone à savoir : le graphène, les fullerènes (ou nanotubes de carbone) et les DLC ayant chacune des propriétés différentes. Dans le tableau 1.1, sont regroupées quelques caractéristiques physiques du carbone.

Tableau 1. 1 : Caractéristiques physiques du carbone [10].

Nom	Carbone
Symbole	C
Numéro atomique	6
Groupe	Non métaux
Isotopes	C^{12}, C^{13}, C^{14}
Masse atomique (g.mol^{-1})	12,011
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^2$
Electronégativité de Pauling	2.5
Masse volumique (g.cm^{-3}) à 20°C	2.2
Température de Fusion (°C)	3652
Température d'ébullition (°C)	4827
Rayon atomique (Van der Waals) (nm)	0,091

1.2 Structure électronique du carbone

L'atome de carbone possède 6 électrons dont 4 se trouvent sur sa couche externe (couche de valence). D'après sa configuration électronique qui s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^2$, les électrons de la couche de valence sont répartis sur les sous couche 2s et 2p. Pour former des liaisons chimiques, les électrons des orbitales 2s et 2p se répartissent sur des orbitales hybrides notées sp.

1.2.1 Notions d'hybridation des orbitales atomiques

L'hybridation des orbitales atomiques (OA) peut être définie comme une combinaison linéaire des OA d'un atome appartenant à la même couche électronique (ns, np...) de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent de mieux décrire les liaisons entre les atomes. Il existe trois types d'hybridations différentes appelées : hybridation sp^3 , hybridation sp^2 et hybridation sp^1 .

1.2.1.1 Hybridation sp^3

L'hybridation sp^3 résulte de la combinaison linéaire d'une OA de type s avec 3 OA de type p d'un même atome où les OA s et p appartiennent à la même couche électronique. Ainsi, à partir d'une OA s et 3 OA p, on obtient 4 orbitales hybrides sp^3 identiques dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier faisant entre eux un angle de 109° (Figure 1.1), qui vont générer 4 liaisons équivalentes simples et fortes appelées liaisons σ avec les atomes voisins.

1.2.1.2 Hybridation sp^2

L'hybridation sp^2 est une combinaison de l'OA 2s et des OA $2p_x$ et $2p_y$ conduisant à la formation de trois orbitales hybrides sp^2 qui se trouvent dans le même plan et forment entre elles un angle de 120° (Figure 1.1). Dans ce cas, le recouvrement axial de 2 orbitales sp^2 forme une liaison simple, σ , et le recouvrement latéral des OA p non hybridées génère une liaison double très faible π .

1.2.1.3 Hybridation sp

Dans cet état d'hybridation, une OA s et une OA p se combinent pour former 2 orbitales hybrides sp qui pointent vers des directions opposées formant un angle de 180° (Figure 1.1) et participent à la formation des liaisons σ situées sur le même axe. Les 2 orbitales p non hybridées se trouvent dans le plan orthogonal à l'axe des liaisons σ et contribuent à la formation des liaisons π . Les liaisons π et σ forment une liaison triple entre deux atomes de carbone.

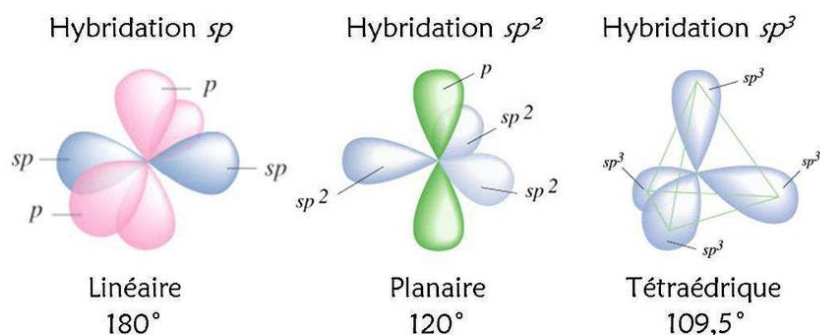


Figure 1. 1 : Les trois hybridations de l'atome de carbone

1.3 Les formes allotropiques du carbone

1.3.1 Le graphite

1.3.1.1 Structure cristalline

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur sous les conditions normales de température et de pression. Il possède une structure cristalline hexagonale et un empilement lamellaire ou en feuillets des atomes de carbone hybridé sp^2 (Figure 1. 2). La distance qui sépare deux plans successifs de feuillet est de l'ordre de 335 pm, alors que le côté de chaque hexagone mesure 141,5 pm. Cette structure lamellaire permet d'insérer des molécules ou des ions permettant la formation des composés d'insertion. Dans les cristaux de graphite, chaque atome de carbone est lié à trois autres dans une couche d'anneaux hexagonaux fusionnés [11].

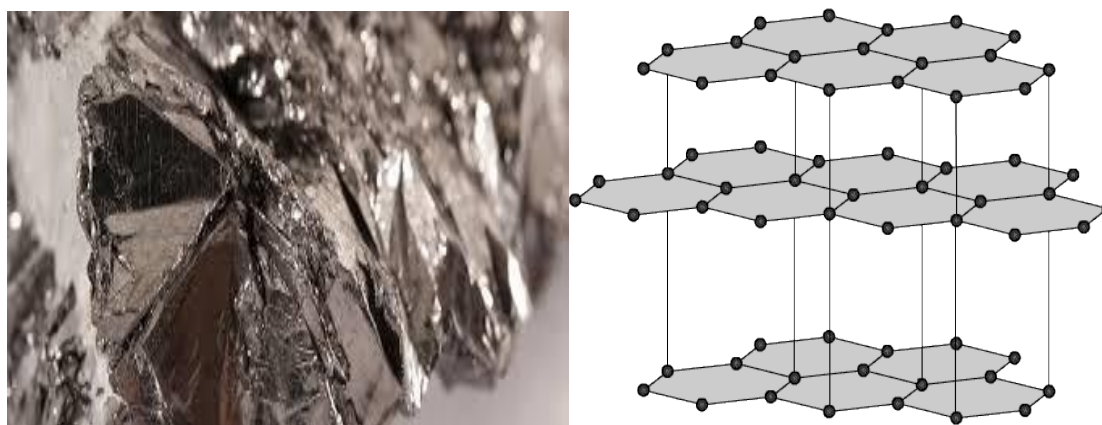


Figure 1. 2 : Photographie d'un échantillon (à gauche) et sa structure hexagonale (à droite).

1.3.1.2 Propriétés physiques

Le graphite possède des propriétés physiques très intéressantes qui sont étroitement liées à sa structure cristalline. En effet, et en raison de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. Chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type sigma pour ses 3 électrons sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour son autre électron p. Ces liaisons π sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins et les électrons y sont particulièrement mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique mais aussi la couleur noire du graphite. Entre les feuillets, les liaisons sont faibles de type Van der Waals, ce qui explique le clivage et la faible dureté.

1.3.1.2.1 Dureté

Le graphite possède une dureté faible (2 sur l'échelle de Mohs) à cause de sa structure en feuillet. En effet, cette structure montre qu'un atome de carbone situé sur les plans hexagonaux est lié à trois autres atomes alors que perpendiculairement à ces plans, les atomes ne sont pas liés entre eux et les plans sont séparés les uns des autres. L'absence de liaison entre ces atomes est à donc à l'origine de la faible dureté du graphite.

1.3.1.2.2 Densité

La densité du graphite est faible ceci s'explique par la taille des liaisons importante qui est de 0.36 nm car plus la taille des liaisons est importante, plus la densité est faible. En effet, lorsque la distance qui sépare deux atomes liés est grande, le volume occupé par ces derniers est un plus important que celui de deux atomes proches. Dans ce cas, la densité qui est inversement proportionnelle au volume est plus faible. De plus le fait que perpendiculairement aux plans, les atomes ne sont pas liés entre eux, favorise une faible densité.

1.3.1.2.3 Conductivité électrique

La conductibilité électrique est liée à l'attraction des électrons de la couche externe par le noyau des atomes du matériau. La conductibilité électrique est d'autant plus élevée que cette force d'attraction est faible. Dans le cas du graphite, les atomes de carbone sont assez éloignés les uns des autres à cause des liaisons covalentes simples. Les électrons appartenant à ces liaisons

sont faiblement liés et peuvent se détacher facilement des atomes offrant au graphite une conductivité électrique élevée.

1.3.1.2.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique dépend de la cohérence des vibrations des atomes. Ainsi, suivant les plans hexagonaux, la conductivité thermique est importante car un atome est lié à trois autres atomes. Toutefois, perpendiculairement à ces plans, les atomes ne sont pas liés entre eux et la conductivité thermique est donc très faible.

Tableau 1. 2 : Propriétés physiques du graphite [12].

	Propriété	Valeur
Physique	Température de fusion	3 652 °C
	Masse volumique	2, 09–2, 23 g·cm ⁻³
	Magnétisme	Aucun
Chimique	Solubilité	Insoluble dans l'eau
Cristallographique	Système cristallin	Hexagonal
	Réseau de Bravais	Primitif P
Mécanique	Dureté	1 et 2 sur l'échelle de Mohs
	Module de Young (GPa)	30
	Densité	1, 707
Optique	Indice de réfraction	1,93-2,07
	Transparence	Opaque
Électrique	Le gap (eV)	0
	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	10^{-6} – 10^{-2}
	Conduction	Conducteur

1.3.2 Le diamant

Le diamant est un cristal constitué d'atomes de carbone distribués sur les sites d'une maille cubique à faces centrées et la moitié des sites tétraédriques telle que représentée sur la figure 1. 3. Dans ce cas, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et liés par des liaisons covalentes. Le diamant se forme sous des conditions de températures et de pressions très élevées,

entre 1100 °C et 1400 °C pour la température et 4.5 GPa et 6 GPa pour la pression. Il possède des propriétés mécaniques exceptionnelles en raison de sa rigidité résultant des liaisons covalentes σ et de la forte densité de sa structure atomique. C'est un semi-conducteur à très large gap (5,5 eV) qui présente une grande conductivité thermique.

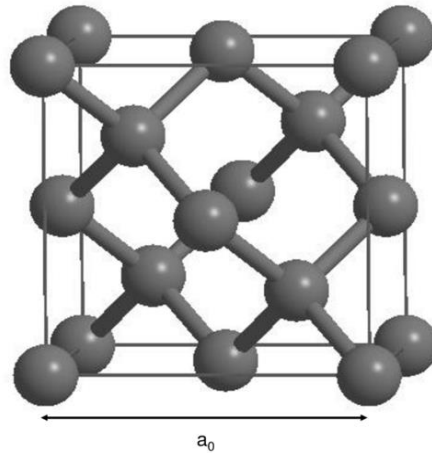


Figure 1. 3 : Structure cristalline du carbone diamant

1.3.2.1 Propriétés du diamant

1.3.2.1.1 Propriétés mécaniques « Dureté »

Le diamant est le matériau naturel le plus dur à la fois sur l'échelle de Vickers et de Mohs. Sa dureté est la plus haute pour les cristaux purs et parfaits orientés dans la direction $\langle 111 \rangle$.

1.3.2.1.2 Propriétés électriques

Le diamant est considéré comme un excellent isolant électrique car sa conductivité électrique est basse. Néanmoins, il fait l'objet d'études en tant que semi-conducteur à large bande pour l'électronique de puissance. La faible conductivité électrique du diamant est liée au fait que dans cette structure, les électrons ne sont pas délocalisés comme dans le cas des métaux mais ils restent liés aux atomes et ne peuvent pas former un nuage électronique qui transporterait le courant de façon continue même sous l'action d'un champ électrique extérieur.

1.3.2.1.3 Propriétés thermiques

La conductivité thermique du diamant est assurée par les vibrations cohérentes des atomes de la structure. Le diamant pur est un bon conducteur de chaleur du fait des fortes liaisons covalentes constituant le cristal. Pour les solides à température ambiante, la valeur de la

conductivité thermique du diamant pur est la plus élevée connue, après celle du graphène. Ainsi, des valeurs de conductivité thermiques exceptionnelles de l'ordre de $2500 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ont été mesurées.

1.3.2.1.4 Propriétés optiques

Le diamant est brillant et possède un éclat incomparable à cause de son indice de réfraction de la lumière particulièrement élevé et de son grand pouvoir dispersif de la lumière. Son indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde (Tableau 1.3). Ce sont ces propriétés, associées avec une taille particulière des facettes qui lui donnent son éclat caractéristique (Figure 1.4).



Figure 1. 4 : Photographie d'un cristal de diamant

En pénétrant, les rayons de lumière sont réfléchis à l'intérieur de la pierre et la lumière blanche se disperse, retourne à l'intérieur et est transformée en un éventail de couleurs. Les diamants fonctionnent comme des prismes en freinant, plus ou moins en fonction des longueurs d'onde (violette au maximum, rouge au minimum), de façon à ce que les couleurs soient dispersées sous forme d'arc-en-ciel. La présence des impuretés telles que l'azote, le soufre ou des métaux peuvent colorer le diamant. Ainsi, les diamants synthétiques sont en général fluorescents, vert, jaune, mauve ou rouge, en raison des impuretés présentes (azote, bore, nickel) ou après irradiation, au contraire de la plupart des diamants naturels. Les différentes propriétés du diamant sont regroupées dans le tableau 1.3.

Tableau 1. 3 : Propriétés physiques du diamant [13].

	Propriété	Valeur
Physique	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	2000
	Température de fusion ($^{\circ}C$)	3546,85
	Masse volumique (kg/m^3)	3 520
	Magnétisme	Aucun
Thermique	Stabilité thermique à l'air libre ($^{\circ}C$)	800
Chimique	Solubilité	Insoluble dans l'eau, les acides et les bases
Cristallographique	Système cristallin	Cubique
	Réseau de Bravais	Cubique à face centré
Mécanique	Dureté	10 sur l'échelle de Mohs
	Densité	3.52
	Module de Young (GPa)	1000
Optique	Indice de réfraction dépend de la longueur d'onde	2,407 ($\lambda=687$ nm) lumière rouge 2,417($\lambda=589$ nm), lumière jaune 2,426($\lambda=527$ nm), lumière verte 2,451($\lambda=431$ nm) lumière violette
	Transparence	Transparent, translucide ou opaque
Électrique	Energie du gap (eV)	5.5
	Résistivité (Ωcm^{-1})	1×10^{11}
	Conduction	Semi-conducteur

1.3.3 Le graphène

Le graphène est un matériau qui a été découvert en 2004 par Konstantin Novoselov et André Geim (Prix Nobel de physique 2010) [14]. Il possède une structure en nid d'abeille composée d'atomes de carbone hybridé sp^2 . La figure 1.5 montre que le graphène possède une structure en nid d'abeille sous forme de feuillet avec une épaisseur de l'ordre d'un atome qui lui permet d'intégrer la famille des nanomatériaux à deux dimensions (2D).

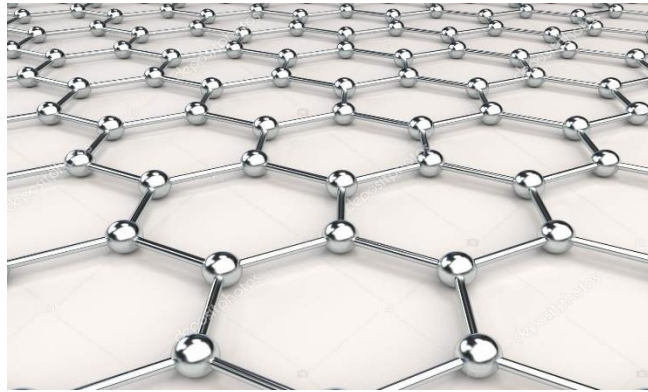


Figure 1. 5 : Schéma représentatif de la structure en nid d'abeille du graphène

1.3.3.1 Propriétés du graphène

Le graphène possède des propriétés physiques extraordinaires. La structure cristalline du réseau sp^2 et la structure de bande laisse la possibilité de conduire les électrons et aussi la chaleur, avec une grande efficacité. Sa finesse le rend transparent et il est très résistant aux contraintes mécaniques.

1.3.3.1.1 Structure de bande

Le graphène possède un chevauchement entre les bandes de valence et les bandes de conduction, contrairement aux matériaux semi-conducteurs. Elles se touchent en deux points non équivalents appelés points de Dirac au bord de la première zone de Brillouin. Le niveau de Fermi est au même niveau d'énergie que les deux points, soit à une énergie nulle [15]. Le graphène est donc un semi-conducteur à gap nul et un semi-métal.

1.3.3.1.2 Propriétés électroniques

Le graphène est un semi-conducteur à gap nul où les électrons sont des porteurs de charges au voisinage du niveau de Fermi. Ainsi, le graphène est un bon conducteur avec une mobilité électronique importante.

1.3.3.1.3 Propriétés optiques

Une monocouche de graphène possède, expérimentalement, une transmission de 97.7 % dans le domaine spectral du visible, soit une opacité de 2.3 % [16] et ce chiffre diminue linéairement avec le nombre de couches de graphène.

1.3.3.1.4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'un feuillet de graphène suspendu ont été mesurées par nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique. Un mono feuillet présente une résistance intrinsèque de $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et une contrainte intrinsèque de 130 GPa. Le graphène peut donc être considéré comme le plus résistant des matériaux connus, mais aussi le plus fin, ce qui fait de lui un élément plus viable pour la fabrication de matériaux composites plus résistants.

1.3.3.1.5 Propriétés thermiques

La structure cristalline du graphène lui confère une conductivité thermique exceptionnelle. Pour une membrane suspendue, elle dépasse celle du diamant, le meilleur conducteur thermique connu jusqu'alors [16]. Le contact avec un substrat altère cette conductivité mais selon des études récentes montre qu'une monocouche de graphène exfolié sur un substrat de silicium garde une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre. Cela constitue un atout supplémentaire pour des applications en électronique où la dissipation de la chaleur est un des problèmes majeurs rencontrés lorsqu'on diminue la taille des composants et qu'on augmente leur densité.

Tableau 1. 4 : Propriétés physiques du graphène [17].

	Propriété	Valeur
Physique	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	5000
	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	3000 <
	Masse volumique (kg/m^3)	2500
	Magnétisme	Aucun
	Mobilité électronique théorique ($\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	200000
Cristallographique	Système cristallin	Hexagonal plan
	Réseau de Bravais	Triangulaire
	Densité (kg/m^3)	2270
	Module d'élasticité de Young (GPa)	1000
Optique	Transparence	Transparent en visible
Électrique	Le gap (eV)	0
	Conduction	Semi-conducteur

1.3.4 Les fullerènes

Les fullerènes constituent une famille de molécules de carbone pur hybridé sp^2 pouvant prendre la forme géométrique d'une sphère, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau.

La première famille étudiée est la molécule C_{60} , qui est constituée de 60 atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0.7 nm de diamètre et dont les facettes sont des hexagones et des pentagones (Figure 1.6). On peut compter 12 pentagones et 20 hexagones, dont les côtés correspondent à une liaison covalente.

Pour un très grand nombre d'atomes de carbone, ces molécules peuvent avoir la forme de tubes de dimensions nanométriques, et elles portent alors le nom de "nanotubes" de carbone.

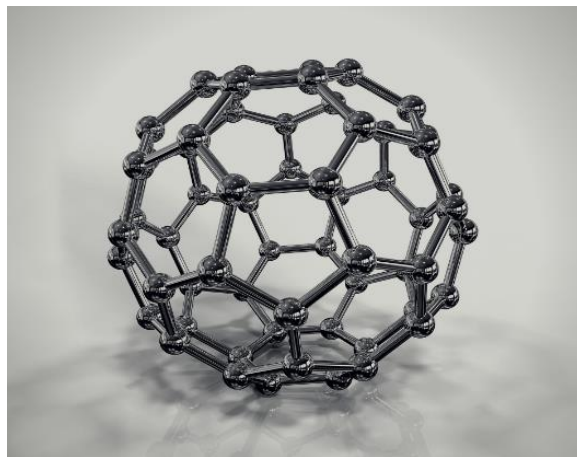


Figure 1. 6 : Représentation schématique d'une molécule de fullerène

1.3.5 Diamond- Like- Carbon (DLC)

Les Diamond-like-carbon (DLC) représentent une famille de matériaux constitués par des atomes de carbone hybridés sp^3 et sp^2 . Ce sont des matériaux amorphes qui présentent un ordre à courte distance (Figure 1.7). Les couches minces DLC ont été préparées pour la première fois dans le but de synthétiser le diamant [18]. La présence des sites sp^2 contrôle les propriétés électroniques et les sites sp^3 contrôlent les propriétés mécaniques. Grâce à leurs propriétés mécanique, optique et tribologique proches de celles du diamant ils ont été nommés Diamond-Like-Carbon.

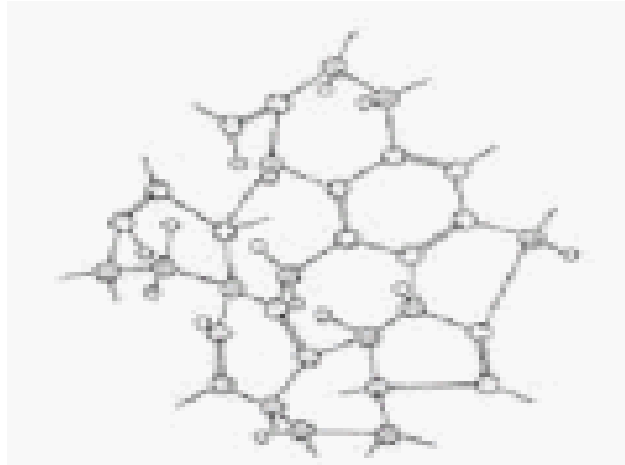


Figure 1. 7 : Représentation schématique de l'arrangement atomique des DLC

1.3.5.1 Structure des DLC

Les DLC présentent une structure amorphe, constituée d'atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 liés entre eux. La structure peut former des liaisons covalentes avec l'hydrogène, permettant ainsi de satisfaire aisément le manque d'électrons des atomes. Dans ce modèle, les nuages d'électrons π des hybridations sp^2 sont situés dans des plans orthogonaux aux liaisons σ des hybridations sp^3 , ce qui permet de garantir une interaction minimale entre les états π et σ . Ce modèle fait ressortir qu'une configuration où les liaisons sp^2 sont regroupées en clusters permet de maximiser les interactions π et stabiliser la structure. La taille de ces regroupements est corrélée aux fractions des liaisons sp^3 qui constituent la matrice amorphe. [19]

1.3.5.2 Classifications des DLC

Les DLC peuvent être regroupés en deux grands types en fonction du rapport C_{sp^2}/C_{sp^3} et de la quantité d'hydrogène incorporée : la famille des carbones amorphes hydrogénés (a-C : H, ta-C : H) et la famille des carbones amorphes non hydrogénés (a-C, ta-C) [20]. Les DLC de type (a-C : H ou a-C), contiennent une forte proportion de carbone graphitique, ils ont une dureté comprise entre 15 et 25 GPa. Tandis que les DLC de type (ta-C), également appelé carbone de type diamant, contiennent une forte proportion de liaisons hybrides sp^3 qui leur confère des propriétés mécaniques intéressantes. Les propriétés physiques des différents types de DLC sont résumées dans le tableau 1. 5.

Tableau 1. 5 : Propriétés des différents types de DLC [18] [19].

	a-C	a-C:H	ta-C	ta-C:H
Sp ³	50	40-60	80	70
Dureté GPa	5-45	10-40	50-80	40-60
Résistivité Ωcm^{-1}	$10^{-6}-10^{-2}$	$10^{-6}-10^{-2}$	$10^{-6}-10^{-2}$	$10^{-6}-10^{-2}$
Module d'Young (GPa)	160 à 190	210 à 650	60 à 210	175 à 290
Hydrogène	<1	50	<1	30

Les matériaux DLC sont représentés sur un diagramme de phase ternaire en fonction des liaisons sp^2 et sp^3 et du taux d'hydrogène dans les couches (Figure 1.8) proposé par Robertson [21].

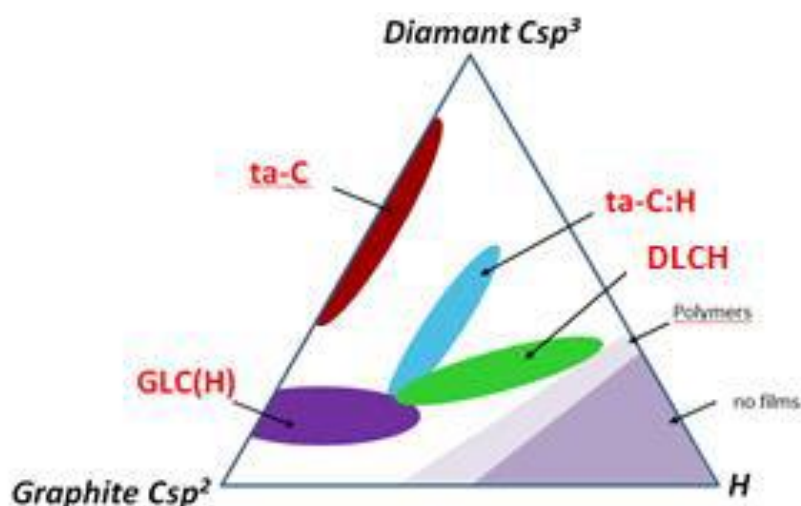


Figure 1. 8 : Diagramme ternaire représentant les différents types de DLC

Le graphite, le diamant et l'hydrogène sont respectivement situés aux sommets sp^2 , sp^3 et H. La diagonale gauche montre les différentes formes du carbone graphitique désordonné comme les suies, l'a-C pulvérisé ou le carbone vitreux. La diagonale droite contient le polyéthylène $(CH_2)_n$ et le polyacéthylène $(CH)_n$. À proximité du sommet correspondant à l'hydrogène, lorsque le contenu en H est si élevé on ne peut former que des molécules de gaz ou liquide dans les conditions normales de température et de pression.

1.3.5.3 Propriétés des DLC

Les couches minces de DLC ont des propriétés particulières : dureté élevée, grande résistance à l'usure, très faibles coefficients de frottement et très bonne résistance chimique.

1.3.5.3.1 Propriétés mécaniques

Les gammes de dureté, de densité et de module d'Young varient fortement d'une famille de DLC à l'autre. Ces propriétés interdépendantes sont liées à la proportion des atomes de carbone hybridés sp^3 . Plus ce taux d'hybridation est élevé, plus la dureté s'approche de celle du diamant. La dureté des DLC est comprise entre 5 et 80 GPa, et le module de Young entre 60 et 290 GPa.

1.3.5.3.2 Conductivité électrique

Les DLC sont des semi-conducteurs amorphes avec une énergie du gap qui varie entre 1 et 4 eV. Leurs propriétés électriques sont cependant étroitement liées aux conditions de l'état de liaison sp^2/sp^3 , les défauts de croissance, le dopage, la température du substrat, des résistivités allant de 10^2 à $10^{16} \Omega \cdot cm^{-1}$. Et l'écart étroit des liaisons $\pi - \pi^*$ par rapport à l'écart entre les liaisons $\sigma - \sigma^*$ et il se situe plus près du niveau de Fermi, expliquant pourquoi les propriétés électroniques sont contrôlés par les états π des sites de liaison sp^2 . Ces propriétés peuvent varier de celles d'un semi-métal à celles d'un isolant à large bande interdite.

1.3.5.3.3 Résistance à la corrosion [21]

Les couches minces de DLC sont surtout utilisées en tant que revêtements anti-frottement et anti-usure, mais aussi comme un protecteur anticorrosion. Les caractéristiques anti-corrosions dépendent bien entendu de la structure et de la teneur en hydrogène, et donc du type de DLC. Un effet barrière nécessite une couche peu poreuse, et un DLC peu conducteur. Kim et al ont étudié les performances anticorrosion des films de DLC, leurs couches présentent une certaine perméabilité et une prise en eau, ce qui limite les applications purement anticorrosion des DLC en tant que revêtements protecteurs. Les différentes propriétés des DLC sont regroupées dans le tableau 1.6.

Tableau 1. 6 : Propriétés des DLC [19].

	Propriété	Valeur
Cristallographique	Amorphe	-
	Hybridation	sp ² , sp ³
Mécanique	Dureté (GPa)	5-80
	Densité	1.2-2.4
	Coefficient de frottement	0.01-0.7
	Module de Young (GPa)	60-290
Chimique	Solubilité	Insoluble dans l'eau, acide, alcalin et solvant organique
Thermique	Stabilité thermique à l'air libre (C°)	250-600
Optique	Transparence	Transparent (IR-Visible)
Électrique	Energie du gap (eV)	1-4
	Conduction	Semi-conducteur
	Résistivité électrique (Ωcm^{-1})	10^2-10^{16}
	Constante diélectrique	<4

1.3.5.4 Applications des DLC [22]

Les applications des DLC ont connu un essor considérable à travers un large spectre de domaines regroupant la mécanique, la microélectronique, l'optique et le biomédical.

1.3.5.4.1 Applications dans le domaine mécanique

La plus connue des applications mécaniques des DLC est le revêtement des lames de rasoir de Gillette Mach3. Les couches minces de carbone amorphe sont également utilisées pour protéger les pièces des rayures, de l'usure et des attaques chimiques.

1.3.5.4.2 Application dans le domaine de la microélectronique

Parmi les applications potentielles des films minces de carbone amorphe en électronique, nous pouvons citer les transistors à effet de champ. Les DLC ont été de bons candidats en raison de leur meilleure stabilité électronique que les matériaux classiques constituant ces transistors. Leur rendement est cependant médiocre et ils sont par conséquent très peu utilisés.

1.3.5.4.3 Application dans le domaine de l'optique

De par leur bonne transmission, en particulier, dans l'infrarouge, les revêtements carbonés peuvent être utilisés en tant que couches anti-réflexion des optiques de germanium et sur les cellules solaires en silicium.

1.3.5.4.4 Application dans le domaine biomédical

Dans le domaine biomédical, le carbone est largement utilisé au cours de ces vingt dernières années. Les revêtements de DLC sont utilisés dans deux domaines biologiques majeurs : les implants directement en contact avec le sang et ceux relatifs aux surfaces articulaires en frottement. Des implants cardiovasculaires revêtus de DLC tels que les valves cardiaques artificielles ou les stents sont déjà disponibles commercialement.

1.3.5.5 Élaboration des couches minces DLC

Le dépôt des couches minces DLC a été réalisé en utilisant différentes techniques qui permettent de déposer un film mince de ce matériau sur un substrat. La plupart des techniques de dépôts permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couche variant de 50 Å à quelques micromètres.

1.3.5.5.1 Mécanismes de croissance des couches DLC

Au cours du dépôt, le flux des atomes de carbone DLC provenant, selon la technique utilisée, soit d'une vapeur incidente [22], soit d'un électrolyte (ex : éthanol/eau) [23] ou par ionisation de plasma [24] au voisinage du substrat est attiré par les atomes de la surface du substrat. Une fois les atomes de carbone arrivent sur la surface du substrat, ils diffusent à travers la couche limite pendant un temps qui dépend de l'énergie de désorption de l'atome de carbone et de la température du substrat. Lors de sa diffusion en surface, si l'atome de carbone ne rencontre aucun site favorable, il désorbe. En revanche, si l'atome de carbone rencontre un site favorable, il se lie chimiquement avec le substrat. On parle de site de germination. En outre, lorsqu'un atome adsorbé rencontre un site déjà occupé, il peut se lier au germe en formation. Ainsi, le nombre et la taille des nucléons augmentent, dépendant notamment de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination. Lorsque les germes deviennent assez larges, ils coalescent pour former une couche continue. Une fois la coalescence effectuée, une couche atomique se forme. La limite entre le substrat et cette couche atomique caractérise l'interface. Lorsque les germes sont jointifs et que la zone interfaciale est formée, la couche commence à s'épaissir, c'est la

phase de croissance. La façon dont la couche se forme et croît détermine ses propriétés finales. [25].

1.3.5.5.2 Le choix du procédé de dépôt des couches minces de carbone DLC

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces, les propriétés des films élaborés sont influencées par les facteurs suivants :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt désirée.
- Les contraintes imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La pureté du matériau envisagé.
- La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.
- La reproductibilité et le cout de la réalisation.

1.3.5.5.3 Techniques de dépôt des couches minces de carbone DLC

De nombreux procédés sont utilisés pour déposer les couches minces de carbone DLC. Ces techniques autorisent un apport d'énergie non négligeable au carbone, ce qui permet de stabiliser l'hybridation sp^3 du carbone, moins stable que l'hybridation sp^2 à pression et température ambiante [26]. Pour cela, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : (i) Les méthodes physiques, telles que la pulvérisation cathodique et l'ablation laser, et (ii) Les méthodes chimiques, comme le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) et la méthode Sol-Gel.

1.3.5.5.3.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une méthode de dépôt des couches minces. Il s'agit d'une technique qui permet la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat. Le bombardement d'une cible (cathode) par un flux de gaz neutre (Argon) permet de pulvériser les atomes de la cible qui vont alors se déposer sur le substrat « anode ». Le choix d'une pression suffisante de 10 à 500 mTorr, et l'application d'une tension de quelques KV entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu grâce à l'émission des électrons secondaires (Figure 1.9).

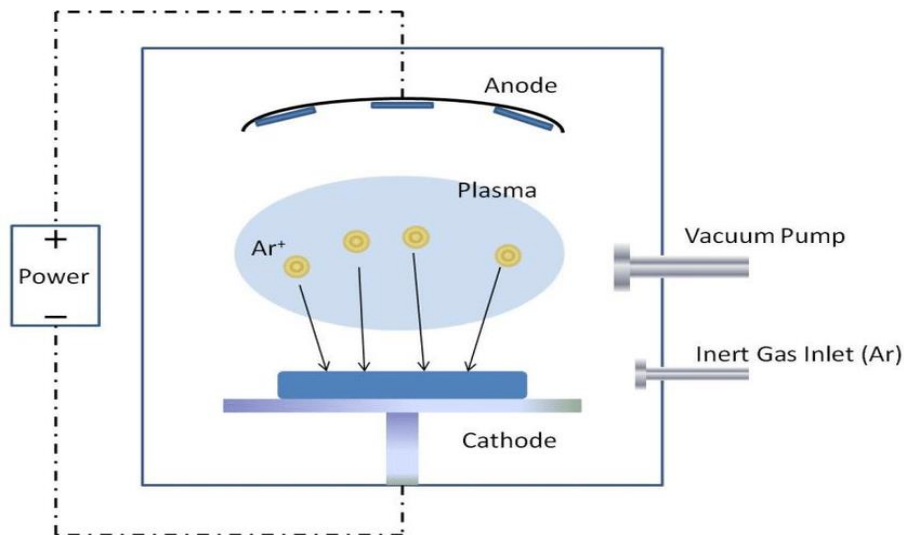


Figure 1. 9 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

1.3.5.5.3.2 Ablation laser

La technique de dépôt par ablation laser est un procédé physique réalisé dans une enceinte sous vide ou sous atmosphère contrôlée (Figure 1.10). Le principe expérimental consiste à focaliser un faisceau de laser pulsé sur une cible solide ou liquide placée à l'intérieur d'une chambre à vide. L'énergie est partiellement absorbée par la cible. Pour une fluence suffisante (supérieure au seuil de claquage), chaque impulsion laser permet l'ablation d'une petite quantité de matière provenant de la cible créant ainsi un plasma d'espèces partiellement ionisées. Les espèces du plasma se condensent ensuite sur le substrat placé en face de la cible, à une certaine distance. Cette condensation est suivie de la nucléation et de la croissance du film [27].

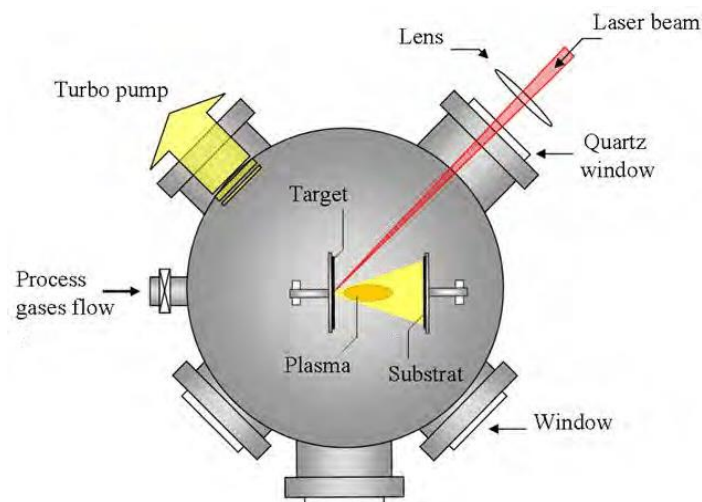


Figure 1. 10 : Schéma de principe de l'ablation par faisceau laser pulsé

1.3.5.5.3 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

La méthode CVD est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former une couche déposée sur un substrat dans une enceinte (Figure 1.11). La couche est obtenue par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans ce cas, l'élévation de la température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique, le processus thermodynamique et cinétique et le phénomène de transport.

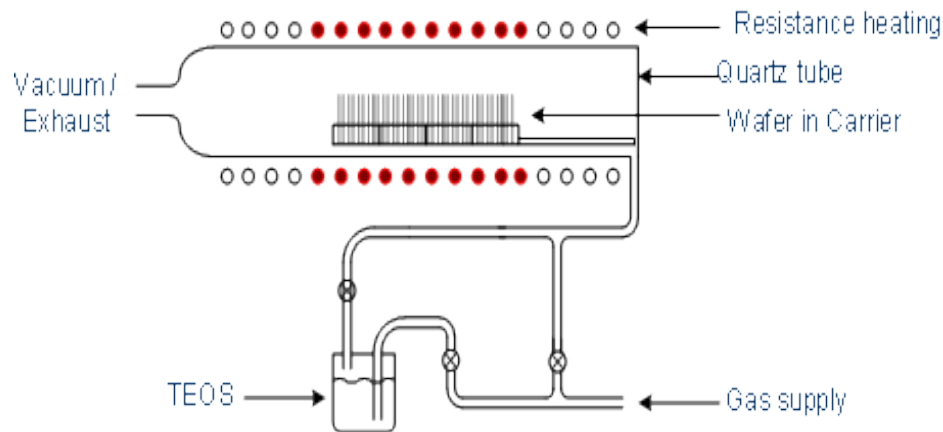


Figure 1. 11 : Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur CVD

1.3.5.5.3.4 La technique Sol-Gel (solution-gélification)

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [28].

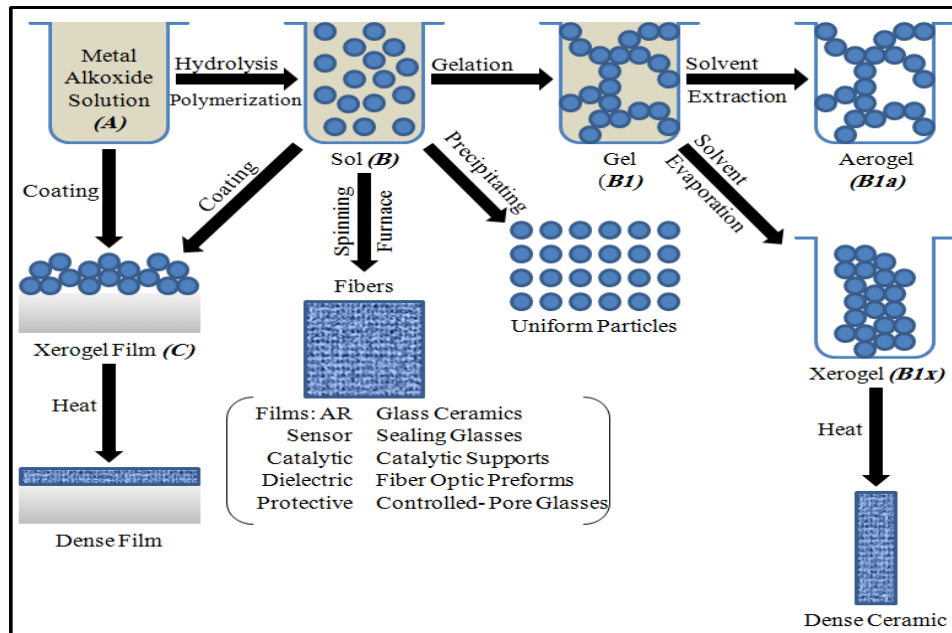


Figure 1. 12 : Schéma de principe du procédé Sol-Gel

1.4 Phénomène de corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et un environnement agressif qui entraîne une dégradation des propriétés utiles des matériaux et des structures. C'est un processus naturel dans lequel les métaux transforment la structure en une forme plus stable chimiquement, telle que les oxydes, les hydroxydes ou les sulfures.

La corrosion est de nature électrochimique car les réactions chimiques corrosives impliquent un transfert de charge. Les ions métalliques entrent en solution, ce qui entraîne une charge négative du métal par rapport à l'électrolyte. La différence de charge provoque le développement d'un potentiel et produit une tension entre l'électrolyte et le métal. Pour qu'il y ait corrosion, il faut que les deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique, on notera que ces zones peuvent parfois se superposer.

La figure (1.13) présente un schéma explicatif des demi-réactions, des différents flux de matière et de charge mises en jeu lors de la corrosion. Quatre éléments sont nécessaires au mécanisme de corrosion électrochimique : une anode, une cathode, un environnement permettant le mouvement des ions (électrolyte) et enfin, une connexion électrique entre l'anode et la cathode qui permet la circulation des électrons. La maîtrise de ces éléments est fondamentale pour contrôler la corrosion [29]

- a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique.
- b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.
- c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries [30].

1.5.3 Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique des métaux se produit lorsque les électrons des atomes à la surface du métal sont transférés à un accepteur d'électrons ou dépolarisateur approprié. L'eau doit être présente pour servir de milieu de transport des ions. Les dépolarisants les plus courants sont l'oxygène, les acides et les cations des métaux moins actifs. Parce que les électrons circulent à travers l'objet métallique lui-même, les régions anodiques et cathodiques (les deux moitiés de la cellule électrochimique) peuvent être à des endroits largement séparés. Les régions anodiques ont tendance à se développer aux endroits où le métal est stressé ou protégé de l'oxygène. Le contact avec un autre type de métal, direct ou indirect, peut conduire à la corrosion du métal le plus actif.

1.6 Principales formes de corrosion électrochimique

Les différentes formes de corrosion peuvent être regroupées en deux grandes familles (la corrosion uniforme et la corrosion localisée) [31]

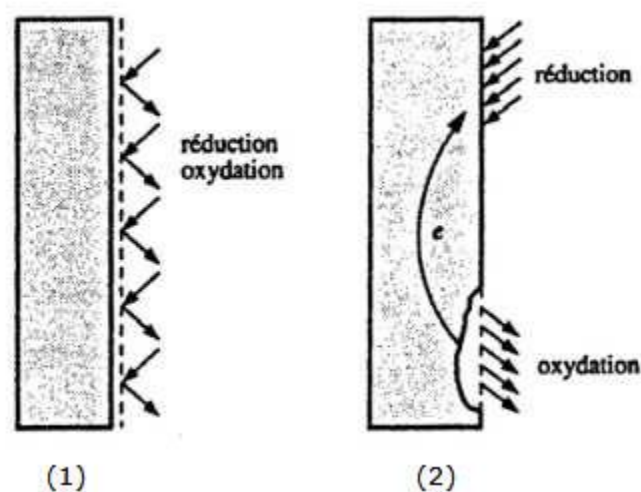


Figure 1. 14 : Corrosion uniforme (1) et localisée d'un métal (2) [32].

1.6.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est un type d'attaque corrosive dans laquelle les zones corrodées se produisent d'une manière uniformément répartie sur le matériau attaqué. Une corrosion uniforme peut rendre de grandes quantités de matériaux inutiles assez rapidement parce que l'attaque se produit sur toute la surface exposée. Bien que la corrosion uniforme puisse être incroyablement dévastatrice, elle est généralement facilement détectable et facilement évitable.

1.6.2 Corrosion localisé

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau. Ainsi, il est dû à l'existence d'un gradient (de composition, de concentration, etc...), ce gradient induit une différence de potentiel et crée donc une anode et une cathode (pile de corrosion). On distingue plusieurs types (Figure 1.15), à savoir [33] :

1.6.2.1 La corrosion par piqûres

Dans certaines conditions, les métaux et alliages protégés par un film passif (l'oxyde protecteur formé sur le métal) peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film passif. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

1.6.2.2 La corrosion galvanique

La corrosion galvanique, aussi appelée corrosion bimétallique, se produit lorsque deux métaux dissimilaires sont mis en contact électrique en présence d'un électrolyte [34].

Pour se produire, la corrosion galvanique nécessite trois conditions :

1. Deux métaux différents.
2. Continuité électrique entre les deux métaux (courant électronique).
3. Présence d'un électrolyte pour assurer un contact électrolytique (courant ionique).

1.6.2.3 La corrosion caverneuse

Ce type de corrosion se développe à l'intérieur des crevasses. Elle est habituellement causée par la présence d'un électrolyte qui s'est infiltré dans l'espace laissé entre le métal et un autre métal ou un matériau non conducteur.

1.6.2.4 La corrosion inter granulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Il s'agit souvent de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une microfissure, alors la surface ne présente aucune altération [30].

1.6.2.5 La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

1.6.2.6 La corrosion érosion

On rencontre le phénomène de l'érosion principalement dans les conduites de gaz. Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Le phénomène de l'érosion est particulièrement intense au niveau des coudes à faible rayon de courbure.

1.6.2.7 La corrosion sous contrainte

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Les contraintes peuvent être, d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe, qui résultent des conditions d'utilisation.



Corrosion uniforme



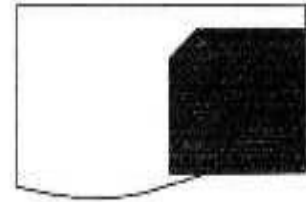
Corrosion caverneuse



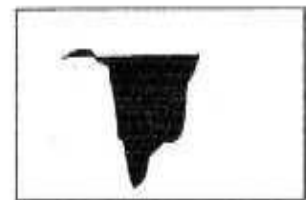
Corrosion sous contrainte



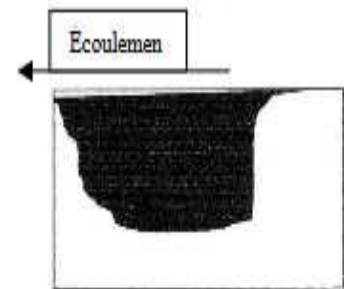
Corrosion sélective



Corrosion galvanique



Corrosion intergranulaire



Corrosion - érosion



Corrosion par piqûre

Figure 1. 15 : Catégories de la corrosion électrochimique [35]

1.7 Les facteurs de la corrosion

Le comportement de la corrosion d'un matériau en service, dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque,

- facteurs métallurgiques,
- facteurs définissant les conditions d'emploi,
- facteurs dépendant du temps [30].

Tableau 1. 7 : Les principaux facteurs de la corrosion [30]

Milieu d'attaque	Concentration du réactif Teneur en oxygène PH du milieu Température Impuretés Particules solide
Nature du métal	Composition du métal ou de l'alliage Procédé d'élaboration Traitements thermiques Additions protectrices Impuretés
Conditions d'emploi	Etats de surface Moyens de protection Forme des pièces Emploi d'inhibiteur Sollicitations mécaniques Procédés d'assemblage (soudure, brasure, etc.) Conditions d'entretien
Indice du temps	Métaux ne subissant pas le vieillissement Tensions mécaniques Températures Modification des enduits de protection Conditions d'entretien

1.8 Protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu. Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion (choix judicieux des matériaux et de la forme des pièces qu'on veut obtenir, etc.), il existe des méthodes de protection (revêtements, inhibiteurs, etc.) qui demandent en général des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires [32]. Ils peuvent être classés en trois catégories électrochimiques, inhibitrices et d'isolation ou de recouvrement du matériau.

1.8.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour lutter contre la corrosion. Il existe deux types de revêtements métalliques ceux plus nobles que le substrat (revêtement cathodique) et ceux moins nobles que le substrat (revêtement anodique).

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Cependant, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut. En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat, cathode, reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur [32].

1.8.2 Revêtements organiques non métallique

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles : (i) les revêtements en bitume ; (ii) les revêtements polymériques ; (iii) les revêtements par peintures et vernis. On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques des endommagements mécaniques [36].

1.8.3- Revêtements inorganiques non métalliques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques : [36]

1.8.2.1 Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

1.8.2.1.1 L'anodisation

Elle est pratiquée surtout sur l'aluminium et consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique.

1.8.2.1.2 La phosphatation

Elle s'applique aux aciers au carbone afin de renforcer l'adhésion des peintures. La fabrication des couches de phosphate est réalisée par l'immersion de l'objet dans une solution acide.

1.8.2.1.3 La chromatisation

Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet.

1.8.2.2 Les couches étrangères aux substrats

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, on considère :

1.8.2.2.1 Les émaux

Ce sont des revêtements vitreux, à base de silicates. Ils servent à protéger des objets en acier et en fonte. L'émaillage protège les métaux de base contre la corrosion en milieu acide, neutre et à la température élevée.

1.8.2.2.2 Le dépôt de ciment de portland

Les revêtements en ciment ont l'avantage d'être bon marché, d'avoir un coefficient de dilatation de : $1,0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ proche de celui de l'acier ($1,2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) et une grande facilité d'application et d'entretien. Ils sont destinés pour protéger les structures et les conduites contre l'eau ou le sol d'une manière excellente.

1.8.2.2.3 Les céramiques réfractaires

Il existe de nombreux revêtements en céramique réfractaire : oxydes, carbure, nitrures, borures, carbone amorphe, diamant, etc. Ils protègent principalement contre l'usure où contre la corrosion à haute température.

1.8.3 Protection par modification du milieu corrosif

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte [32].

1.8.4 Protection par passivation

La passivation est le processus qui consiste à traiter le métal avec des acides en vue de recouvrir la surface de ce dernier avec une couche d'oxyde anticorrosion qui introduit une résistance au passage du courant. Cette couche passive peut être endommagée par la chaleur ou par des substances chimiques en cas d'humidité élevée. Cela peut provoquer l'apparition de rouille sur les pièces de l'élément chauffant. Par conséquent, la passivation doit être mise en œuvre de manière régulière afin d'éviter tout dommage. En effet, les propriétés de la couche de passivation dépendent à la fois de la qualité métallurgique du substrat et de la composition de l'environnement. Ces propriétés sont, son adhérence et son imperméabilité.

Chapitre 2. Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces DLC et DLC/Ni. Une première partie décrit le principe de l'électrodéposition et les notions fondamentales concernant les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages. Les paramètres de l'électrodéposition et leur influence sur les propriétés des couches minces sont également détaillés. Ensuite, nous exposons les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte et les différents modes de nucléation et croissance conduisant à la formation des couches minces. Enfin, nous présentons un bref rappel des méthodes utilisées pour l'élaboration et les caractérisations des couches DLC et DLC/Ni.

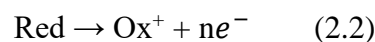
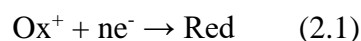
2.1 Electrodéposition

L'électrodéposition est une technique de préparation des couches minces uniformes, superficielles et adhérentes à la surface d'un substrat afin de modifier ses propriétés et lui conférer des propriétés spécifiques telles que les propriétés électriques, mécaniques, magnétiques, résistance à la corrosion, résistance à l'usure et au frottement... etc. Cette méthode est largement utilisée, car elle permet la préparation des alliages nanostructures dont les propriétés sont souvent améliorées par rapport à celles des éléments dont ils sont issus. D'autre part, et en comparaison avec les méthodes concurrentes telles que le dépôt par voie physique en phase vapeur, l'électrodéposition présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre, nécessite un matériel de faible coût et opérant à température ambiante sous atmosphère non contrôlée. De plus, elle est bien adaptée à la préparation des dépôts à grande vitesse permettant de revêtir des substrats de formes compliquées.

2.2 Principe de l'électrodéposition

2.2.1 Réactions d'oxydoréduction

L'électrodéposition est une méthode électrochimique basée sur la réduction des ions métalliques contenus dans un électrolyte en faisant passer un courant électrique à travers une cellule électrochimique. Lorsque les réactions d'oxydoréduction se produisent, un ou plusieurs électrons sont transférés entre les réactifs, provoquant une modification de leurs états d'oxydation et conduisant à la réduction des ions et la formation des atomes à travers les équations décrites ci-dessous :



Ox/ Red désigne le couple **Oxydant/ Réducteur** ou le couple d'oxydoréduction.

Pour qu'il y ait une réaction de réduction-oxydation, le système doit contenir un agent oxydant qui est une substance chimique capable de soustraire les électrons d'une autre substance (l'anode) et un agent réducteur qui est une substance chimique qui donne ses électrons au milieu (la cathode).

2.2.2 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un dispositif qui associe deux ou trois électrodes immergées dans un liquide conducteur qui contient les ions électro actifs appelé électrolyte et constitue la source de l'élément à déposer. Les cellules électrochimiques dites électrolytiques permettent l'électrosynthèse des métaux et alliages sous forme de couches minces par transformation de l'énergie électrique en énergie chimique. Dans le cas du système à deux électrodes (Figure 2.1-a), les électrodes sont appelées anode et cathode et correspondent aux lieux où se produisent les réactions d'oxydation et de réduction respectivement. L'ensemble est connecté à un générateur de courant qui fournit l'énergie électrique nécessaire pour déclencher les réactions chimiques désirées.

Pour le système à trois électrodes, représenté sur la figure 1-b, on retrouve l'anode ou électrode auxiliaire, la cathode appelée électrode de travail ou substrat et l'électrode de référence. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat qui permet la mesure du potentiel ou du courant électrique.

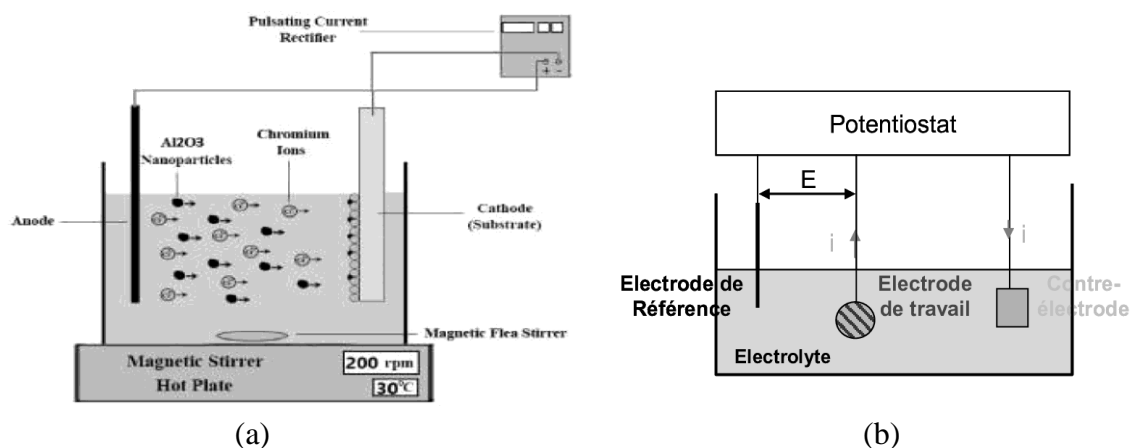


Figure 2. 1 : Schéma des cellules électrochimiques (a) à deux électrodes, (b) à trois électrodes

2.2.3 Le potentiel d'équilibre de l'électrode

L'équation de Nernst donne le potentiel d'équilibre (E) de l'électrode par rapport au potentiel standard (E^0) du couple redox mis en jeu. Elle n'a de sens que si un seul couple redox est présent en solution et que si les deux espèces de ce couple sont présentes. Le potentiel est calculé par la relation suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.3)$$

E^0 : le potentiel standard du couple Ox/red (V).

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

T : la température absolue à laquelle s'effectue la réaction (K).

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday ($F = 96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration [mol. L}^{-1}\text{]}$).

La relation de Nernst détermine deux domaines de potentiel, représentés sur la figure 2.2, en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni inter diffusion :

(i) L'application d'un potentiel dont la valeur est inférieure au potentiel E du système, il est dit cathodique et on parle de dépôt en surtension.

(ii) L'application d'un potentiel supérieur au potentiel E du système, il est dit anodique et on parle de dépôt en sous-tension.

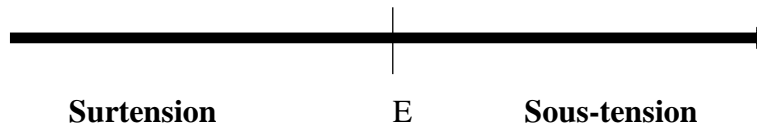


Figure 2. 2 : Schéma des régimes des dépôts en surtension et sous-tension

2.3 Mécanismes de l'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe qui peut être décrit par une succession d'étapes élémentaires citées ci-dessous :

2.3.1 Formation de la double couche électrique

À l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, se forme la double couche électrique. C'est un modèle qui montre la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface. Le modèle initial de la double couche électrique est attribué à Helmholtz qui a modélisé l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide par deux

répartitions superficielles de charges, comme dans un condensateur plan [37], en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est absorbée à la surface. Plus tard, Gouy et Chapman ont apporté des améliorations significatives à ce modèle physiquement et mathématiquement, tel que l'interprétation du comportement capacitif de la double couche électrique en tenant compte du phénomène de distribution des charges (ions) dans le volume de la phase liquide. En effet, à cause des forces d'interaction entre les différents ions et de l'agitation thermique, la charge qui apparaît dans l'électrolyte, à l'interface électrode-électrolyte, ne peut être que diffuse, d'où l'appellation de la double couche diffuse [37]. Par la suite, Stern apporte d'autres changements en considérant les dimensions des ions du solvant dans l'électrolyte. Ainsi, lors de la formation de la double couche électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Donc, la surface d'un matériau métallique, schématisée sur la figure 2. 3, peut être considérée comme la superposition de deux couches, l'une de charge positive située sur la surface du solide c'est la couche d'ions de Helmholtz ou bien de Stern et l'autre de charge négative adjacente à la surface c'est la couche de diffusion.

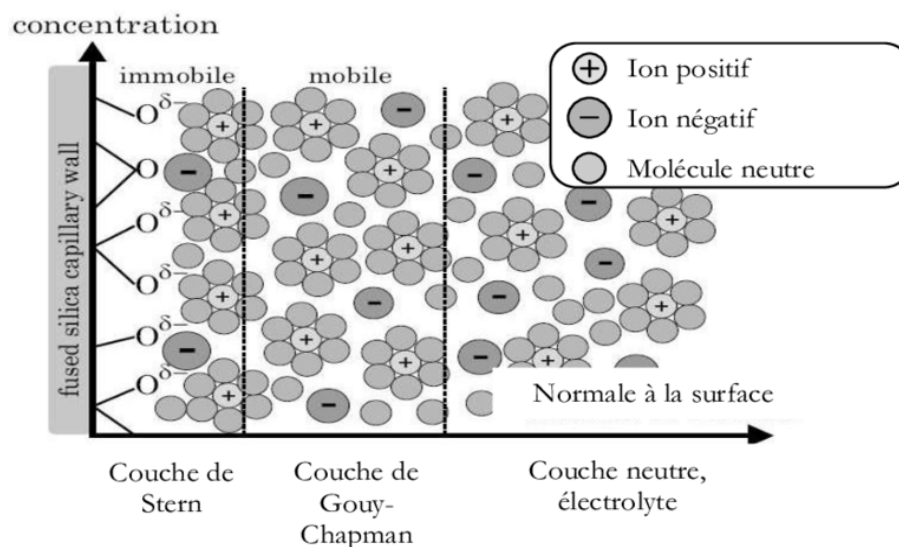


Figure 2. 3 : Schéma de la double couche électrique à l'interface solide/électrolyte modèle de Gouy-Chapman-Stern

2.3.2 Phénomène d'électrocrystallisation

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentées schématiquement sur la figure 2.4.

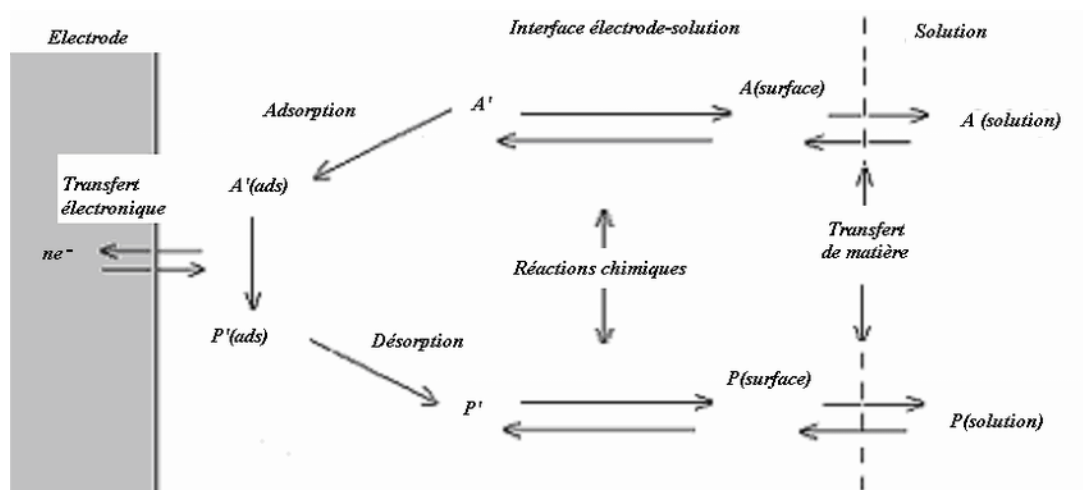


Figure 2. 4 : Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique. (A, A' et A' (ads) sont les espèces oxydées, P, P' et P' (ads) sont les espèces réduites.

2.3.2.1 Transfert électronique

Les ions contenus dans la double couche se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent pour former ce qu'on appelle des adatoms. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation [38].

2.3.2.2 Transfert de matière

Les ions métalliques dans l'électrolyte migrent vers la cathode ou de l'anode vers la solution sous l'influence d'un gradient de potentiel, de concentration, de température et de l'agitation. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents : (i) la migration, (ii) la diffusion et (iii) la convection.

- i. **Migration :** ce processus correspond au déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique.
- ii. **Diffusion :** C'est le cas du déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de concentration.
- iii. **Convection :** elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide ou l'agitation (mécanique ou thermique).

2.3.3 Cristallisation

Au cours du processus d'électrodéposition, les ions sont transférés jusqu'au substrat. Ils croisent l'interface électrique lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement

incorporés dans la structure cristalline, l'étape finale étant la cristallisation. La cristallisation s'opère soit par la croissance de grains déjà existants soit par la nucléation de nouveaux grains. Ainsi, le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en passant par les trois étapes suivantes :

1. Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
2. Formation des cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
3. Grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline).

2.3.3.1 La nucléation

2.3.3.1.1 Définition

La nucléation est le processus initial qui se produit dans la formation d'un cristal à partir d'une solution, d'un liquide ou d'une vapeur. Au cours de la nucléation, un petit nombre d'ions, d'atomes ou de molécules sont disposés dans un modèle caractéristique d'un solide cristallin. Les processus de nucléation sont classés en deux grandes catégories : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

- **Nucléation homogène**

La nucléation est dite homogène si la déposition se fait sur un substrat de même nature que le métal à déposer. La nucléation homogène se produit lorsque quelques particules entrent en juxtaposition correcte au cours de leur mouvement aléatoire à travers la majeure partie du milieu, là où les contaminants ne sont pas présents. Dans la nucléation homogène, l'organisation se produit loin de la surface.

- **Nucléation hétérogène**

La nucléation hétérogène est observée dans le cas d'un substrat de nature différente de celle du métal à déposer. Telle qu'une particule de poussière où la paroi du récipient, agit comme centre sur lequel les premiers atomes, ions ou molécules du cristal deviennent correctement orientés, l'organisation commence aux points de nucléation sur les surfaces.

2.3.3.1.2 Modèles pour la nucléation

Scharifker et Hills ont utilisé les courbes de courant en fonction du temps $i=f(t)$ pour déduire les modèles mathématiques qui décrivent les mécanismes de nucléation. Deux types de nucléation sont alors considérés :

- **Nucléation instantanée**

Dans ce cas, tous les sites de réaction présents à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition [39].

- **Nucléation progressive**

Dans ce cas, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition [39].

En se basant sur la description de la courbe courant-temps, avec le chevauchement entre la zone de diffusion et la zone de croissance, récemment formés, le profil du courant passe à travers un maximum. Les courbes courants-temps ont été décrites par les équations suivantes : [39]

Pour la nucléation instantanée :

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi KDt)] \quad (2.4) \quad \text{et} \quad k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Pour la nucléation progressive :

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-AN_{\infty}\pi KDt^2}{2}\right)\right] \quad (2.6) \quad \text{et} \quad k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

zF : est la charge molaire de l'espèce déposée.

c : la concentration de l'espèce électroactive.

M : la masse molaire.

ρ : la densité.

D : le coefficient de diffusion.

N : le nombre total des sites occupés par les germes dans une nucléation instantanée.

AN_{∞} : est le taux de nucléation.

La distinction entre les deux modes de nucléation se fait par la comparaison entre les données expérimentales dans un tracé non – dimensionnel expérimentale, $\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2$ en fonction de $\frac{t}{t_{max}}$ (Figure 2. 5) où I_{max} et t_{max} sont les coordonnées du courant maximum et temps maximum respectivement, avec les tracés théoriques qui résultent des équations suivantes :

Nucléation instantanée :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.954}{\frac{t}{t_{max}}} \left(1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right)^2 \quad (2.8)$$

Nucléation progressive :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_{max}}} \left(1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right)^2 \quad (2.9)$$

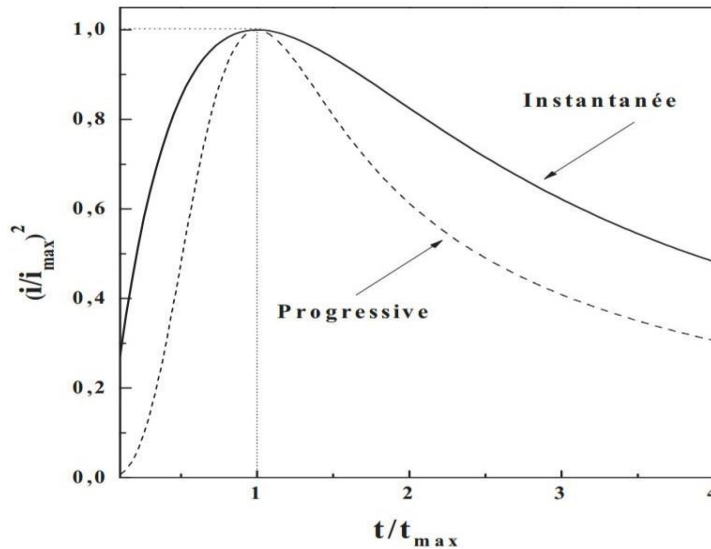


Figure 2. 5 : Variation de $\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2$ en fonction de $\left(\frac{t}{t_{max}}\right)$ dans la nucléation instantanée, et progressive

La vérification des mécanismes de nucléation et de croissance peut être obtenue par la détermination du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion, D , des ions métalliques peut être obtenu par le produit I_{max} et t_{max} .

Pour la nucléation instantanée :

$$D = \frac{I_{max}^2 t_{max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (2.10)$$

Pour la nucléation progressive :

$$D = \frac{I_{max}^2 t_{max}}{0.2598(zFc)^2} \quad (2.11)$$

2.3.3.2 La croissance

2.3.3.2.1 Définition

Les cristaux existants grossissent par addition de nouveaux atomes du métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis dans le cristal initial. Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Il s'effectue par incorporation des adatoms ou d'adions dans les angles ou dans les bordures des couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle) ou par la superposition de nouvelles couches c'est le cas de la croissance tridimensionnelle.

2.3.3.2.2 Modes de croissance

Le processus de croissance cristalline est donné par l'addition des atomes et des molécules à partir de l'électrolyte. Dans la littérature, il existe trois modèles de croissance cristalline sur une surface [40] : Frank-van der Merwe, Volmer-Weber et Stranski-Krastanov. Ces modèles dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome-substrat (énergie d'adhésion) ainsi que la différence des paramètres de maille entre la couche déposée et le substrat. Les différents modes de croissance cristallines sont représentés schématiquement sur la figure 2.6.

1. Franck-Van den Merwe (croissance 2D)

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt (Figure 2. 6-a). Il se produit lorsque les énergies de liaisons entre les atomes de la couche sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux du substrat.

2. Volmer-Weber (croissance 3D)

Pendant la croissance tridimensionnelle, de petits germes sont formés à la surface du substrat (adatomes). Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent afin de couvrir complètement la surface du substrat (plusieurs plans atomiques) (Figure 2. 6-b). La surface cristalline croît alors de façon aléatoire en créant une importante rugosité de surface. Ainsi, plusieurs couches croissent en même temps.

3. Stranski-Krastanov (croissance 2D/3D)

Après un début de croissance bidimensionnelle (couche monoatomique de type Franck-Van den Merwe) jusqu'à une épaisseur critique, la formation d'îlot devient énergétiquement favorable, d'où une transition d'un mode de croissance 2D – 3D (type Volmer-Weber). Cette transition n'est pas encore complètement comprise, mais elle dépend de la contrainte appliquée par le substrat sur le film en croissance. Ce mode rassemble donc les deux modes précédents (Figure 2. 6-c).

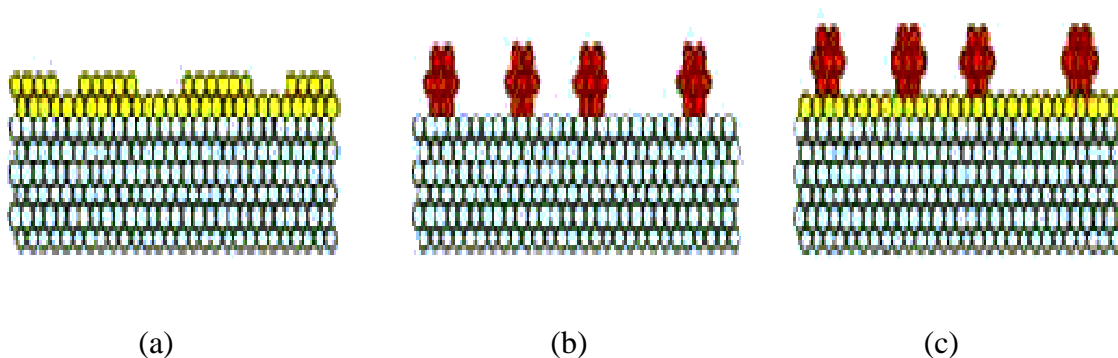


Figure 2. 6 : Les différentes modes de croissance cristalline : (a) Frank-Van der Merve, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov

2.4 Paramètres de l'électrodéposition

La réaction de déposition électrolytique ainsi que les propriétés du dépôt dépendent essentiellement des différents paramètres de déposition.

2.4.1 Nature du bain

L'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité permet de former des dépôts très cohérents qui sont parfaitement adhérent au métal. Les ions de l'élément à déposer sont fournis par les sels, on ajoute souvent un sel conducteur qui a le même anion que le sel métallique pour augmenter la conductibilité et donc diminuer la résistivité de l'électrolyte. L'expérience a montré que les bains avec des concentrations élevées de l'élément à déposer conduisent à des résultats plus reproductibles et des densités de courant élevées donc des vitesses accrues [41]. Au contraire, une faible concentration donne des dépôts incohérents et entraîne une mauvaise répartition des lignes de courant et le développement de l'édifice cristallin est soumis à des mouvements de convection [41].

2.4.2 Nature du substrat

Le substrat conditionne en partie le choix du dépôt. Il est nécessaire que la surface métallique du substrat soit très propre et parfaitement polie. Pour préparer la surface à recouvrir, il est important de choisir la nature des bains et les conditions opératoires.

2.4.3 Effet du temps de déposition

Le temps de déposition joue un rôle important lors de l'électrodéposition des métaux et alliages. Le temps de déposition a une influence directe sur la rugosité du dépôt et la bonne adhésion entre le dépôt et le métal à recouvrir ainsi qu'un grand effet sur la brillance. Le temps de dépôt est donné par la relation :

$$t = \frac{Sep}{M} \times \frac{n \times 96500}{I \times \text{Rendement}} \quad (2.12)$$

avec :

t: le temps (seconde)

e: l'épaisseur du dépôt (cm)

ρ : la masse volumique (g/cm^3)

S: la surface du dépôt (cm^2)

M: la masse molaire du métal déposé (g)

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M$

I : l'intensité du courant électrique (A)

2.4.4 Température

Le rôle de l'augmentation de la température de l'électrolyte est l'augmentation des densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain. Ce qui permet d'obtenir des solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié.

2.4.5 Tension d'électrolyse

On appelle tension de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. Cette tension est plus basse que le potentiel de décomposition de l'électrolyte et est plus élevée que le potentiel de décomposition des oxydes correspondant à chaque composant de l'alliage étudié. L'élévation de la tension de l'électrolyte fait augmenter la densité du courant et conduit à l'augmentation de la vitesse de réduction du métal et favorise la formation des dépôts fins.

2.4.6 Densité de courant

La densité du courant agit sur les cinétiques de réduction des métaux soit directement, en fixant le potentiel dynamique, soit indirectement, par le contrôle des phénomènes de diffusion. En général, aux basses valeurs de la densité du courant, la vitesse de nucléation est faible, le dépôt présente une structure ordonnée car la croissance des germes cristallins à lieu plus facilement. Aux grandes valeurs, la germination est favorisée par rapport à la croissance ce qui explique que l'augmentation de la densité de courant conduit à un affinement de la taille des grains au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

2.4.7 Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH du bain joue un rôle important lors de l'électrodéposition des métaux. Il conditionne la nature et la stabilité des combinaisons chimiques entre les ions métalliques et d'autres ions d'où son action sur les cinétiques de réduction des métaux. Aux valeurs basses du pH, la structure est plus fine. Cependant, l'élévation du pH entraîne un dégagement d'hydrogène et l'épaisseur du dépôt est faible.

2.4.8 Les additifs

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. L'action générale des additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la

surface, l'amélioration de la brillance et la résistance à la corrosion des dépôts, l'amélioration de la structure cristalline et un affinement de la taille des grains [42]. Chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [43].

2.5 Méthodes de caractérisation électrochimique

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) aux bornes d'une cellule d'électrolyse.

2.5.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (cyclic voltametry, CV) est une technique électro analytique utilisée pour la caractérisation des systèmes électrochimiques étudiés. Elle est basée sur la mesure du flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique du potentiel entre deux électrodes spécifiques à une vitesse constante. Ce balayage cyclique se fait alors dans deux sens différents, le premier correspond au balayage allé et le second au balayage retour. Lors du balayage allé, caractérisé par l'application d'un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre ($E < E_{eq}$), on a apparition d'un courant négatif appelé courant cathodique qui est dû au dépôt métallique. Pour le balayage retour, correspondant à un potentiel appliqué de valeur supérieure à celle du potentiel d'équilibre ($E > E_{eq}$), on a apparition d'un courant positif appelé courant anodique qui est dû à l'oxydation ou la dissolution des espèces réduites. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E) qui prend la forme de paliers ou de pics. Les courbes obtenues permettent d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés, et d'identifier également les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte et leur cinétique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme $i(E)$ sont données sur la figure 2.7.

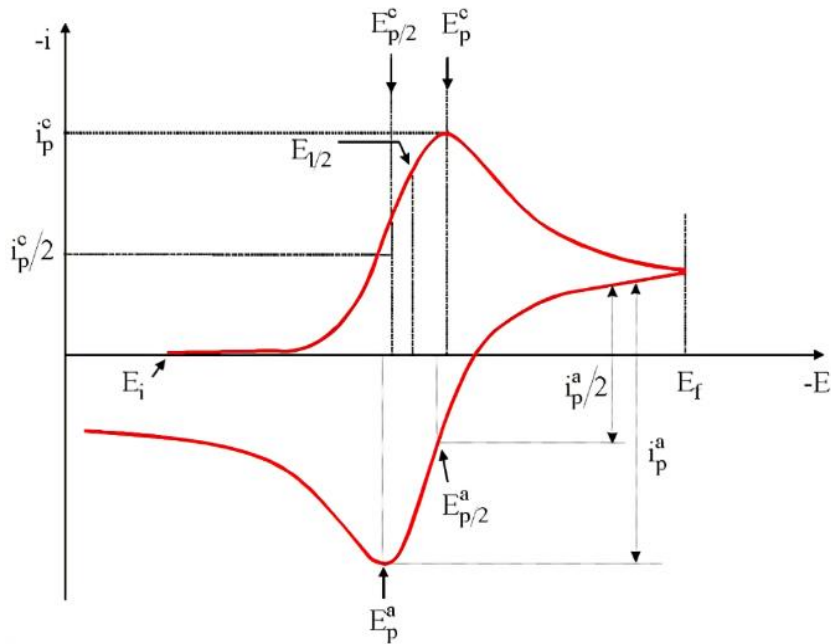


Figure 2. 7 : Voltampérométrie cyclique d'un couple Red/Ox

I_{pa}, I_{pc} : Courants des pics anodique et cathodique

E_{pa}, E_{pc} : Potentiels des pics anodique et cathodique

$E_{pa}/2, E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

2.5.1.1 Courant faradique et courant capacitif

Le courant total, I , mesuré dans le circuit au cours de l'enregistrement d'un voltampérométrie est la somme algébrique du courant faradique, I_p , associé au transfert de charge à une interface métal/solution et du courant capacitif, I_c , généré par la charge ou la décharge de la double couche.

2.5.1.2 Cinétique des systèmes électrochimiques

La cinétique d'un système électrochimique peut être rapide, quasi rapide ou lente [44].

1. Systèmes rapides

Les systèmes rapides suivent une cinétique de transfert de charge réversible [$Ox + ne \rightarrow Red$], dès qu'une surtension est appliquée (Figure 2.8). Pour un système très rapide, la pente de la courbe au voisinage du point d'équilibre est déterminée par la cinétique du transport de matière dans l'électrolyte.

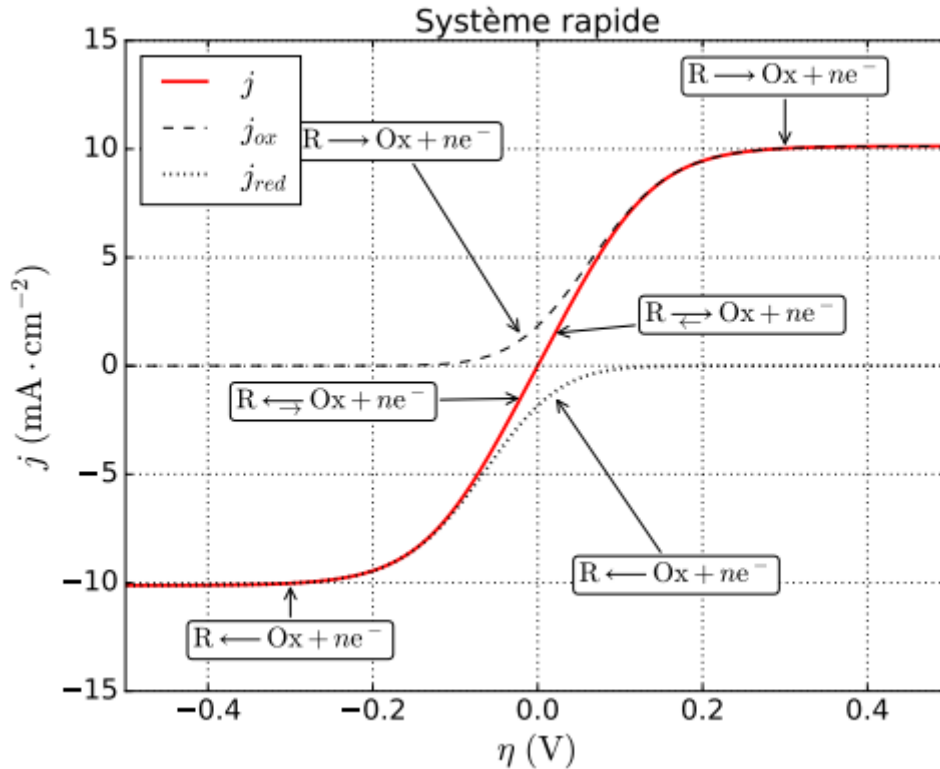


Figure 2. 8 : Courbe intensité-potentielle pour un système rapide

L'expression du courant électrique du pic est donnée par l'équation suivante :

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot V^{1/2} \quad (2.13)$$

Le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad (2.14)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad (2.15)$$

Le rapport entre les courants cathodique et anodique de transfert est égal à un :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (2.16)$$

2. Systèmes Semi rapides

Dans ce cas, le transfert de charge est semi-réversible et l'expression du courant électrique devient :

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot K_s \cdot V^{1/2} \quad (2.17)$$

3. Systèmes lents

Pour les systèmes lents, le transfert de charge est irréversible et il augmente très lentement avec la surtension (Figure 2. 9). Dans ce cas, l'intensité du courant faradique est liée à la surtension

de l'électrode de travail par l'équation du courant partiel d'oxydation ou de réduction de la loi de Butler-Völmer (Approximation de Tafel).

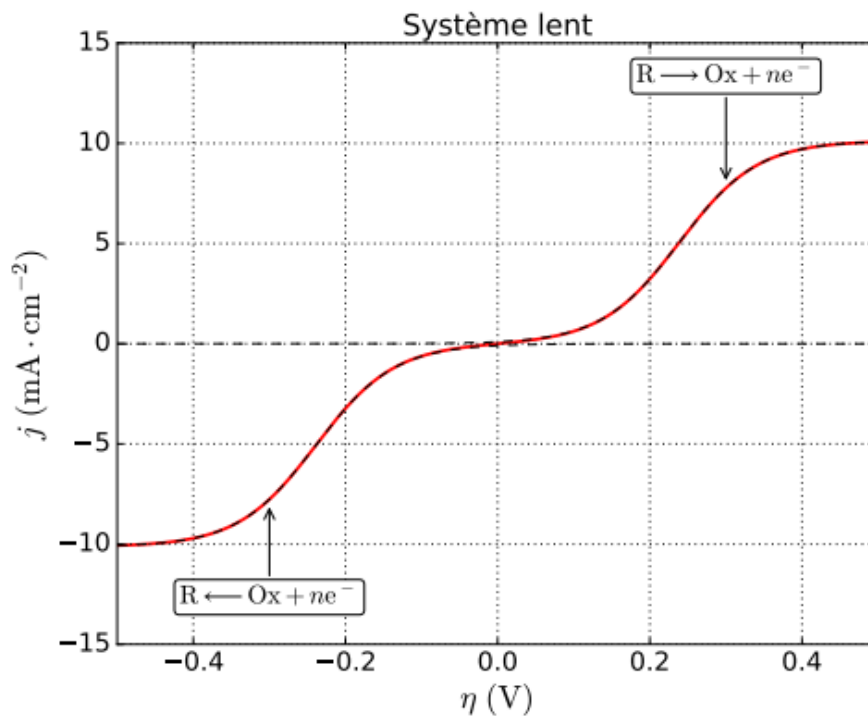


Figure 2. 9 : Courbe intensité-potentiel pour un système lent

Le courant du pic est décrit par l'équation suivante :

$$I_p = 0.299 \cdot A \cdot n(\alpha n^{1/2}) \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot V^{1/2} \quad (2.18)$$

Avec :

K_s : Constante de vitesse,

α : Coefficient de transfert,

D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s ,

C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/cm^3 ,

V : Vitesse de balayage mV/s ,

A : Surface d'électrode en cm^2 ,

n : Nombre total d'électrons transférés

L'écart entre le potentiel de pic et le potentiel de demi-vague est donné par les relations suivantes :

$$\|E_p - E_{1/2}\| = \frac{1.857RT}{\alpha n \alpha F} \quad (2.19)$$

2.5.1.3 Critères pour définir les systèmes électrochimiques

L'étude des variations du potentiel et du courant du pic en fonction de la vitesse de balayage peut fournir des informations sur la nature de l'étape limitant un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir :

1^{er} cas :

$$I_p = f\left(v_b^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.19) \quad \text{est une droite passant par l'origine}$$

$$E_p = f\left(\log\left(v_b^{\frac{1}{2}}\right)\right) \quad (2.20) \quad \text{est une droite de pente nulle}$$

Le système est rapide et la cinétique de la réaction inter faciale est contrôlée par la diffusion :

- La courbe de courant est concave tournée vers l'axe d'intensité, le processus à l'électrode comporte en plus de l'activation-diffusion une étape d'adsorption.

- Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage du potentiel, le processus d'activation-diffusion est couplé à une réaction de cinétique homogène.

2^{ème} cas :

$$I_p = f\left(v_b^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.21) \quad \text{est une droite passant par l'origine.}$$

$$E_p = f\left(\log\left(v_b^{\frac{1}{2}}\right)\right) \quad (2.22) \quad \text{est une droite.}$$

Le système est lent et la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert d'électrons.

2.5.1.4 Rendement en courant (R_c)

Les rendements en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltampérométrie cyclique sont calculés à l'aide de l'équation suivante [45] :

$$R_c = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (2.23)$$

Avec, Q_{anod} : la quantité d'électricité anodique (dissolution).

Q_{cath} : la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricité anodiques et cathodiques pour chaque potentiel imposé sont mesurées par l'intégrale du courant à ce potentiel (Figure 2.10).

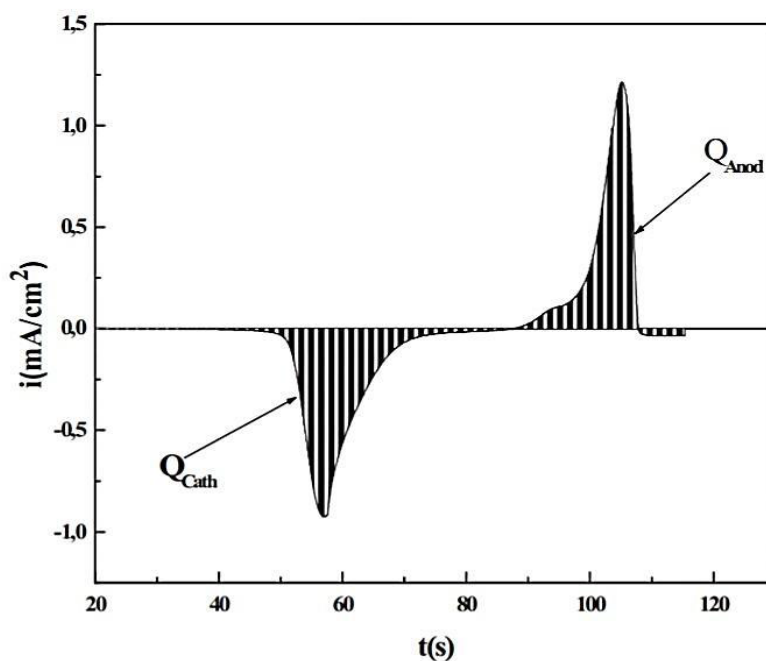


Figure 2. 10 : Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$

2.5.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une nouvelle phase, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle caractérise quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline grâce à des modèles théoriques maintenant bien établis.

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes représentées sur la figure 2.11.

Zone I : Correspond à la zone de la charge de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

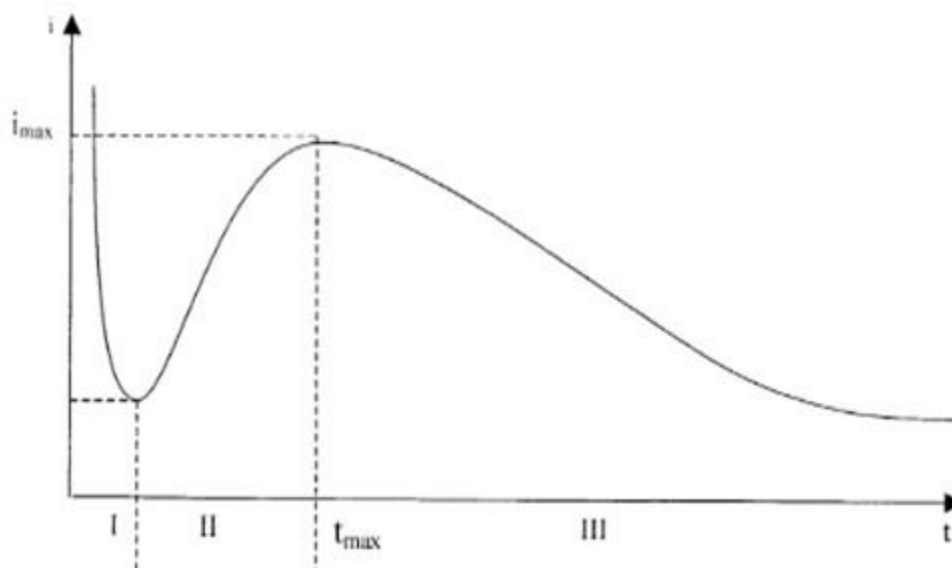


Figure 2. 11 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination 3D

2.5.3 Etude électrochimique de la corrosion

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser les essais dont les principes sont basés sur la mesure du courant (I) en fonction de la variation de la tension appliquée (E) à l'échantillon.

2.5.3.1 Potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend spontanément une électrode qui subit une corrosion lorsque la vitesse de la réaction cathodique devient égale à celle de la réaction anodique. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal solution varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

2.5.3.2 Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

La connaissance de la variation du potentiel de corrosion est insuffisante pour déterminer le sens dans lequel évolue le phénomène de corrosion et il est indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion. Celle-ci est déterminée graphiquement à partir de courbe $\log i = f(E)$, (Figure 2. 12), elle est exprimée en intensité et l'unité de mesure est l'A/cm². La valeur de l'intensité du courant de corrosion, I_{corr} , peut alors

être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

Si on examine la courbe, on peut en déduire que la variation du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles $E'_{corr} > E_{corr}$ ne correspond pas toujours à une diminution de l'intensité du courant de corrosion, ce déplacement signifie que le métal devient plus résistant à la corrosion. Et les valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives $E'_{corr} < E_{corr}$ peut entraîner la diminution de l'intensité de courant corrosion $I'_{corr} < I_{corr}$.

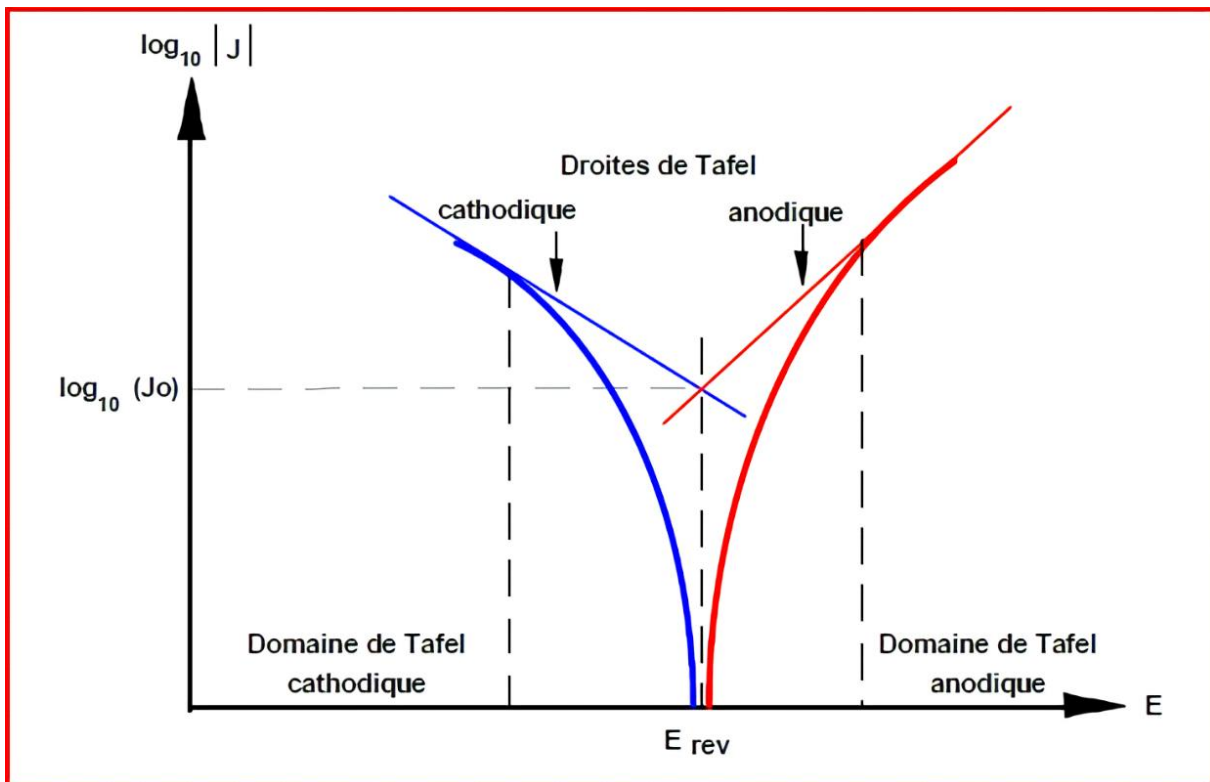


Figure 2. 12 : Courbe de polarisation

2.5.3.3 La résistance de polarisation R_p

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $I=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion (Figure 2.13). La méthode consiste à faire un balayage de quelques millivolts, ΔE , autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La résistance de polarisation, R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion ($\frac{\Delta E}{\Delta i}$). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p . Elle est définie par la formule classique de Stern et Geary :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) I_{corr}} \quad (2.24)$$

β_a et β_c représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel,

$\frac{\Delta E}{\Delta i}$ étant l'inverse de la pente des courbes $I=f(E)$ au potentiel de corrosion.

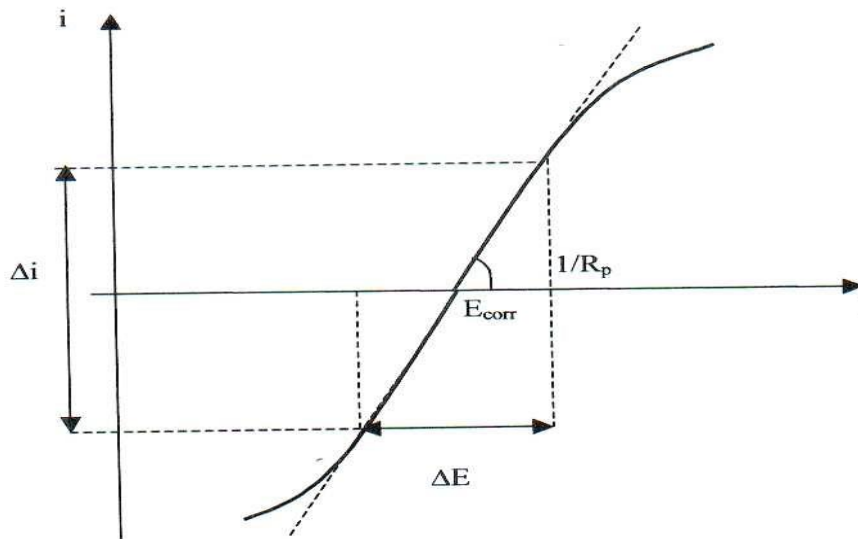


Figure 2. 13 : Courbe de la résistance de polarisation

2.5.3.4 Potentiel de passivation

C'est le potentiel auquel la corrosion localisée à croissance stable (piqûres ou crevasses) repasse et cesse de croître. La signification de E_{rp} correspond à la situation où les mécanismes de passivation prennent le pas sur ceux de dissolution. Le potentiel de passivation est déterminé à partir des courbes de polarisation de Tafel.

2.5.3.5 Potentiel de piquûre

Le potentiel de piquûre, E_{piq} , est le potentiel auquel la densité de courant augmente rapidement. On peut le déterminer à partir de la courbe de polarisation de Tafel (Figure 2.14). Cette piquûration conduit à une dissolution localisée de la surface de contact avec l'électrolyte. La quasi-totalité des piquûres se forment à ce potentiel qui caractérise bien la résistance du métal à la corrosion par piquûres. Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus l'alliage a des chances de résister correctement à la corrosion par piquûres.

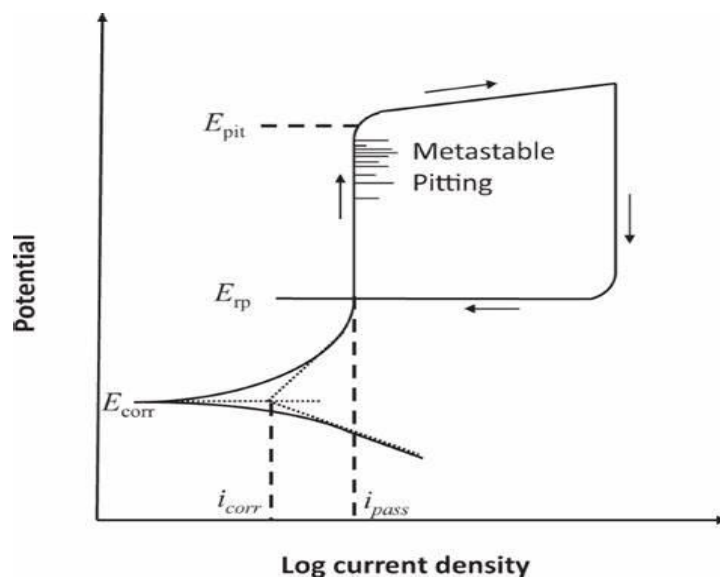


Figure 2. 14 : Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique typique [46].

Avec :

E_{pit} : potentiel de pique

E_{rp} : potentiel de passivation

E_{corr} : potentiel de corrosion

i_{corr} : courant de corrosion

i_{pass} : courant de passivation

2.6 La spectrométrie ultraviolet-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode spectroscopique qui met en jeu les photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (UV) (10 nm – 400 nm) et celui du visible (400 nm – 800 nm). La plupart des spectroscopes utilisent les longueurs d'ondes du domaine des UV proches qui s'étale entre 190 et 400 nm. La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais aussi de déterminer quantitativement la concentration des espèces qui absorbent les rayonnements dans ce domaine spectral.

La technique de spectroscopie UV-Visible est basée sur la propriété de la matière d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre. Lorsque les électrons des molécules, ions ou complexes sont soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, ils sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. En spectroscopie UV-Visible, deux grandeurs caractéristiques d'une molécule sont la longueur d'onde d'absorption maximale, λ_{max} , et son coefficient d'absorption, ϵ_{max} . Notons que λ_{max} correspond à la longueur d'onde la mieux

absorbée par la molécule, et ϵ_{max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde. Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule dont la structure possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Ce site s'appelle un chromophore.

Du point de vue pratique, l'échantillon est dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Le solvant et la cuve doivent être transparents dans le domaine spectral étudié. De façon générale, on utilise des cuves en plastique pour le visible et en quartz pour l'UV. Pour le solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que le solvant.

2.6.1 Principe de la spectrométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est un type de spectroscopie à absorption au cours de laquelle l'échantillon posé dans la cuve est éclairé par des rayons électromagnétiques de différentes longueurs d'onde dans les domaines de l'ultraviolet (UV) et du visible (VIS). Selon la substance, les UV ou les rayons de lumière visible sont partiellement absorbés par l'échantillon. La lumière résiduelle, c'est-à-dire la lumière transmise, est enregistrée en fonction de la longueur d'onde par un détecteur adapté. Le détecteur génère ensuite le spectre d'absorption unique de l'échantillon. Ce spectre représente en ordonnée l'absorbance, A , en fonction de la longueur d'onde λ (Figure 2.15).

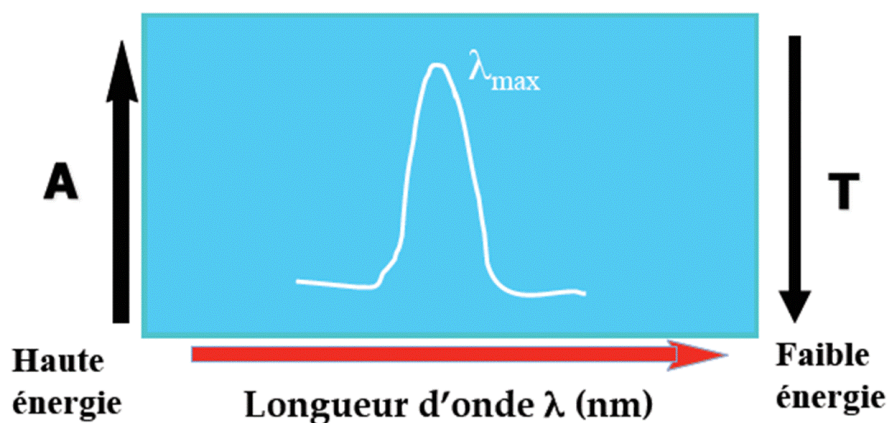


Figure 2. 15 : Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde

Avec :

A : absorbance

T : transmittance

L'absorbance se définit à partir de la transmittance, T , qui correspond à la proportion de l'intensité lumineuse transmise, I , par rapport à l'intensité incidente I_0 . La transmittance est une grandeur sans dimension et sa valeur est située entre 0 et 1.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.25)$$

L'absorbance A est aussi une grandeur sans dimension, comprise entre 0 et l'infini et définie par :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.26)$$

2.6.2 Analyse de l'absorption des composés organiques

L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs λ_{max} et ϵ_{max} . Dans le cas des molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, anti liante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est représenté sur la figure 2. 16.

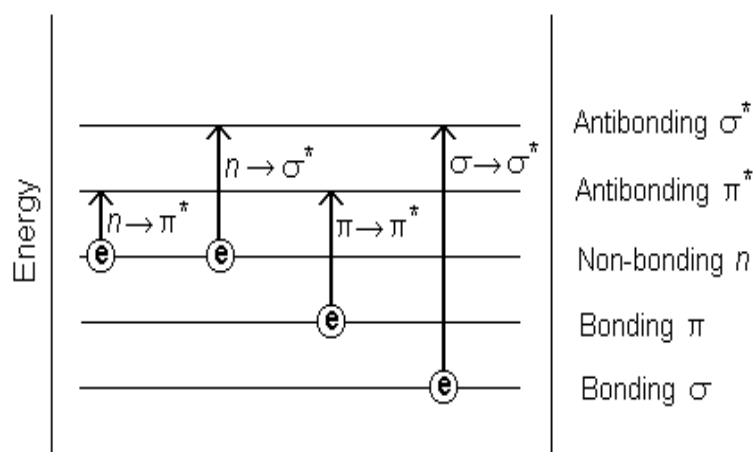


Figure 2. 16 : Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule

-Transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$: $\lambda_{max} < 150$ nm (UV lointain)

-Transitions $n \rightarrow \sigma^*$: $150 \text{ nm} < \lambda_{max} < 250$ nm, intensité moyenne ($50 < \epsilon < 2000$ $l.cm^{-1}.mol^{-1}$)

-Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{max} > 190$ nm (> 400 nm pour systèmes très conjugués), forte intensité ($1000 < \epsilon < 10000$ $l.cm^{-1}.mol^{-1}$.)

-Transitions $n \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{max} > 190$ nm, faible intensité ($10 < \epsilon < 100$ $l.cm^{-1}.mol^{-1}$.)

De nombreuses transitions sont donc possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible. La nature σ ou π des niveaux impliqués

reflètent la nature du groupe fonctionnel présent dans l'édifice. Certaines fonctions organiques provoqueront donc une absorption, ce sont des chromophores. L'enregistrement d'un spectre UV-Visible peut donc conduire à l'identification des fonctions présentes dans une molécule organique.

2.7 Éléments étudiés

2.7.1 Le substrat en cuivre

2.7.1.1 Présentation générale du cuivre

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus, c'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables. C'est un métal rougeâtre avec un reflet métallique qui est considéré comme l'un des meilleurs conducteurs électriques et thermiques. De plus, le cuivre est un métal durable, car il peut être recyclé un nombre presque illimité de fois sans perdre ses propriétés mécaniques. Le cuivre est utilisé sous forme de dépôt, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique [47]. Il s'agit d'un des matériaux les plus utilisés pour la fabrication des pièces ou des dispositifs électroniques. Les principaux alliages du cuivre sont le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain).

2.7.1.2 Résistance à la corrosion du cuivre

Le cuivre est connu pour ne pas rouiller même lorsqu'il est mis en contact permanent avec l'eau, il a l'avantage de montrer une stabilité étonnante. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire les protons de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées. Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère pendant de longues périodes, le cuivre va prendre une coloration à la surface. En réalité, la coloration est un produit de corrosion qui agit comme un film protecteur contre la corrosion. Lors de la première forme, cette couche présente une couleur sombre qui se transforme progressivement en vert [48].

2.7.1.3 Diagramme potentiel-pH du cuivre

Le diagramme potentiel-pH du cuivre est représenté sur la figure 2.17. Sur ce diagramme, on distingue trois domaines qui sont en général identifiables :

1. **Le domaine d'immunité** : où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.
2. **Le domaine de corrosion** où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal.

3. **Le domaine de passivation** : où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde solide formé se dépose sur la surface du métal le protégeant d'une corrosion ultérieure.

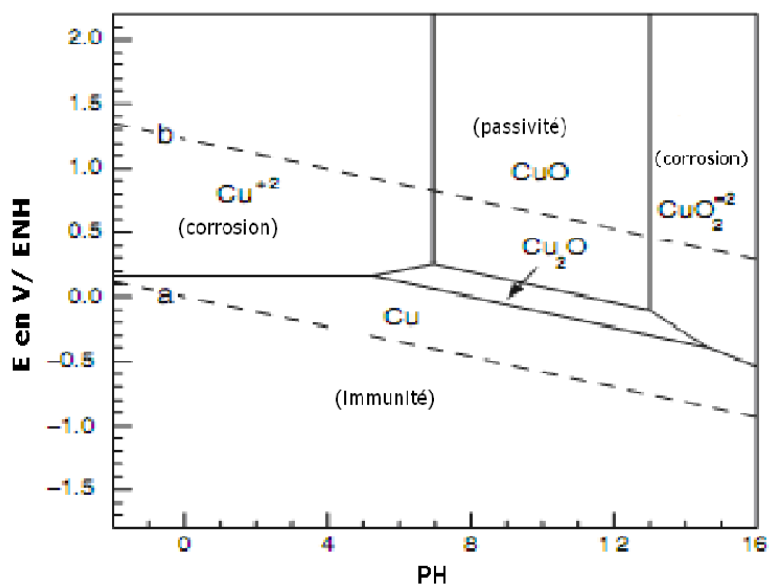


Figure 2. 17 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau

2.7.1.4 Propriétés physico-chimique du cuivre

Les principales caractéristiques physico chimiques du Cuivre sont données dans le tableau 2.1.

Tableau 2. 1 : Propriétés physico-chimique du cuivre [49]

Symbole	Cu
Numéro atomique	29
Groupe, Période, Bloc	1A, 4, d
Masse molaire (g/mol)	63,548
Rayon atomique (pm)	127.6
Température de fusion (°C)	1084,62
Température d'ébullition (°C)	2562
Structure cristalline	CFC
Energie d'ionisation (Kcal/mol) :	7,72638
Première ionisation E1 (eV)	20,2924
Deuxième ionisation E2 (eV)	20,2924
Potentiel Redox (V/ENH)	Cu ²⁺ /Cu ⁺ (0,153V) Cu ²⁺ /Cu (0,345V) Cu ⁺ /Cu (0,521V)

2.7.2 Éthanol

2.7.2.1 Présentation générale de l'Éthanol

L'éthanol de formule chimique C_2H_5OH (Figure 2.18) est un alcool primaire provenant de l'éthylène. C'est un liquide inflammable, insipide, sans couleur et légèrement toxique. L'alcool éthylique peut être produit de différentes façons, mais on distingue l'éthanol issu de la pétrochimie et l'éthanol issu des matières organiques généralement appelé bioéthanol. Il est employé couramment comme combustible, dissolvant, désinfectant et matière première dans l'industrie chimique.

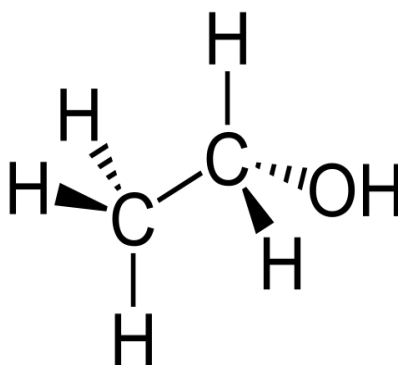


Figure 2. 18 : Représentation schématique de la molécule d'éthanol

2.7.2.2 Propriétés physico-chimiques de l'éthanol

L'éthanol apparaît comme un liquide incolore clair avec une odeur vineuse caractéristique et un goût piquant. La combustion de l'éthanol est relativement propre et surtout elle ne dégage pas de fumée et très peu de CO_2 . Les propriétés physico-chimiques de l'éthanol, regroupées dans le tableau 2.2, proviennent principalement de la présence du groupe hydroxyle et de la courte chaîne carbonée.

Tableau 2. 2 : Propriétés physico-chimique de l'éthanol

Formule	C_2H_5OH
Masse molaire (g/mol)	$46,068\ 4 \pm 0,002\ 3$
Température de fusion ($^{\circ}C$)	-114
Température d'ébullition ($^{\circ}C$)	79
Masse dipolaire	1,66 D
Pression de vapeur saturante (kPa)	à 20 $^{\circ}C$: 5,8
1 ^{er} énergie d'ionisation	$10,43 \pm 0,05$ eV (gaz)

2.7.3 Nickel

2.7.3.1 Présentation générale du Nickel

Le nickel est un métal de transition assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable, en particulier plus malléable que le cobalt. Pour le métallurgiste, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Le nickel se présente sous forme d'un métal argenté ou d'une poudre grise. Il est habituellement présent en quantités minimales dans différents minéraux, en particulier ceux qui contiennent du magnésium et du fer. Il est soluble dans l'acide nitrique dilué, passif (non réactif) dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases [50]. La dureté du nickel et sa résistance à la corrosion et à la chaleur sont des propriétés physiques qui en font un composant d'alliage idéal. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ (- 0,250 V/E.H.N.) le rend plus noble que le fer (- 0,44 V), mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction : $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexants [51].

2.7.3.2 Propriétés physico-chimiques du nickel

Le nickel est un assez bon conducteur d'électricité et de chaleur, ce qui le rend utilisable comme conducteur dans de nombreuses applications. Les principales caractéristiques physico-chimiques du nickel sont données dans le tableau 2.3.

Tableau 2. 3 : Caractéristique physico-chimiques de Nickel [52].

Symbole	Ni
Température de fusion (°C)	1453
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	24% IACS
Résistivité électrique (nΩ.m)	69.3
Résistance à la rupture (MPa)	400-450
Limite d'élasticité (MPa)	70
Allongement A (%)	30 à 40
Dureté Vickers (MPa)	640
Température de Curie (°C)	627
Cristallisation	CFC
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0.61 (Fer : 2.16 T)

2.7.3.3 Résistance à la corrosion du nickel

Les revêtements de nickel sont résistants aux gaz secs, tels que le dioxyde de carbone, l'hydrogène, l'ammoniac. Ils sont également résistants au tétrachlorure de carbone et à l'essence. Les revêtements de nickel ne sont pas résistants à l'acide nitrique et aux environnements contenant du chlorure. La durée de vie des revêtements de nickel peut encore être augmentée par une couche mince de chrome microfissurée, car la corrosion ne pénétrerait pas directement le nickel mais se répandrait latéralement [52].

Chapitre 3. Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons étudier le processus de déposition des couches minces DLC par voie électrochimique sur un substrat en cuivre en utilisant la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Une première partie sera consacrée à l'étude de l'effet, du temps de déposition d'une part et du potentiel appliqué d'autre part, sur les caractéristiques physiques des dépôts obtenus (masse déposée, épaisseur des dépôts et vitesse de déposition). Ensuite le processus de formation des couches DLC est discuté sur la base des courbes de chronoampérométrie. La résistance à la corrosion des couches obtenues est étudiée en se basant sur les courbes de polarisation (courbes de Tafel). L'effet de l'ajout du Ni et la formation des couches DLC dopées au Ni (DLC/Ni) sera étudié. La résistance à la corrosion des couches est également abordée. Une dernière partie est réservée à l'investigation des couches obtenues par spectroscopie UV-Visible.

3.1 Procédure expérimentale

3.1.1 Montage et appareillage électrochimique

Les couches minces de DLC et de DLC dopées au nickel ont été préparées par électrodéposition sur des substrats en cuivre en utilisant la méthode à trois électrodes.

L'élaboration des couches minces DLC et des couches minces DLC dopées au Ni (DLC/Ni) a été réalisée en utilisant le montage à trois électrodes, représenté sur la figure 3. 1, à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type Voltalab PGP 201 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel, Volta master 4 Software. Le potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet, de façon générale, de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.



Figure 3. 1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces DLC et Ni/DLC

3.1.2 Cellule électrochimique à trois électrodes

La cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces étudiées est un cylindre, en verre PYREX d'une capacité de 50 ml (Figure 3.2). Elle est munie d'une double paroi et d'un couvercle à 5 orifices permettant de faire passer les trois électrodes et les tubes de dégazage.



Figure 3. 2 : Photographie de la cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces

3.1.3 Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

3.1.3.1 Electrode de travail

Sur laquelle se produit la réaction d'intérêt, elle s'appelle aussi substrat. On a utilisé une plaque en cuivre d'une pureté de 99.9 % et de dimensions, 1 x 2 cm² (Figure 3.3).



Figure 3. 3 : Photographie du substrat en cuivre utilisé

3.1.3.2 Électrode auxiliaire (contre électrode)

L'électrode de travail étant traversée par le courant, I , qui déroule la réaction électrochimique au potentiel E imposé. Si l'on désire éviter que des espèces formées au cours de l'électrolyse sur l'électrode auxiliaire ne diffusent vers l'électrode de travail où elles pourraient être oxydées ou réduites, on doit isoler l'électrode auxiliaire dans un compartiment séparé (tube en verre fermé par une pastille de verre fritté). Pour les expériences d'électrodéposition, nous avons utilisé une contre électrode de platine (Figure 3. 4) placée en parallèle avec l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant.



Figure 3. 4 : Photographie de l'électrode de platine utilisée

3.1.3.3 Electrode de référence

L'électrode de référence permet de maintenir le potentiel pratiquement invariant et connu avec précision. Il doit s'agir d'un potentiel d'équilibre correspondant à une réaction électrochimique

rapide non limitée par les phénomènes de diffusion. Nous avons utilisé une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl) saturée au chlorure de potassium (KCl), dans le but de minimiser la résistance de la solution dans les conditions normales, elle est placée dans une allonge contenant l'électrolyte support et se termine par un verre fritté (Figure 3. 5). Son potentiel est égal à 0.22 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0°C (0.22V/ESH).



Figure 3. 5 : Photographie de l'électrode de référence utilisée (au chlorure d'argent (Ag/AgCl))

3.1.4 Préparation de la surface des substrats

Avant chaque essai, le traitement de la surface des substrats se fait selon les étapes suivantes :

1. Polissage mécanique avec du papier abrasif de granulométries de plus en plus fines (Sic 400 et 1200).
2. Rinçage à l'eau distillé.
3. Traitement de lavage et dégraissage à l'acétone pendant 4 min, puis à l'éthanol pendant 3 min. Ces opérations sont réalisées pour enlever les diverses impuretés telles que les graisses et les oxydes.
4. Rinçage à l'eau distillée
5. Séchage avec du papier absorbant sous un flux d'air.

3.1.5 Conditions d'élaboration des couches DLC

3.1.5.1 Préparation du bain

La composition chimique du bain électrolytique utilisé pour la préparation des films minces de DLC est représentée dans le tableau 3.1.

Tableau 3. 1 : Composition chimique des bains électrolytiques.

Réactifs	Pureté	Masse molaire (g/mol)	Concentration (mol/l)
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	96%	46.04	15.93
Eau déminéralisée	Ph=7	18	0.05
Na ₂ CO ₃	99.8%	105.98	2.83
CuCl ₂	100%	170.48	0.00029

Les étapes suivies pour la préparation de cette solution sont décrites de la manière suivante :

- Préparation d'une solution d'un volume de 40 ml. La quantité d'eau déminéralisée représente 50 % du volume total de la solution.
- Dissolution du carbonate de sodium qui sert comme un sel conducteur, sous agitation thermique.
- Ensuite, on a ajouté la même quantité d'éthanol 96% qui a été choisi comme source des atomes de carbone.
- Dans une petite quantité d'eau distillée, faire dissoudre le chlorure de cuivre, CuCl₂, qui sert comme un catalyseur de la réaction.

3.1.5.2 Conditions opératoires

- ✓ Le pH de la solution est constant et prend une valeur égale à 11.63 donc la solution est basique.
- ✓ La distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est maintenue égale à environ 8 mm
- ✓ La distance entre l'électrode de travail et la contre électrode est de l'ordre de 4 mm
- ✓ Le potentiel appliqué est compris entre -2 et 0.2 V Ag/AgCl pour les expériences de voltampérométrie cyclique.
- ✓ Les durées des dépôts pour les expériences de l'effet de temps sont : 5 min, 15 min, 30 min. Pour les autres expériences, le temps de déposition était fixé à 30 minutes.
- ✓ La température de dépôt pour tous les essais a été fixée à 60°C.

3.1.6 Produits chimiques utilisés

Les solutions utilisées dans notre étude sont préparées, en utilisant :

- 1- Une eau déminéralisée préparée au laboratoire à l'aide de l'appareil LAB-IoN (Figure 3.6). C'est une eau qui ne contient en principe aucun ion. Elle est utilisée comme intermédiaire permettant la miscibilité de l'éthanol et pour éviter la formation des dépôts importants lorsque l'eau s'évapore.



Figure 3. 6 : Appareil LAB-IoN utilisé pour la préparation de l'eau déminéralisée

2- L'éthanol (C_2H_6O) 96 % (GPR RECTAPUR), est un alcool composé d'oxygène, d'hydrogène et de carbone, il a été choisi comme une source de carbone très convenable.

3- Le carbonate de sodium Na_2CO_3 , il est utilisé comme électrolyte pour que l'électricité circule dans le bain car la conductivité électrique de l'éthanol est nulle et aussi pour minimiser la chute ohmique dans la cellule.

4- Le chlorure de cuivre $CuCl_2$ est un composé chimique ionique utilisé comme un catalyseur dans le bain qui permet d'améliorer la vitesse de déposition.

3.1.7 Appareils de mesures utilisés

Les appareils de mesure utilisés au cours de ces expériences pour la préparation des échantillons sont présentés dans la figure 3.7.

- Une balance électronique de haute précision (CHAUS-Pioneer) a été utilisée pour la mesure des masses des échantillons avant et après l'expérience de déposition.
- Un pH mètre (HI 2210) pour mesurer la valeur du pH des solutions utilisées pour la déposition des couches.
- Un agitateur magnétique (AGIMATIC-N) pour agiter les solutions.

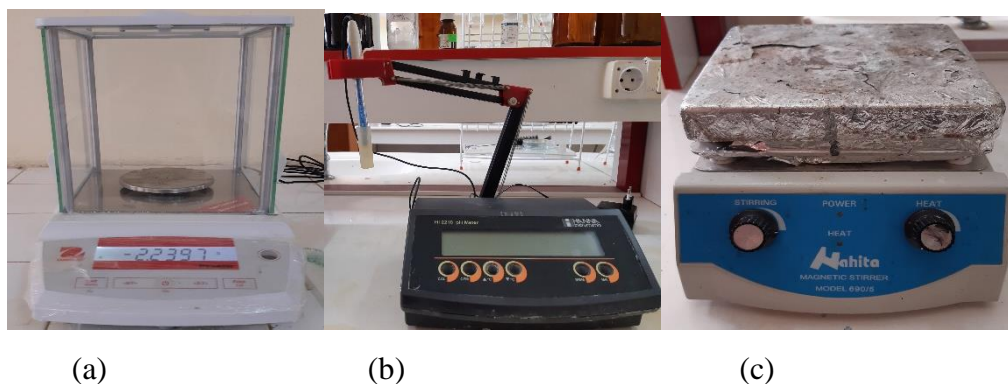


Figure 3. 7 : Photographie des appareils de mesure utilisés : (a) Balance électronique, (b) pH mètre (c) Agitateur magnétique

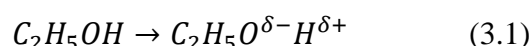
3.2 Etude par voltampérométrie cyclique

Une étude préliminaire menée par voltampérométrie cyclique est consacrée à la compréhension du comportement électrochimique du substrat immergé dans la solution électrolytique étudiée. Elle consiste à étudier les variations de la densité de courant en fonction du potentiel. Les voltampérogrammes obtenus ont été réalisés dans un régime de convection. Ils nous permettent de déterminer le domaine du potentiel dans lequel l'électrodéposition est possible. En effet, la figure 3.8 montre un voltampérogramme typique du substrat en cuivre plongé dans un bain électrolytique contenant l'éthanol, tracé dans un domaine de potentiel allant de -2 jusqu'à 0.2 V/Ag/AgCl avec une vitesse de balayage 10 mV/s.

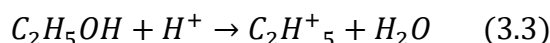
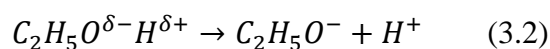
Lors du balayage allé, le voltammogramme illustre une légère augmentation de la densité du courant cathodique à partir -0.512V Ag/AgCl correspondant à la réduction des oxydes formés sur la surface du substrat en Cu. Au fur et à mesure que le balayage cathodique se déplace vers les potentiels négatifs, on remarque l'augmentation du courant cathodique et l'apparition d'un pic autour de - 1.088 V attribuable à la formation des atomes de carbone DLC.

Un mécanisme de formation des couches minces DLC peut être proposé en se basant sur les étapes suivantes :

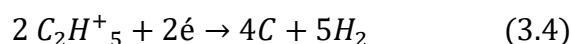
Sous un potentiel appliqué, les dipôles formés au sein de l'électrolyte s'alignent dans la direction du champ pour minimiser l'énergie et cela peut être décrit par l'équation suivante :



Ensuite, les molécules sont dissociées selon la réaction suivante :



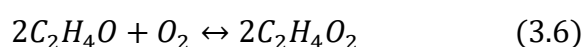
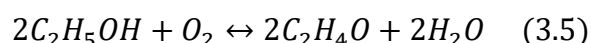
Les ions éthyle formés sont attirés par l'électrode négative (cathode), et les atomes de carbone organique se déplacent rapidement vers la surface du substrat et s'adsorbent sur les sites actifs de la cathode pour devenir des molécules actives [6].



Après ce pic de déposition, le courant augmente de manière significative jusqu'à un potentiel de l'ordre de -2 V. Cette augmentation est due à la réaction de dégagement de l'hydrogène sur

la surface du substrat en cuivre qui peut être considérée dans ce cas comme le catalyseur de la réaction.

Lors du balayage retour, à partir du potentiel -0.152 V/Ag/AgCl, nous constatons clairement une augmentation de la densité du courant anodique, ce qui indique une oxydation électrocatalytique de l'éthanol avec un dégagement d'oxygène sur l'électrode de cuivre. L'oxydation ménagée transforme l'éthanol en éthanal C_2H_4O au pic (0.13V et 0.011 mA/cm²) suivant l'équation 3.5, puis en acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ au pic (-0.356 V et 0.013 mA/cm²) suivant l'équation 3.6.



Il est important de noter qu'après les pics d'oxydation, le courant anodique relatif à l'oxydation de l'éthanol s'annule, ce qui indique que les masses déposées lors du balayage cathodique se dissolvent totalement lors du balayage anodique.

La figure 3. 8 indique aussi que la couche DLC est déposée à une surtension négative. Cela annonce l'absence d'une déposition des couches DLC dans le régime sous-tension. Ceci indique une interaction forte entre le dépôt-substrat. Il est également remarqué que ce processus est irréversible car le voltammogramme présente un grand écart entre le potentiel du pic anodique et celui du pic cathodique ($|E_{pa}-E_{pc}| \approx 1.23V$). Ainsi, la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert d'électrons.

3. 2. 1. Cinétique des systèmes électrochimiques

Les valeurs des courants et des potentiels des pics cathodiques et anodiques sont enregistrées dans Tableau 3.2.

Tableau 3. 2 : Valeurs des grandeurs caractéristiques du voltammogramme

I_{pa} (mA/cm ²)	E_{pa} (V)	I_{pc} (mA/cm ²)	E_{pc} (V)
0.011	0.13	-0.0068	-1.10

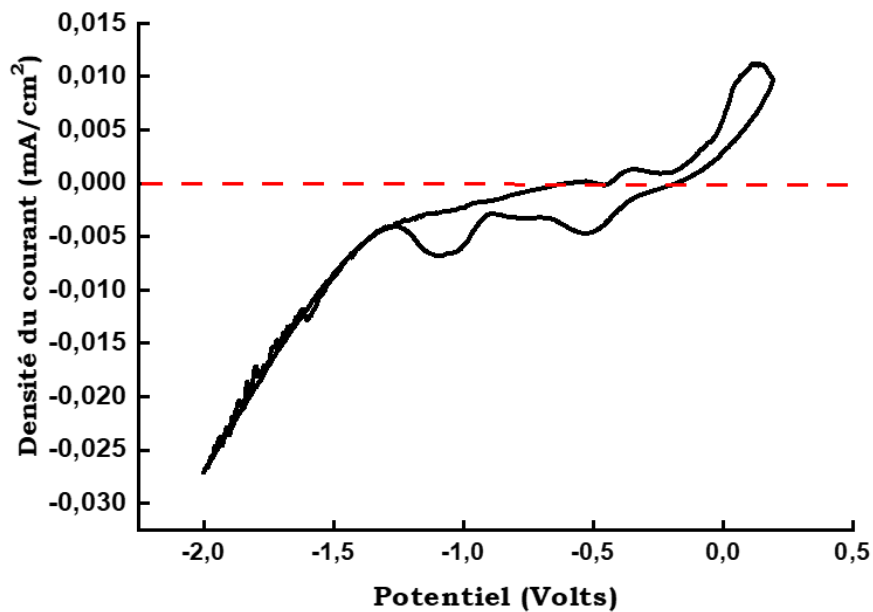


Figure 3. 8 : Le voltampérogramme du substrat en cuivre immergé dans le bain électrolytique contenant l'éthanol.

Dans le cas d'un système rapide de transfert de charge réversible, le rapport du courant cathodique et anodique de transfert de charge est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (3.4)$$

Dans notre cas, le calcul du rapport des courants anodique et cathodique est différent de 1 soit:

$$\frac{-0.0068}{0.011} \neq 1 \quad (3.5)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad (3.6)$$

Les valeurs regroupées dans le tableau 3.2 montrent que la différence des potentiels des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par cette équation :

$$E_{pc} - E_{pa} = 1.23 \quad (3.7)$$

$$\frac{0.059}{n} = 0.0295 \quad (3.8)$$

Donc :

$$E_{pc} - E_{pa} \neq \frac{0.059}{n} \quad (3.9)$$

D'après ces résultats, on peut conclure que le système DLC/Cu étudié dans ce travail n'est pas réversible.

Il est établi que si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par l'équation suivante :

$$I_p = 0.269. A. n^{3/2}. D_{ox}^{1/2}. C_{ox}. K_s. V^{1/2} \quad (3.10)$$

On a $I_p = -0.0068$ ou 0.011

$$K_s = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2} = 0.1292 \quad (3.11)$$

$$I_p = 0.0166 \text{ mA/cm}^2$$

Donc :

$$I_p \neq 0.269. A. n^{3/2}. D_{ox}^{1/2}. C_{ox}. K_s. V^{1/2} \quad (3.12)$$

Ces résultats montrent que le système étudié DLC/Cu dans ce travail n'est pas semi rapide. A la lumière de ces résultats, on peut confirmer que le système étudié est un système irréversible.

3.2.1 Rendement en courant (R_c)

Le rendement en courant, R_c , de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution Q_{and} et la charge du pic de déposition Q_{cath} lors de la déposition du carbone à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant est calculé suivant la relation :

$$R_c = \frac{Q_{and}}{Q_{cath}} \times 100 \cong 42\% \quad (3.14)$$

Le rendement assure une bonne adhérence entre le dépôt et le métal à recouvrir par la déposition de 42% des atomes de C sur le substrat.

3.3 Etude de la formation des couches DLC

La synthèse des couches minces par voie électrochimique fait intervenir de nombreux phénomènes dépendant des paramètres d'électrodéposition tels le potentiel imposé et le temps de déposition. Ces paramètres rendent les processus plus complexes dans leur compréhension. Ce sont ces différents éléments qui ont été étudiés dans ce chapitre où nous allons suivre l'effet du temps de déposition et du potentiel appliqué sur la formation des couches minces DLC.

3.3.1 Effet du temps de déposition

L'évolution de l'état de surface des revêtements de DLC électrodéposés sur le substrat en cuivre sous une tension constante de -1.6 V pendant différents temps de déposition (5, 15, 30 min) est

clairement montrée sur les photographies représentées sur la figure 3.9. On remarque que les trois échantillons ont des aspects visuels assez différents, traduisant le fait que le temps de déposition a un effet considérable sur les processus de nucléation et croissance des couches de DLC déposées sur le substrat en cuivre. Ainsi, l'échantillon1, déposé pendant 5 min, présente une surface irrégulière, hétérogène de couleur noir clair. Lorsque le temps de déposition est de 15 min, la surface du dépôt est quasi homogène. Pour l'échantillon 3 déposé pendant un temps $t = 30$ min, on remarque la formation d'un dépôt de couleur noir foncé de bonne qualité avec une surface homogène, bien adhérente, lisse et brillante ce qui montre que le carbone est uniformément réparti sur la surface du substrat.




Echantillon	Photographie
ECHAN-01 5min	
ECHAN-02 15min	
ECHAN-03 30min	

Figure 3. 9 : Photographies des couches minces de DLC élaborées sur le cuivre pour différents temps de déposition

3.3.1.1 Caractéristiques des dépôts

3.3.1.1.1 Masse des couches déposées

La masse des dépôts de DLC préparés pendant différents temps de déposition (5min, 15min et 30 min) est déterminée par la différence entre les masses soigneusement mesurées avant et après déposition des couches DLC sur la surface des substrats en cuivre dans l'électrolyte selon la relation suivante :

$$\Delta m = m_{\text{après}} - m_{\text{avant}} \quad (3.15)$$

Δm : La masse du dépôt.

m_{avant} : La masse du substrat en cuivre avant électrodéposition.

$m_{après}$: La masse de l'échantillon après électrodéposition.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.3.

Tableau 3. 3 : Valeurs de la masse des couches déposées.

Temps (min)	m_{avant} (g)	$m_{après}$ (g)	Δm (g)
5	0.3951	0.3958	0.0007
15	0.2125	0.2134	0.0009
30	0.4877	0.4890	0.0013

Il est remarqué que la masse des dépôts augmente avec l'augmentation du temps de déposition.

3.3.1.1.2 Epaisseur des couches déposées

A partir de la masse des couches déposées, on peut calculer l'épaisseur du dépôt formé pour tous les temps de déposition étudiés. La relation utilisée pour le calcul de l'épaisseur des couches est donnée par l'équation suivante :

$$e = \frac{m}{\rho s} \quad (3.16)$$

e : épaisseur de la couche déposée.

m : la masse du dépôt.

ρ : masse volumique (carbone amorphe : 1.8 g/cm³)

s : surface de substrat (2 cm²).

Tableau 3. 4 : Valeurs des masses et des épaisseurs des couches déposées.

Temps (min)	Masse de dépôt (g)	Epaisseur (μm)
5	0.0007	1.9
15	0.0009	2.5
30	0.0013	3.6

Les valeurs de l'épaisseur des couches déposées pendant différents temps de déposition sont regroupées dans le tableau 3.4. La figure 3.10 illustre les variations de l'épaisseur des couches avec le temps de déposition. On constate que l'épaisseur des films de carbone amorphe DLC varie linéairement avec le temps de déposition. Cette relation de proportionnalité épaisseur temps montre l'importance du temps de déposition qui a une influence sur le taux du dépôt et de sa qualité.

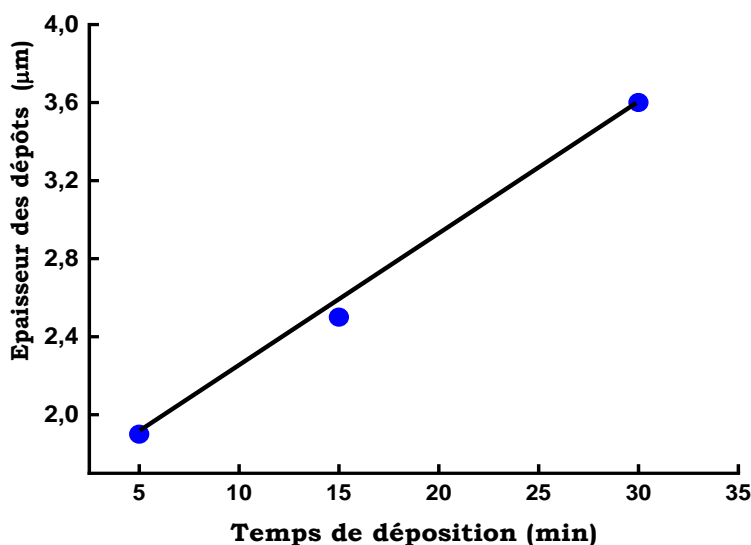


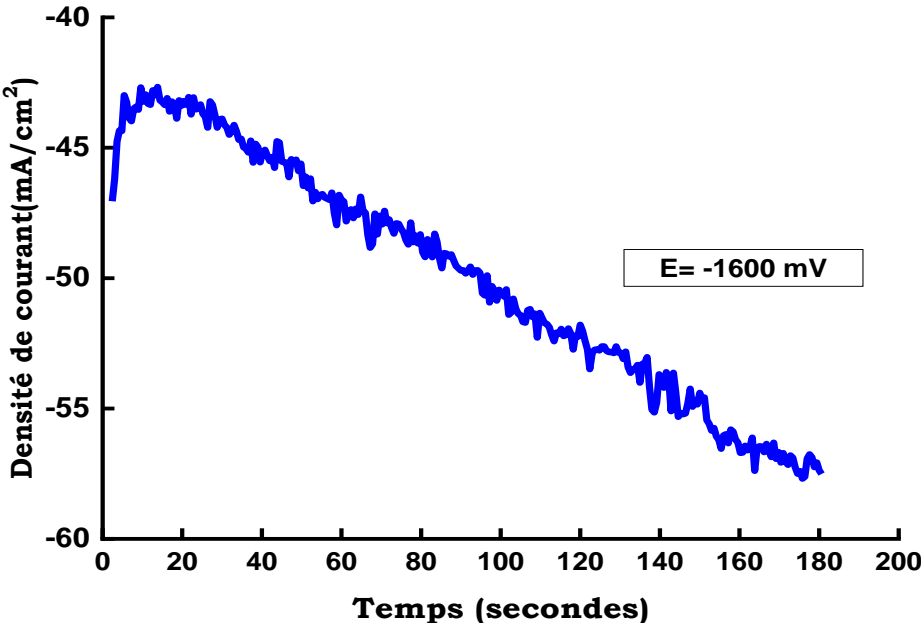
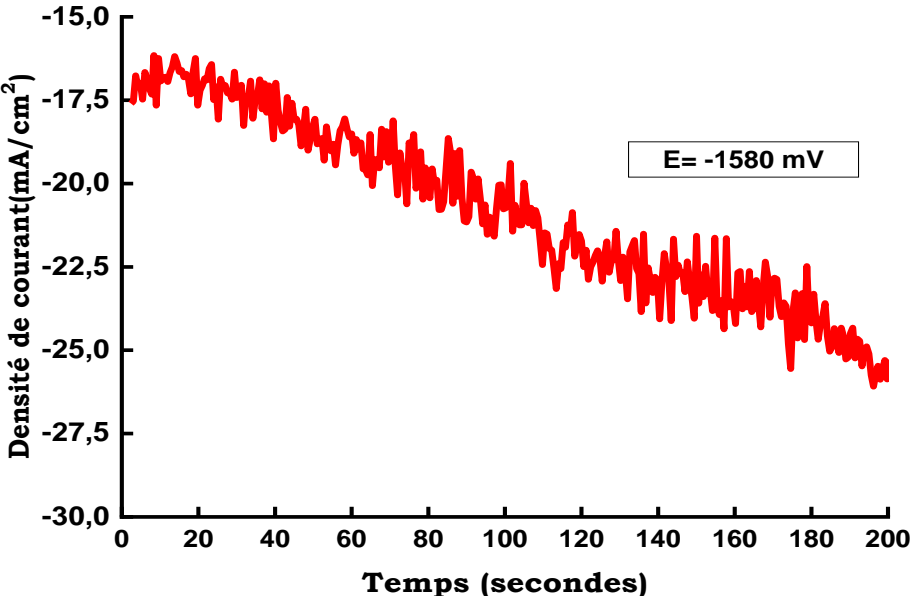
Figure 3. 10 : Variation de l'épaisseur des dépôts DLC en fonction du temps de déposition

3.3.2 Effet du potentiel appliqué

3.3.2.1 Etude par chronoampérométrie

Après avoir déterminé le potentiel permettant la formation des couches de DLC en milieu aqueux à partir de la courbe obtenue par voltamétrie cyclique, nous allons étudier la déposition des films de DLC en suivant la variation du courant avec le temps, pendant l'électrodéposition sous l'effet du potentiel appliqué. Ceci nous apporte des informations importantes sur les processus de formation des dépôts.

Les courbes chronoampérométriques traduisant les variations de la densité du courant en fonction du temps de déposition des couches DLC sur le substrat en Cu pour différentes valeurs du potentiel appliqué : -1580, -1600 et -1700 mV/Ag/AgCl sont représentées sur la figure 3.11. On constate que les courbes présentent sensiblement la même allure caractérisée par une augmentation de la densité du courant cathodique jusqu'à une valeur maximale suivie d'une décroissance de la densité du courant avec l'augmentation du temps de déposition. Au début du processus de déposition, l'augmentation de la densité du courant cathodique correspond à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes sur les sites ou les centres de nucléation. Ensuite, la densité du courant atteint une valeur maximale (I_{\max} , t_{\max}) du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe. La décroissance de la densité du courant observée après t_{\max} correspond à la réaction de croissance des germes conduisant à la formation du dépôt.



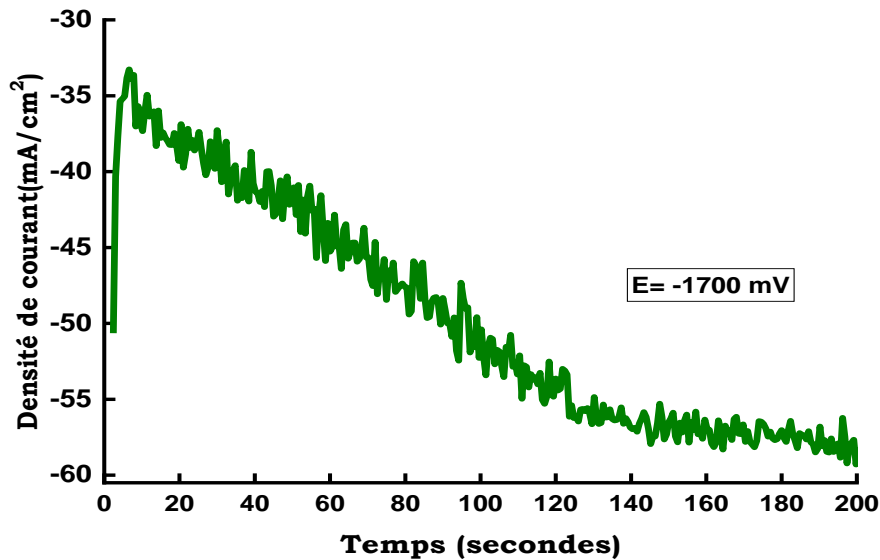


Figure 3. 11 : Courbes chronoampérométriques obtenues pour différents potentiels appliqués. Au cours du processus d'électrodéposition, les ions sont transférés jusqu'au substrat par migration, convection et diffusion. Ils croisent l'interface électrique lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés à la structure cristalline, l'étape finale étant la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la croissance de grains existants soit par la nucléation de nouveaux grains. Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimiques et électrochimiques imposés.

Les courbes de chronoampérométrie obtenues, décrivant le mécanisme de formation des couches DLC, peuvent être décrites par 3 régions différentes :

Région I : Cette première région (jusqu'à 4 secondes) correspond à la charge de la double couche électrique. Le potentiel imposé à l'électrode de travail permet le transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte lorsque les électrons traversent une interface de très petite dimension (quelques nanomètres) située entre la surface de l'électrode de travail et l'électrolyte.

Région II : le courant augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale (I_{max}) après un temps maximal (t_{max}). Cette augmentation correspond à la croissance des nucléis et le développement de nouveaux germes sur la surface du substrat.

Région III : Cette région est caractérisée par une baisse de la densité du courant qui est observée lorsque les zones de diffusion autour des nucléis se chevauchent et lorsque les centres de croissance se chevauchent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective de l'électrode de travail et aussi à une diminution de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode.

Notons que même si l'allure des courbes est identique, certaines différences apparaissent au niveau de la durée des différents intervalles *de temps et des intensités obtenues*.

3.3.2.2 Caractéristiques des dépôts

3.3.2.2.1 Masses et épaisseurs des dépôts

Les masses et les épaisseurs des couches DLC déposées sur l'électrode en cuivre en appliquant différentes valeurs du potentiel de déposition (-1580, -1600 et -1700 mV/ (Ag/AgCl) sont calculées et regroupées dans le tableau 3.5.

Tableau 3. 5 : Valeurs des masses déposées et des épaisseurs des couches obtenues.

Potentiel (mV)	m_{avant} (g)	$m_{après}$ (g)	Δm (g)	Epaisseur (μm)
-1580	0.2125	0.2130	0.0005	1.3
-1600	0.4877	0.4890	0.0013	3.6
-1700	0.4016	0.4089	0.0073	20

Les résultats du tableau 3.5 permettent de constater que la masse déposée augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué. Ces observations s'expliquent par le fait qu'un potentiel plus cathodique induit une quantité de grains formée plus importante et par conséquent une masse de dépôt plus grande.

La figure 3.12 représente les variations de l'épaisseur des couches DLC en fonction du potentiel appliqué. On remarque que l'épaisseur augmente avec le potentiel cathodique. Ces résultats révèlent que les épaisseurs des couches sont plus élevées avec l'augmentation du potentiel appliqué et ceci est en bon accord avec le comportement de la masse déposée.

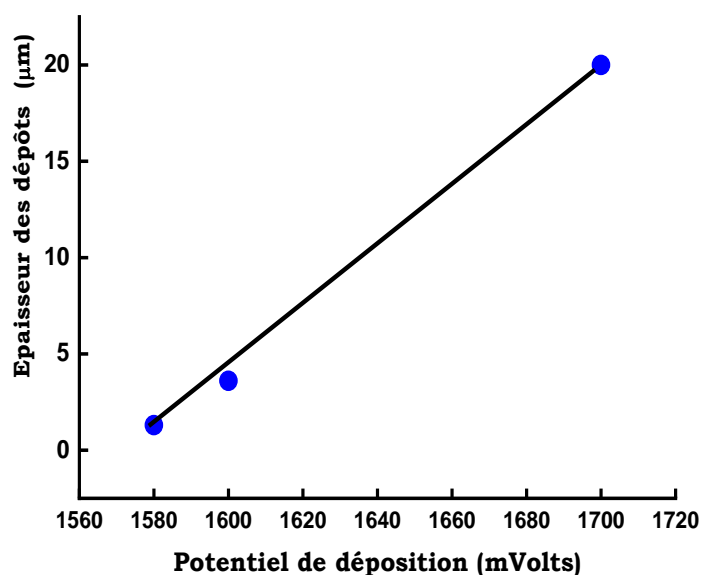


Figure 3. 12 : Variations de l'épaisseur des dépôts DLC en fonction du potentiel appliqué

3.3.2.2.2 Vitesse de déposition

L'équation de la vitesse V d'électrodéposition est donnée :

$$V = \frac{e}{t} \quad (3.17)$$

V : vitesse de déposition

e : l'épaisseur du film de carbone

t : temps de déposition.

Tableau 3. 6 : Valeurs des vitesses de déposition des couches obtenues.

Potential (mV)	Epaisseur (μm)	Temps (min)	Vitesse (μm/min)
-1580	1.3	30	0.043
-1600	3.6	30	0.12
-1700	20	30	0.67

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de déposition est directement liée au potentiel appliqué. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de déposition pour des potentiels d'électrodéposition croissants peut être expliquée par une augmentation du taux de nucléation et croissance causée par la surtension d'électrodéposition plus élevée. À des potentiels de dépôt plus élevés, l'énergie d'activation de la nucléation et croissance des germes diminue conduisant à une augmentation du taux de formation des dépôts. Par conséquent, lorsque le potentiel

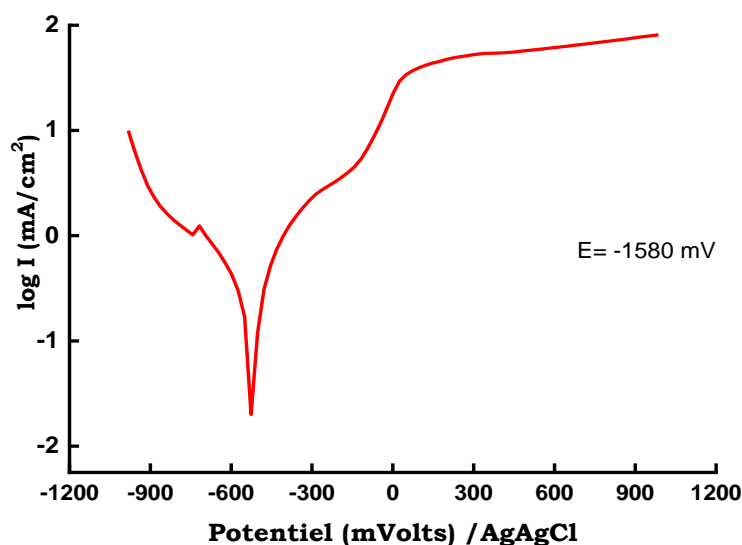
appliqué augmente, un grand nombre de germes sont générés sur le substrat, et la croissance de ces germes est d'autant plus importante ce qui va exercer une influence directe sur la vitesse de formation des couches [53].

3.3.2.3 Etude de la résistance à la corrosion des couches DLC

3.3.2.3.1 Méthode de polarisation

Le comportement, vis-à-vis de la corrosion, des dépôts DLC obtenus en appliquant différents potentiels (-1580, -1600 et -1700 mV/ (Ag/AgCl)), a été déterminé par la méthode de polarisation. Pour chaque test de corrosion, le dépôt a été immergé dans un milieu corrosif (une solution à 3,5% NaCl) pendant 15 minutes à température ambiante.

Les courbes de polarisation sont obtenues en utilisant un montage comprenant un potentiostat et une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail (couche DLC), une électrode de référence (Ag/AgCl) et une électrode auxiliaire (platine). Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode de travail (couche DLC) par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (platine). La courbe de polarisation est tracée à partir d'un potentiel cathodique jusqu'à un potentiel anodique avec une vitesse constante. Les valeurs obtenues sont directement enregistrées par ordinateur. Dans cette étude, les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire du potentiel de ± 1200 mV/AgAgCl. Les courbes de polarisation obtenues sont représentées sur la figure 3.13.



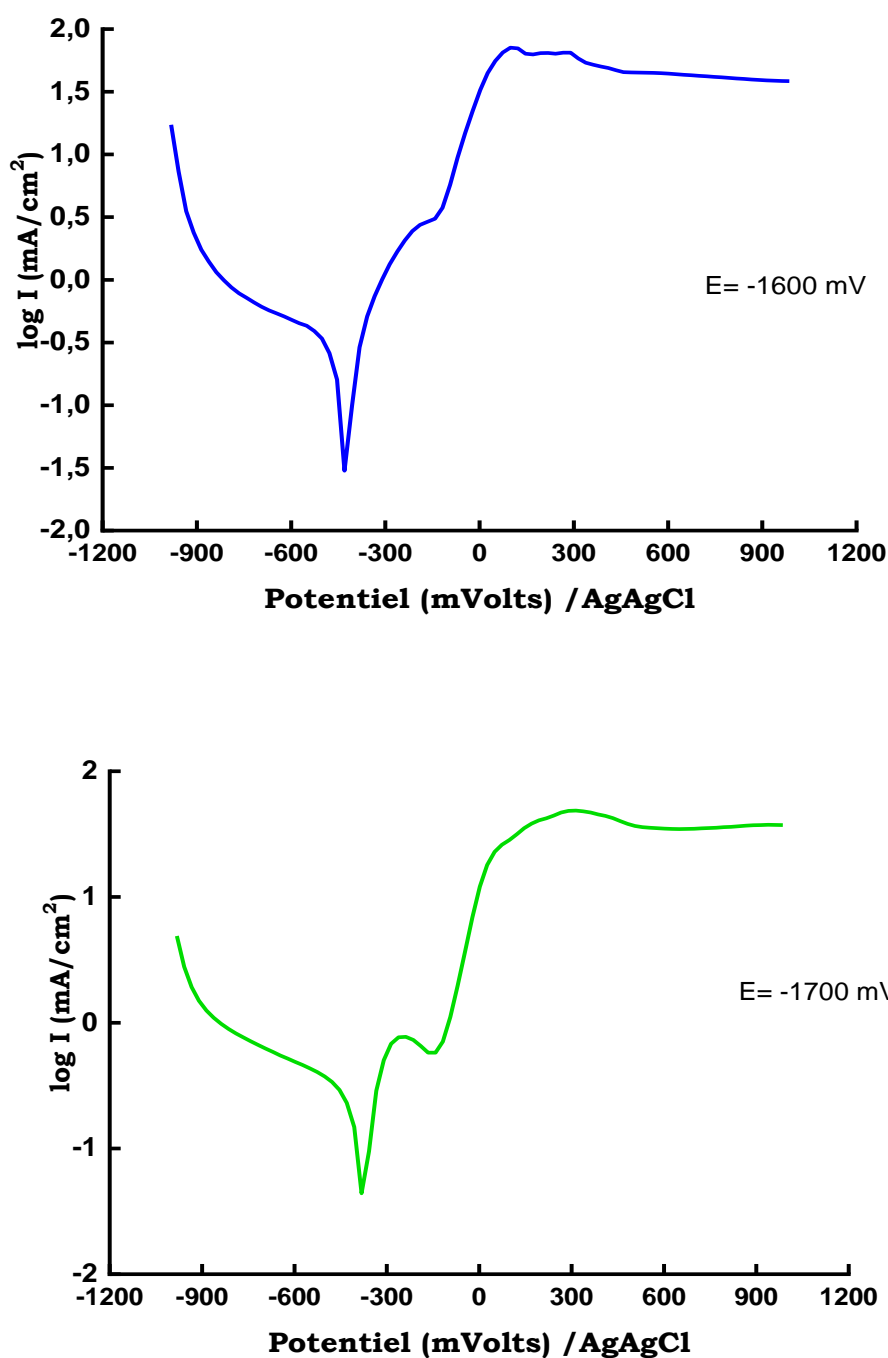


Figure 3. 13 : Courbes de polarisation des couches DLC obtenues sous différents potentiels appliqués

Les courbes de la figure 3.13 traduisent les variations du logarithme décimal de la densité de courant notée, $\log (\text{abs } I)$, en fonction du potentiel imposé (E). On constate que la courbe de polarisation est décrite par deux branches différentes qui sont délimitées par les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} :

1. La branche cathodique, située dans le domaine des potentiels $E < E_{corr}$.
2. La branche anodique qui se trouve dans le domaine des potentiels où $E_{corr} < E$.

3.3.2.3.2 Analyse des courbes de polarisation

A partir des courbes de polarisation obtenues, on peut déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évaluation de la résistance à la corrosion des couches DLC.

En effet, lorsqu'un métal est soumis à un milieu corrosif telle qu'une solution contenant du NaCl dans des conditions où les réactions anodique et cathodique obéissent toutes deux à la loi de Tafel, les paramètres de corrosion (E_{corr} et I_{corr}) peuvent être déduits à partir des valeurs des pentes des droites de Tafel relatives à ces réactions.

La figure 3.13 montre les courbes de polarisation des différents revêtements DLC obtenus. On peut constater que les courbes montrent que les revêtements DLC présentent un mécanisme de corrosion similaire. Du côté anodique, on observe une légère augmentation de la densité du courant en fonction du potentiel liée à la formation d'une couche d'oxyde. Ceci est suivi d'un pseudo palier relativement stable caractéristique du phénomène de passivation (E_{rp}) [54]. Ensuite, la densité du courant augmente rapidement traduisant le phénomène de dissolution transpassive et une attaque par piqûres de la surface [55]. Ceci correspond à la dissolution active du matériau à la suite de la rupture du film passif. Enfin, on remarque la présence d'un domaine de repassivation ou de passivation secondaire [56].

Le potentiel de corrosion, E_{corr} , la densité du courant de corrosion, I_{corr} , les pentes de Tafel, la résistance de polarisation R_p , et le potentiel de passivation E_{rp} ont été déterminés en utilisant le logiciel origine2021. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Paramètres de corrosion des couches DLC.

Potentiel (mV)	E_{corr} (mV)	$\text{Log}(I_{corr}) \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right)$	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c	R_p (Ω)	E_{rp} (mV)
-1580	-515.69	-0.69	0.20	2.16	-2.6	27747	-286
-1600	-423.82	-0.71	0.19	1.78	-1.52	28278	-190
-1700	-375.48	-0.78	0.16	2.07	-2.49	33348	-238

Il est important de noter que lorsque le potentiel de déposition augmente, le potentiel de corrosion, (E_{corr}) se déplace vers les valeurs positives et la densité de courant (I_{corr}) diminue. Les valeurs regroupées dans le tableau 3.7 montrent que l'échantillon obtenu en appliquant un potentiel $E = -1700$ mV présente un potentiel de corrosion, ($E_{corr} = -375.48$ mV) plus noble et

une densité de courant, ($I_{corr} = 0.16 \text{ mA/cm}^2$) plus faible. Ces valeurs sont associées à la plus grande valeur de la résistance de polarisation $R_p = 33348 \text{ } (\Omega)$. Ceci montre que cet échantillon possède une meilleure résistance à la corrosion généralisée en milieu chloruré que les deux autres échantillons.

Par ailleurs, la courbe de polarisation du revêtement DLC préparé sous un potentiel de -1700 mV, montre la formation d'une région passive avec un potentiel passif de l'ordre de 238 mV. Toutefois, pour les autres revêtements DLC, cette région est moins étendue.

3.4 Etude des couches minces DLC/Ni

Dans notre travail, nous allons également étudier les couches minces de DLC dopées au nickel, en ajoutant différentes concentrations de chlorure de nickel au bain électrolytique utilisé pour l'élaboration des couches minces de DLC. La composition du bain et les conditions d'élaboration de ces couches sont décrites dans les tableaux 3.8 et 3.9 respectivement.

Les électro dépôts DLC/Ni ont été réalisés sous contrôle potentiostatique. Les étapes de préparation de la surface des électrodes en cuivre (substrat) sont identiques à celles précédemment décrites pour les couches DLC qui consistent en un polissage au papier abrasif suivi des opérations de lavage, de rinçage et de séchage.

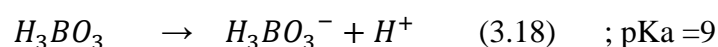
Tableau 3. 8 : Composition du bain et conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches DLC/Ni.

Bain		
Produits	Concentrations	Rôle
C_2H_6O	15.94	Source de carbone
Eau déminéralisé	0.050	Solvant
Na_2CO_3	2.83 mol/l	Sel conducteur
$CuCl_2$	0.00029 mol/l	Catalyseur
$NiCl_2$	0.0004 mol/l	Source de Nickel
	0.0006 mol/l	
	0.0015 mol/l	
H_3BO_3	0.0004 mol/l	Tampon

Tableau 3. 9 : Conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches DLC/Ni.

Température	Temps de déposition	Potentiel de déposition	PH
60 °C	30 min	1300 mV	11.63

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la formation de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ si on ne maintient pas le pH de la solution au-dessous de 5 [57]. Pour éviter ce phénomène qui influe sur la qualité des dépôts, on contrôle le pH de la solution par l'addition de l'acide borique qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose comme il est indiqué dans la réaction suivante :



3.4.1 Effet de la concentration du Nickel

3.4.1.1 Caractéristiques physiques des dépôts

Les masses des revêtements de DLC/Ni obtenues pour différentes concentrations de chlorure de nickel, ont été calculées et reportées dans le tableau 3.10. Les épaisseurs de dépôts et les vitesses de déposition sont également calculées et regroupés dans le même tableau 3.10.

Tableau 3. 10: Valeurs des caractéristiques physiques des couches DLC/Ni.

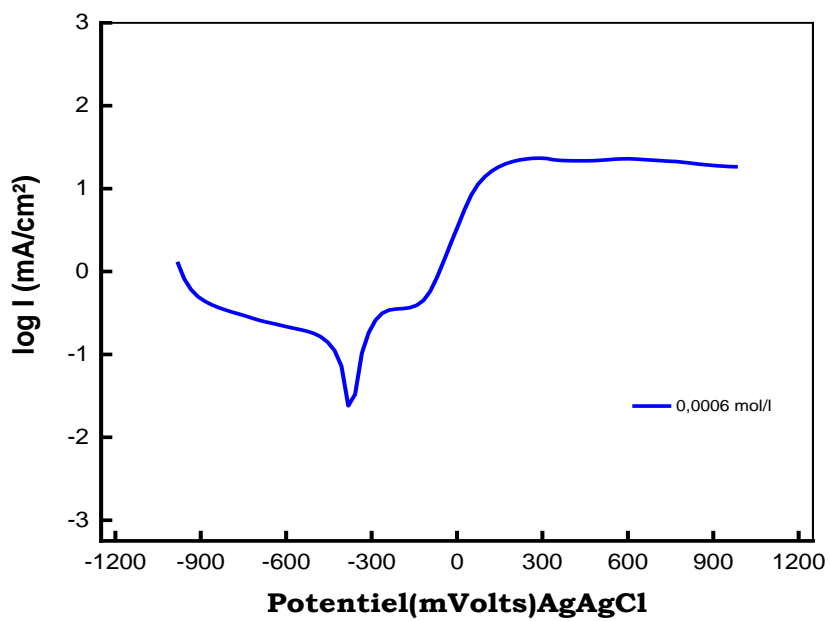
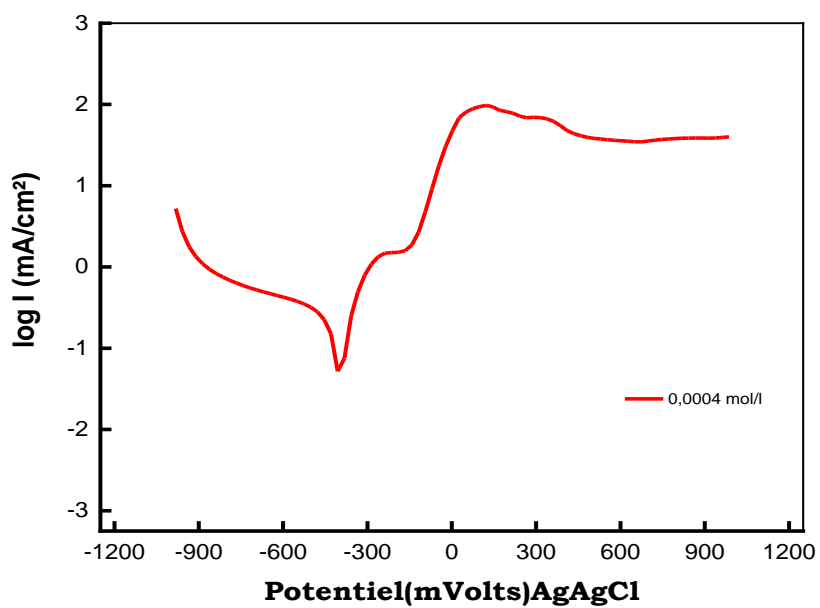
Concentration du Ni (mol/l)	m_{avant} (g)	$m_{après}$ (g)	Δm (g)	Epaisseur (μm)	Vitesse ($\mu m/min$)
0.0004	0.2023	0.2035	0.0010	2	0.13
0.0006	0.2263	0.2275	0.0012	3	0.2
0.0008	0.2254	0.2283	0.0029	8	0.53

Il est remarqué que la masse du dépôt, l'épaisseur des couches et la vitesse de déposition augmentent avec l'augmentation de la concentration du Ni dans le bain.

3.4.1.2 Résistance à la corrosion

3.4.1.2.1 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues après immersion des différentes électrodes DLC/Ni dans une solution à 3,5 % de NaCl sont représentées sur la figure 3.14.



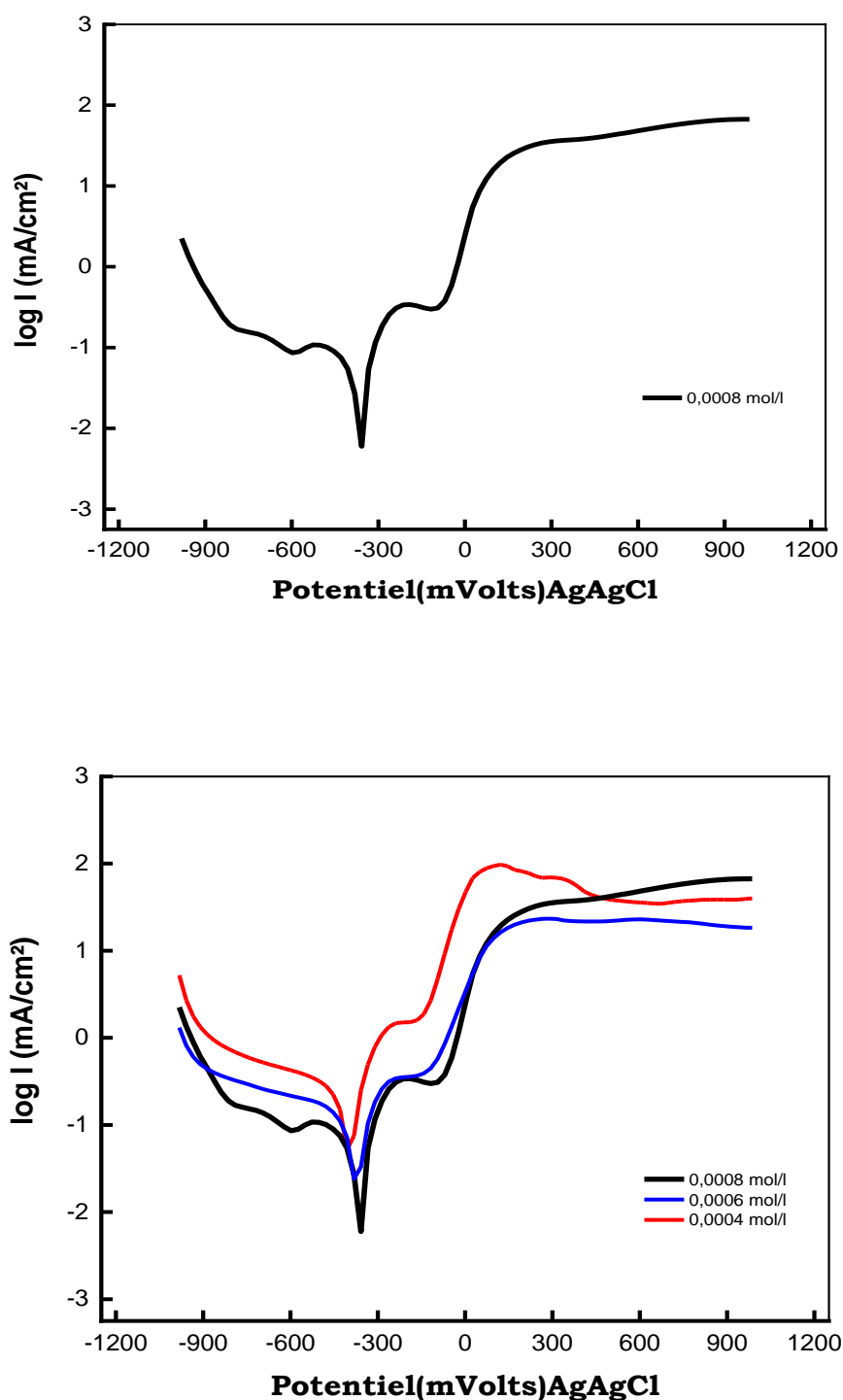


Figure 3. 14: Courbes de polarisation des différentes couches de DLC/Ni dans le milieu 3.5% NaCl

L'allure des courbes de polarisation anodique nous permet de décrire les phénomènes et les changements se produisant à la surface de l'électrode. De façon générale, les courbes de polarisation anodique des différentes couches (électrodes) DLC/Ni présentent des

comportements similaires. Ainsi, durant l'enregistrement des courbes $\log i = f(E)$ et selon les valeurs des potentiels croissants, ces courbes présentent quatre domaines caractéristiques permettant de faire les observations suivantes:

Domaine I : Dans un premier temps, la densité du courant augmente en fonction du potentiel imposé. Ce comportement est caractéristique de la formation d'une couche d'un produit de corrosion peu bloquante.

Domaine II : La densité de courant atteint une valeur maximale à travers la présence d'un pic observé pour une valeur du potentiel.

Domaine III : Pour des potentiels supérieurs, la densité du courant tend vers un état presque stationnaire et on observe un pseudo palier dit de passivation. Le phénomène de passivation d'un métal se traduit par la formation d'une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte.

Domaine IV : Quand le potentiel dépasse une certaine valeur appelée potentiel de transpassivité, la densité de courant augmente traduisant la dissolution du matériau qui résulte de la dissolution du film passif et prédit une attaque par piqûres de la surface.

L'analyse des courbes de polarisation nous permet de déterminer les valeurs du potentiel de corrosion, E_{corr} , de la densité du courant de corrosion, I_{corr} , du potentiel de passivation E_{rp} , du potentiel de pique E_{pic} , des courbes de Tafel et de la résistance de polarisation, R_p . Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau 3.11.

Tableau 3. 11: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation

Concentration de Ni	E_{corr} (mV)	$\log(I_{corr}) \left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	$I_{corr} \left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	E_{rp} (mV)	E_{pic} (mV)	β_a	β_c	R_p (Ω)
0.0004	-400.14	-0.66	0.22	-262	-166	-2.05	-2.16	2099
0.0006	-384.75	-0.73	0.186	-238	-118	1.79	-2.17	23893
0.0008	-364.8	-1.14	0.072	-190	-70	1.38	-2.03	26025

Ces résultats montrent que les valeurs du potentiel de corrosion, E_{corr} , des couches DLC/Ni dépendent de la concentration du Ni dans le bain. Les valeurs du potentiel de corrosion se déplacent vers les potentiels positifs en variant de -400.14 mV à -364.8 mV. L'augmentation de la concentration du Ni dans le bain provoque aussi une diminution du courant de corrosion entre les valeurs 0.22 à 0.072 mA/cm². L'augmentation du potentiel de corrosion associée à la diminution du courant de corrosion indiquent l'amélioration de la résistance à la corrosion des

dépôts avec l'augmentation de la concentration du Ni. Ainsi, l'échantillon préparé avec une concentration de Ni de 0.0008 mol/l présente la plus faible valeur du courant de corrosion de l'ordre de ($I_{corr} = 0.072 \text{ mA/cm}^2$) et par conséquent une faible vitesse de corrosion avec un potentiel plus noble que celui des deux autres échantillons.

En particulier, le phénomène de passivité présente une grande importance car il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des matériaux. Le phénomène de passivité est caractérisé par la formation d'une couche mince d'une épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm, appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique. Ceci va exercer une influence directe sur la vitesse de corrosion du matériau qui devient négligeable.

Les courbes de polarisation révèlent également que le domaine de la région passive dépend de la concentration du Ni. On remarque que le domaine de passivation de l'échantillon de concentration 0.0008 mol/l est légèrement plus grand que celui des autres échantillons indiquant une amélioration de sa résistance à la corrosion. Ceci est probablement lié à la concentration du Ni dans les dépôts. En effet, il est bien établi que les éléments d'alliages tels que le chrome, le molybdène, le nickel, le titane, le silicium, le vanadium et le tungstène permettent d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion des aciers, [58].

L'addition du nickel résulte également du déplacement du potentiel de piqûre vers les valeurs positives. Le phénomène de la corrosion par piqûre se produit par certains anions notamment les chlorures (Cl^-). Elle s'amorce au niveau des défauts de surface (inclusions non métalliques, dislocations, joints de grains) et correspond à l'attaque locale d'une surface passive. Elle se manifeste par l'apparition de petites cavités alors que la surface reste intacte. Les piqûres ainsi formées peuvent devenir très profondes et conduire jusqu'à la perforation du matériau. Elle survient souvent sur les métaux de base qui sont protégés contre la corrosion généralisée par la formation d'un mince film d'oxyde [59].

3.4.1.3 Caractérisation des dépôts par spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de caractérisation optique d'une solution ou d'un échantillon, basée sur la mesure de l'intensité lumineuse. Les photons mis en jeu présentent des longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm) et celui du visible (400 nm - 800 nm). Cette technique permet d'accéder qualitativement à des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon et de déterminer quantitativement la concentration des espèces absorbant dans ce domaine spectral.

Dans ce travail, l'étude, par UV-visible, a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre UV visible (HACH LANGE DR 6000) (Figure 3.15) dans le domaine des longueurs d'onde de 200 à 800 nm, sur les échantillons DLC/Ni après dissolution dans l'acide nitrique HNO₃ dilué. L'échantillon est placé dans une cuve en quartz qui est le compartiment de mesure du spectrophotomètre sur le trajet du faisceau incident. Le spectre obtenu relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.



Figure 3. 15 : Photographie du spectrophotométrie UV-visible (HACH LANGE DR 6000).

3.4.1.3.1 Analyse des spectres d'absorption

La figure 3.16 représente les spectres d'absorption des différents échantillons dissouts dans une solution d'acide nitrique dans le domaine des longueurs d'onde (190 à 800 nm).

Pour tous les spectres d'absorption, on constate la présence de pics d'absorption entre 200 et 400 nm. L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs λ_{\max} et ϵ_{\max} . Dans le cas des molécules organiques, les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, anti-liante, non liante).

En comparant les spectres des échantillons étudiés, on remarque que l'allure des courbes est presque semblable. Trois bandes d'absorption intenses sont présentes sur tous les spectres. La position, l'intensité et la largeur de ces bandes dépendent de la concentration du nickel dans le bain.

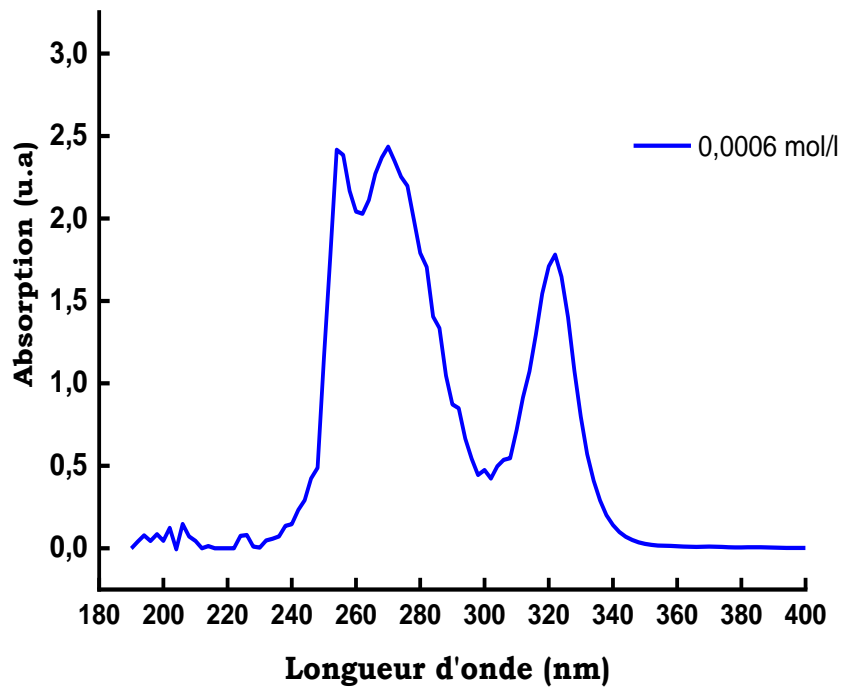
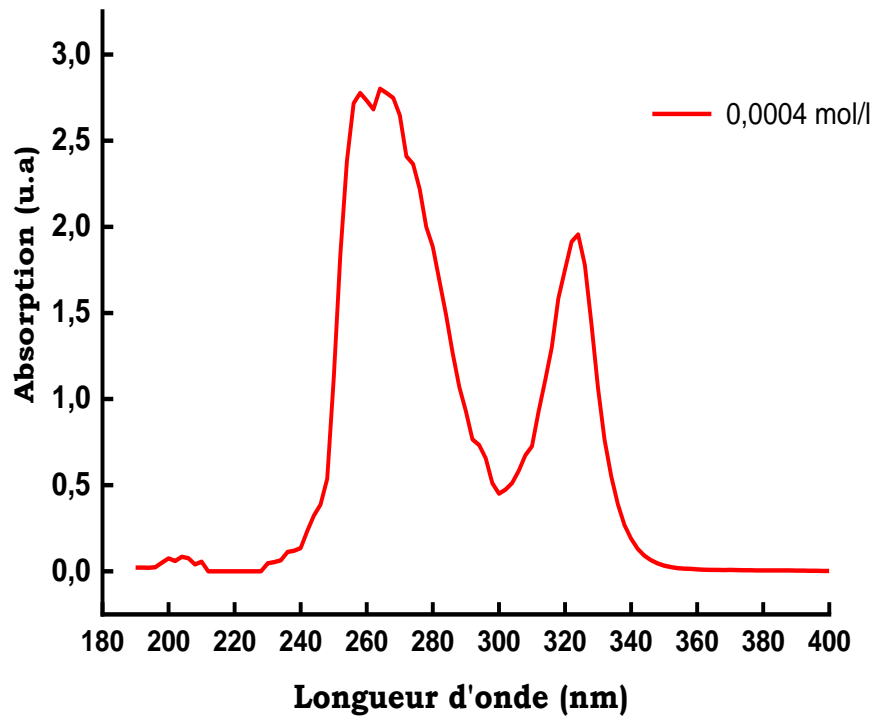
On peut constater qu'avec l'augmentation de la concentration du nickel dans le bain, les longueurs d'onde des bandes d'absorption des couches obtenues au milieu se déplacent vers le

domaine du visible (Figure 3.16). Ainsi, la première bande d'absorption présente un max autour de $\lambda_{\max} = 252 ; 254$ et 258 nm pour les échantillons (0.0008, 0.0006 et 0.0004 mol/l) respectivement. La deuxième bande d'absorption est observée autour de $\lambda_{\max} = 264, 270$ et 280 nm pour les échantillons (0.0004 ; 0.0006 et 0.0008 mol/l) respectivement. Toutefois, la troisième bande d'absorption, moins intense que les deux premières, apparaît autour de $\lambda_{\max} = 324 ; 322$ et 318 nm pour les échantillons (0.0008 ; 0.0006 et 0.0004 mol/l) respectivement. Le déplacement de la première et la troisième bande se fait plutôt vers le domaine de l'infrarouge.

Selon une étude sur les couches minces DLC préparés à partir d'un liquide de cyclohexane (C_6H_{12}) par jet de plasma, une bande d'absorption principale a été observée autour de $296 ; 299$ et 309 nm pour différentes conditions d'élaboration (trois débits d'argon utilisés). Il a été montré que l'augmentation du débit d'argon entraîne le déplacement de la position du pic (λ_{\max}) vers la région infrarouge du spectre électromagnétique [60].

Les positions des bandes d'absorption observées dans notre étude et révélées par la figure sont différentes de celles reportées dans la littérature [60]. Ce résultat met en évidence l'effet de la présence du nickel dans les couches DLC/Ni que nous avons préparées. Ce résultat nous permet également de confirmer que les atomes de nickel sont adsorbés physiquement sur la surface du cuivre en formant une couche de DLC dopée au nickel. Un nouveau composé est alors formé, grâce à l'interaction entre les atomes de carbone et ceux du nickel.

Il est également observé que l'intensité des bandes d'absorption diminue avec l'augmentation de la concentration du Ni dans le bain. Une explication de ce comportement a été donnée sur la base de la densité des états π et σ correspondant respectivement aux hybridations sp^2 et sp^3 [61]. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption dans les spectres UV des films DLC reflète la diminution de la densité des états π et donc la diminution des liaisons sp^2 ou l'augmentation des liaisons sp^3 dans la structure. Ceci montre que la fraction des liaisons sp^3 dans les films DLC/Ni préparés est plus élevée que celle des liaisons sp^2 [61 ,62].



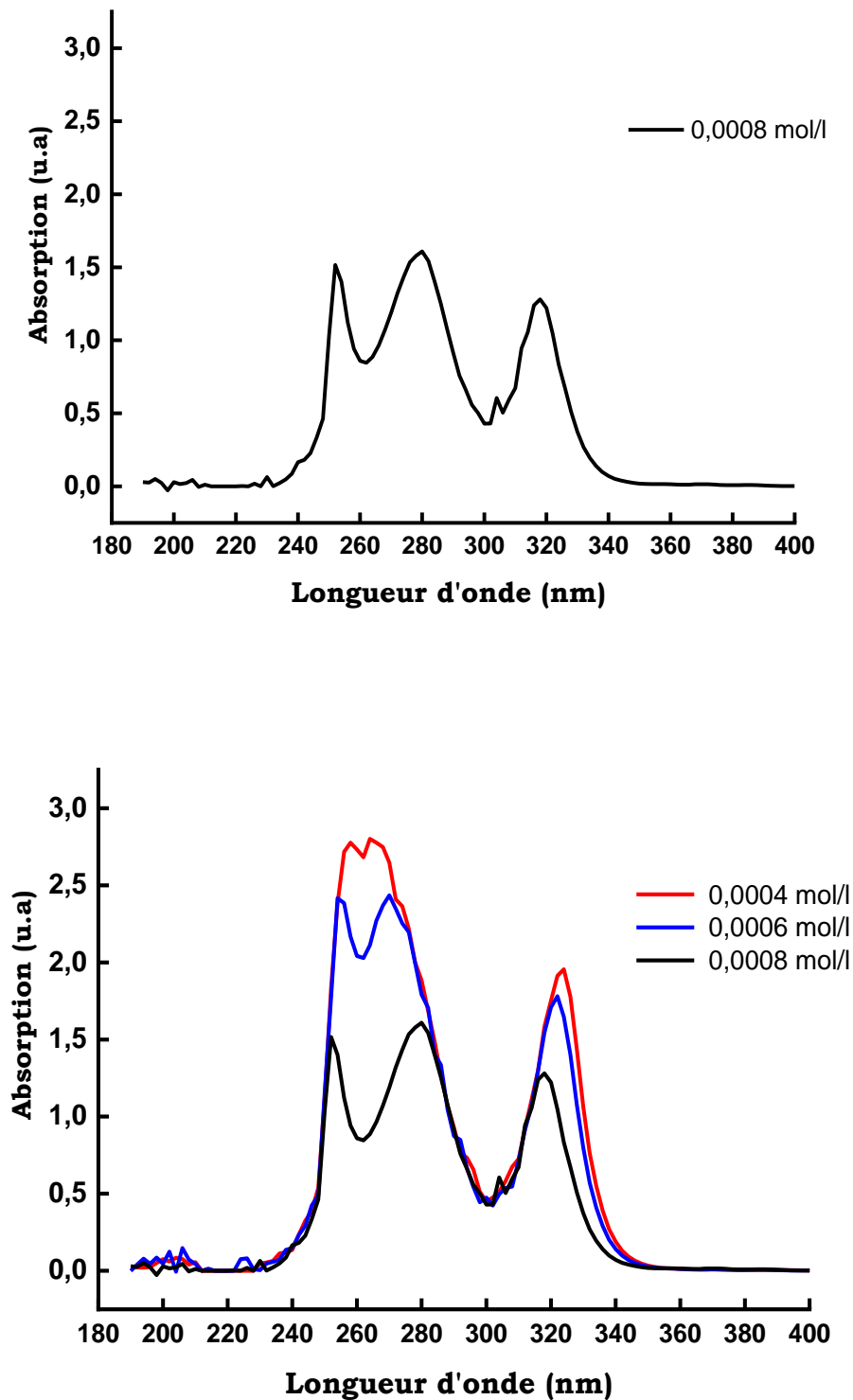


Figure 3. 16 : Spectres UV-Visible des couches minces DLC/Ni pour différentes concentrations de Ni.

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la déposition électrochimique des couches minces de carbone DLC et de DLC dopé au nickel, DLC/Ni, sur un substrat en cuivre dans un bain à base d'éthanol. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition aux processus de nucléation et croissance.

L'étude par voltamétrie cyclique nous a permis de déterminer le domaine du potentiel de formation des atomes de carbone et montrer que le système utilisé est un système lent avec un rendement cathodique de l'ordre de 42%.

Nous avons étudié, la formation des dépôts DLC et DLC/Ni, par électrodéposition, et l'effet des paramètres (le temps de déposition, le potentiel appliqué et la concentration de nickel dans le bain) sur le mécanisme de la réaction électrochimique. Les résultats obtenus montrent en particulier que :

- Le dépôt de DLC obtenu après un temps $t = 30$ min est de bonne qualité avec une surface homogène, bien adhérente, lisse et brillante.
- La masse des dépôts DLC et DLC/Ni, l'épaisseur des dépôts et la vitesse de déposition augmentent avec l'augmentation du temps de déposition et du potentiel appliqué.
- Les courbes chronoampérométriques ont toute la même allure avec une augmentation du courant maximal I_{\max} et une diminution du temps maximal t_{\max} en fonction du potentiel appliqué.

Les valeurs des potentiels et des courants de corrosion ont été déterminées à partir des courbes de polarisation des couches de DLC dans un milieu 3.5 % NaCl. La résistance à la corrosion des différentes couches obtenues a été évaluée sur la base des valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} , du courant de corrosion, I_{corr} , et de la résistance de polarisation R_p .

L'analyse par spectrométrie UV-VIS montre que l'intensité et la largeur des bandes d'absorption dépendent de la concentration du nickel dans le bain.

L'intensité des bandes d'absorption diminue avec l'augmentation de la concentration de Ni dans le bain ce qui montre que la fraction des liaisons sp^3 dans les films DLC/Ni est plus élevée que celle des liaisons sp^2 .

Bibliographie

- [1] Y. Namba, Attempt to Grow Diamond Phase Carbon Films from an Organic Solution, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 10 (1992) 3368.
- [2] T. Suzuki, Y. Manita, T. Yamazaki, S. Wada and T. Noma, Deposition of Carbon Films by Electrolysis of a Water-ethylene Glycol Solution, *Journal of Materials Science*, 30 (1995) 2067.
- [3] Raid A. Ismail, Critical methanol to ethanol volume ratio effect on the electrodeposition of DLC films, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 179 (2019) 29–36.
- [4] Nacera Rachedi, Effect of Electrolyte Type on Properties of Diamond - like Carbon Films Electrodeposited onto N-Type Si Substrate, Application as Electrode for Supercapacitors. *Silicon* (2020) 12:2445–2453.
- [5] S. Sahay, M.K. Pandey, A.K. Kar, Metal concentration dependent mechanical properties of electrodeposited nickel in thin films studied by nanoindentation, *Journal of Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 73–79.
- [6] Min Ma, Electrodeposition of B, Ni co-doped diamond-like carbon films on AZ91D magnesium alloy: Corrosion and wear resistance, *Journal of Materials and Corrosion*, (2020).
- [7] Sunita Kundoo, Nitrogen and Boron Doped Diamond Like Carbon Thin Films Synthesis by Electrodeposition from Organic Liquids and Their Characterization, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, (2013), 3, 25-32.
- [8] Abdul Wasy Zia, Deposition of diamond-like carbon coatings: Conventional to non-conventional approaches for emerging markets, *Ceramics International* 47 (2021) 28075–28085.
- [9] Ya-gang Zhang, Electrodeposition and microstructure of Ni and B co-doped diamond like carbon (Ni/B-DLC) films, *Surface and Coatings Technology* Volume 405, (15 January 2021), 126713.
- [10] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/c.htm#ixzz7KqfTPs60..>
- [11] Michel Rousseau, Michel Henry, Anne Desert. Livre, *Physique des matériaux - Systèmes anisotropes*.
- [12] <http://www.physique-et-matiere.com/graphite.php>.
- [13] <https://gemmantia.com/fr/diamant/proprietes-physiques-du-diamant>.

- [14] <https://theconversation.com/le-graphene-ou-la-revolution-programmee-de-lelectronique-cest-pour-bientot-157436>.
- [15] A.H, Castro Neto, N.M.R. Peires K.S. Novoselov and A.K. Geim, Rev , The Triggering Role of Carrier Mobility in the Fractional Quantum Hall Effect Formation An Evidence in Graphene , Mod, Phys, (2009) ,81,109-162.
- [16] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/graphene/4-des-proprietes-thermiques-remarquables/>.
- [17] material-properties.org/fr/graphene-densite-force-point-de-fusion/.
- [18] J. Robertson, Diamond-Like amorphous carbon, materials science and engineering : reports, (may 2002).
- [19] Matthieu Matringe, Thèse doctorat, Nano-films de Diamond-Like Carbon : Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de l'influence des paramètres de dépôt sur leurs structures et leurs propriétés Université de Grenoble Alpes. (15 mars 2021).
- [20] Dipen Kumar Rajak, Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications, Appl. Sci. (2021), 11, 4445.
- [21] Caroline Chouquet, Thèse de doctorat, Élaboration et caractérisation de revêtements type, Université de Lorraine, (2008).
- [22] Anne-Sophie Loir, Thèse de doctorat, Élaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux Implantables, Université Jean Monnet, (2004).
- [23] Jackson Tsukada, Electro-Deposition of Carbon Structures at Mid Voltage and Room Temperature Using Ethanol/Aqueous Solutions. J. Phys. IV France 127 (2005) 193–197.
- [24] Takeshi Muguruma, Effects of sp²/sp³ ratio and hydrogen content on in vitro bending and frictional performance of DLC-coated orthodontic stainless steels, Contribution to journal, Article, peer-review. (24 May 2018).
- [25] André Ernesto, Thèse doctorat, Lubrification Colloïdale de contacts DLC : du régime stationnaire au régime transitoire Application à la zone Segments–Piston–Chemise, l'École Centrale de Lyon, (2014).
- [26] Julien Fontaine, Thèse de doctorat, Elaboration, Caractérisation et Tribologie De couches minces DLC (DIAMOND-LIKE CARBON) pour la lubrification des mécanismes Spaciaux, L'École Centrale de Lyon, (2000).
- [27] Aurélie Bruyer, Thèse de doctorat, Génération de second harmonique sur des films moléculaires chiraux l'Université Claude Bernard Lyon 1, (2016).

- [28] Sébastien Rabaste, Thèse de doctorat, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe l'Université Claude Bernard Lyon 1, (2003).
- [29] Erwan Diller, Thèse de doctorat, Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium, en milieu marin. Université de Bretagne occidentale - Brest, (2014).
- [30] S.Bensaada, polycopié pédagogique, cours corrosion, (2015).
- [31] B. Grosgeat, P. Colon, polycopié pédagogique, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2010).
- [32] El Bakouri Hicham, Thèse de Doctorat, Etude de L'inhibition de la corrosion de l'acier doux au CARBONE en milieu Acide Orthophosphorique par un Antibiotique Organique, Université de Oujda, (2000).
- [33] Bensouda Zakariae, Thèse de doctorat, Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique. Université de Sidi Mohamed Ben Abdalleh, (2018).
- [34] OLSEN, A., Designing Galvanic Corrosion Out of Magnesium Drivetrain Components, SAE. p. 6.
- [35] B ADE, Mémoire de magister, étude du pouvoir protecteur de l'anode de zinc dans différents milieux sur l'acier ordinaire, Université de Annaba, (2002).
- [36] Ghilani Laala , Mémoire de magister, Tenue à La Corrosion d'un dépôt de Chrome Electrolytique Sur un substrat en Acier XC45, Université de Batna, (2008).
- [37] Belhachemi Farid "Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisées en électronique de puissance" Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine – (Décembre 2001).
- [38] Yacine Braikia, Thèse doctorat, Méthodes d'identification et de caractérisation de source de bruit en environnement réverbérant École Doctorale Abbé Grégoire, (2012).
- [39] B. R. Scharifker et al, Electrochim. Acta. 28, 879 (1983).
- [40] Yassine Haddad, A Study on the Electrochemical Synthesis and Characterization of CuInSe₂ Thin Films on Mo and Si Substrates, Arabian Journal for Science and Engineering volume 46, pages 301–308 (2021).
- [41] Morgan Brassel, Thèse de doctorat, Instabilités de forme en croissance cristalline, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2008).

- [42] Elhachmi GUETTAF TEMAM, Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion, Université Mohamed Kheider –Biskra, (2015).
- [43] Aidaoui Elkhansa, Thèse de doctorat, L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés Université Mohamed Khider Biskra, (2020).
- [44] Mentar Loubna, Thèse de doctorat, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Université De SETIF 1, (2013).
- [45] Benoit Torbiero, Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en (2006).
- [46] CésarFernández-Sánchez, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. Trends in Analytical Chemistry", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [47] Clara Nyby, Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys, Scientific Data volume 8, Article number : 58 (2021).
- [48] Derbal Sabine, Mémoire de Magister, Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn Université Ferhat ABBAS- Setif1, (2014).
- [49] Philip A. Schweitzer, Livre Fundamentals of corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, 2010 by Taylor and Francis Group, LLC p27.
- [50] Hamri Nadia, Mémoire de magister, Electrodéposition de films passif sur différents supports, Université des sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE (U.S.T.H.B), (2011).
- [51] <https://www.vervimine.be/les-dossiers/tableau-elements-mendeleiev/nickel.htm>.
- [52] Ph. Chomel, Sélection des matériaux métalliques, techniques de l'ingénieur traité Génie mécanique BM 5071, (2002).
- [53] Xiaolong Zhou, Colorful Diamond-Like Carbon Films from Different Micro/Nanostructures, J. Advanced Optical Materials, (2020).
- [54] S. Fashu, and R. Khan Studies on Electrochemical Deposition of Novel Zn–Mn–Ni Ternary Alloys from an Ionic Liquid-based on Choline Chloride, Protection of metals and physical chemistry of surfaces Vol. 53 No. 1 (2017).
- [55] Ho-Gun Kim, Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated alloy in the simulated body fluid environment, Diamond & Related Materials 14 (2005) 35–41.

[56] Florina Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de LYON-France-INSA de Lyon, (2011).

[57] KHELIFA Mohamed Lakhdar, Détérioration des canalisations sous l'effets des différents facteurs de la corrosion, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).

[58] Y. Radé, Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique, 10 (1983).

[59] Emeline HAUX, Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6Al4V, Mémoire pour le certificat d'études cliniques spéciales mention orthodontie, Université de Lorraine (2014).

[60] A A Abbass and S J Kadhem, Preparation and characterization DLC thin films using atmospheric pressure plasma Jet, International Conference on Materials Engineering and Science, 454, (2018).

[61] D.J. Li, F.Z. Cui, H.Q. Gu, Studies of diamond-like carbon films coated on PMMA by ion beam assisted deposition, Applied Surface Science 137, (1999) p 30–37.

[62] D.M. FOLLSTAEDT, S.M. MYERS, G, A. PETERSEN, and J.W. MEDERNACH, Cavity Formation and Impurity Gettering in He-Implanted Si, Journal of Electronic Materials, Vol. 25, No. 1, (1996).