

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse

Présentée par

M^{elle} TOURI FARIDA

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Thème

Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxydes et d'alliages de zinc.

Soutenue le : 04 /07 /2018

Devant le Jury:

T. DOUADI	Professeur	U.F. Abbes.Sétif 1	Président
A. SAHARI	Pro fesseur	U.F. Abbes.Sétif 1	Directeur de thèse
F. NAMOUNE	Professeur	U.F.Abbes.Sétif 1	Examineur
M. OMARI	Professeur	U. Med Khider Biskra	Examineur
D. BARKAT	Professeur	U. Med Khider Biskra	Examineur
Ch. MOKRANI	M.C.A .	U. Med Boudiaf Msila	Examineur
A. ZOUAOUI	Professeur	U.F. Abbes.Sétif 1	Invité

Remerciements

Je remercie en premier lieu Allah tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté, la patience et, m'a permis de connaître des scientifiques ayant contribué à l'achèvement de mon travail et à mes chers parents, qui grâce à lui soutien financier et morale, j'ai réalisé mon rêve.

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de croissance et caractérisation de nouveaux matériaux semi conducteur de l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 dirigé par Monsieur le professeur SAHARI ALI.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon directeur de thèse professeure SAHARI ALI pour son aide, conseils et son disponibilité.

Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur A.ZOUAUI le directeur du Laboratoire, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury : D'abord à Monsieur le Pr. T. Douadiqui me fait l'honneur de présider ce jury, ensuite aux Pr. F. Namoune de l'université .F.Abbes. Sétif1, Pr .M. Omari et le Pr. D. Barkat de l'université. Med Khider Biskra, et C. Mokrani Maitre de conférences. L'université. Med Boudiaf qui me font l'honneur d'accepter d'être les examinateurs de cette thèse.

Par ailleurs, je voudrais remercier Dr.L. Guerbous (CRNA Alger), H Duibi (Département d'Optique et de Mécanique de précision de l'université Ferhat ABASS de Sétif-1) pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Enfin, je remercie ma famille, et tout particulièrement mes frères, qui m'ont toujours soutenu pendant mes études.

TOURI FARDA

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

I-1- Notions générales sur l'électrochimie	5
I-1-1- Système électrochimique (électrode)	5
I-1-2 Potentiel de Nernst.....	6
I-1-3- Production d'une réaction électrochimique	6
I-1-4- Polarisation et surtension.....	7
I-1-4-1-Polarisation anodique des métaux	9
I-1-4-1-1Polarisation anodique du Zinc.....	11
I-1-4-1-2Polarisation du zinc dans différents milieux	12
I-2-Propriétés de l'oxyde de zinc.....	14
I-2-1-Elaboration de ZnO par électrodéposition.....	15
I-2-2-Dopage de ZnO par les terres rares.....	16
I-3- L'électrodéposition des alliages métalliques.....	17
I--3-1 Les alliages de Zinc.....	17
I-3-1-1 alliage Zn -Fe.....	18
I-4 La corrosion électrochimique.....	18
I-4-1 Définition.....	18
I-4-2 Phénomènes de corrosion.....	18
I-4-3 Corrosion de l'alliage Zn-Fe	20

Chapitre II :Méthode et techniques de caractérisation

II-1 Méthodes électrochimiques.....	30
II-1-1 Voltampérométrie linéaire VL.....	30
II-1-2 Voltampérométrie cyclique (VC).....	30
II-1-3 Chronoampérométrie.....	32
II-1-4 courbes de polarisation.....	33

II-1-5 Mesure de la résistance de polarisation.....	35
II-1-6 Le dispositif expérimental.....	35
II- 2 Méthodes de caractérisation.....	39
II -2-1 Méthode de caractérisation structurale.....	39
II -2-2 Méthodes de caractérisation spectroscopique.....	41
II-2-2-1 Caractérisations par microscopie à force atomique (AFM).....	41
II-2-2-2Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB).42	
II-2-2-3 Spectroscopie Raman.....	44
II-2-2-4 Spectroscopie UV-Visible.....	45
II-2-2-5 Spectroscopie photoluminescence (PL).....	47
 <u>Chapitre III :Elaboration d'une couche mince de ZnO par passivation du Zn pure</u>	
III-1 Préparation des échantillons.....	53
III-2 Polarisation du zinc dans le milieu acide.....	53
III-2-1 Polarisation du zinc à pH = 1	53
III-2-2-Polarisation du zinc à pH =3.....	55
III-3-Polarisation du zinc dans le milieu très basique.....	59
III -3 -1-Polarisation du zinc à pH =12.....	59
III-4 Polarisation du zinc dans le milieu légèrement basique (pH=8).....	61
III-4-1 Étude morphologique par AFM des films élaborés à pH = 8 (sans précurseur).....	62
III-4-2 Étude morphologique par MEB des films élaborés à pH = 8 (sans précurseur).....	64
III-4-3 Polarisation du zinc à faibles vitesses de balayage en présence d'un précurseur(Oxygène)	65
III-4-4 Étude morphologique par AFM des films élaborés en présence de l'oxygène.....	66

III-4-5 Étude morphologique par MEB des films élaborés en présence de l'oxygène.....	67
III-4-6 Analyse structurale des films passifs élaborés a faible vitesses.....	68
III-4-6-1 Analyse structurale des films passifs en absence de l'oxygène...68	
III-4-6-2 Analyse structurale des films passifs en présence de l'oxygène..69	
III-4-7Caractérisation des films passifs par la spectroscopie Raman.....	69
III-4-8-Etude de la Photoluminescence (PL) des films de ZnO élaborés a faibles vitesses de balayage.....	70
<u>Chapitre IV : Elaboration par électrodéposition directe de ZnO et de ZnO dopé.</u>	
IV-1- Elaboration des couches de ZnO seul par la technique d'électrodéposition.....	76
IV-1-1-Etude par voltampérométrie cyclique.....	76
IV-1-2-Elaboration des couches de ZnO par Chronoampérométrie.....	78
IV-1-3-Caractérisation morphologique par MEB.....	80
IV-1-4-Caractérisation structural par DRX	80
IV-2-Elaboration des couches de ZnO dopés par l'euporium	81
IV.2-1- Etude par Chronoampérométrie	82
IV-2-2- Caractérisation morphologique par MEB.....	82
IV-2-3- Caractérisation structurale par DRX.....	84
IV-2-4-Caractérisation optique des couches de ZnO et ZnO dopés	87
IV-2-4-1-Analyse par transmission optique	87
IV-2-4-2-Analyse par photoluminescence	91
IV-2-4-3-Analyse par photocourant.....	94
<u>Chapitre V : Etude En Corrosion Des Alliages Fe – Zn.</u>	
V-1 Comportements électrochimiques des différentes électrodes	101
V-1-1 Comportement électrochimique de l'électrode de Fe massif dans l'électrolyte support.....	101

V-1-2 Comportement électrochimique de l'électrode de Fe massif dans une solution de FeSO ₄	102
V-1-3 Elaboration d'une couche de fer par l'électrolyse directe d'une solution de FeSO ₄	103
V-1-4 Comportement électrochimique de la couche du fer dans une solution de ZnSO ₄	103
V-1-5 Elaboration des grains de Zn sur la surface du fer par courte	104
V-2 Etude de la corrosion de la couche de fer.....	105
V-2-1 Etude de la corrosion de la couche de fer avec et sans présence de Zn.....	105
V-2-1-1 Courbes de polarisations de Tafel.....	105
V-3 L'élaboration des alliages de Fe-Zn par codéposition.....	107
V-3-1 Comportement électrochimique de la couche de fer dans une solution mixte de FeSO ₄ et ZnSO ₄	108
V-3-2 Etude en Chronoampérométrie	108
V-4 Courbes de polarisation de Tafel	109
Conclusion générale.....	114

Introduction
Générale

L'industrie technologique de pointe est aujourd'hui axée sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés nanostructurales homogènes et élaborés par des techniques moins coûteuses et performantes. Ainsi, une connaissance détaillée de la nanostructure est une étape très importante dans la conception de matériaux [1], tels que les oxydes et les alliages de zinc.

L'oxyde de zinc présente une importante largeur de bande interdite (3,37 eV) [2]. De même, dans le domaine des couches minces, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques exceptionnelles [2-3], l'oxyde de zinc trouve de nombreuses applications. Il occupe une place prépondérante dans l'industrie électronique. Ainsi, en raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [4], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [5]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites afin d'utiliser ce composant dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci en raison du coefficient de couplage électromécanique élevé de ce matériau [6]. De plus, les propriétés de ZnO peuvent être contrôlées et améliorées par les différents paramètres de déposition et également par un choix judicieux d'un élément dopant. Plusieurs éléments ont été utilisés comme agent dopant tels que: Al, Ga, In, Cl, les terres rares (Eu, Tb, Er...) ...etc [7-10]. L'étude de matériaux en couches minces possédant des propriétés d'émission dans le domaine visible ou proche infrarouge est un sujet en fort développement en raison des nombreuses applications dans les domaines par exemple des lasers, de l'affichage, des télécommunications optiques ou encore du solaire photovoltaïque. L'objectif des travaux de recherche est alors d'élaborer de nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières d'émission et d'en étudier les processus radiatifs afin d'en augmenter les rendements d'émission et de les adapter aux applications visées. L'émission de lumière peut également être obtenue dans des matériaux dopés avec des éléments chimiques émetteurs de lumière. Les ions de terres rares ou les métaux de transition sont de bons candidats pour obtenir cette fonctionnalité. L'émission des terres rares n'est pas un sujet récent. La photoluminescence des lanthanides est connue depuis le début du XX^{ème} siècle et a été abondamment étudiée dans les années 60. Les phosphores à base d'ions de terres rares comme Er, Eu, Tb, ou Ce ont été fortement étudiés pour produire les couleurs rouge, vert et bleu nécessaires pour les écrans couleurs.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration moins coûteuses et plus accessibles que ces techniques classiques. En effet, depuis une vingtaine d'années, la croissance électrochimique de nanostructures d'oxydes métalliques est venue compléter les méthodes de fabrication classiques. Ce procédé d'élaboration de nanostructures par voie électrochimique est en plein développement car il est beaucoup plus simple que la CVD et la PVD. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures et conduit à la formation de structure de haute qualité. Dans cette perspective, la voie électrochimique a été choisie pour la synthèse de nos nanostructures.

Cette thèse est organisée de la façon suivante:

Le premier chapitre de ce manuscrit constitue une revue bibliographique où nous présenterons tout d'abord des notions générales sur l'électrochimie et en particulier sur le principe général de la technique de polarisation des métaux, on donne des détails concernant la polarisation anodique du zinc dans différents milieux pour former un film passif de ZnO. Dans ce même chapitre on a consacré une partie de bibliographie sur l'oxyde de zinc où on a montré plus des détails relevant de la préparation des films minces de cet oxyde par électrodéposition. Enfin une petite revue bibliographique a été également présentée dans ce chapitre sur le dopage de l'oxyde de zinc par des terres rares.

Le deuxième chapitre, consacré aux méthodes d'élaboration et de caractérisation des films de l'oxyde de zinc. On présente dans la première partie les méthodes électrochimiques utilisées dans la passivation des surfaces de zinc pur et l'élaboration des films de l'oxyde de zinc. Enfin on présentera le principe des différentes méthodes physicochimiques de caractérisation utilisées dans cette étude telles que l'AFM, MEB, DRX, Spectroscopie Raman, UV, PL.

Dans le troisième chapitre on présentera l'ensemble des résultats que nous avons obtenus de la première partie de l'étude expérimentale qui concerne la détection de l'oxyde de zinc en passivant des surfaces pures de zinc.

Dans le chapitre quatre on présentera une étude des films d'oxyde de zinc élaborés individuellement et dopés par l'euprasiolite. Ces films sont élaborés par électrolyse. Le chapitre quatre comporte également une discussion des résultats obtenus après caractérisation structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de corrosion des films de fer sans et en présence des grains de Zn éparpillés sur la surface de fer par une opération courte d'électrolyse de solution de Zn^{2+} . Cette étude est secondée par une autre étude similaire mais l'électrode de travail est formée cette fois par un alliage Fe-Zn.

Une conclusion générale terminera ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] Zhang, X. G. (1996). Galvanic corrosion of zinc and its alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(4), 1472-1484.
- [2] Marotti, R. E., Giorgi, P., Machado, G., & Dalchiele, E. A. (2006). Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2356-2361.
- [3] Ohta, H., & Hosono, H. (2004). Transparent oxide optoelectronics. *Materials Today*, 7(6), 42-51.
- [4] Zhao, J., Dahmen, K. H., Marcy, H. O., Tonge, L. M., Marks, T. J., Wessels, B. W., & Kannewurf, C. R. (1988). Organometallic chemical vapor deposition of high T_c superconducting films using a volatile, fluorocarbon-based precursor. *Applied physics letters*, 53(18), 1750-1752.
- [5] HOICHEPIED, J. F., DUCLERE, J. R., GUILLOUX-VIRY, M., JOBIC, S., CHEVIRE, F., GRASSET, F., & TESSIER, F. (2017). Arnaud VALOUR.
- [6] Jayaraj, M. K., Antony, A., & Ramachandran, M. (2002). Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering. *Bulletin of Materials Science*, 25(3), 227-230.
- [7] Aragonès, A. C., Palacios-Adrós, A., Caballero-Briones, F., & Sanz, F. (2013). Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages. *Electrochimica Acta*, 109, 117-124.
- [8] Zeng, D., Yang, Z., Wang, S., Ni, X., Ai, D., & Zhang, Q. (2011). Preparation and electrochemical performance of In-doped ZnO as anode material for Ni-Zn secondary cells. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4075-4080.
- [9] Khosravi-Gandomani, S., Yousefi, R., Jamali-Sheini, F., & Huang, N. M. (2014). Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures. *Ceramics international*, 40(6), 7957-7963.
- [10] Yousefi, R., & Jamali-Sheini, F. (2012). Effect of chlorine ion concentration on morphology and optical properties of Cl-doped ZnO nanostructures. *Ceramics International*, 38(7), 5821-5825.

Chapitre I

Revue Bibliographique

Nous rappellerons dans ce chapitre les principales notions électrochimiques et nous présenterons par la suite une étude bibliographique sur la polarisation anodique des métaux et en particulier la polarisation anodique du zinc en différents milieux selon le pH (acide, neutre et basique). A la fin on présentera une petite bibliographie concernant l'oxyde de zinc qui fait partie de la composition des films passifs résultants de la polarisation anodique du zinc. Notre but est aussi d'élaborer des couches d'oxyde de zinc individuel et dopé par une quantité de terres rares. L'élaboration de ces couches d'oxyde sera réalisée par la technique d'électrodéposition directe a partir des bains de nitrates. A cet effet, un bref passage lié aux notions d'électrodéposition sera également présenté a la fin de ce chapitre.

I-1 Notions générales sur l'électrochimie

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique, elle offre depuis plus d'un siècle un grand nombre de procédés dans des champs d'applications diversifiés : analyse, énergie, traitement de surface, synthèse....

I-1-1 Système électrochimique (électrode)

Une électrode est un système polyphasé constitué de deux phases conductrices mises en contact et pouvant être siège d'un transfert de charge. Ces deux phases différentes par la nature des porteurs de charge : dans une phase la conduction est assurée par les électrons (c'est en général un conducteur métallique) et dans l'autre phase la conduction est assurée par des ions (électrolyte). Cependant que le conducteur ionique peut résulter de la fusion d'un électrolyte solide et qu'il existe des électrolytes solides. Ce cas concerne l'électrochimie des sels fondus. Par exemple dans le cas d'une électrode de première espèce constituée par un métal $M(s)$ trempant dans une solution aqueuse de son cation M^{n+} . Deux processus d'oxydoréduction sont alors susceptibles de se produire :

- les atomes métalliques $M(s)$ se dissolvent dans le solvant sous forme M^{n+} en cédant n électrons sur le métal solide non dissous.
- les cations M^{n+} captent n électrons au voisinage de l'interface métal/solution et se déposent sur le métal solide.

Les deux processus ont lieu simultanément jusqu'à aboutir à une situation d'équilibre :



Lorsque l'équilibre est établi, une différence de potentiel existe entre la solution et le conducteur métallique. La différence de potentiel observée entre un conducteur métallique et une solution aqueuse est souvent appelée **potentiel de NERNST**. Sa valeur se confond en absence de considérations cinétiques particulières avec la valeur fournie par l'équation de NERNST (à une constante additive près).

I-1-2 Potentiel de Nernst

Nernst a établi une relation thermodynamique entre le potentiel pris par une électrode de travail par rapport à une électrode de référence (ENH) et le rapport des concentrations entre deux espèces réversiblement transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons. Ce potentiel est déduit directement des potentiels chimiques μ_{Ox} et μ_{Red} .

Dans ces conditions :

$$E_{Ox/Red} = \frac{\mu_{Ox}^{\circ}(T) - \mu_{Red}^{\circ}(T)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E_{\frac{Ox}{Red}}^{\circ}(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (1)$$

Ainsi le potentiel de Nernst (redox) deviendra :

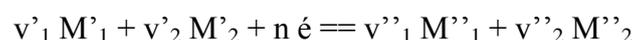
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)^p}{(Red)^q} \quad (2)$$

Où : F est la constante de Faraday (96500 C/mol), n le nombre d'électrons échangés, R la constante des gaz parfait, p et q sont les coefficients stœchiométriques. Les potentiels standards des couples redox (E°) sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) [1-2].

Le potentiel de Nernst caractérise l'état d'un équilibre électrochimique d'une électrode, nommé aussi potentiel à l'abandon, notée $E_{i=0}$, c'est le potentiel de l'électrode lorsqu'aucun courant ne la traverse [3].

I-1-3 Production d'une réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une réaction à laquelle prennent part, outre des molécules et des ions, des électrons négatifs provenant d'un métal ou d'un autre corps à conduction métallique. De telles réactions seront des oxydations si elles s'accomplissent dans le sens qui correspond à la libération d'électrons, elles seront des réductions si elles s'accomplissent dans le sens qui correspond à la fixation d'électrons [4]. D'une manière générale, ces réactions peuvent s'écrire sous la forme :

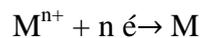


a- Dans le sens d'une oxydation

L'oxydation du métal se traduit par une perte d'électrons et un courant anodique i_a positif circulant dans le sens métal-solution :

**b- Dans le sens d'une réduction**

La réduction des ions dans la solution aqueuse accompagnée par un courant cathodique i_c négatif circulant en sens inverse solution-métal :



Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée ANODE et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée CATHODE. On parlera d'oxydation anodique et de réduction cathodique.

On distingue deux systèmes électrochimiques importants selon la production de la réaction électrochimique :

- Les piles ou cellules galvaniques : ou la réaction électrochimique se produit spontanément, sans intervention extérieure. C'est un générateur d'énergie électrique.
- Les électrolyseurs : Ou il faut l'utilisation d'un générateur extérieur pour produire les réactions électrochimiques dans la cellule. Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en traversant le circuit électrolytique[3].

Le passage du courant à travers le circuit conduit à une **polarisation** de l'électrode.

I-1-4 Polarisation et surtension

La polarisation d'une électrode est un phénomène qui se produit lorsqu'une électrode est traversée par un courant électrique. Le potentiel de l'électrode dans laquelle passe un courant électrique est modifié par rapport à sa valeur à l'abandon, la différence $E - E_{I=0}$ qui traduit la variation de tension due au passage du courant est appelée **polarisation d'électrode** [3].

Dans l'industrie La polarisation a une grande importance, car on produit une réaction électrochimique désirée pour une application industrielle. Par exemples les revêtements métalliques utilisés pour la protection cathodique contre la corrosion, la décoration des surfaces, la récupération des objets archéologiques.

a- Polarisation anodique: Anodisation

La réaction qui se produit à l'électrode est une oxydation anodique. Dans le cas des métaux, on réalise une polarisation anodique dans le but de passiver le métal pour le protéger contre la corrosion. Il s'agit de former une couche protectrice, en général un oxyde ou un hydroxyde, à la surface du métal. Cependant, la formation d'un film passif nécessite des conditions très sévères pour être contrôlée. Une sévère anodisation ne conduit pas toujours à une meilleure passivation même elle peut détruire cette passivation. Par contre, une faible polarisation peut conduire à des films résistants et aussi adhérents. L'anodisation est donc un procédé électrochimique qui convertit la surface métallique en une finition d'oxyde ou un hydroxyde anodique. Enfin, expérimentalement la polarisation d'une électrode est réalisé par l'application d'un potentiel supérieur à celui d'équilibre donné par Nernst.

b-Polarisation cathodique

La réaction qui se déroule à l'électrode est une réduction cathodique. Elle convient donc à l'abaissement du potentiel appliqué à une valeur inférieure ou égale à celle du potentiel d'équilibre du métal considéré, ou d'augmenter la surtension de la réaction cathodique. Parmi les applications de la polarisation cathodique: la protection cathodique qui appelé également protection par électrode sacrificiée, consiste à couvrir le métal d'un revêtement anodique, l'électrodéposition [5]qui consiste à la réduction électrolytique d'un métal (M) qui va se déposer sur un substrat (généralement métallique) : $M^+ + e \rightarrow M$; ou le métal est placé en cathode.

c-Courbes de polarisation

On appelle habituellement une courbe de polarisation le graphe intensité en fonction du potentiel qui met en évidence le phénomène de polarisation. Elles sont appelées aussi courbes potentiodynamiques. Elles sont très importantes dans l'étude de la polarisation des métaux, en vue d'obtenir des informations capitales sur les différentes étapes de la modification des surfaces de ces métaux.

I-1-4 -1 Polarisation anodique des métaux

La polarisation potentiodynamiques des métaux est une technique utile dans les études de corrosion car il est possible de déterminer, à partir de la forme de la courbe expérimentale complète (branches anodiques et cathodiques) la nature de la réaction au potentiel de corrosion, par exemple si le métal est actif, passif ou actif / Passive dans l'environnement de corrosion [6].

L'anodisation des métaux est donc une question d'oxydation hautement contrôlée et améliorée d'un phénomène naturel, c'est le phénomène de passivation métallique. L'un des principaux objectifs de l'anodisation des métaux est de créer des meilleures couches de passivation métallique, ces couches passives résultantes sont non seulement des couches qui agissent contre la corrosion mais elles sont aussi formées par des composés dotés par des propriétés très intéressantes. Ces propriétés sont fortement sollicitées pour des applications potentielles. Selon plusieurs auteurs [7], les films passifs qui se forment sur la plupart des métaux, sont généralement considérés comme deux couches, la première est une couche d'oxyde compact interne (oxyde natif) et la deuxième couche précipite à l'extérieure et se forme par hydrolyse des cations éjectés à travers l'oxyde natif. La formation et la présence de ces films passifs se manifeste par des courants approximativement stables observés pendant la polarisation anodique potentiostatique, habituellement dans le "régime passif" du métal prescrit par les diagrammes E-pH [8]. Nous donnons l'exemple idéal de l'anodisation est celle de l'aluminium, bien que d'autres métaux non ferreux, tels que le magnésium et le titane, puissent également être anodisés généralement dans des milieux alcalins contenant des additifs favorisant à la fois la vitesse de croissance et la formation de composition d'oxyde spécifique. Non seulement l'anodisation des métaux est sollicitée par la communauté scientifique pour créer à la surface du métal une composition douée par des propriétés excellentes, mais les études sont aussi orientées vers l'anodisation des alliages pour presque les mêmes fins. Par exemple Shengxi Li et al ont étudié la passivation d'un alliage de Mg dans des environnements alcalins [9], Chulho Lee et Kiseok Oh ont essayé d'améliorer la dureté et la protection contre la corrosion d'un alliage Al par la passivation[10], les travaux portés sur l'anodisation des métaux datent depuis longtemps[11-13], cependant ces études ne traitent pas d'une façon approfondie les phénomènes de surfaces qui en résultent.

Le métal le plus étudié par ce procédé d'anodisation est le zinc par ce que les revêtements en zinc et en alliage de zinc sont des matériaux industriels importants pour une large gamme d'applications, par exemple la protection contre la corrosion [14] les anodes dans les piles primaire et secondaire [15], ainsi que l'évolution de l'hydrogène, etc... [16]

La courbe de polarisation anodique d'un métal est généralement représentée par la forme donnée sur la figure I-1 :

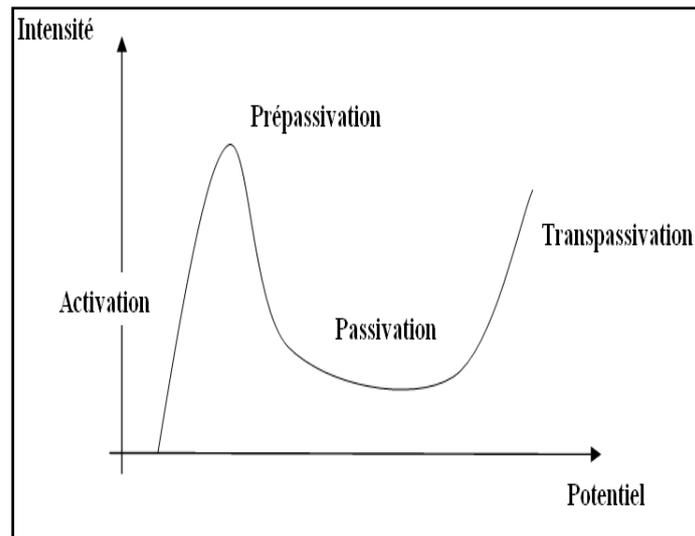


Fig I-1: Courbe typique de polarisation anodique d'un métal dans un milieu légèrement agressif.

La figure représente le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage plongé dans un milieu plus ou moins agressif. Le métal plongé dans la solution soumit à un balayage de potentiel avec une vitesse appropriée. Comme il est montré sur la figure I-1, au début le courant s'accroît lorsque le potentiel augmente due à l'oxydation du métal et la formation des cations de ce métal (M^{n+}). Ce premier comportement indique le domaine actif du métal [17]. Ensuite, on observe une diminution du courant. Ce phénomène se manifeste par l'apparition d'un film passif, généralement causée par la formation d'un oxyde protecteur poreux ou non poreux, à partir d'un potentiel dit critique (appelé potentiel de Flade) [17]. Le film ainsi formé à la surface amortit le processus de corrosion, l'étape à ce stade est dite étape de prépassivation. Après, le courant varie peu avec le potentiel et donne un plateau dans la courbe, grâce à la stabilité des films formés dans ce domaine, le métal est ainsi passivé et on appelle cette zone, la zone de passivation. En continuant le balayage vers les potentiels les plus anodiques, on remarque un accroissement du courant électrique, ce qui indique une rupture de passivation et une nouvelle étape de transpassivation qui s'établit. Le film passif passe en solution à ce potentiel, et sa protection disparaît.

La présence du film passif est aussi liée à un domaine de stabilité en pH. Généralement, le film devient instable vers les milieux acides, ainsi que vers les milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal permettent de prévoir avec une approximation suffisante ces domaines de stabilité.

I-1-4-1-1 Polarisation anodique du Zinc

Le zinc est classé comme le 23^{ème} élément les plus courants dans la croûte terrestre, s'élevant à 0,013%. Toutefois, il se classe au quatrième rang des métaux dans la production et la consommation mondiales [18]. Ce qui est intéressant de ce métal c'est ses utilisations en plusieurs applications. Selon la littérature [19] les utilisations du zinc peuvent être divisées en six grandes catégories : **i.** revêtements ; **ii.** Alliages de coulée ; **iii.** Élément d'alliage en laiton et autres alliages ; **iv.** Alliages de zinc façonnés ; **v.** oxyde de zinc et **vi.** Les produits chimiques de zinc. L'application la plus importante du zinc est un revêtement pour la protection contre la corrosion.

Dans cette première partie de notre étude nous essayons de réaliser des couches d'oxyde de zinc par polarisation anodique, et étudier des films passifs d'oxyde et d'hydroxyde de zinc. Pour ce faire nous recourons au début au diagramme E-pH de M. Pourbaix[4] présenté donne la figure I-2.

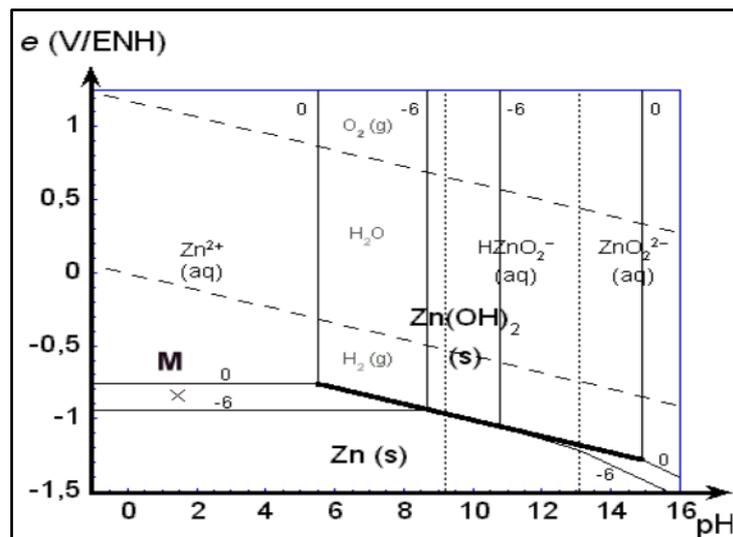
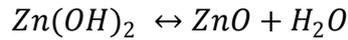


Fig I-2: Diagramme de Pourbaix E-pH du zinc.

Selon ce diagramme le zinc est un métal non noble, n'ayant aucun domaine de stabilité commun avec celui de l'eau, Thermodynamiquement instable en présence d'eau et des solutions aqueuses, il tend à se dissoudre avec dégagement d'hydrogène dans les solutions acides ou neutres, ou fortement alcalines.

En présence de solutions modérément alcalines, de pH compris entre environ 8,5 et 10,5, le zinc peut conformément à la **figure I-2** se recouvrir d'un film d'hydroxyde. Bien que la formation des oxydes stables comme le ZnO ne figure pas dans le diagramme mais selon le même auteur ce dernier se forme suite à une réaction :



I-1-4-1-2 Polarisation du zinc dans différents milieux

La dissolution anodique du zinc a été étudiée dans différents milieux électrolytiques. Par exemples : dans les solutions d'hydroxyde de potassium seul [20-21], ou dans l'hydroxyde de potassium en présence de ZnO [22]. Dans des solutions de sulfate de sodium aéré [23- 24], Dans des solutions aqueuses et méthanoïques d'acide trichloracétique [25], dans un système de chlorure d'ammonium ammoniacal [26], dans une solution de nitrate de potassium [27], dans des solutions salines aqueuses telles que le Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} et NO_3^- [28], dans la solution d'EDTA [29], et même dans l'eau du robinet [30]. Selon ces études la polarisation du zinc conduit à des films plus ou moins passifs. De même ces films présentent des compositions qui diffèrent d'un milieu à un autre. Les propriétés que ce soit mécaniques ou électriques sont à leurs tours affecté par le milieu électrolytique. On a cité ces exemples sans donner les détails approfondis de ces études, en gardant toujours à l'esprit que chaque bain est utilisé pour un but bien déterminer. Chaque propriété spécifique ciblée exige un bain bien spécifique aussi pour cette propriété.

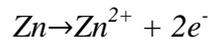
a-Polarisation du zinc dans un milieu acide

A notre connaissance et selon le parcours qu'on a fait en bibliographie, peu de travaux concernant la polarisation du zinc dans un milieu acide. A notre avis, La raison principale de ce manque en littérature c'est que la zone d'activation est beaucoup plus prononcée dans les milieux acides, et par conséquent la passivation est très difficile. On peut croire que dans ces milieux l'activation du métal est aussi difficile à être contrôlée. Pour vaincre ce statut quelques auteurs [31] se recourent dans leurs études à des milieux moyennement acides secondés par des additifs permettant d'atténuer le courant de dissolution dans la phase active. Selon ces études la formation des hydroxydes de zinc peut être majoritaire.

b-Polarisation du zinc dans le milieu neutre

La polarisation du zinc s'opère beaucoup bien dans les milieux neutres que dans les milieux acides, on peut considérer selon la littérature que l'étude de polarisation du zinc est aussi pauvre dans ce milieu, en raison que le zinc ne se recouvre par un film passif que jusqu'à pH voisin de 8, selon M. Pourbaix [4]. Le comportement dans ce cas indique aussi qu'il y a une phase d'activation dominante dans le milieu neutre, bien qu'elle diffère à celle dans le milieu acide. La passivation du zinc dans le milieu neutre est presque retardée du fait que la concentration en ions OH^- est faible. Cependant, les travaux de J. Harvey et al [11] qui traitent

la passivation du zinc dans les eaux presque neutres montrent que le zinc se corrode et il y a formation des précipités d'oxyde et hydroxyde de zinc. Selon ces mêmes auteurs, l'existence de l'oxygène dissous dans l'eau est le générateur des ions OH⁻ qui sont dans la majorité des études considérés comme les précurseurs de la passivation. Les réactions anodiques et cathodiques respectivement sont:



Les ions OH⁻ peuvent entraîner des changements de pH hautement localisés sur des sites cathodiques (alcalinité cathodique) et par conséquent une éventuelle précipitation de Zn(OH)₂ ou ZnO sur la surface de l'électrode. Les milieux neutres les plus utilisés pour la polarisation du zinc autrement dit la corrosion du zinc sont les milieux NaCl. Parmi ces études, On trouve celles de MOUNGA et al [32] qui sont portées essentiellement sur la caractérisation de la couche de corrosion formée sur le zinc. Les auteurs de ces études ont constaté que la composition de cette couche était principalement de ZnO, Zn(OH)₂ et de chlorure d'hydroxyde de zinc et d'autres composés plus complexes [33]. Alors que KALINASUSKAS et al [34] ont remarqué qu'en présence de carbonate les films sont formés d'hydroxyde de zinc ou d'hydrozincite (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ · H₂O). Ces produits finaux peuvent être considérés comme une couche poreuse, contrairement la région passive n'est pas observée lors d'expériences de polarisation anodique conduites dans une solution de NaCl aérée [35].

c-Polarisation du zinc dans un milieu alcalin

La polarisation anodique du zinc dans le milieu alcalin est beaucoup plus étudiée que celle dans les deux milieux précédents (acide et neutre) par un grand nombre d'auteurs et pour différentes raisons. La principale raison c'est que la passivation du zinc est très simple et elle est réussie de tel façon qu'elle est devenue remarquable dans ce milieu. A notre avis, les scientifiques explorent le milieu alcalin pour sa richesse en ions OH⁻ qui favorisent la formation des films passifs composés par les oxydes et les hydroxydes de zinc. Bien que le processus de dissolution anodique du zinc est très simple, mais les films issus à la surface du métal possédant une grande complexité en composition [36]. Dans ce contexte, le milieu alcalin demeure toujours une plateforme pour l'étude de l'anodisation du zinc pour l'obtention des films contenant des oxydes de zinc ayant des propriétés très intéressantes qui peuvent être appliquées dans différents domaines de l'optique, l'optoélectronique... Généralement dans un milieu à faible alcalinité et présence de carbonate à faible potentiel et

dans un milieu alcalin à faible concentration en carbonate, les couches anodiques sont principalement constituées de ZnO et d'hydroxyde de zinc [37-38]. Powers et Breiter [39] ont étudié la polarisation anodique du zinc dans des solutions concentrées d'hydroxyde de potassium, ils ont constaté que deux processus peuvent exister : Un film largué en solution (floculant) désigné de type I, composé de ZnO, et situé près de l'électrode. Le deuxième processus est un film plus compact et mince, appelé type II, composé de ZnO et/ou Zn(OH)₂, se former sous le film de type I. Lorsque les conditions de sursaturation ont été en grande partie éliminées par agitation, seule la production du film de type II s'est produite, par réaction directe plutôt que par précipitation. Les courbes de passivation du zinc en milieu alcalin ne s'échappent pas à la règle générale de polarisation des métaux. Une zone d'activation suivie des deux autres étapes : prépassivation et passivation. Selon les mêmes auteurs le palier du courant est dû au film mince formé de type II. La littérature est très riche en étude de la polarisation du zinc dans les milieux alcalins, on se contente juste dans cette bibliographie de dire que le ZnO est un composé intéressant dans les films passifs formés. Pour cette raison on donne dans ce qui suit une importance particulière à ce produit.

I-2 Propriétés de l'oxyde de zinc

Comme on a dit précédemment, la composition des films passifs contient le ZnO qui est doté par des propriétés qui trouvent des applications potentielles dans différents domaines. Parmi ces applications, le ZnO est un candidat idéal pour l'incorporation dans les dispositifs de stockage d'énergie avancés [40]. Les nanoparticules de ZnO sur des feuilles de Zn et les nano-aiguilles de ZnO préparés par la méthode de polarisation potentiostatique dans une solution alcaline de NaOH à température ambiante et aussi par électrodéposition présentant une large émission visible par mesure de photoluminescence [41-42]. La qualité des nanostructures à base de ZnO est très importante dans l'amélioration de ces propriétés optiques. Shrestha et al [43] ont trouvé que les architectures nano-tubulaires de ZnO recuites améliorent considérablement la capacité des films formés par anodisation du zinc. L'oxyde de zinc hexagonal (ZnO Würtzite) est un semi-conducteur non toxique de type n avec un large intervalle de bande de 3,37 eV, ce qui le rend un matériau intéressant pour les dispositifs électroniques [44-45]

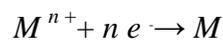
-La haute conductivité (par rapport aux semi-conducteurs) de ZnO ainsi que son faible coût permet une variété d'applications dans les cellules solaires [46-47], écran à cristaux liquides, transistors à couche mince [48], les capteurs de gaz [45,49]... etc. Récemment, la manipulation de la microstructure de ZnO est devenue un sujet brûlant car il est bien connu

que la performance photo catalytique de ZnO est étroitement liée à leur surface spécifique, à leur stabilité et à leur perméabilité superficielle [43,49].

I-2-1 Elaboration de ZnO par électrodéposition.

La différence entre la méthode précédente et la méthode d'électrodéposition directe c'est que dans cette méthode on applique un potentiel plus cathodique que le potentiel de NERNST (Under Potential Déposition UPD). La solution en générale est un sel de zinc les bains souvent utilisés pour produire des couches d'oxyde de zinc sont en générale des bains de nitrates de chlorures et des sulfates.... Ces bains peuvent être secondés par des précurseurs pour accélérer le processus d'électrodéposition [50 -52]. La technique d'électrodéposition présente plusieurs avantages : elle permet un contrôle systématique de quelques paramètres tels que le potentiel d'élaboration la composition du milieu l'épaisseur de la couche formée, elle offre la possibilité de manipuler a température ambiante pour éviter les phénomènes d'interdiffusion. Elle est moins onéreuse et facile à être mise en œuvre sans nécessiter un lourd matériel [53,54].

Le principe de l'électrodéposition d'un oxyde est plus compliqué de celle d'un métal simple. Dans le cas de ce dernier une solution contenant des ions métalliques M^{n+} de charges positives va migrer vers la cathode polarisée (substrat) en se déchargeant selon la réaction

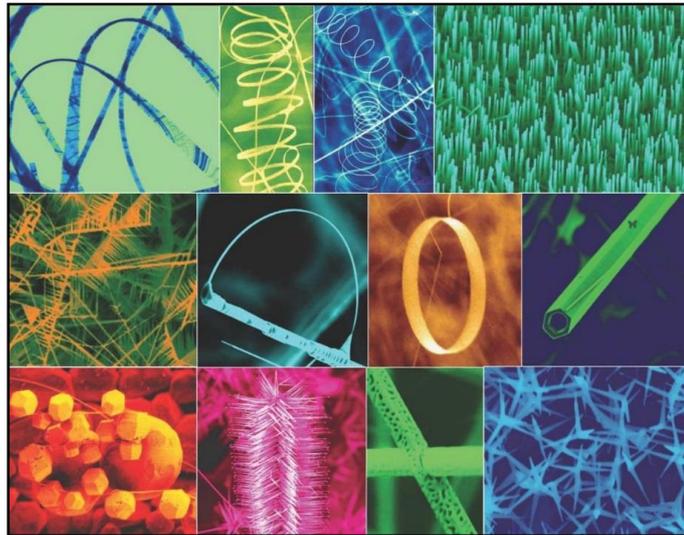


Mais dans le cas de l'électrodéposition d'un oxyde La réaction totale nécessite une température assez élevée que celle de l'ambiante en présence d'un précurseur. La réaction peut se résumer ainsi:



La méthode directe d'électrodéposition de ZnO a été suivie par plusieurs auteurs dans le but d'élaborer des nanotiges de ZnO a température ambiante a partir des solutions à faibles concentrations en sel de zinc comprises entre 0,1 et 1 mM dans du KCl en utilisant le dioxygène comme précurseur Lévy-Clément et col [55]. En utilisant un bain de chlorures secondé par l'oxygène Canva et D. Lincot [56] ont pu obtenir avec succès des couches minces de ZnO sur verre conducteur en ITO par électrodéposition. L'effet de la densité de courant d'activation sur la structure et la morphologie à été démontré, en effet à pH = 5.8 l'orientation des films obtenus est aléatoire et moins compacte. Par contre en augmentant la densité de courant d'activation les films obtenus sont uniformes et compacts. Les électrodépôts épitaxial ont été élaborés par Limmer et coll. [57] même en acidifiant le milieu

par l'acide nitrique. Les dépôts de ZnO ainsi obtenus semblent être organisés sous forme de nanocolonnes. Bien qu'il existant d'autres méthodes d'élaboration de ZnO autres que les méthodes électrochimiques telles que la décomposition thermique des complexes de Zn dans les milieux nitrates Ayssières et coll. [58] et la méthode sol gel [59] K. F. Konan et coll qui ont données des micro et des nanostructures bien organisés de ZnO. On peut citer qu'il y a une multitude de formes des nanostructures de ZnO synthétisées par les différentes méthodes d'élaboration sont présentées dans la **figure I-5** [60].



FigI-4: Différentes formes de nanostructures du ZnO; nano-fils, nanotubes, nanopunaise nano-pointes, nano-hélices et nano-anneau

Dans notre étude on s'intéresse beaucoup aux méthodes électrochimiques d'élaboration de ZnO donc on a limité cette recherche bibliographique uniquement a la méthode de la polarisation anodique des surfaces de zinc pur et l'électrodéposition directe de ZnO a partir des sels de Zn^{2+} bien appropriés.

I-2-2 Dopage de ZnO par les terres rares.

L'utilisation des éléments de terres rares comme dopants est une procédure importante pour améliorer quelques propriétés intéressantes de ZnO notamment les propriétés optiques associées aux cellules solaires photovoltaïques. Le but du dopage par les ions terre rare est donc de créer des niveaux d'impuretés au niveau de la bande interdite de la matrice de ZnO. Ces niveaux donneurs contribuent simultanément à des transitions luminescentes dans le domaine du visible et du proche infrarouge, et au phénomène de

conduction dans ZnO. Dans la bibliographie que nous avons fait on a constaté plusieurs éléments de terres rares ont été utilisés comme dopants. Christian DAVESNNE [61] montre que les films de ZnO:Eu de plus en plus dopés voient leurs structures cristallines se détériorer progressivement entraînant la diminution de la taille moyenne des grains et une augmentation du volume de la maille de ZnO, selon le même auteur ; les mesures de photoluminescence effectuées sur les films de ZnO: Eu montrent que l'euporium est optiquement actif.

I-3 L'électrodéposition des alliages métalliques

La réaction de déposition électrolytique et la qualité de dépôt obtenu dépend de plusieurs paramètres tels que:

-Le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode , La température d'électrolyse, Les conditions hydrodynamiques (agitation), La nature du métal à déposer, La nature du substrat et son état de surface, La nature et la composition du bain, Les additifs organiques ou minéraux et La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

-L'effet de chaque paramètre peut être étudié, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire.

-La condition thermodynamique nécessaire pour un dépôt simultané nécessite que la différence, entre les potentiels de décharge des divers cations soit faible:

$$E_{\text{dep1}} = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \eta_1 \quad (4)$$

$$E_{\text{dep2}} = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (5)$$

Où : η_1 et η_2 représentent les surtensions de réduction des deux systèmes étudiés.

I-3-1 Les alliages de zinc

Les revêtements de zinc sont largement utilisés pour la protection des structures en acier dans l'industrie mais les conditions d'application sont de plus en plus grave qui implique une amélioration de la protection et propriétés fonctionnelles des revêtements Zn. Au cours des dernières décennies, les alliages de zinc ont été étudiés afin d'améliorer la corrosion résistance ou les propriétés mécaniques des revêtements à base de zinc [62-70].

I-3-1-1 alliage Zn-Fe

Les revêtements d'alliage binaire Zn-Fe sont caractérisés par une excellente résistance à la corrosion, une bonne soudabilité, une bonne formabilité et bonne aptitude à la peinture. Ils ont de nombreuses applications industrielles importantes dans le produit chimique et le processus galvanique dans l'industrie automobile et industries aérospatiales. En outre, les revêtements d'alliage Zn-Fe avec une teneur élevée en fer peut servir de sous-couche efficace pour les peintures [71-74].

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe est habituellement effectuée dans des bains acides tels que le bain de chlorure, le bain de sulfate, un bain de chlorure de sulfate, un bain d'acétate aqueux; Aussi bien que dans certains bains alcalins, soit au bain de cyanure, soit au non-cyanure une baignoire; et dans le bain de méthanol [75-79]

De nombreuses techniques et études ont été développées de manière à améliorer la caractérisation des matériaux réactivité de surface et propriétés [80-83]

I-4 La corrosion électrochimique

I-4-1 Définition

La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telle que la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages. Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de corrosion aqueuse ou humide. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux [84]

I-4-2 Phénomènes de corrosion

La corrosion électrochimique qui met en jeu des corps dissous dans l'eau peut s'expliquer simplement en considérant la réaction qui permet le passage du métal en solution :



Cette réaction est dite « anodique » et la mise en solution du métal (et donc son attaque par la corrosion) se développe si les n électrons, qui sont libérés, dans la masse métallique, peuvent

migrer, à travers un conducteur métallique, vers une zone où ils seront captés en continu par une autre réaction.

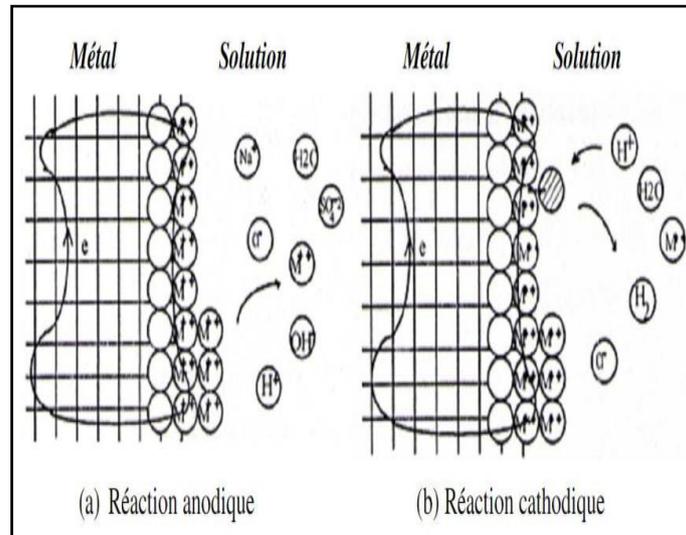
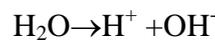
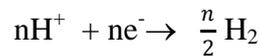


Fig I-5: Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution [85].

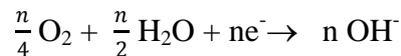
Or l'eau H₂O présentée ici se décompose systématiquement en deux types d'ions, un ion positif H⁺ et un ion négatif OH⁻ :



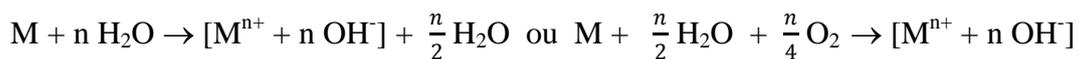
Une réaction peut alors faire intervenir les n électrons et les ions H⁺ :



Cette réaction est dite de type « cathodique ». On peut aussi voir intervenir l'oxygène dissous dans l'eau qui donne :

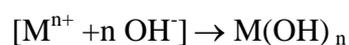


En consommant les électrons libérés par le métal. Le bilan de ces réactions s'écrit donc :

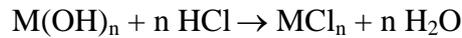


Le métal passe ainsi de l'état métallique à l'état d'ion Mⁿ⁺. Le devenir de cet ion dépend alors des ions négatifs présents dans l'électrolyte aqueux.

Dans le cas présent l'ensemble [Mⁿ⁺ + n OH⁻] reconstitue un hydroxyde du métal :



En présence d'un autre composé dissout dans l'eau, la réaction ci-dessus pourra être complétée par une réaction entre l'hydroxyde et ce composé ; Par exemple si ce composé est un acide comme HCl on aura :

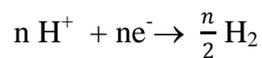


Et donc formation du chlorure du métal, lequel, s'il est soluble dans l'eau restera en solution sous forme ionisée, et, s'il est insoluble, précipitera.

Tous les métaux ne se dissolvent pas avec la même facilité ; il est donc important, pour apprécier l'aptitude d'un métal à résister à la corrosion électrochimique, de connaître dans quelles conditions il va passer en solution [86]. Pour ce faire, en complément de la réaction de dissolution :



On fait intervenir, conventionnellement, la réaction:



En l'absence de circulation d'un courant (condition remplie par le choix de l'appareil de mesure), la différence de potentiel entre les deux électrodes est caractéristique du comportement du métal ; dans les conditions expérimentales fixées, plus le potentiel est positif, plus le métal est susceptible de résister à la corrosion électrochimique, par contre plus le potentiel est négatif, plus le métal est susceptible de se corroder.

I-4-3 Corrosion de l'alliage Zn-Fe

La corrosion est un phénomène destructeur qui affecte presque tous les métaux et alliages. Le fer est le métal le plus largement utilisé pour beaucoup applications industrielles, sur lesquelles de graves problèmes de corrosion ont été rencontrés. La galvanoplastie est l'une des approches les moins coûteuses le combattre. À cet égard, le développement de Zn-M (où M = Ni, Co, Fe et, plus rarement, les revêtements d'alliage Mn) sont les plus consommateurs en volume, en raison de son intérêt commercial (Short et al. [87]; Roventi et Fratesi, [88]; Fei et Wilcox, [89], Heydarzadeh Sohi et Jalali, [90], Panagopoulos et al [91]). Parmi eux, Zn-Ni alliage a été largement étudié et mis en pratique dans la production en série de tôles d'acier pour carrosseries automobiles, de petits composants tels que des écrous et des boulons (Wilcox et Gabe, [92]; Roventi et Fratesi[88]).

Alliages de Zn-Fe contenant environ 15-25% en poids de fer a été rapporté pour présenter une excellente résistance à la corrosion. Celles-ci les dépôts étaient principalement synthétisés à partir de sulfate ou de chlorure acide bains électrolytiques [93- 94].

Les revêtements d'alliage Zn-Fe montrent de bonnes caractéristiques telles que la finition de surface, une forte adhérence d'interface et haute résistance à la corrosion [95].

Notre dernière partie étude présentée dans cette thèse concerne l'influence de grains de Zn déposés sur une couche de fer et d'alliage Fe-Zn vis-à-vis de la corrosion.

Références

- [1] Casalot. A, Durupthy. A, (1993), *Chimie inorganique*, 2nd édition, Hachette.
- [2] Miomandre. F, Sadki. S. P, R. Audebert, Méall et-Renault, (2005), *Electrochimie*, 3^{ème} édition Dunod Paris.
- [3] Barrel. G, Legorrec. B, (2003), Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques. Document d'électrochimie élèves-Ingénieur SciGMaPolytechGrenoble
- [4] Pourbaix. M, (1963), *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25 C°*. Paris Gauthier-Villars
- [5] Matsushita, M., Sano, M., Hayakawa, Y., Honjo, H., & Sawada, Y. (1984). Fractal structures of zinc metal leaves grown by electrodeposition. *Physical review letters*, 53(3), 286.
- [6] Flitt, H. J., & Schweinsberg, D. P. (2010). Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. *Corrosion Science*, 52(6), 1905-1914.
- [7] Beverskog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 C. *Corrosion Science*, 39(1), 107-114.
- [8] Pourbaix. M, (1974), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed. National Association of Corrosion Engineers, Houston.
- [9] Li, S., Bacco, A. C., Birbilis, N., & Cong, H. (2016). Passivation and potential fluctuation of Mg alloy AZ31B in alkaline environments. *Corrosion Science*, 112, 596-610.
- [10] Lee, C., Oh, K., Lee, D., Kim, Y., Yoon, H., Park, D. W., ... & Choi, J. (2017). Self-sealing anodization approach to enhance micro-Vickers hardness and corrosion protection of a die cast Al alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 103, 87-94.
- [11] Dugdale, I., & Cotton, J. B. (1964). The anodic polarization of titanium in halide solutions. *Corrosion Science*, 4(1-4), 397-411.
- [12] Flint, O., Polling, J. J., & Charlesby, A. (1954). The anodic oxidation of uranium. *Acta Metallurgica*, 2(5), 696-712.
- [13] Lovreček, B., & Moslavac, K. (1965). The anodic dissolution of germanium. *Electrochimica Acta*, 10(6), 627-635.
- [14] Ramanaukas, R. (1999). Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. *Applied surface science*, 153(1), 53-64.

- [15] Chang, H., & Lim, C. (1997). Zinc deposition during charging nickel/zinc batteries. *Journal of power sources*, 66(1-2), 115-119.
- [16] Hu, C. C., Tsay, C. H., & Bai, A. (2003). Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc–nickel deposits using experimental strategies. *Electrochimica Acta*, 48(7), 907-918.
- [17] Corrosion électrochimique, <http://www.ma.auf.org/corrosion/CE.htm>.
- [18] Buschow, K. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilschner, B., Kramer, E. J., & Mahajan, S. (2001). Encyclopedia of materials. *Science and technology*, 1, 11.
- [19] X, Zhang. Gregory, (1996), *Corrosion and electrochemistry of zinc*. New York: Plenum Press,
- [20] Bockris, J. M., Nagy, Z., & Damjanovic, A. (1972). On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions. *Journal of the electrochemical society*, 119(3), 285-295.
- [21] Pyun, S. I., Bae, J. S., Park, S. Y., Kim, J. S., & Lee, Z. H. (1994). The anodic behaviour of hot-galvanized zinc layer in alkaline solution. *Corrosion science*, 36(5), 827-835.
- [22] Powers, R. W., & Breiter, M. W. (1969). The anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(6), 719-729.
- [23] Cachet, C., Ganne, F., Maurin, G., Petitjean, J., Vivier, V., & Wiart, R. (2001). EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc. *Electrochimica acta*, 47(3), 509-518.
- [24] Cachet, C., Ganne, F., Joiret, S., Maurin, G., Petitjean, J., Vivier, V., & Wiart, R. (2002). EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings. *Electrochimica Acta*, 47(21), 3409-3422.
- [25] Hefny. M.H, Babaqi A.S, M.S. El-Basiouny, R.M. Abdullah, Chem. Commun.56(1991) 236.
- [26] Huajun, Z., Zhenghai, G., & Jinhuan, Z. (2007). Study on the dissolution process of zinc anode in ammoniacal ammonium chloride system. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 369-373.
- [27] James, W. J., Straumanis, M. E., & Reed, J. L. (1964). *Anodic Dissolution of Zinc in Potassium Nitrate* (No. TR-10). MISSOURI UNIV-ROLLA DEPT OF METALLURGICAL ENGINEERING.

- [28] Johnson, J. W., Sun, Y. C., & James, W. J. (1971). Anodic dissolution of Zn in aqueous salt solutions. *Corrosion Science*, 11(3), 153-159.
- [29] Stanković, S., Grgur, B. N., Krstajić, N. V., & Vojnović, M. D. (2003). Kinetics of the zinc anodic dissolution reaction in near neutral EDTA solutions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 68(3), 207-218.
- [30] Rangel, C. M., & Cruz, L. F. (1992). Zinc dissolution in lisbon tap water. *Corrosion science*, 33(9), 1479-1493.
- [31] De Pauli, C. P., Giordano, M. C., Lopez, B. A., & Manzur, M. E. (1988). The passivation of zinc in slightly acidic buffered solutions in the presence of phosphate ions. *Corrosion science*, 28(8), 769-785.
- [32] Mouanga, M., Ricq, L., Douglade, J., & Berçot, P. (2007). Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition. *Journal of applied electrochemistry*, 37(2), 283-289.
- [33] De Abreu, Y., Da Silva, A., Ruiz, A., Requiz, R., Angulo, N., & Alanis, R. (1999). Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques. *Surface and Coatings Technology*, 120, 682-686.
- [34] Kalinauskas, P., Valsiūnas, I., & Juzeliūnas, E. (2001). Zinc photo-corrosion in neutral solutions. *Corrosion science*, 43(11), 2083-2092.
- [35] Lin, Z. F., Li, X. B., & Xu, L. K. (2012). Electrodeposition and corrosion behavior of zinc–nickel films obtained from acid solutions: effects of TEOS as additive. *Int J Electrochem Sci*, 7, 12507-12517.
- [36] R. J. Brodd, V. E. Leger, Zinc, A. J, Bard(Ed), R. J. Brodd, V. E. Leger, Zinc, A. J, Bard(Ed), *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, vol.5, Marcel Dekker, New York, (1974) (Chapter V-1), vol.5, Marcel Dekker, New York, (1974) (Chapter V-1).
- [37] Arise, I., Fukunaka, Y., & McLarnon, F. R. (2006). Ionic mass transfer accompanying anodic dissolution of zinc in alkaline solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1), A69-A74.
- [38] Thomas, S., Cole, I. S., Sridhar, M., & Birbilis, N. (2013). Revisiting zinc passivation in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 97, 192-201.

- [39] Powers, R. W., & Breiter, M. W. (1969). The anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(6), 719-729.
- [40] Pletcher, D., Walsh, F. C., *Industrial Electrochemistry*, second edition, Blackie Academic ET Professional, Glasgow (1993).
- [41] Mahamuni, S., Borgohain, K., Bendre, B. S., Leppert, V. J., & Risbud, S. H. (1999). Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots. *Journal of applied physics*, 85(5), 2861-2865.
- [42] Sreekantan, S., Gee, L. R., & Lockman, Z. (2009). Room temperature anodic deposition and shape control of one-dimensional nanostructured zinc oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 513-518.
- [43] Shrestha, N. K., Lee, K., Hahn, R., & Schmuki, P. (2013). Anodic growth of hierarchically structured nanotubular ZnO architectures on zinc surfaces using a sulfide based electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 34, 9-13.
- [44] Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1-3), 383-387.
- [45] Wang, X., Zhao, M., Liu, F., Jia, J., Li, X., & Cao, L. (2013). C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 39(3), 2883-2887.
- [46] Kumar, M. H., Yantara, N., Dharani, S., Graetzel, M., Mhaisalkar, S., Boix, P. P., & Mathews, N. (2013). Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chemical Communications*, 49(94), 11089-11091.
- [47] Liu, Z., Liu, C., Ya, J., & Lei, E. (2011). Controlled synthesis of ZnO and TiO₂ nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy*, 36(4), 1177-1181.
- [48] Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., & Tsai, C. H. (2010). Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(1), 126-130.
- [49] Lim, Y. T., Son, J. Y., & Rhee, J. S. (2013). Vertical ZnO nanorod array as an effective hydrogen gas sensor. *Ceramics International*, 39(1), 887-890.

- [50] Singh, T., Pandya, D. K., & Singh, R. (2013). Effect of supporting electrolytes on the growth and optical properties of electrochemically deposited ZnO nanorods. *Optical Materials*, 35(7), 1493-1497.
- [51] Izaki, M., & Omi, T. (1996). Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3), L53-L55.
- [52] Gu, Z. H., & Fahidy, T. Z. (1999). Electrochemical deposition of ZnO thin films on Tin-Coated glasses. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(1), 156-159.
- [53] Elias, J., Tena-Zaera, R., & Lévy-Clément, C. (2007). Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer. *Thin Solid Films*, 515(24), 8553-8557.
- [54] Pauporté, T., Lincot, D., Viana, B., & Pellé, F. (2006). Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition. *Applied Physics Letters*, 89(23), 233112.
- [55] Mora-Seró, I., Fabregat-Santiago, F., Denier, B., Bisquert, J., Tena-Zaera, R., Elias, J., & Lévy-Clément, C. (2006). Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques. *Applied physics letters*, 89(20), 203117.
- [56] Peulon, S., & Lincot, D. (1996). Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8(2), 166-170.
- [57] Limmer, S. J., Kulp, E. A., & Switzer, J. A. (2006). Epitaxial electrodeposition of ZnO on Au (111) from alkaline solution: Exploiting amphoterism in Zn (II). *Langmuir*, 22(25), 10535-10539.
- [58] Vayssieres, L., Keis, K., Hagfeldt, A., & Lindquist, S. E. (2001). Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chemistry of Materials*, 13(12), 4395-4398.
- [59] Konan, K., Hartiti, B., Aka, B., Ridah, A., Dakhsi, K., Arba, Y., & Thevenin, P. (2010). Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating. *Afrique Science*, 6(1), 29-37.
- [60] Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, 7(6), 26-33.
- [61] Christian Davesnne, (2014). Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci], Université de Caen Basse Normandie, Français.

- [62] Baldwin, K. R., Robinson, M. J., & Smith, C. J. E. (1993). The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion science*, 35(5-8), 1267-1272.
- [63] Baldwin, K. R., Robinson, M. J., & Smith, C. J. E. (1994). Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn–Ni coatings coupled with steel. *British Corrosion Journal*, 29(4), 299-304.
- [64] Barcelo, G., Garcia, J., Sarret, M., Müller, C., & Pregonas, J. (1994). Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths. *Journal of applied electrochemistry*, 24(12), 1249-1255..
- [65] Roventi, G., Fratesi, R., Della Guardia, R. A., & Barucca, G. (2000). Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath. *Journal of applied electrochemistry*, 30(2), 173-179.
- [66] Sylla, D., Creus, J., Savall, C., Roggy, O., Gadouleau, M., & Refait, P. (2003). Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel from acidic Zn–Mn chloride solutions. *Thin Solid Films*, 424(2), 171-178.
- [67] Iwagishi, T., Sawada, K., Yamamoto, H., Koyama, K., & Shirai, H. (2003). Electrodeposition of zinc-magnesium alloy from 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide molten salt. *Electrochemistry*, 71(5), 318-321.
- [68] Sylla, D., Rebere, C., Gadouleau, M., Savall, C., Creus, J., & Refait, P. H. (2005). Electrodeposition of Zn–Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties. *Journal of applied electrochemistry*, 35(11), 1133-1139.
- [69] Sylla, D., Savall, C., Gadouleau, M., Rebere, C., Creus, J., & Refait, P. (2005). Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate-based electrolytic bath. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2137-2145.
- [70] Savall, C., Rebere, C., Sylla, D., Gadouleau, M., Refait, P., & Creus, J. (2006). Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn–Mn alloys from acidic chloride bath. *Materials Science and Engineering: A*, 430(1-2), 165-171.
- [71] Crotty, D., and Griffin, R. (1996), *Plating & Surface Finishing* 83 (6) 23.
- [72] Park, H., & Szpunar, J. A. (1998). The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. *Corrosion Science*, 40(4-5), 525-545..

- [73] Gigandet, M. P., Faucheu, J., & Tachez, M. (1997). Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents. *Surface and Coatings Technology*, 89(3), 285-291.
- [74] Liao, Y., Gabe, D. R., & Wilcox, G. D. (1998). Microstructural morphology of Zn-Fe alloy electrodeposited coatings. *Plating and surface finishing*, 85(8), 62-65.
- [75] Swathirajan, S. (1986). Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(4), 671-680.
- [76] Despić, A. R., & Jović, V. D. (1987). Electrochemical Formation of Laminar Deposits of Controlled Structure and Composition I. Single Current Pulse Galvanostatic Technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(12), 3004-3011.
- [77] Despić, A. R., Jović, V. D., & Spaić, S. (1989). Electrochemical Formation of Laminar Deposits of Controlled Structure and Composition II. Dual Current Pulse Galvanostatic Technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(6), 1651-1657.
- [78] Wilcox, G. D., & Gabe, D. R. (1993). Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion Science*, 35(5-8), 1251-1258.
- [79] Kalantary, R. (1994). Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection.
- [80] Suñol, J. J., & Fort, J. (2008). Materials developed by mechanical alloying and melt spinning. *International Review of PHYSICS*, 2, 31-35.
- [81] Amirat, S., Rehamnia, R., Bordes, M., & Creus, J. (2013). Zn-Fe alloy electrodeposition from chloride bath: influence of deposition parameters on coatings morphology and structure. *Materials and Corrosion*, 64(4), 328-334.
- [82] Sooambar, C., Troiani, V., Bruno, C., Marcaccio, M., Paolucci, F., Listorti, A., ... & Geremia, S. (2009). Synthesis, photophysical, electrochemical, and electrochemiluminescent properties of 5, 15-bis (9-anthracenyl) porphyrin derivatives. *Organic & biomolecular chemistry*, 7(11), 2402-2413.
- [83] Rehamnia, R., Samia, A., Bensalem, R., Juan, C., & Bordes, M. (2013). Nucleation and Growth of the Zn-Fe Alloy From a Chloride Electrolyte. In *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties* (No. 2, no. 2, pp. 02FNC08-02FNC08). Sumy State University Publishing.

- [84] Mahmoudi, S, mémoire de magister de l'université de Mentouri-Constantine, 2008, p.3.
- [85] J.L. Crolet, , vol. 34, 1979, p. 929-946.
- [86] Guy Murry (2004), *Métallurgie Métaux –alliages-propriétés*, Aide mémoire, Dunod, Paris
- [87] Short, N. R., Abibsi, A., & Dennis, J. K. (1989). Corrosion resistance of electroplated zinc alloy coatings. *Transactions of the IMF*, 67(1), 73-77.
- [88] Roventi, G., Fratesi, R., Della Guardia, R. A., & Barucca, G. (2000). Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath. *Journal of applied electrochemistry*, 30(2), 173-179.
- [89] Roventi, G., Fratesi, R., Della Guardia, R. A., & Barucca, G. (2000). Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath. *Journal of applied electrochemistry*, 30(2), 173-179.
- [90] Sohi, M. H., & Jalali, M. (2003). Study of the corrosion properties of zinc–nickel alloy electrodeposits before and after chromating. *Journal of Materials Processing Technology*, 138(1-3), 63-66.
- [91] Panagopoulos, C.N., Georgarakis, K.G., Petroutzakou, S., 2005. *J. Mater. Process. Technol.* 160, 234–244.
- [92] Wilcox, G. D., & Gabe, D. R. (1993). Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion Science*, 35(5-8), 1251-1258.
- [93] Yang, C. Q., Zhou, Y. C., & Long, Z. L. (2002). Electrodeposition and physico-chemical properties of Zn-Fe alloy coatings from sulfate solution. *Journal of materials science letters*, 21(21), 1677-1680
- [94] Narasimhamurthy, V., & Sheshadri, B. S. (1996). Electrodeposition of Zn-Fe alloy from an acid sulfate bath containing triethanolamine. *Plating and surface finishing*, 83(11), 75-79.
- [95] Bajat, J. B., Mišković-Stanković, V. B., Maksimović, M. D., Dražić, D. M., & Zec, S. P. (2004). Electrochemical deposition and characterization of Zn-Fe alloys. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(10), 807-815.

Chapitre II

Méthodes Et Techniques De Caractérisation

Ce chapitre comporte une description brève et générale de toutes les méthodes et les techniques utilisées dans l'étude expérimentale suivie pour l'élaboration des couches minces d'oxyde zinc et alliage de Fe- Zn.

II-1 Méthodes électrochimiques

II-1-1 Voltampérométrie linéaire VL

On présente dans ce qui suit le principe de la voltamprométrie linéaire que nous avons utilisé pour réaliser la passivation du zinc dans les différents milieux. Elle consiste à balayer un potentiel entre le potentiel de l'électrode à l'abandon et un potentiel soit anodique ou cathodique selon la réaction désirée. Ce balayage linéaire de potentiel est toujours effectué avec une vitesse de balayage V_b [1]. Les voltammogrammes obtenus sont des courbes $I = f(E)$ qui permettent de donner les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel appliqué.

II-1-2 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus rédox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [2,3]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction d'un composé [4, 5].

On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est-à-dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_1 et variant de façon inverse après t_1 jusqu'à revenir à E_i .

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i = f(E)$ caractéristique de l'espèce électroactive.

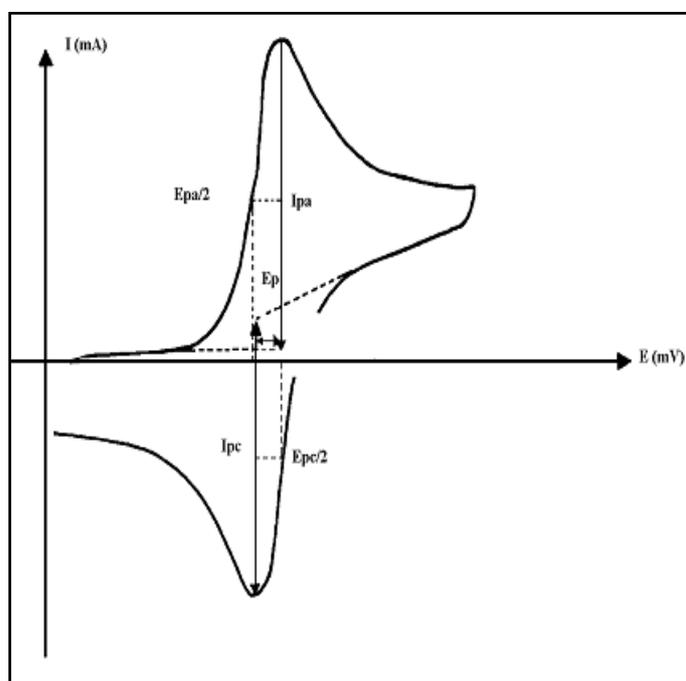
Sur la courbe de la figure II.2, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation i_{pa} . Au potentiel du pic de réduction E_{pc} , on mesure le courant faradique i_{pc} . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (1)$$

$$E_{1/2} = 1/2 (E_{pa} + E_{pc}) \quad (2)$$

Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel $E_{1/2}$ (équation II.2) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p (équation II.1), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible, $\Delta E_p = 0,058/n$ (n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu). En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, on a accès à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion).

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.



FigII-1 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques. avec : I_{pa} , I_{pc} : Courants de pics anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de 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}

II-1-3 Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [6]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (3)$$

Où :

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.

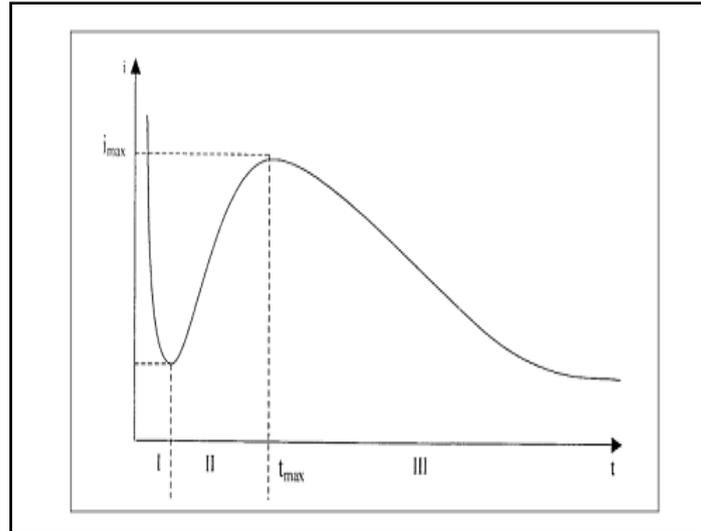
D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (figure II- 1) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes [7] :

Zone I : Correspond à la zone 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 limitant pour la réaction de croissance du film déposé



FigII-2 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

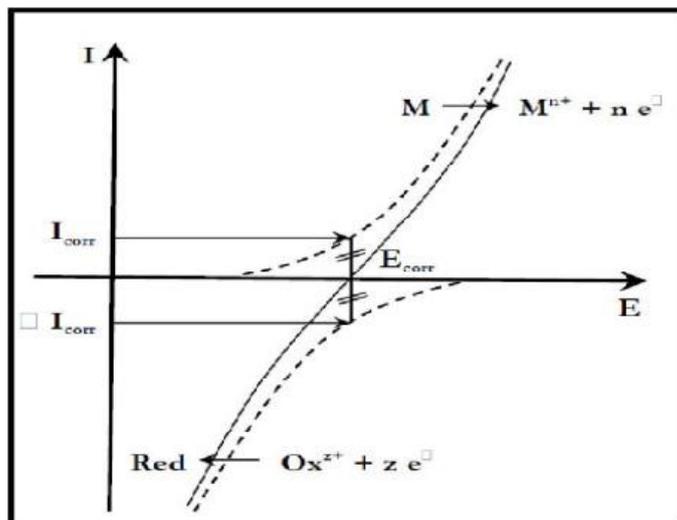
II-1-4 Courbes de polarisation

La détermination des courbes intensité-potential des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion .Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de l'alliage immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion par piqûres. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) [8]. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [9]. De plus, le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires. Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction [10]:

-Cinétique de transfert de charge (activation),

- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion.



FigII-3 : Courbe Intensité-potentiel relative au métal *M* dans une solution contenant *Red/Ox*; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [10].

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 2).

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

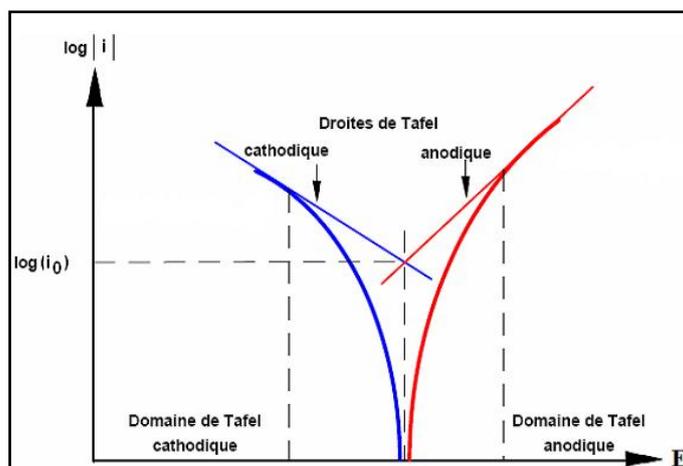


Fig II-4 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II-1-5 Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{ba*bc}{2.3(ba+bc)} * \frac{1}{i_{coor}} = \frac{K}{i_{coor}} \quad (4)$$

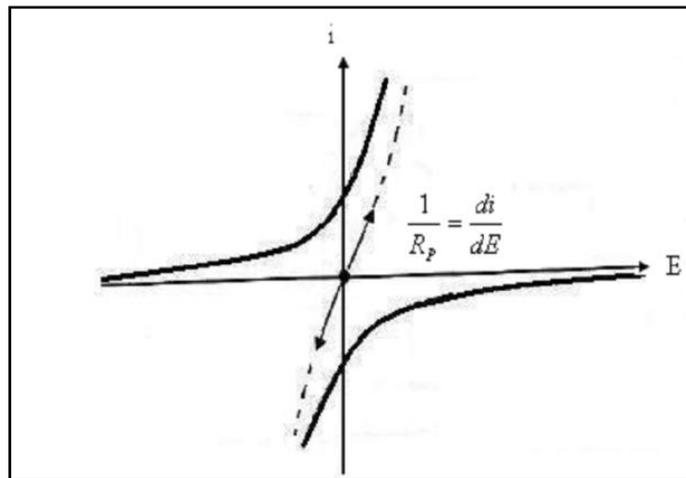


Fig II- 5 : mesure de la résistance de polarisation

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de comparer entre elles les valeurs de la densité de courant de corrosion lorsqu'un facteur est modifié [11].

II-1-6 Le dispositif expérimental

II-1-6-1 Cellule électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé dans nos expériences pour l'élaboration d'une couche mince d'oxyde de zinc est représenté sur la figure (II.6).

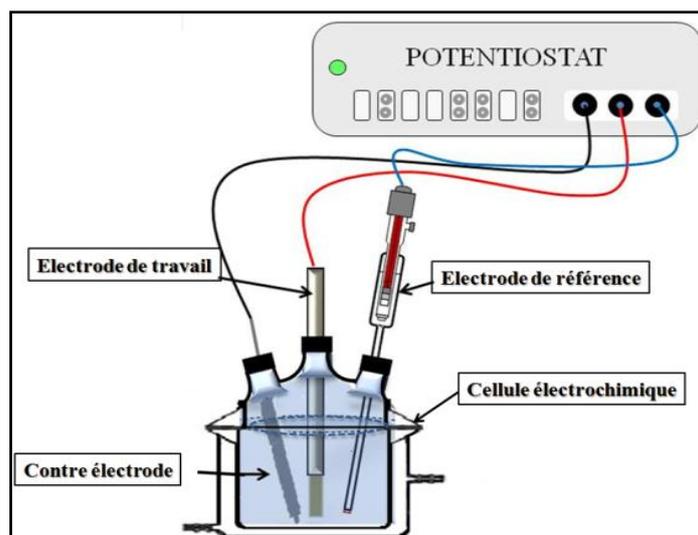


Fig II-6 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

Ce montage est composé des éléments suivants :

La cellule électrochimique qu'on a utilisée est une cellule en verre PYREX, son volume égal à 75 ml, elle porte l'électrolyte et les électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence). La cellule est recouverte par un couvercle à cinq orifices qui permettent d'émerger les électrodes dans cette cellule électrochimique.

II-1-6-2 Electrodes

-Electrode de travail : cette électrode est constituée d'une plaque de zinc pur de surface de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Avant la mise en cellule de cette électrode, sa surface est dégraissée et nettoyée dans l'acétone, après dans l'éthanol puis rincée avec de l'eau distillée. même procédure pour des autres électrodes ITO et Fe

-Electrode de référence : On travaille avec une *Electrode au Calomel Saturé* (ECS électrode de deuxième espèce), dont le potentiel par rapport à l'*Electrode Normale à Hydrogène* (ENH) à 25 °C est de $+ 0,25 \text{ V}$. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à cette électrode de potentiel fixe (ne varie pas au cours de la mesure).

-Electrode auxiliaire « Contre électrode » : elle assure le passage du courant dans la cellule et sa mesure. On travaille avec un fil de platine (Pt). On place cette électrode en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant. L'important est qu'elle ne soit pas attaquée dans le milieu d'utilisation.

II-1-6-3 Potentiostat

Le potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel Variable (entre 0 à 2 V) entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure également le courant traversant l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail. On a utilisé dans notre travail un Potentiostat/Galvanostat de type Voltalab 40 (PGZ 301). L'ensemble (Potentiostat, cellule et électrodes) est piloté par microordinateur à l'aide d'un logiciel **VoltMaster4** qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.

II-1-6-4 Bains électrolytiques

a-Bain utilisé dans l'étude de la polarisation anodique du zinc

Les trois électrodes sont plongées dans la cellule électrochimique qui est remplie environ de 40 ml par une solution aqueuse de chlorures de sodium (NaCl : Carlo Erba) de concentration 0.1 M. On a utilisé le NaCl comme milieu agressif dans lequel la polarisation du zinc est réalisée. Le pH initial de la solution NaCl (0.1 M) étant relativement neutre (proche de 8), On ajuste ce pH selon les besoins de l'étude par une solution de HCl (1M) ou de NaOH (1M).

b- Bain utilisé dans l'électrodéposition d'une couche d'oxyde de zinc dopé et non dopé

En inspirant des résultats de l'étude bibliographique de la synthèse des films minces de l'oxyde de zinc, nous avons opté pour le choix du milieu réactionnel.

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée de la façon suivante : dans un milieu aqueux, on dissout une quantité de nitrates de zinc, de nitrates potassium et les nitrates d'euporium et on fixe le pH de notre bain électrolytique à l'aide d'un pH mètre à la valeur de 6.5. La concentration de chaque élément dans la solution est donnée comme suit : $[KNO_3] = 0.1 \text{ M}$; $[Zn(NO_3)_2] = 0.01 \text{ M}$; $[Eu(NO_3)_3] = 1\%$, 2% et 3% . La préparation des couches s'effectuent à l'air libre et à température 80°C .

c- Bain utilisé dans l'étude l'électrodéposition d'une couche de fer et alliage Fe-Zn chargée par Zn

Une couche de fer déposée sur un substrat en fer massif à partir d'un bain électrolytique contenant Na_2SO_4 (0,1M) et H_3BO_3 (0.4M) $FeSO_4$ (0.01M) . Cette couche de fer chargée par quelques grains de Zn à partir d'une solution de $ZnSO_4$ de concentration 10^{-2} M

La solution agressive utilisée est constituée de l'acide chlorhydrique HCl 37% (E. Merck) préparées dans l'eau distillée, de concentration 10^{-1} M.

II-1-6-5 Préparation des substrats

les électrodes de travail de fer et zinc subissent avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste à un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 800-1200-2000 et 4000) puis ils sont rincés avec de l'eau distillée, et l'acétone pour un éventuel dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables [12] et en fin un autre rinçage par l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone. Le substrat en ITO, est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les impuretés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Tout les substrats sont tout d'abord nettoyés avec du savon commercial puis ils sont rincés avec de l'eau distillée. Ensuite ils sont passés au bain ultrason avec la séquence suivante : 20 min dans l'acétone et 20 min dans l'éthanol. Après les avoir sortis du bain de solvant, ils sont rincés avec de l'eau distillée

II-1-6-6 pH-métrie

La pH-métrie consiste à mesurer le pH de notre électrolyte. La mesure s'effectue grâce à une électrode de verre et d'un pH-mètre (WTW ino Lab pH7110). L'appareil est étalonné au moyen de trois solutions tampon (pH 4, 7 et 10 disponibles). Les mesures de pH après l'étalonnage sont déterminées par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du pH selon la formule suivante :

$$\Delta E = a (pH_{éch} - pH_{réf}) + b \quad (5)$$

Avec :

ΔE : la différence de potentiel entre les deux électrodes ;

$pH_{éch}$: le pH de la solution à mesurer ;

$pH_{réf}$: le pH de la solution de référence ;

a et b, les constantes dépendant de l'appareil, elles sont révélées lors de l'étalonnage du pH-mètre.

II- 2 Méthodes de caractérisation

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique, structurale, optique et électrique des micro- et nanomatériaux dont leurs descriptions sont notées dans cette partie.

II -2-1 Méthode de caractérisation structurale

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince. Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg [13]

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (6)$$

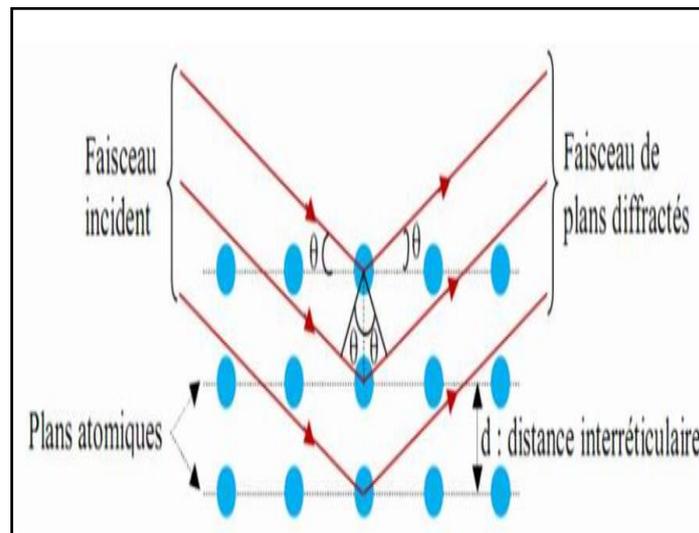


Fig II-7 : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques (figure II-3) :

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallites (position des pics).

- Les contraintes dans les grains
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites.

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS. La géométrie (θ - 2θ) permet de sonder des familles de plans parallèles à la surface et d'estimer la taille moyenne des grains. L'indexation des plans par les indices de Miller (hkl) se fait à travers la comparaison des valeurs 2θ mesurées et les valeurs 2θ répertoriées dans les fiches JCPDS [14]. Dans notre travail, les spectres de diffraction X des échantillons sont obtenus à l'aide un diffractomètre D8 Advanced de marque Bruker AXS, équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur Lynxeye avec une ouverture de détection de 20 à 80°. La source de radiation en $CuK\alpha_1$ a une longueur d'onde de 0,15406 nm en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$. La mesure des paramètres de maille donne une indication sur

l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique du paramètre de maille de ZnO $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$

Selon la loi de Bragg, on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad , \quad c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (7)$$

Cette méthode a été aussi utilisée pour l'analyse quantitative, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum), afin de déterminer les tailles des cristallites D en utilisant la formule de Scherrer (Equation II.6) [15]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Où B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), λ est la longueur d'onde des rayons X incidents (0.15406nm pour Cu Ka), θ est l'angle de diffraction de Bragg

II -2-2 Méthodes de caractérisation spectroscopique

II-2-2-1 Caractérisations par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy), inventée en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [16], connaît un essor considérable. Le principe de fonctionnement se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaye (scanne) la surface à imager, et agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur ainsi reconstitué une image de la surface (Figure II-4). Cette technique ne peut être utilisée que sur des surfaces propres à l'échelle atomique [17].

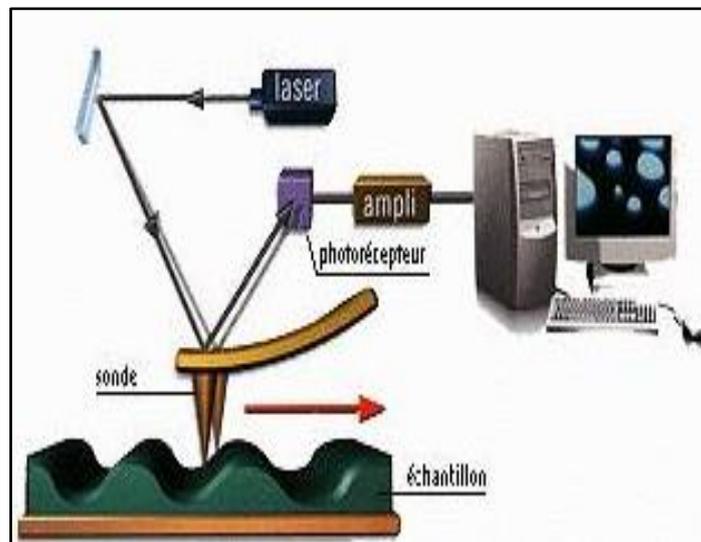


Fig II-8 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

En effet, cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles, dans l'espace direct, de la surface de tout type de matériaux (conducteur, semi-conducteur, isolant, biomatériaux.....). Son intérêt repose sur sa résolution extrême mais également sur son utilisation possible à l'air libre, dans le vide, ou en milieu liquide.

II-2-2-1-1 Modes de fonctionnement de l'AFM

La microscopie à force atomique fonctionne sous deux modes distinctes : le mode contact et le mode vibrant.

a- Mode contact

Dans ce mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée. La pointe supportée par le microlevier est

placée en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, d . La force, F , est donnée par la loi de *Hooke* : $F = k_c d$ ou k_c est la constante de la raideur du microlevier.

b- Mode vibrant

Le mode Tapping (TMAFM, pour Tapping Mode AFM) a été développé par Digital Instruments. Le Bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscille au dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de la fréquence de résonance et l'amplitude est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'aire libre [18].

II-2-2-1-2 Mesure de la rugosité du dépôt

Il est possible de tirer la rugosité d'un échantillon à partir de l'image topographique. Pour cela, plusieurs paramètres de rugosité sont tirés de cette image [19]

- **RMS** (Root Mean Square) : valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées (valeur moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}} \quad (9)$$

n Étant la longueur de mesure du profil et z_i la moyenne arithmétique du profil de rugosité de surface.

- **R_a** : moyenne des hauteurs mesurées:

$$R_a = \sum_i z_i / n \quad (10)$$

R_{max} : différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section, soit la hauteur maximale d'un pic de la section:

$$R_{max} = [Max(z(x,y)) - Min(z(x,y))] \quad (11)$$

II-2-2-2 Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à

analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale [20].

Le microscope électronique à balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces. Ce statut est justifié par son gain, qui est nettement supérieur à celui du microscope optique, aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale.

Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident [20].

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétroréfléchi' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [21].

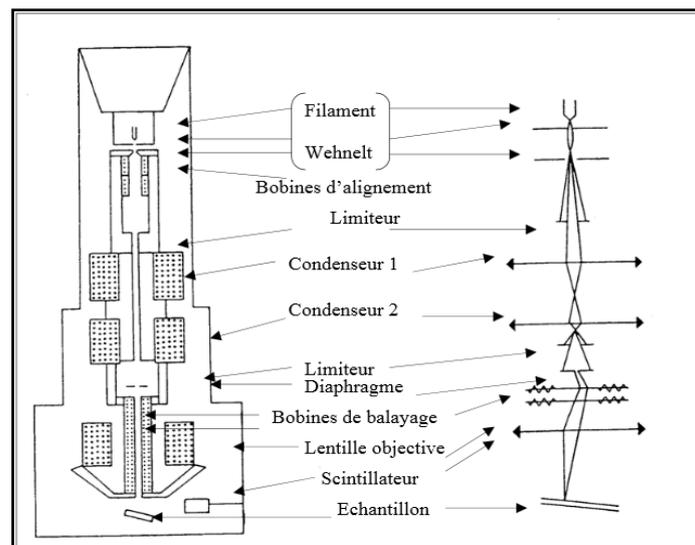


Fig II-9 : Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage [22]

Les électrons rétroréfléchis et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

Le principe de fonctionnement d'un MEB classique (figure II-5) basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type GEOL 7001F couplé à un rayon X à dispersion énergétique (EDX). Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 2000°C dans un canon à électrons. Dans ce canon les électrons sont accélérés par une tension de l'ordre de 0.5 à 30 eV. Le flux d'électrons est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles.

II-2-2-3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [23].

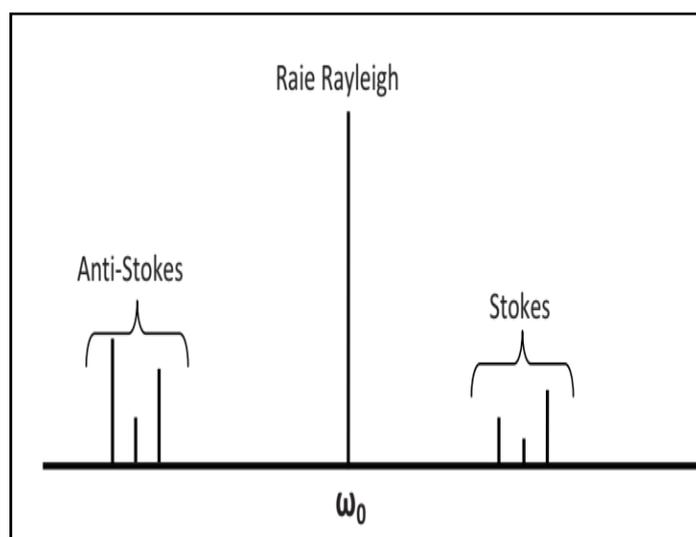


Fig II-10 : Spectre de diffusion Raman.

Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ω_0 , une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (*Figure II-10*), on remarquera, des deux cotés de la raie de diffusion Rayleigh à ω_0 , des raies de diffusion Raman de très faible intensité (raies Stokes du côté des basses fréquences et anti-Stokes de l'autre)

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique. L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est

utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié. Dans notre étude, nous avons utilisé le dispositif expérimental représenté sur la Figure II-7 pour faire des mesures en micro-Raman. Ce dispositif est constitué de :

- Une source de lumière monochromatique, produite par un laser Ar⁺ émettant à 515 nm avec une puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400 mW.
- Un microscope optique permet la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Une zone de l'ordre du micromètre carré est ainsi irradiée, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.

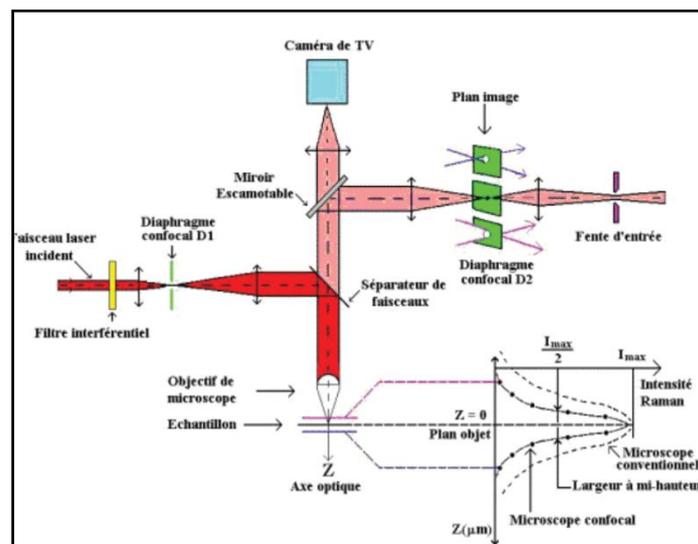


Fig II-11 : Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman

- Un système de miroirs et de filtres pour isoler la diffusion Raman
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

II-2-2-4 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm). Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g) de la couche mince. Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de à double faisceau ;

l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche). Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis :

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission [24]. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure II-12.

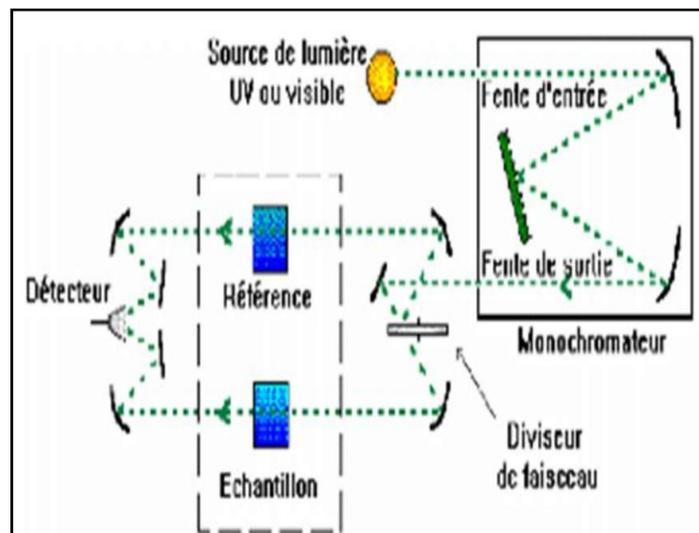


Figure II-12 : Schéma de principe du spectrophotomètre

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques du film analysé : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [25]. A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer[26]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (12)$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = 1/d \ln (100/T(\%)) \text{ et } K = \alpha \lambda / 4\pi \quad (13)$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [27] :

$$\alpha h\nu = D (h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et D est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et la première valeur ($1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge). Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique ($h\nu$) en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [27]. En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon.

$E = h\nu$ (sachant que : $h\nu$ (eV))

$$E = hc/\lambda = 12400/\lambda(\text{\AA}) \quad (15)$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g ,

II-2-2-5 Spectroscopie photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode très intéressante pour la détermination des propriétés semi-conductrices des matériaux tels que : la largeur de bande interdite (le gap), les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau.

II-2-2-5-1 Principe de la photoluminescence

La photoluminescence est le moyen par lequel les électrons émettent de la lumière lorsqu'ils se trouvent dans des états excités en énergie et tendent à revenir vers leur état initial (*Figure II-9*). Dans la pratique, on excite un matériau avec de la lumière dont

l'énergie est supérieure au band-gap du matériau et on observe le rayonnement émis par le matériau. Une fois les électrons présents dans leur état excité, ils tendent à retourner vers leur état initial en perdant de l'énergie. Ils peuvent le faire de deux manières différentes [28]:

-Par transition non-radiative : les électrons perdent de l'énergie en interagissant avec le réseau cristallin (création de phonons).

-Par transition radiative : les électrons perdent de l'énergie en émettant des photons dont l'énergie est égale à la différence entre le niveau initial et le niveau final

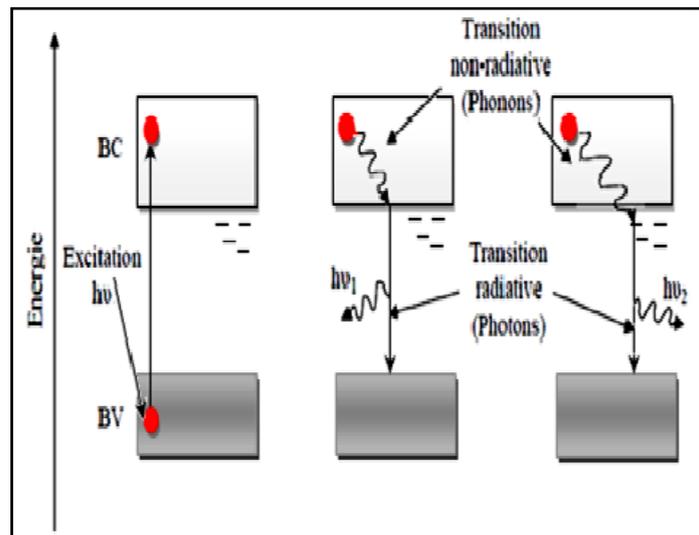


Fig II-13 : Schéma du principe de spectroscopie photoluminescence [28].

La majeure partie du rayonnement émis provient généralement de la transition directe BC-BV, par suite l'énergie des photons émis correspond à la valeur du gap. La présence de niveaux énergétiques situés dans le gap électronique va induire des relaxations d'énergie plus faibles, c'est des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et essayer de déterminer leur nature, ceux importante les propriétés électriques et optiques du système.

II-2-2-5-2 Dispositif expérimental

Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur est représenté sur la figure II.12. Photoluminescence est très importante et dépend du gap du matériau étudié. Dans notre étude, nous avons utilisé un laser Hélium nm (laser UV), cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band (367 nm). : Les électrons perdent de l'énergie en interagissant avec le les électrons perdent de l'énergie en émettant des photons dont -à-dire une émission de photon de plus basse énergie. Le but -ci pouvant influencer de manié Un

montage typi Le choix de la longueur d'onde utilisée en -Cadmium émettant à une longueur d'onde de 325nm (laser UV) cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band -gap de ZnO (367 nm).

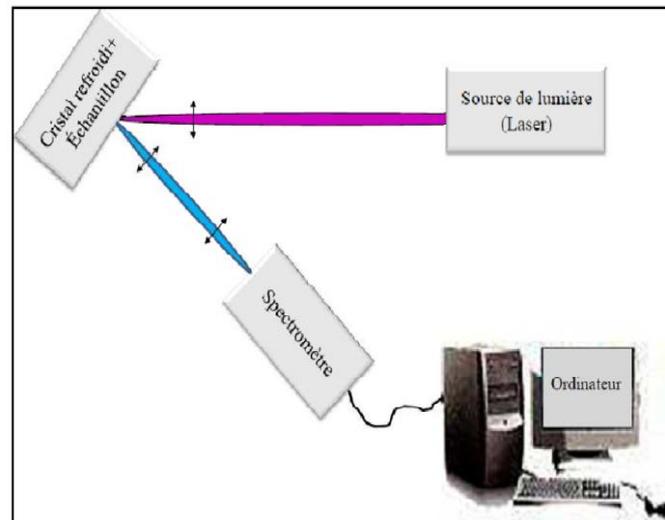


Fig II-14 : Schéma de principe d'une expérience de spectroscopie photoluminescence.

L'échantillon est placé sous le microscope, le dépôt est irradié avec une lumière laser. Les électrons du matériau se trouvent alors excités. Il s'ensuit plusieurs étapes de désexcitation qui peuvent conduire à l'émission de photons. Lorsque les électrons du matériau se désexcitent ils émettent des photons, le rayonnement est alors analysé. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du dépôt est analysé.

Référence :

- [1] Yasser, M. D. (2009). *Etude et modélisation des supercondensateurs: applications aux systèmes de puissance* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat de l'Université de Lyon).
- [2] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages 17, Rue Hamelin ; 75016 PARIS.
- [3] Mayet. H, (1992), Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Génie des Matériaux, Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble, p 172.
- [4] Gabriel B.L. SEM: A user's (1992), Manual for Materials Science, Ohio: American Society for Metals, p 23.
- [5] Joseph Wang, (2006), Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [6] Harrison. J.A, Thirsk. H.R, (1971), *The Fundamentals of Metal Deposition*", Dans *Electroanalytical Chemistry*", A.J. Bard, V5. Marcel Dekker, USA .
- [7] Paunovic. M, Schlesinger. M, (1998), *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley Interscience publication, New York, USA.
- [08] Christian Fiaud. Inhibiteur de corrosion. Technique de l'ingénieur, traité métallurgie.
- [09] 19Bénard, J., Michel, A., & Philibert, J. (1984). *Métallurgie générale*. Masson.69.
- [10] Imane Ichchou, (2011), Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Thèse magister, université Abou bekr belkaid Telemcen , p20-25.
- [11].Badr Assouli, (2002), Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, thèse doctorat L'institut National Des Sciences Appliquées (Lyon-France).
- [12]. A. Triki, (1993) ; Les revêtements des surfaces métalliques, 2ème Ecole Maghrébine de corrosion,Alger.
- [13] Eberhart. J. P, (1997), Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Edition Dunod, Paris, France.
- [14] Ng-Cheng-Chin, F., Roslin, M., Gu, Z. H., & Fahidy, T. Z. (1998). On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19), L71.

- [15] Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition*, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., 992.
- [16] Cullity, B. D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction 2nd edition. Addison-Wesley Pub. Co. Inc., CA, USA, 197, 356.
- [17] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930.
- [18] Dupeux. M, (2004), Science des Matériaux, 1^{ère} édition Dunod, Paris.
- [19] Meyer, G., & Amer, N. M. (1990). Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope. *Applied physics letters*, 57(20), 2089-2091.
- [20] Hamdadou. N, (2004), Etat Physique des Matériaux, Thèse de doctorat, Université d'Oran-Es Sénia, Algérie .
- [21] Ben elmadjat. H, (2011), Thèse de Doctorat en science physique, Université MENTOURI-CONSTANTINE
- [22] Massy, S. (2004). Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO₃. *Doctorate theses, University of Limoges*.
- [23] Long. D.A, (2002), The Raman effect: a unified treatment of the theory of scattering by molecules, John Wiley and Sons Ltd. Chichester
- [24] Settle, F.A, (1997), Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Edit.Prentice Hall, USA .
- [25] Adel. Taabouche, (2015)Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse Doctorat, Université Mentouri de Constantine.
- [26] Williams. Ch. S. and Becklund. O, (1972), A short Course for Engineers and Scientists, JohnWiley & Sons
- [27] Güngör, T., & Tolunay, H. (2001). Drift mobility measurements in a-SiNx: H. *Journal of non-crystalline solids*, 282(2-3), 197-202.

[28] Härtwig, J., Agliozzo, S., Baruchel, J., Colella, R., De Boissieu, M., Gastaldi, J., ... & Wang, J. (2001). Anomalous transmission of x-rays in quasicrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(10A), A103.

Chapitre III

Elaboration Des

Couches Minces De

ZnO Par Passivation

Du Zn Pur

Le Chapitre III de cette thèse est consacré à l'étude expérimentale. On présentera tout d'abord le protocole de préparation de nos échantillons, ensuite on passera à la présentation des résultats obtenus. On vise en première partie les résultats obtenus lors de l'étude de la passivation du zinc en milieu très acides et très basiques pour avoir une idée sur la possibilité de l'existence des films passifs ou non, ainsi de voir quelle zone qui prédomine au cours de la polarisation. On présente également les différentes morphologies issues de chaque étude de polarisation du zinc dans les milieux cités. Dans cette étude expérimentale on ciblera par la suite le milieu le plus favorable à la passivation et en même temps le milieu qui favorise aussi la formation des films passifs ayant en composition l'oxyde de zinc qui est doté par des propriétés très intéressantes en optique et en optoélectronique. Enfin des éventuelles conclusions seront dégagées à la fin de chaque étude.

III-1 Préparation des échantillons

Les plaques de zinc (électrodes de travail) utilisées dans l'étude expérimentale sont très pures (pureté 99,99%) de surfaces d'environ 25 mm². On procède à un premier polissage manuel des plaques de zinc par un papier abrasif. Puis ces plaques sont soumises à un polissage mécanique par une polisseuse PRESI Minitech 333. Les surfaces de zinc ainsi obtenues sont rendues très lisses comme des miroirs. On introduit les surfaces polies dans une solution d'acétone pour un éventuel dégraissage puis un rinçage avec de l'eau distillée. Enfin on essuie ces plaques traitées par un papier. Après chaque expérience l'échantillon subira le même traitement pour le soumettre à une nouvelle expérience.

III-2 Polarisation du zinc dans le milieu acide

III-2-1 Polarisation du zinc à pH = 1

On commence par étudier la possibilité de passivation du zinc par voltamétrie linéaire dans un milieu acide de pH = 1. Pour ce faire on plonge l'électrode (plaque de zinc) dans une solution de NaCl, on ajuste le pH = 1 par une solution de HCl de concentration 1M. Le balayage de potentiel est réalisé avec une vitesse égale à 5 mV/s. Le choix de cette vitesse moyenne au début est judicieux parce qu'on ne connaît pas la vitesse réelle avec laquelle on pourra avoir la passivation. On commence ce balayage par le potentiel à l'abandon vers les potentiels les plus anodiques (2V). La courbe de polarisation correspondante est représentée sur la figure III1.

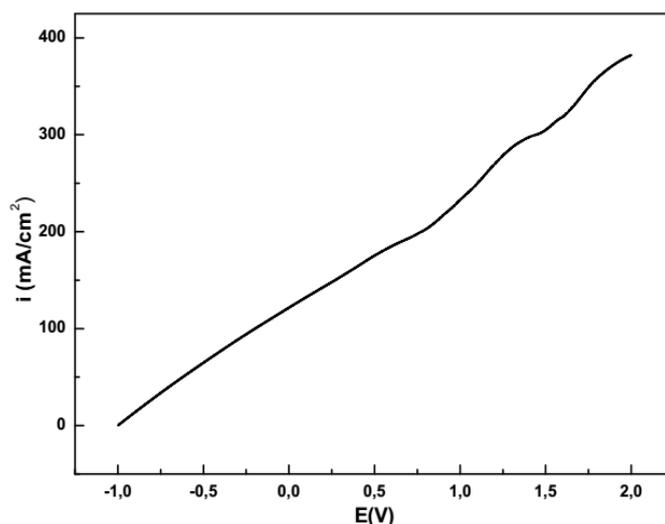
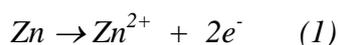


Fig III-1 : Polarisation du zinc dans une solution de NaCl à pH = 1 et $V_b = 5 \text{ mV/s}$.

Dans ce milieu très acide, la courbe présente au début une forte augmentation de courant avec l'augmentation du potentiel, ce qui indique une forte dissolution du zinc selon la réaction d'oxydation :



L'augmentation monotone de la densité de courant indique aussi l'absence d'une éventuelle passivation. Dans cette zone appelée zone d'activation le zinc se dissout rapidement en solution. On peut dire en milieu tellement acide le régime de dissolution est très actif favorisant la corrosion de Zn mais en absence de tout saturation de la surface en Zn^{2+} (responsable en premier lieu sur la lenteur de la dissolution).

III-2-1-1 Etude morphologique des surfaces

Bien que l'étude en polarisation linéaire de zinc à pH = 1 ne révèle pas vraiment l'existence d'une couche passive à cause de la prédominance de la zone active. On a pensé qu'une étude morphologique est à notre avis nécessaire afin de connaître l'état de surface de notre échantillon. Une prise d'image AFM a été réalisée en mode contact de dimension 10 sur 10 μm (Figure III-2). Selon cette image la surface est formée par des zones creuses de très grandes profondeurs, Cette surface non homogène ne définit pas une structure bien distinguée. Outre l'image révèle aussi l'existence des agrégats de grandes tailles dispersés les uns à côté des autres. Durant la zone active, il nous semble que l'attaque est sévère et se fait par conséquent d'une manière profonde.

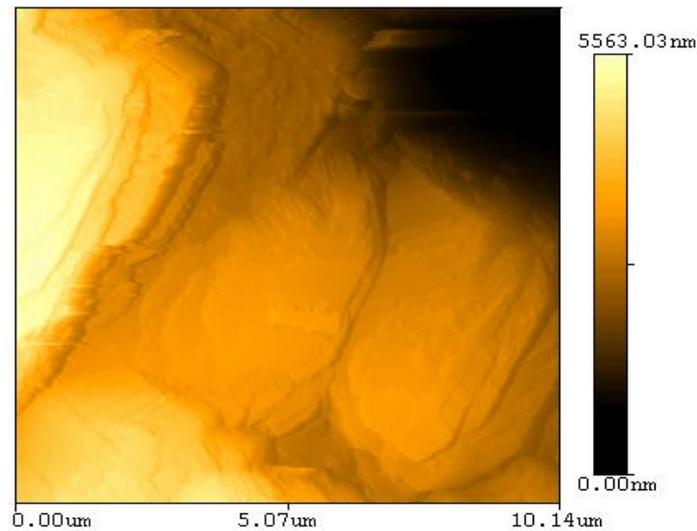


Fig III- 2 : Image AFM du zinc après test de polarisation à $pH = 1$; $V_b = 5$ mV/s.

a-Rugosité de la surface à $pH = 1$

La rugosité RMS est un paramètre critique que nous donnons une attention particulière, alors la rugosité du film issu du traitement d'une surface de zinc par polarisation linéaire à $pH = 1$ et $V_b = 5$ mV/s est très grande (RMS = 1264.15 nm). Ce résultat reflète bien une attaque sévère de la surface par le milieu.

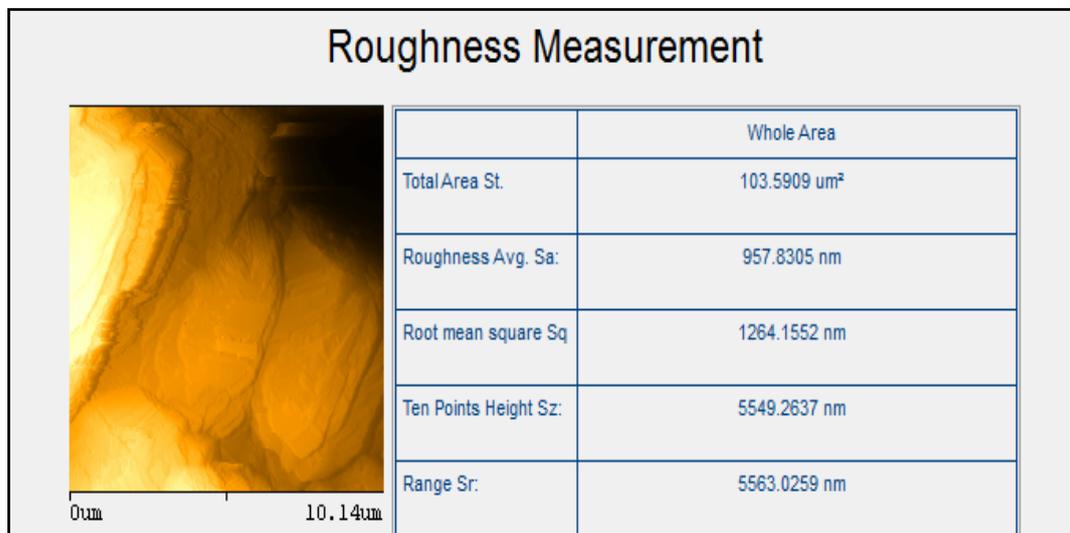


Fig III-3 : Rugosité de la surface du zinc traitée par polarisation à $pH = 1$; $V_b = 5$ mV/s.

III-2-2 Polarisation du zinc à $pH = 3$

Selon les premiers résultats décelés de l'étude précédente concernant le $pH = 1$, nous nous sommes convaincus qu'il n'y a pas de passivation dans ce milieu, Pour chercher encore la possibilité de former des films passifs dans le milieu acide, on a augmenté le pH jusqu'à 3.

On a choisit d'opérer cette fois ci avec deux grandes vitesses de balayage 5 et 10 mV/s, Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III-4.

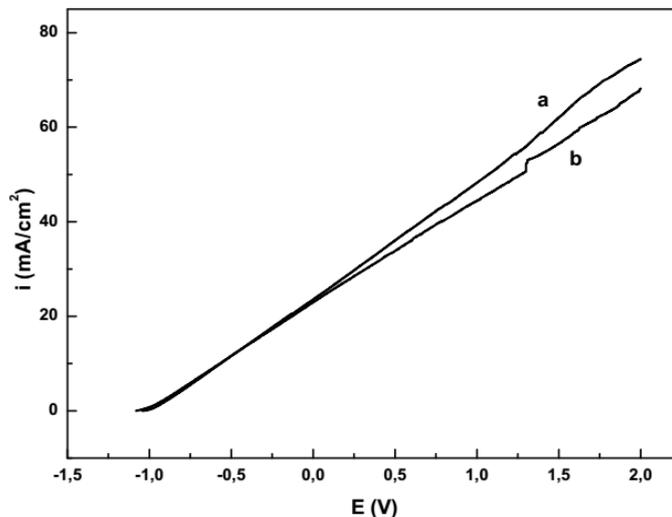


Fig III-4 : Polarisation du zinc dans une solution NaCl à pH = 3 ; V_b a) : 5 mV/s

b) : 10 mV/s.

On constate que les courbes présentent la même allure pour les deux vitesses de balayage. Contrairement à la courbe réalisée à pH = 1 (courbe précédente), l'oxydation du zinc schématisée par la réaction (1) qui se fait avec une vitesse beaucoup plus faible. En effet à pH = 1 la densité de courant de dissolution du zinc est très important atteignant environ 400 mA/s, alors à pH = 3 la densité de courant de dissolution du zinc est presque égal à 70 et 60 mA/s pour les deux vitesses de balayage 5 et 10 mV/s respectivement. Ces courbes révèlent aussi qu'il ne s'agit pas d'une éventuelle passivation dans ce cas, car l'augmentation de la densité de courant est restée monotone jusqu'à la fin du balayage de potentiel.

Alors il s'est avéré que la passivation du zinc en milieu acide avec les deux vitesses (5 et 10 mV/s) n'est pas possible, pour améliorer on a diminué la vitesse de balayage jusqu'à 2 mV/s. les r résultats sont représentés dans la figure III-5. On remarque pour les mêmes conditions de vitesses et de pH que le courant passe par un max puis il diminue indiquant ainsi un début de formation d'un film passif mais malheureusement la passivation n'est pas complète (courbe a) et on n'observe pas le palier de stabilisation du courant. Contrairement si on s'éloigne vers les potentiels les plus anodiques, la passivation peut être réalisée d'une manière satisfaisante (courbe b) et le palier de fin de passivation est atteint en balayant jusqu'à 3 V. Mais l'aller vers les potentiels les plus anodiques peut provoquer d'autres phénomènes qui donnent une densité de courant considérable dans notre cas environ de 10

mA/cm^2 . Un film passif dont le courant de stabilisation est important est moins résistant et il est à notre avis un film évolutif point de vue électrochimique. Par conséquent la formation des films passifs en allant vers des potentiels plus anodiques n'est pas vraiment intéressant aussi point de vue énergétique. C'est probablement la raison d'ajouter d'autres additifs selon quelques auteurs [1] travaillant sur la passivation du zinc.

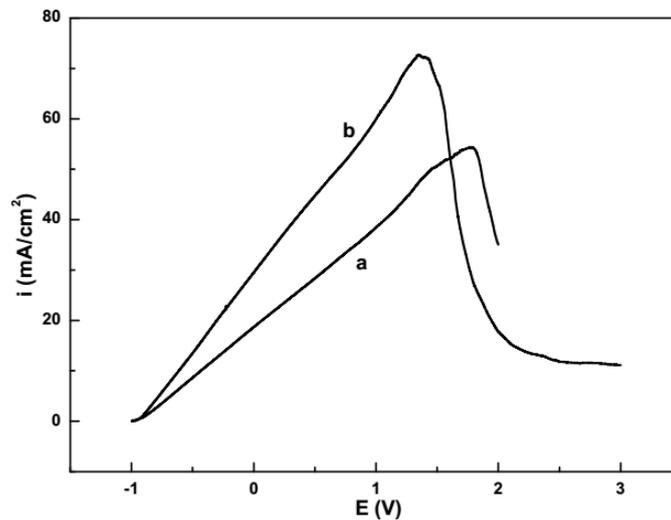


Fig III-5 : Polarisation du zinc dans une solution NaCl à pH = 3 ; $V_b = 2$ mV/s.

III-2-2- Etude morphologique de surface

Pour mieux comprendre la texture du film issu de la courbe (a) autrement dit un film formé avant l'apparition du palier de stabilité du courant, on a réalisé une image AFM de l'échantillon en question (figure III-6).

Selon l'image AFM on distingue une surface contenant des aiguilles qui commencent à se développer et dispersés. Selon plusieurs auteurs [2-5] ces aiguilles sont parfaitement semblables à des structures de ZnO. Etant donné que le ZnO se forme à un pH basique selon M.Pourbaix [6], ce compromis peut être dû au pH local qui varie instantanément et qui tendra vers un pH basique. Il apparaît selon l'image que la surface n'est pas totalement occupée par ces aiguilles. Dans ces conditions de pH et de vitesse de balayage on peut conclure que la formation du ZnO est thermodynamiquement favorable dans quelques sites de la totalité de surface.

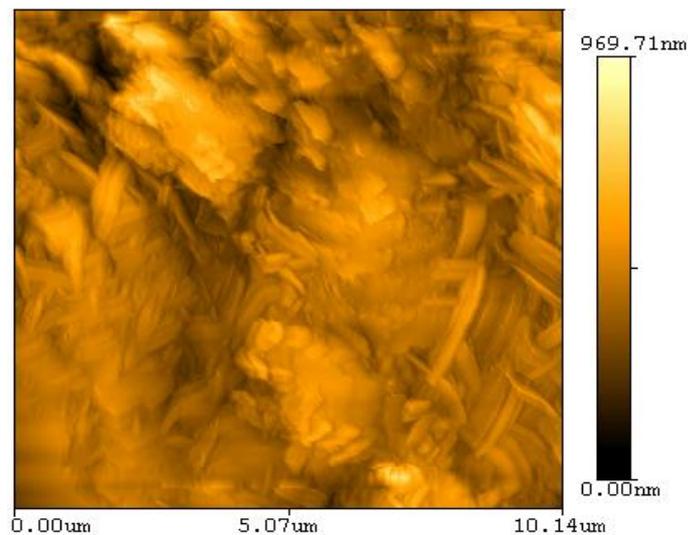
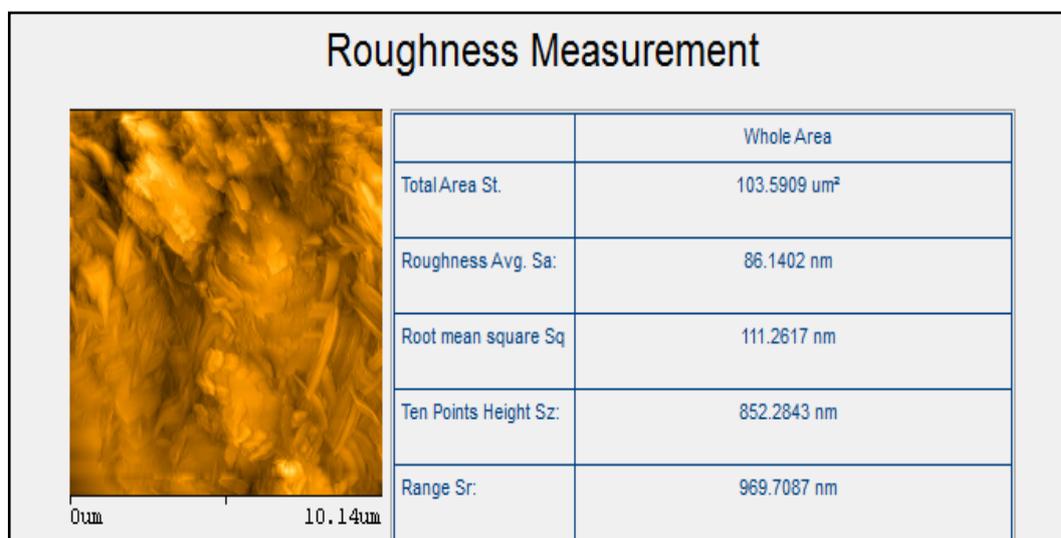


Fig III-6 : Image AFM du zinc après test de polarisation à $pH = 3$; $V_b = 2$ mV/s.

a- Rugosité du film formé a $pH = 3$

Dans ce cas la rugosité est égale à 111.26 nm, elle est fortement diminuée à cause de la formation des agrégats des oxydes et même des hydroxydes de zinc. Si on compare la rugosité du film préparé à $pH = 1$ et à $pH = 3$ on trouve une amélioration de surface et il y a quand même une possibilité de passivation à $pH = 3$ que malgré elle n'est pas complète (Figure III-7).



FigIII-7 : Rugosité de la surface du zinc traitée par polarisation à $pH = 3$; $V_b = 2$ mV/s.

III -3 Polarisation du zinc dans le milieu très basique

III-3-1 Polarisation du zinc à pH = 12

On a tenté de voir s'il y a possibilité de passivation du zinc en milieu très basique (pH = 12), de ce fait on s'intéresse à une étude de polarisation de zinc en milieu basique. On a présenté une série de courbes réalisées à des vitesses de balayage de 1, 2, 3,5 et 10 mV/s (figure III-8). Ces courbes tracées en balayant le potentiel de l'OPC vers la valeur 2 V. Selon les courbes, il semble que pour les grandes vitesses de balayage (5 et 10mV/s) la passivation n'est pas possible (courbe a et b). En fait pour ces deux vitesses on observe la densité de courant qui augmente d'une manière linéaire en indiquant une zone d'activation bien prononcée, le zinc passe en solution avec une vitesse considérable (25 et 70 mA/s respectivement) selon la réaction (1).

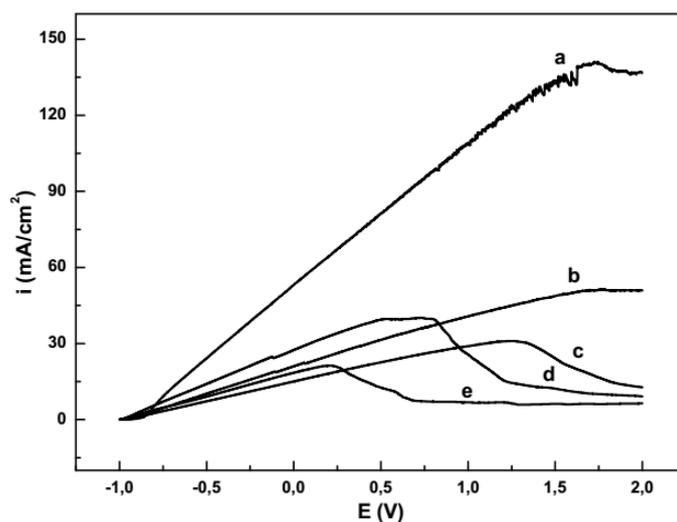


Fig III-8 : Polarisation du zinc dans une solution NaCl à pH = 12 ; a) 10 mV/s b) 5 mV/s c) 3 mV/s d) 2 mV/s e) 1 mV/s.

III-3 -1 Etude morphologique de surface

C'est presque un comportement analogue à celui observée à pH = 1. Contrairement pour les faibles vitesses de balayage (1, 2 et 3 mV/s) les courbes montrent bien qu'à certain potentiel on voit une décroissance de courant ce qui implique une claire passivation du zinc. Les courbes sont aussi caractérisées par la présence d'un palier de stabilité du courant. Pour bien voir la passivation du zinc dans ce milieu on a choisi un échantillon parmi les précédents pour remonter à la morphologie des films passifs formés sur les plaques du zinc polarisées dans ce milieu. L'image AFM montrée à la figure III-9 est réalisée pour un échantillon élaboré à une vitesse de balayage de 2 mV/s. L'image montre

une surface texturée par des aiguilles de ZnO qui s'étalent sur toute la surface contrairement dans le cas de polarisation à pH = 3 (faible quantité des aiguilles) ce comportement peut être dû à la présence abondante des ions OH⁻. Suite à ces résultats on peut facilement confirmer que la polarisation du zinc à pH basique conduit à la formation du ZnO [7-10]. A notre avis, donc le milieu très basique est une piste vraiment à explorer pour viser l'élaboration de ZnO.

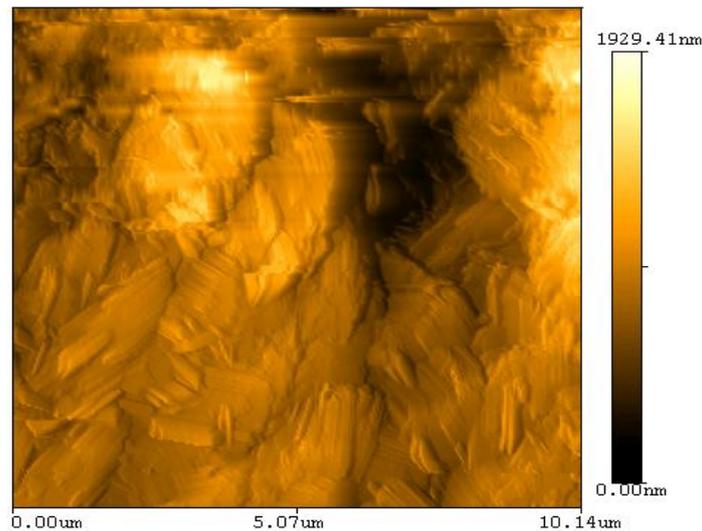


Fig III-9 : Image AFM du zinc après test de polarisation à pH = 12 ; $V_b = 2 \text{ mV/s}$.

a-Rugosité du film formé à pH = 12

L'analyse de la rugosité du film issu d'une polarisation du zinc à pH = 12 a donné un film de rugosité moyenne (RMS) égale à 275,07 nm.

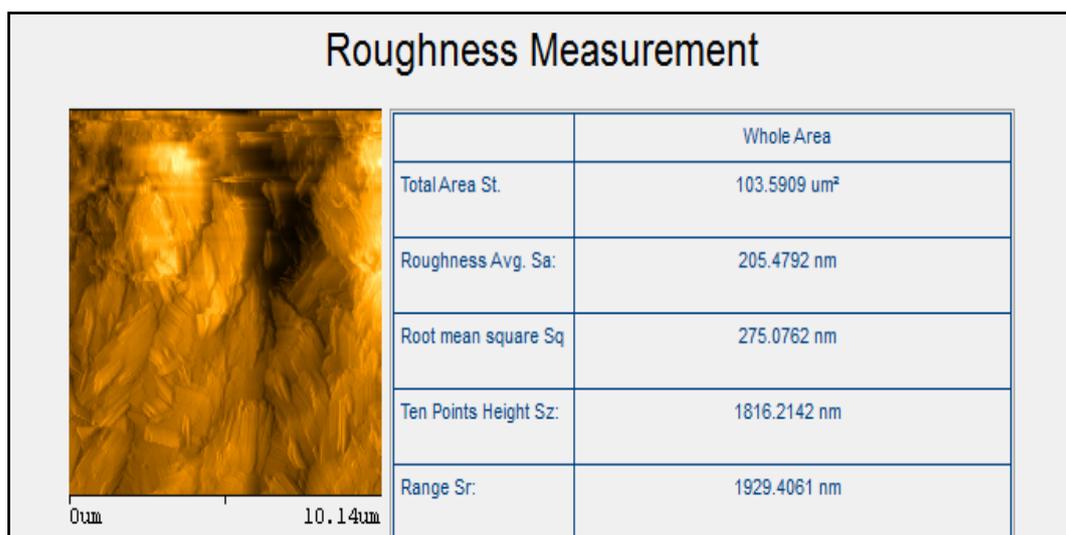


Fig III-10 : Rugosité de film formé à pH = 12 et $V_b = 2 \text{ mV/s}$.

Bien que cette valeur soit sensiblement grande ça n'empêche pas d'exclure ce milieu pour préparer un film passif contenant le ZnO.

Les études précédentes révèlent que certains paramètres nécessitent un contrôle sévère par exemples la borne anodique à pH = 3, la rugosité à pH = 12, La zone d'activation à pH = 1... On a pensé de rectifier quelques paramètres en ciblant un milieu légèrement basique. Pour ce faire on réalisera dans la partie suivante une étude de la polarisation du zinc à pH = 8.

III-4 Polarisation du zinc dans le milieu légèrement basique (pH=8)

La polarisation potentiodynamiques du Zn métallique a été effectuée dans une solution de NaCl (0,1 Mol / L) ajustée à pH = 8. Les vitesses de balayage étudiées sont 1, 3, 5 et 10 mV / s. Pour toutes ces vitesses. Le balayage commence par le potentiel à l'abandon (O.P.C. = -1020 mV) et se terminera a un potentiel égal a 2 V. Les courbes obtenues sont regroupées dans la figure III-11

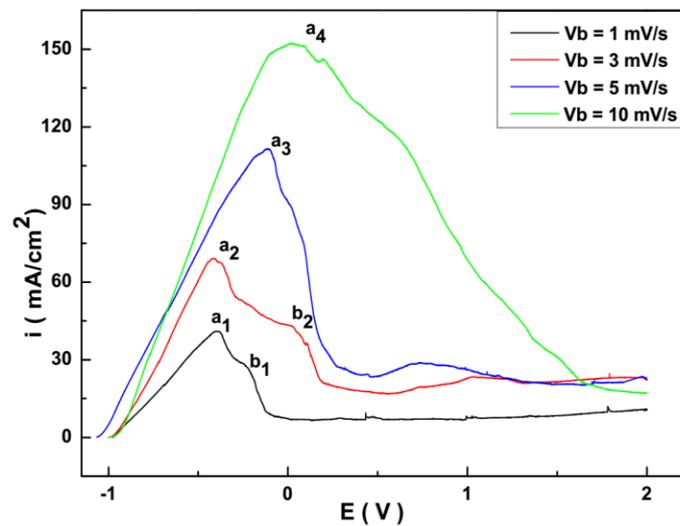
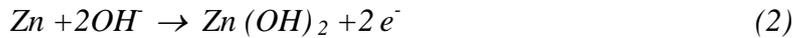


Fig. III-11: Polarisation du zinc en fonction de la vitesse de balayage dans une solution de NaCl ; pH = 8

Selon les courbes on constate que pour toutes les vitesses de balayage étudiées une zone active déclenchée au début de balayage. Cependant on remarque que cette zone est bien prononcée pour les vitesses les plus importantes. Les grandes valeurs du courant électriques montrent qu'il y a une attaque sévère par le milieu surtout pour les grandes vitesses (5 et 10, mV /S). Après cette zone le courant diminue fortement en indiquant une étape de passivation qui s'établie c'est-à-dire un film passif qui se forme a la surface du Zn. Pour les faibles vitesses (1 et 3 mV/s) on remarque l'existence de deux pics pour chaque balayage de potentiel qui apparaissent à a₁(-0,39 V), et b₁ (-0,2V) pour la vitesse de 1 mV/s et à a₂(-0,40 V) b₂ (0,03V) pour la vitesse 3 mV/s qu'on peut les associés a la formation tout d'abord de

Zn (OH)₂ et puis de ZnO. Ces transformations sont selon plusieurs études régis par les réactions vraisemblables schématisées par les équations 2 et 3 suivantes :

Zn oxidation:



Zn (OH)₂ oxidation



Selon ces mécanismes ces équations font apparaître les ions OH⁻ provenant carrément du milieu alcalin (réaction 2). Pour les vitesses de balayage les plus grande (5et10 mV/s) on s'est rendu compte qu'il n'y a pas de pics intermédiaires qui indiquent la formation de Zn(OH)₂. Apres les courants diminuent puis a notre avis a cause de la formation des films finaux de ZnO caractérisés par une conductivité limitée. Enfin les courants se stabilisent ce qui est manifesté dans la figure par des plateaux. D'autres investigations [9] le film de passivation ne se produit pas nécessairement par un mécanisme de dissolution-précipitation. La formation de Zn (OH)₂ est très rapide et conduit à un film ZnO. Par contre Hanxi Yang et al [11] ont montré que la formation de Zn (OH)₂ se produit via les ions zincates Zn (OH)₄²⁻. Nous pouvons conclure que la majorité des travaux concernant la passivation du zinc adoptent bien l'idée du double processus. Plus de détails sur les mécanismes de formation de (ZnOH)₂ et ZnO sont présentés dans les références [12-17].

III-4-1 Étude morphologique par AFM des films élaborés à pH = 8 (sans précurseur).

Les films préparés à température ambiante avec les vitesses de balayage précédent (1. 3. 5 et 10mV / s) sont visualisés par AFM, les images correspondantes sont représentées sur la figure III-12. On peut voir que les films formés à une vitesse de balayage de 1 et 3 mV / s (faible vitesses de balayage) sont caractérisés par la présence de grains alignés en tant que paquets, les surfaces ont les mêmes morphologies, mais différent dans les hauteurs des paquets. Les grains sont caractérisés par des tailles plus supérieures si on augmente la vitesse de balayage du potentiel. On remarque clairement que pour les vitesses de balayage élevées les grains sont plus chargés et plus condensés.

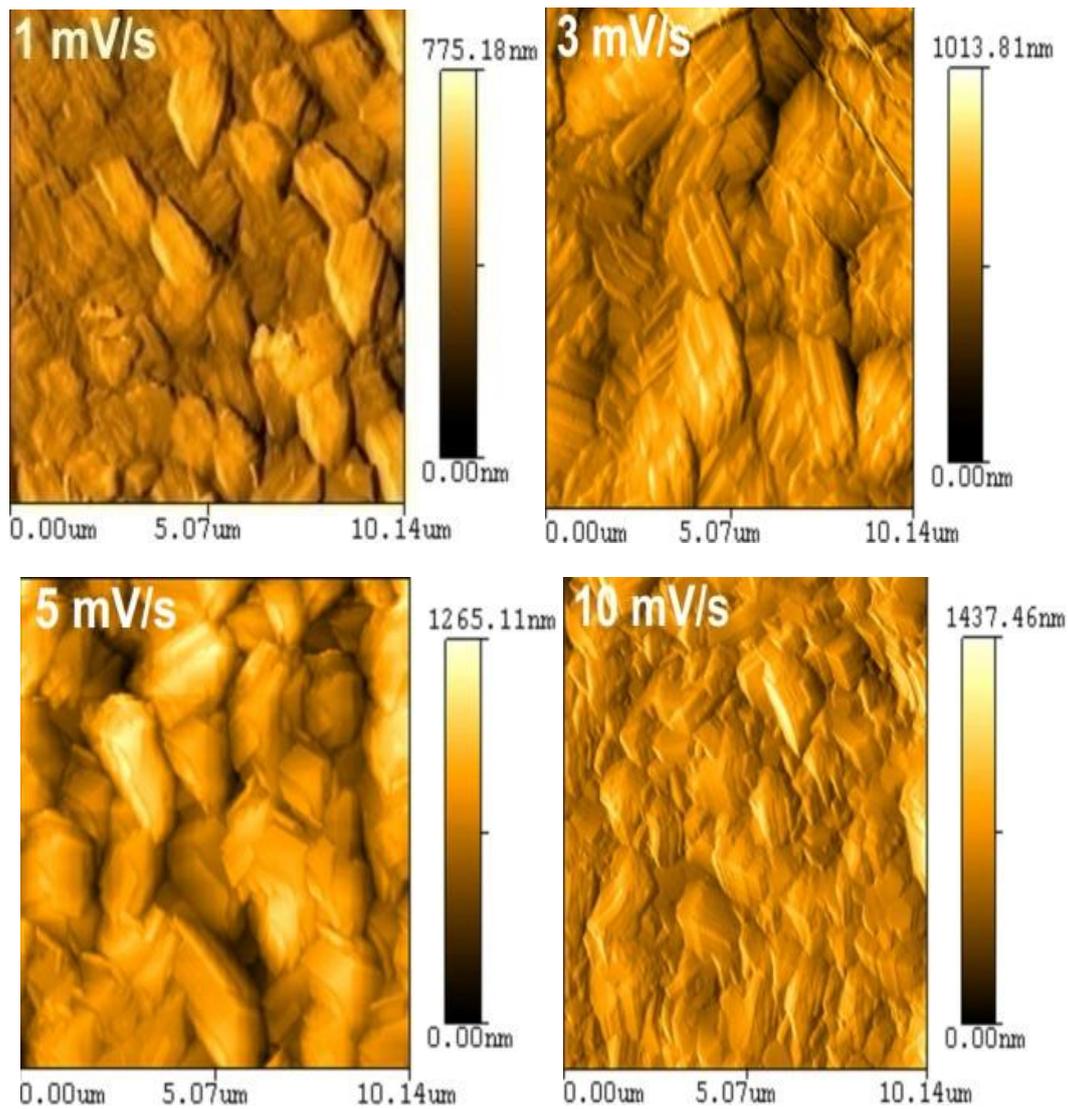


Fig III-12: Images AFM de l'oxydation du Zn à différentes vitesses de balayage. Température ambiante et $pH = 8$.

Si dans l'hypothèse où nous associons le deuxième pic apparu en figure précédente à la formation de ZnO alors on peut dire que les agrégats distingués sous forme de paquets sont formés nettement par des grains de ZnO. Cette situation est bien évidente et claire pour les vitesses de balayage de 1 et 3 mV/s. Ces résultats qui montrent que la formation de ZnO en manipulant avec des vitesses de balayage faibles nous a suscité de penser que les manipulations à faibles vitesses de balayage sont plus prometteuses d'avoir une surface passivée en ZnO. Donc il est nécessaire d'investiguer plus avec ces faibles vitesses.

III-4-2 Étude morphologique par MEB des films élaborés à pH = 8 (sans précurseur).

Les surfaces de Zn polarisées avec des vitesses de balayages de 1 ; 3 et 5 mV/s dont les images correspondantes A, B et C respectivement sont représentées sur la figure III-13. Le but de cette étude est de caractériser nos échantillons par la technique EDX.

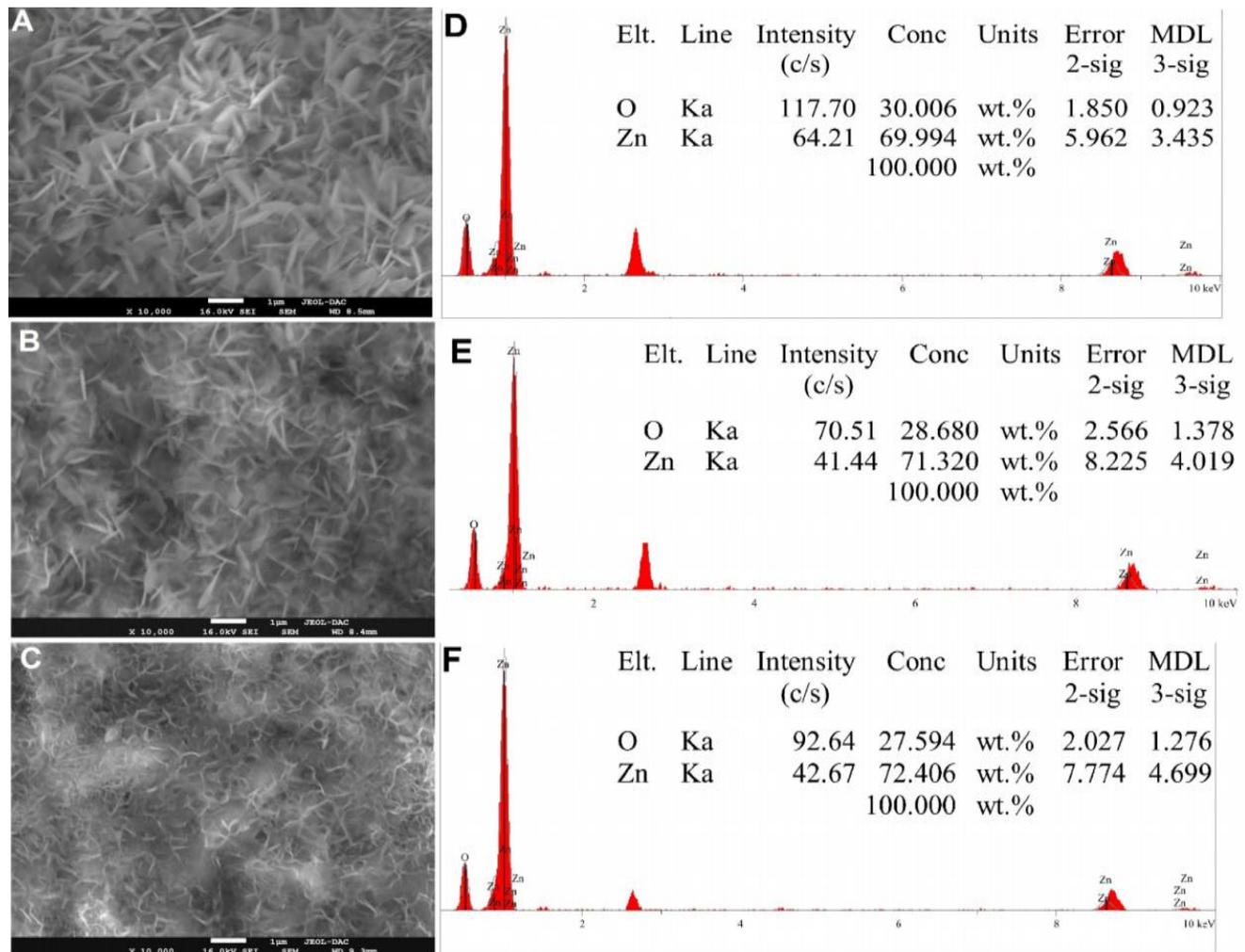


Fig III-13: Images MEB et EDX des films passifs obtenus après polarisation du zinc pur à A) 1mV / s B) 3mV / s C) 5 mV / s.

Les images montrent que les grains formés à la surface possèdent une structure sous forme des algues de tailles qui diminuent avec l'augmentation de la vitesse de balayage. En effet on peut observer que pour une polarisation de la surface à 5 mV / s (Fig III-15C), le film présente des grains moins denses et moins dimensionnés. Selon plusieurs auteurs cette morphologie est bien conférée à la morphologie de ZnO. [18-20]. L'étude par EDX révèle bien la présence de ZnO dans la composition des surfaces polarisées avec ces vitesses de balayage.

III-4-3 Polarisation du zinc à faibles vitesses de balayage en présence d'un précurseur (Oxygène)

La polarisation du Zn est réalisée cette fois ci en présence d'un précurseur (oxygène) pour former le ZnO. A cet effet on a choisi de barboter l'oxygène dans la solution de NaCl pendant 20 mn.

Polarisation du zinc à faibles vitesses de balayage en présence d'un précurseur (Oxygène)

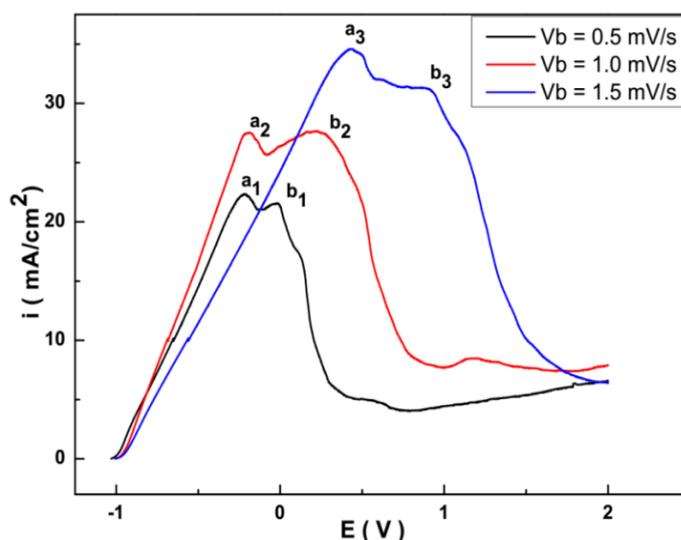
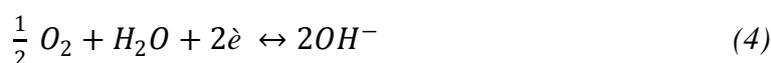


Fig. III-14: Polarisation du Zn à faibles vitesses de balayage en présence d'oxygène.

Le pH étant fixé à la valeur 8. Trois faibles vitesses de balayage 0,5, 1,0 et 1,5 mV / s ont été utilisées dans l'étude de polarisation du Zn. Le comportement électrochimique des électrodes de zinc est représenté sur la figure III-13. Selon cette figure la présence de deux pics dans chaque courbe: a₁, a₂, a₃ associé à l'oxydation du zinc (réaction 1) et b₁, b₂, b₃ associé à l'oxydation de Zn (OH)₂ avec formation de ZnO (réaction 2) est bien observée. Les densités de courant relatives à la zone active ont diminuées du fait que le processus de passivation se réalise plus rapidement, Ces résultats sont également confirmés dans la littérature [9, 12,18] L'oxydation du zinc commence lorsque la réduction de l'oxygène aux ions hydroxydes se produit sur la surface du zinc (réaction 4) et une mince couche d'oxyde passive est formée. La réduction de l'oxygène se fait selon la réaction



Les travaux présentés dans la littérature montrent que l'interaction du zinc avec le chlorure de sodium en présence d'oxygène de l'air produira un certain nombre de composés,

d'une part la précipitation de chlorhydrate de zinc et des oxydes de zinc [21-23]. Et d'autre part l'oxydation du zinc ou les ions Zn^{2+} se produisent par l'application du potentiel anodique tel que décrit par la réaction générée dans la zone active



III-4-4 Étude morphologique par AFM des films élaborés en présence de l'oxygène.

La figure III-15 montre la morphologie de la surface après oxydation de Zn dans les mêmes conditions citées précédemment (NaCl 0,1 Mol / L, et barbotage de l'oxygène).

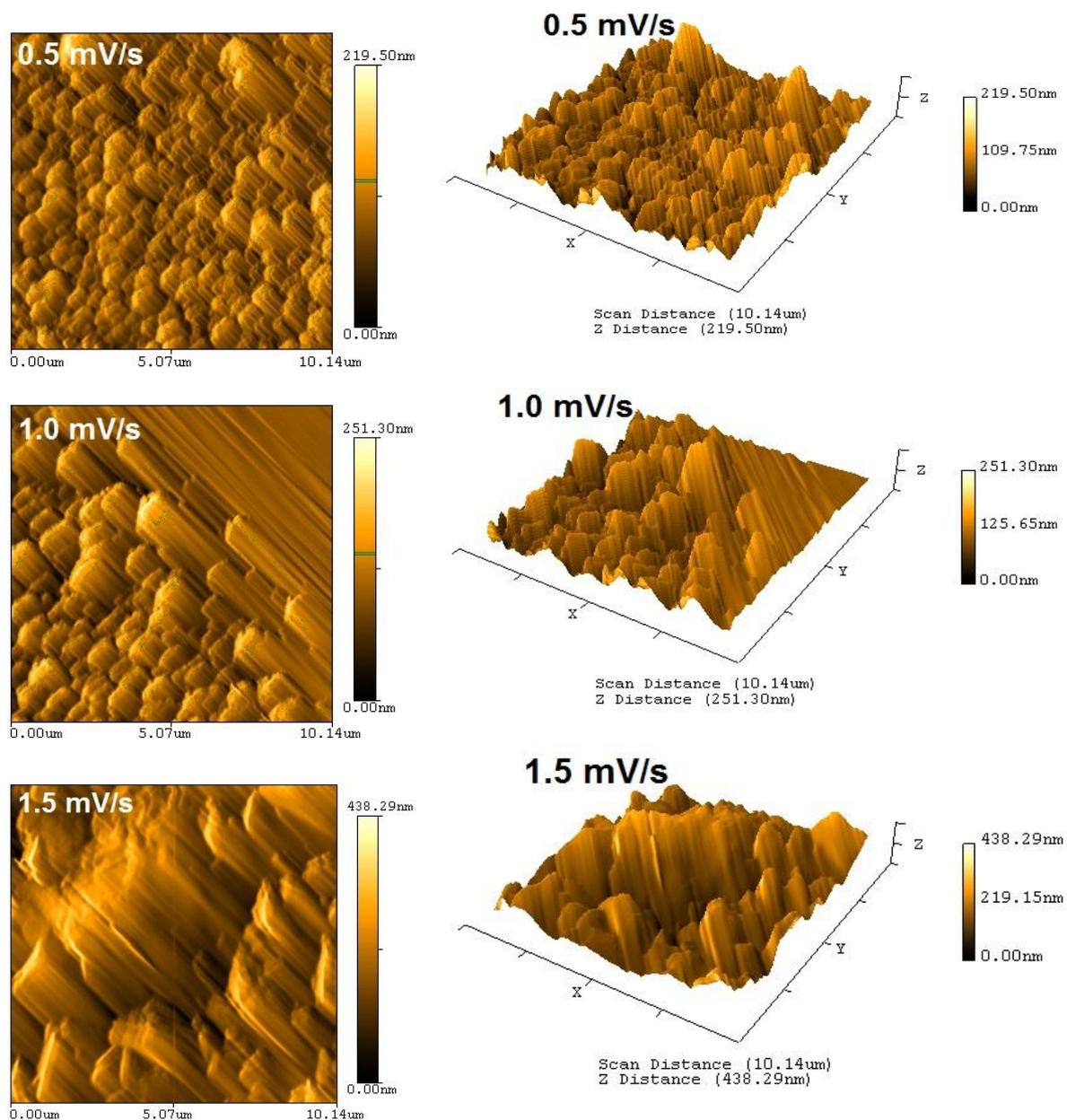


Fig III-15: Images AFM 2D et 3D des surfaces de Zn après polarisation à faibles vitesses de balayage en présence d'oxygène.

Pour une faible vitesse de balayage (0,5 mV / s), Les deux types d'images 2D et 3D sont présentés dans la figure. Les surfaces observées semblent plus occupée par des agrégats formés sous la forme des nanotiges bien alignées dont la hauteur augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. En effet, les hauteurs moyenne des nanostructures élaborées à 1,5 mV / s s'échelonnent entre 300 et 350 nm ; tandis que les hauteurs des îlots occupant la surface ne dépassent pas 120 nm pour les échantillons préparés à 0,5 mV / s. Selon la littérature [24] ces nanotiges sont associés aux tiges de ZnO. En comparaison avec les images des surfaces élaborées en absence d'oxygène on observe que les nanotiges de ZnO formées sont bien distinctes et clairement alignées. En conclusion on peut dire que l'oxygène selon les réactions (3) et (4) a joué un rôle en faveur de la formation de ZnO ; ce qui traduit une nette modification de la morphologie de notre surfaces.

III-4-5 Étude morphologique par MEB des films élaborés en présence de l'oxygène

Fig III-16 A et B montrent la morphologie de la surface après la polarisation de Zn en présence de l'oxygène barboté dans NaCl 0,1 mol / l pendant 20 mn.

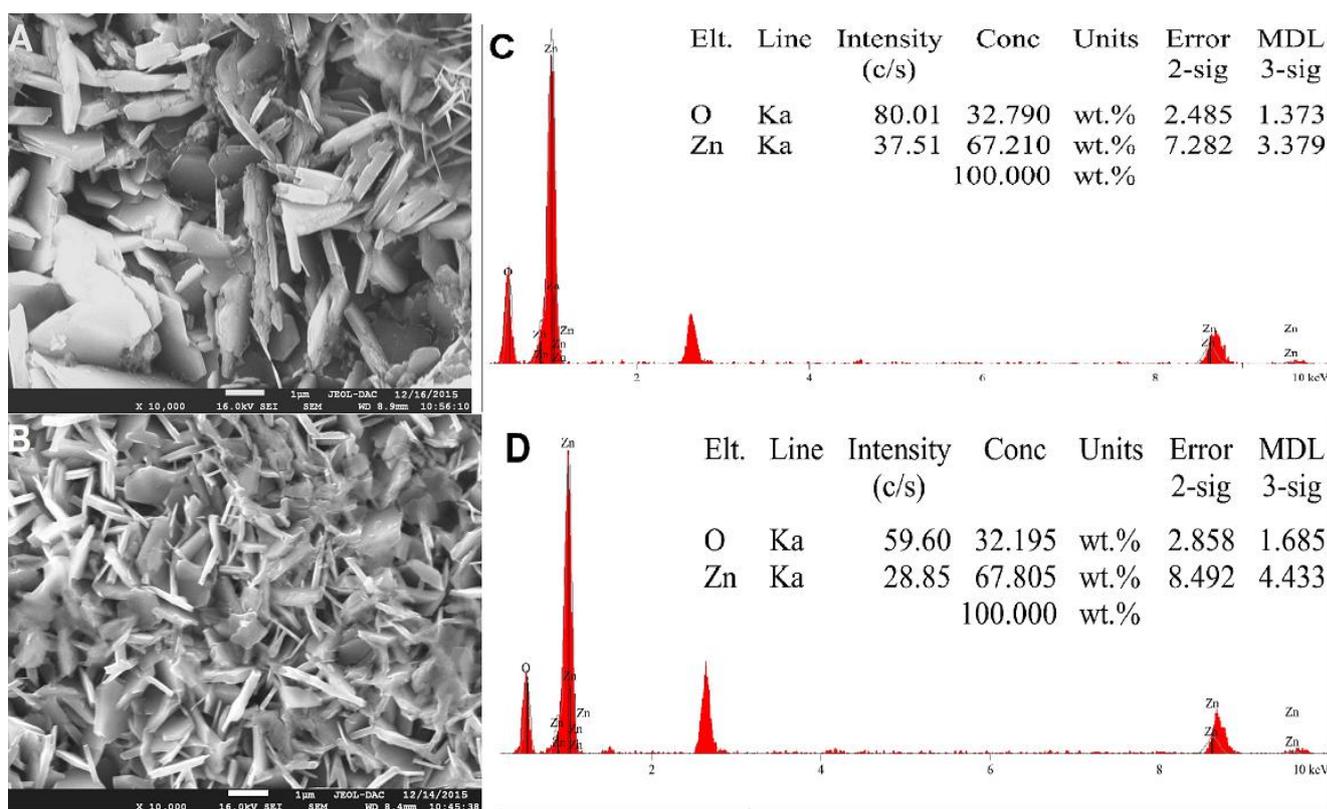


Fig III-16: Images MEB et EDX des films passifs obtenus après polarisation du zinc pur à A) 0.5 mV / s B) 1mV / s en présence de l'oxygène

On rappelle que ces films sont élaborés à faible vitesse de balayage (0,5 et 1,0 mV / s), la surface semble être plus occupée par des nanotiges très denses de ZnO (Fig III-16 image A). [25]. Dans le cas de l'image Fig III-16B correspondant à la polarisation à 1,0 mV / s, la surface apparaît plus occupée par des nanotiges de taille plus petites.

III-4-6- Analyse structurale des films passifs élaborés a faible vitesses

III-4-6-1Analyse structurale des films passifs en absence de l'oxygène

Pour confirmer l'existence du ZnO dans la composition des films passifs on a analysé par diffraction des rayons X un échantillon réalisé à pH = 8 avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

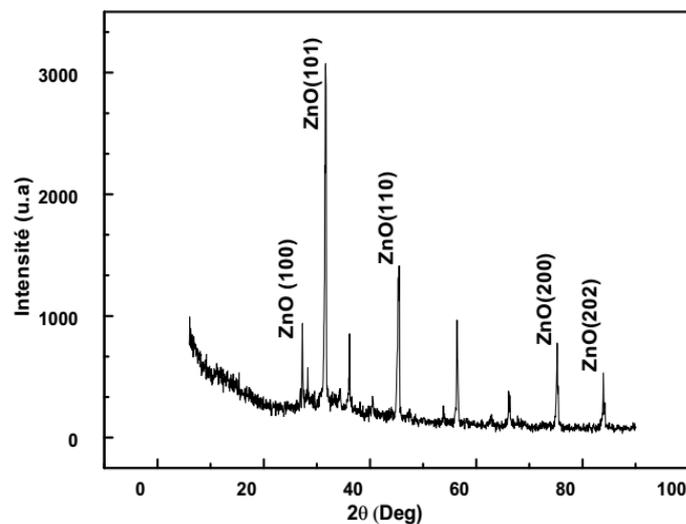


Fig III-17 : Spectres des rayons X d'un film passif du zinc réalisé à; $V_b = 1$ mV/s. Sans oxygène.

Le spectre correspondant est montré à la figure III-13. Ce spectre montre l'existence des pics qui apparaissent à $2\theta = 27.49, 31.93, 45.52, 75.59, 83.94$ (Deg) associés respectivement aux orientations (100), (101), (110), (200), (202). Selon les fiches ASTM ces pics sont caractéristiques a ZnO. Parmi ces orientations on constate qu'ils existent celles qui caractérisent la structure Wurtzit du ZnO (ZnO_{hcp}) [26] Ceci est conforme avec les études de croissance mises en évidence pour les films de ZnO déposés par d'autres méthodes [27-31]. A notre connaissance cette phase allotropique est très demandée grâce à ces propriétés intéressantes en optique [32] et en optoélectronique [33-34].

III-4-6-2 Analyse structurale des films passifs en présence de l'oxygène:

Les spectres DRX des couches passives formées avec deux vitesses de balayage (0,5 et 1,0 mV / s) sont représentés sur la figure Figure III-18 selon ces deux spectres que les deux films présentent des structures de wurtzite ZnO hexagonales avec des pics visibles (100) (101), (110), (200), (002). Ainsi, on confirme que les particules d'oxyde orientées selon (101), sont prédominantes avec une bonne cristallinité, des pics dominants ont été attribués au produit cristallin majeur pour la vitesse de balayage égale à 1 mV/s. Cependant ces pics apparaissent non dominants pour la vitesse de balayage encore faible (0.5 mV/s).

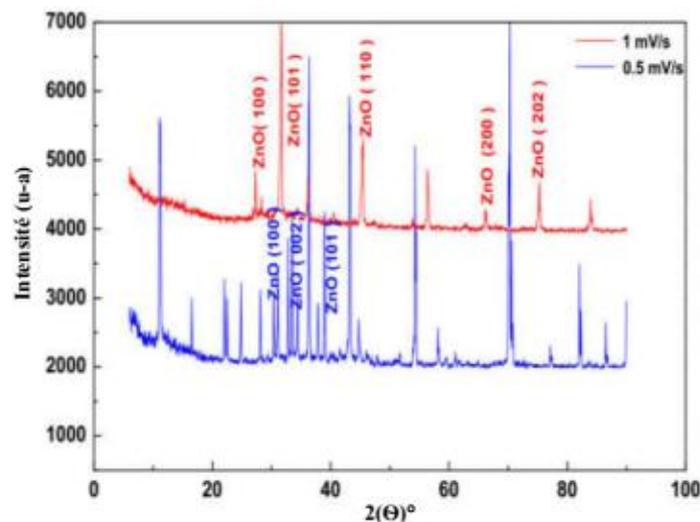


Fig III-18: Spectres des rayons X des films passifs du zinc réalisé à; $V_b = 0.5$ et 1 mV/s. en présence d'oxygène.

A notre avis dans le cas de la passivation du zinc sous 1,0 mV / s, le film obtenu est fortement texturé avec (101) et (110), cette texture est évidente pour les plans de la structure wurtzite ZnO [26]. Ces résultats sont aussi observés dans le cas où le ZnO est élaborés par d'autres méthodes. [27-30].

III-4-7 Caractérisation des films passifs par la spectroscopie Raman

On a polarisé des surfaces de Zn sous barbotage de l'oxygène avec des vitesses de balayage de 0,5, 1,0 et 1,5 mV / s.

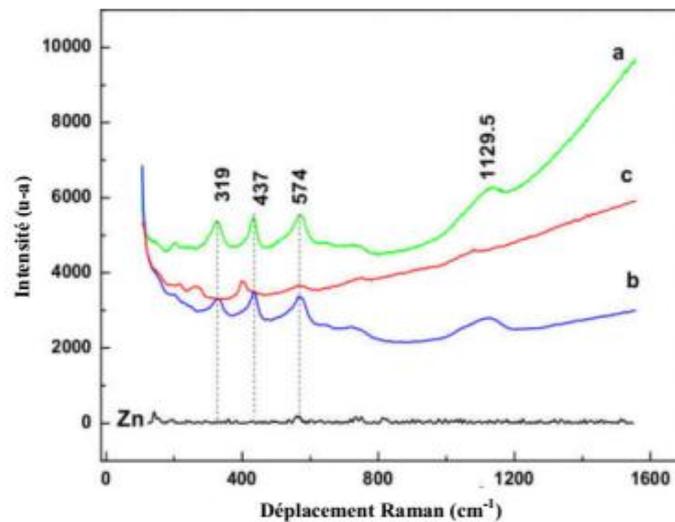


Fig III-19 : Spectres Raman pour Zn passivé à: 0,5 b:1 et c:1,5 mV/s. Les pics caractéristiques des nanorods ZnO sont identifiés.

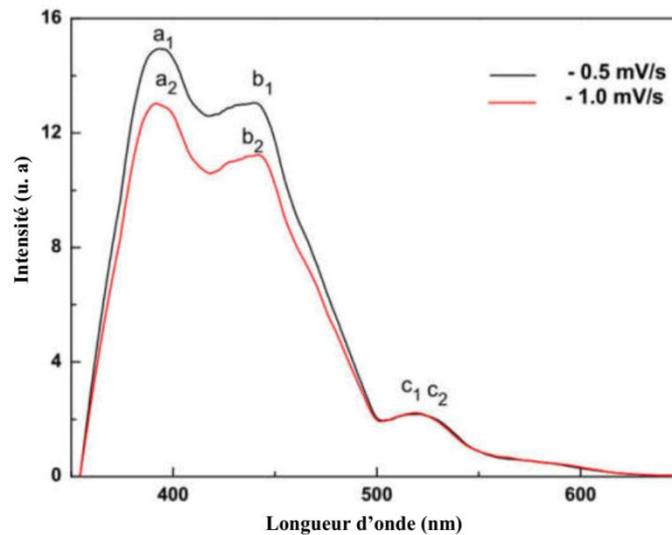
La figure **Figure III-19** (a b, c) présente l'évolution des spectres Raman respectivement en fonction de ces vitesse de balayage. Pour tous les spectres, mesurés dans la gamme de 100-1600 cm^{-1} , les fréquences du mode optique fondamentales dans ZnO sont E_2 (faible) = 101cm^{-1} , E_2 (élevé) = 437 cm^{-1} , A_1 (TO) = 380 cm^{-1} , A_1 (LO) = 574 cm^{-1} , E_1 (TO) = 407cm^{-1} et E^1 (LO) = 583 cm^{-1} [41]. Selon la figure considérée pour l'échantillon réalisé avec 0,5 mV / s '(courbe a) deux pics situés à environ 438 cm^{-1} et $579,36\text{ cm}^{-1}$ qui sont censés être des pics caractéristiques du mode élevé E_2 dominant du wurtzite hexagonal ZnO [35]. On peut remarquer que les intensités des pics de Raman augmentent avec la diminution de la vitesse de balayage, ceci est dû à l'augmentation du volume de ZnO qui est a son tour proportionnel a la durée de la passivation zinc à faible vitesse de balayage. Le spectre Raman de Zn polie est également représenté dans la Figure III-19, mais aucun pic révélant une absorption n'est observé.

III-4-8 Etude de la Photoluminescence (PL) des films de ZnO élaborés a faibles vitesses de balayage.

Les mêmes surfaces polarisées en présence d'oxygène a 0.5 et 1.0 mV/s a subissent à température ambiante un test de photoluminescence, les spectres correspondants sont présentés dans la figure III-20.

Les deux spectres montrent l'émission UV à 390 nm (pics a_1 et a_2) pour 0,5 et 1,0 mV / s, respectivement, et l'émission dite verte Deep Level (DL) caractérisée par l'apparition des pics à environ 523 nm noté c_1 et c_2 pour les mêmes vitesse de - 0.5, - 1.0 mV/s

respectivement.[La ligne UV (390 nm) correspond à l'émission de bord de bande est attribuée à la recombinaison radiative d'excitons, tandis que l'émission verte (523 nm) est affectée à la relaxation du porteur de charge par des états liés à la surface [36,37]. Les pics des intermédiaires notés b_1 et b_2 observés à 442 nm pourraient être attribués aux lacunes d'oxygène – Zn interstitiel ou aux transitions entre les défauts aux limites des grains et la bande de valence [38, 39].



FigIII-20 : spectre PL de ZnO formé par polarisation du zinc pur sous barbotage l'oxygène dans NaCl 0,1 Mol / L.

Comme on le voit, à faible vitesse de balayage (0,5 et 1,0 mV / s), les intensités sont plus importantes. Les émissions DL larges observées dans la région verte risquent selon l'auteur Li Su 5 [40] d'entraîner une intensité réduite de l'émission ultraviolette (UV) Par conséquent, l'amélioration des émissions UV et le décremant dans l'émission DL des nanostructures ZnO est devenu l'une des questions importantes dans les recherche concernant les matériaux optiques comme le ZnO.

Références

- [1] De Pauli, C. P., Giordano, M. C., Lopez, B. A., & Manzur, M. E. (1988). The passivation of zinc in slightly acidic buffered solutions in the presence of phosphate ions. *Corrosion science*, 28(8), 769-785.
- [2] Roventi, G., Bellezze, T., & Fratesi, R. (2006). Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn–Co alloy electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 51(13), 2691-2697.
- [3] Sung Joong Kim, Jinsub Choi (2008) Self-assembled arrays of ZnO stripes by anodization .*Electrochem. Commun.* 10 (1) 175-179
- [4] Zhao, J., Wang, X., Liu, J., Meng, Y., Xu, X., & Tang, C. (2011). Controllable growth of zinc oxide nanosheets and sunflower structures by anodization method. *Materials Chemistry and Physics*, 126(3), 555-559.
- [5]Mao-Chia Huang, Tsing Hai Wang, Bin-Jui Wu, Jing-Chie Lin, Ching-Chen Wu, (2016), *Appl. Surf. Sci.* 360 442.
- [6] Pourbaix, M., Zbov, N., & Vanmuylder, J. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques.
- [7] Cabot, P. L., Cortes, M., Centellas, F. A., Garrido, J. A., & Perez, E. (1986). Potentiodynamic passivation of zinc in aqueous KOH solutions. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 201(1), 85-100.
- [8] Thomas, S., Cole, I. S., Sridhar, M., & Birbilis, N. (2013). Revisiting zinc passivation in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 97, 192-201.
- [9] Mokaddem, M., Volovitch, P., & Ogle, K. (2010). The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel. *Electrochimica Acta*, 55(27), 7867-7875.
- [10] Chang, Y. C. (1996). A kinetic model for the anodic dissolution of zinc in alkaline electrolyte with sodium metasilicate additions. *Electrochimica acta*, 41(15), 2425-2432.
- [11]Yang, H., Cao, Y., Ai, X., & Xiao, L. (2004). Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives. *Journal of Power Sources*, 128(1), 97-101.
- [12]Šarmaitis, R., Dikinis, V., & Rezaite, V. (2003). Kinetic regularities of zinc corrosion in chromating baths. *Protection of metals*, 39(4), 316-324.

- [13] Pedroza, G. A. G., De Souza, C. A. C., Carlos, I. A., & de Andrade Lima, L. R. P. (2012). Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 206(11-12), 2927-2932.
- [14] Bockris, J. M., Nagy, Z., & Damjanovic, A. (1972). On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions. *Journal of the electrochemical society*, 119(3), 285-295.
- [15] García-Antón, J., Fernández-Domene, R. M., Sánchez-Tovar, R., Escrivà-Cerdán, C., Leiva-García, R., García, V., & Urtiaga, A. (2014). Improvement of the electrochemical behaviour of Zn-electroplated steel using regenerated Cr (III) passivation baths. *Chemical Engineering Science*, 111, 402-409.
- [16] García-Antón, J., Fernández-Domene, R. M., Sánchez-Tovar, R., Escrivà-Cerdán, C., Leiva-García, R., García, V., & Urtiaga, A. (2014). Improvement of the electrochemical behaviour of Zn-electroplated steel using regenerated Cr (III) passivation baths. *Chemical Engineering Science*, 111, 402-409.
- [17] Hendrikx, J. L. H. M., van der Putten, A. M. T. P., Visscher, W., & Barendrecht, E. (1984). The electrodeposition and dissolution of zinc and amalgamated zinc in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 29(1), 81-89.
- [18] Goh, H. S., Adnan, R., & Farrukh, M. A. (2011). ZnO nanoflake arrays prepared via anodization and their performance in the photodegradation of methyl orange. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(3), 375-391.
- [19] Mukherjee, N., Ahmed, S. F., Chattopadhyay, K. K., & Mondal, A. (2009). Role of solute and solvent on the deposition of ZnO thin films. *Electrochimica Acta*, 54(16), 4015-4024.
- [20] Matei, E., & Enculescu, I. (2011). Electrodeposited ZnO films with high UV emission properties. *Materials Research Bulletin*, 46(11), 2147-2154.
- [21] Neufeld, A. K., Cole, I. S., Bond, A. M., & Furman, S. A. (2002). The initiation mechanism of corrosion of zinc by sodium chloride particle deposition. *Corrosion Science*, 44(3), 555-572.
- [22] Muster, T. H., & Cole, I. S. (2004). The protective nature of passivation films on zinc: surface charge. *Corrosion Science*, 46(9), 2319-2335.
- [23] File, P. D. (1967). Joint committee on powder diffraction standards. *ASTM, Philadelphia, Pa*, 9-185.

- [24] Silva Filho, J. F., & Lins, V. F. (2006). Crystallographic texture and morphology of an electrodeposited zinc layer. *Surface and Coatings Technology*, 200(9), 2892-2899.
- [25] Mao-Chia Huang, Tsing Hai Wang, Bin-Jui Wu, *Appl.Surf.Sci.* 360 (2016) 437.
- [26] Berry, L. G. Powder diffraction file joint committee on powder diffraction standards, 1973. *Ni: File*, 4, 850.
- [27] IZAKI, M., CHIGANE, M., & ISHIKAWA, M. (2001). Environmentary Friendly Process for Preparing Semiconducting and Magnetic Film. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 52(1), 102-103.
- [28] Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J., & Lincot, D. (2005). Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(11), 2239-2248.
- [29] D. Calestani, M. Zha , R. Mosca , A. Zappettini, M.C. Carotta , V. Di Natale , L. Zanotti (2010) *Sens. Actuator B. Chem.*144 472.
- [30] Skompska, M., & Zarębska, K. (2014). Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates—a review. *Electrochimica Acta*, 127, 467-488.
- [31] Khan, A., Jadwisienczak, W. M., & Kordesch, M. E. (2006). From Zn microspheres to hollow ZnO microspheres: A simple route to the growth of large scale metallic Zn microspheres and hollow ZnO microspheres. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 33(2), 331-335.
- [32] Dimitri Taïnoff. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon 1 (2009).
- [33] Stéphane Brochen. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, (2012).
- [34] Sihem Abed. These.Université Mentouri Constantine.(2012).
- [35] Noha Samir, Dina S. Eissa, Nageh K. Allam , *Mater. Lett.*137 5(2014) 45.
- [36] Khan, A., Jadwisienczak, W. M., & Kordesch, M. E. (2006). From Zn microspheres to hollow ZnO microspheres: A simple route to the growth of large scale metallic Zn microspheres and hollow ZnO microspheres. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 33(2), 331-335.
- [37] U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogbrevean, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [38] Hu, J. Q., Ma, X. L., Xie, Z. Y., Wong, N. B., Lee, C. S., & Lee, S. T. (2001).

Characterization of zinc oxide crystal whiskers grown by thermal evaporation. *Chemical Physics Letters*, 344(1-2), 97-100.

[39] Mahamuni, S., Borgohain, K., Bendre, B. S., Leppert, V. J., & Risbud, S. H. (1999). Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots. *Journal of applied physics*, 85(5), 2861-2865.

[40] Li Su, Ni Qin *Ceram. Inter.* **41**, 2673 (2015).

Chapitre IV

Elaboration Par Electrodéposition Directe De ZnO Et De ZnO Dopé.

Dans ce chapitre on présente une étude d'élaboration et de caractérisation des dépôts de ZnO individuel et dopé par un terre rare sur une substrat en verres semi conducteurs indium tin oxyde (ITO). La technique suivie est l'électrodéposition directe (Chronoampérométrie). Pour réaliser nos dépôts de ZnO par cette méthode on a utilisé un bain de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) de concentration 10^{-2} Mol/L. Cette solution est secondée par une autre de KNO_3 10 fois concentrée utilisée comme électrolyte support. La concentration en Zn^{2+} ainsi que la température d'élaboration sont maintenues constantes soit pour l'élaboration de ZnO seul (individuel) ou soit dopé. Le dopant utilisé est l'euprium. On présentera également dans ce chapitre l'étude électrochimique, morphologique et structurale et optique du ZnO individuel et dopé par l'euprium. Pour voir l'influence du dopant sur les propriétés électrochimiques morphologiques structurales et optique on a varié sa concentration de 1 jusqu'à 3%.

IV-1-1 Elaboration des couches de ZnO seul par la technique d'électrodéposition

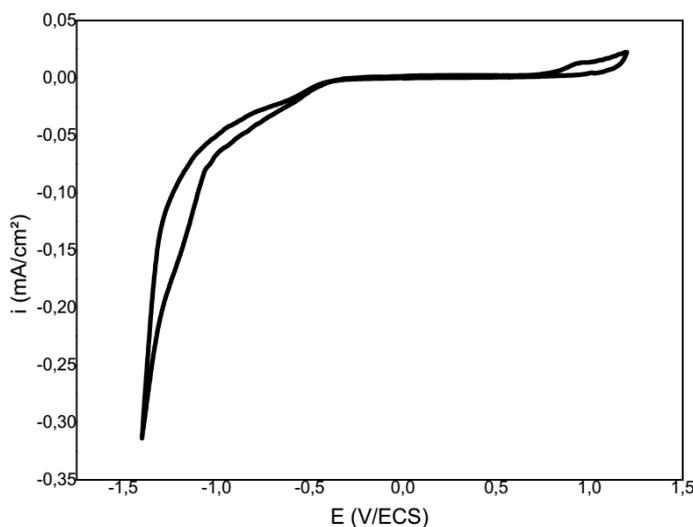
Avant toutes manipulation d'élaboration des couches de ZnO, nos substrats ITO sont systématiquement nettoyés par ultrason avec de l'acétone et de l'éthanol durant 15 minutes. Les substrats sont ensuite sortis du bain, est rincés abondamment par l'eau distillée avant d'être placés dans une solution d'acide nitrique à 45 % sous ultrason aussi pendant 2 min (pour activer la surface du substrat) et finalement ils sont séchés à l'air. Ces étapes sont très importantes pour obtenir des dépôts de bonne qualité. On a veillé à ce que nos substrats soient très propres, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. La température d'élaboration de toutes couches de ZnO est maintenue à 80 °C et le temps de chaque dépôt est 20 mn.

IV-1- 1-1 Etude par voltampérométrie cyclique

a-Etude voltamprométrique en absence des ions Zn^{2+}

Pour étudier le comportement électrochimique de notre l'électrode ITO ; on a plongé tout d'abord cette électrode dans une solution exempte des ions de Zn^{2+} . Le voltampérogramme réalisé avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Le potentiel est balayé a partir de la valeur a l'abandon vers les potentiels cathodiques jusqu'à -1.4 V puis inversé vers les potentiels anodiques jusqu'à 1.2 V. Le voltampérogramme est montré sur la figure IV-1.

On remarque que durant le balayage « aller » un courant de réduction apparait à un potentiel - 0.5 V indiquant la réaction de réduction des nitrates selon la réaction suivante :

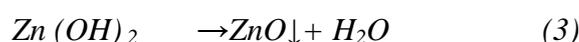


FigIV-1 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de ITO plongée dans un électrolyte support contenant $10^{-1} \text{M K}(\text{NO}_3)$, $vb= 20 \text{ mV/s}$ et $T=80^\circ \text{C}$.

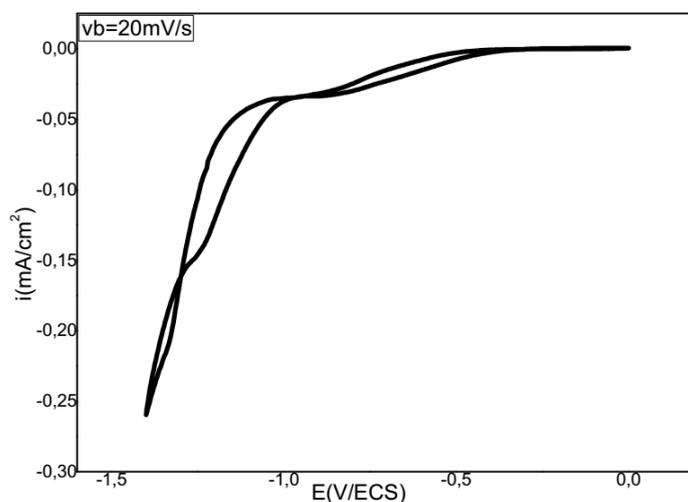
Ce comportement est très fréquent dans la littérature [1-2] Selon ces travaux la réduction des nitrates est considérée comme génératrice des ions OH^- . En continuant le balayage vers les potentiels les plus cathodiques une augmentation brusque de courant qui correspond bien au dégagement d'hydrogène. Durant le balayage retour, on n'a pas remarqué une significative évolution électrochimique de notre électrode, dans la région des potentiels anodiques considérés.

b-Etude voltamprométrique en présence des ions Zn^{2+}

La figure IV-2 montre un voltampérogramme cyclique enregistré dans les mêmes conditions d'étude précédente mais la solution contient cette fois ci les $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 10^{-2} mole/l. comme il est montré sur le Voltammogramme au début il y a une réduction des nitrate qui approvisionne la solution en OH^- Ces ions se recombinaient avec les cations métalliques de zinc (Zn^{2+}) pour former de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui donnera les premiers germes de ZnO après sa déshydratation spontanée sous l'effet de la température relativement élevée[3-4] selon le mécanisme suivant :



On observe également le dégagement d'hydrogène à partir de -1 V. On ne peut pas voir le pic de réduction des ions Zn^{2+} en Zn métallique car il est masqué par la réaction de dégagement d' H_2 .



FigIV-2: Voltamogramme cyclique d'une électrode de ITO plongée dans un électrolyte contenant $0.1M K(NO_3) + 0.01M Zn(NO_3)_2$ à une vitesse de balayage $vb=20 mV/set$ $T=80 ^\circ C$.

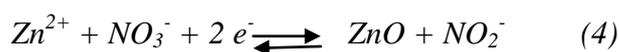
Au cours du balayage retour, on observe que le courant anodique est négligeable, ceci indique que le dépôt de ZnO déjà formé sur le substrat est beaucoup plus stable. Cette observation est en bon accord avec les études antérieures réalisées sur l'électrodéposition de ZnO sur un substrat semi-conducteur [5-6]. On remarque l'existence d'un nœud dû au croisement de la branche cathodique et la branche anodique, ceci est typique pour la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie d'une croissance limitée par la diffusion [7].

IV-1-1-2 Elaboration des couches de ZnO par Chronoampérométrie

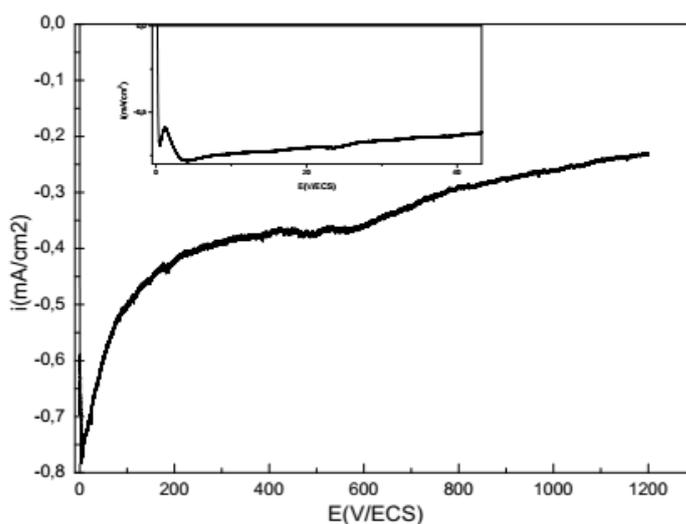
Suite à l'étude en voltamprométrie réalisée précédemment on a choisi le potentiel qu'on doit imposer à l'électrode de travail pour élaborer, les nanostructures de ZnO. Les nitrates se réduisent au voisinage d'un potentiel de -0.8 V ; il est donc préférable de choisir un potentiel plus cathodique. La figure IV-3 montre la courbe transitoire $i(t)$ réalisée pour un potentiel imposé à l'électrode de -1.1 V pendant 20 mn à une température de 80 °C. La courbe montre bien qu'il y a une formation d'une nouvelle phase qui se germe selon une nucléation tridimensionnelle contrôlée par la diffusion et carrément décrit par la loi de Cottrell [8-9]. Si dans l'hypothèse où on peut considérer que la nucléation de ZnO se réalise par un phénomène de cristallisation régi par la diffusion il est donc nécessaire de chercher le mécanisme le plus vraisemblable. Alors dans ce contexte le mécanisme cité en haut le ZnO est formé après

réduction des ions nitrate qui favorise la formation des ions OH^- qui à leur tour déclencheraient la formation de ZnO via une réaction chimique. A notre avis ; bien que l'allure de la courbe chronoampérométrique donne une indication d'une germination tridimensionnelle il est possible de considérer qu'il y a d'autres espèces qui se cogèrent avec le ZnO et puis se disparaissent à la surface. Dans cette optique, il n'est pas évident d'associer ce comportement (courbe III-2) à la formation direct de ZnO selon un processus purement électrochimique décrit par le comportement de Cottrel.

D'autres auteurs [10- 11] suggèrent que la formation de ZnO est possible par un processus chimique lié à la déshydratation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou même par une réaction de ZnCl^+ avec les ions de OH^- [12]. A notre avis ces réactions ne font pas intervenir des électrons qu'on pourra vraiment associés à la formation de ZnO, et par conséquent on ne peut pas étudier les phénomènes de nucléation de ZnO. Pour les études présentées dans la littérature [13-14] qui considèrent que le processus final ou global se produit selon la réaction bilan



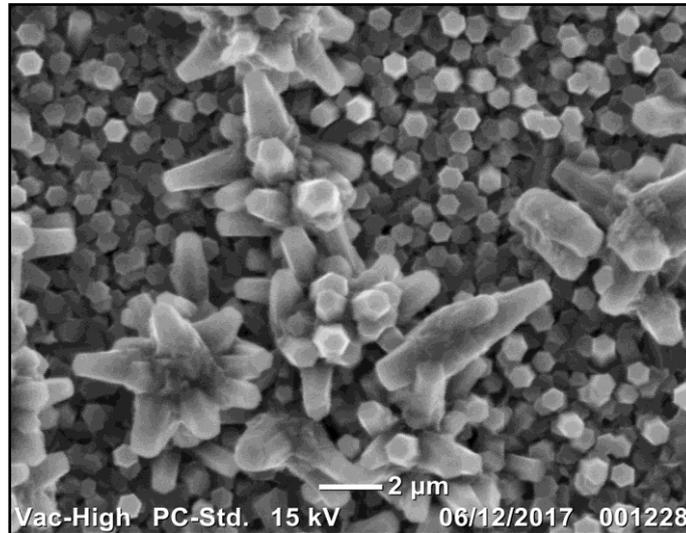
Les courants de transition montrent bien qu'il y a une phase qui se forme et des pics caractéristiques de cette phase sont bien claires sur les diagrammes courant- temps qui servent par la suite à mettre en évidence les phénomènes de germination en premiers stades d'électrodéposition qui mais malheureusement n'aboutissent pas à identifier le mécanisme qui concerne ces phénomènes.



FigIV-3: Chronoampérométrie d'une couche de ZnO sur ITO à un potentiel -1,1V pendant 20 min, $T=80\text{C}^\circ$

IV-1- 2 Caractérisation morphologique par MEB

L'investigation de l'aspect morphologique de la couche a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), L'image est montrée dans la figure *IV-4*.

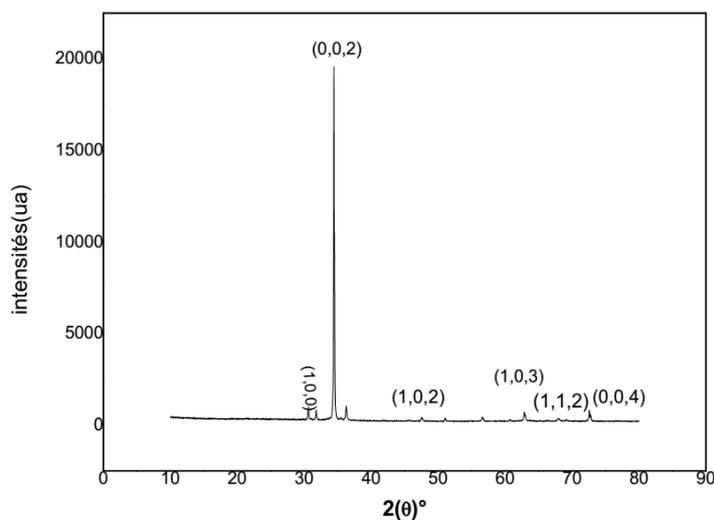


FigIV-4: Images MEB des couches minces de ZnO sur ITO à un potentiel $-1,1V$ pendant 20 min et $T=80C^{\circ}$

On remarque que la surface du substrat pour la couche de ZnO est entièrement occupée par des grains de formes hexagonales distribués d'une façon presque uniforme marquant la forte orientation perpendiculaire au substrat. Transversalement ces nanostructures se présentent sous forme de nanotiges ou nano bâtonnets autrement dit de cylindres pleins avec des surfaces hexagonales [15-16].

IV-1- 3 Caractérisation structural par DRX

Les propriétés structurales de dépôt de ZnO ont été analysées par diffraction des rayons X. La *figure VI-5* reporte le spectre relatif du dépôt de ZnO obtenus sur ITO. Le diffractogramme montre l'existence d'un pic plus intense à $2\theta = 34.4^{\circ}$ correspondant à l'orientation (002) les autres pics de faibles intensités qui apparaissent pour différents angles, sont attribués respectivement aux plans (100), (102), (102), (103), (112), (004).



FigVI-5 : Spectres de rayons X de ZnO seul sur ITO à un potentiel $-1,1V$ pendant 20 min et $T=80C$

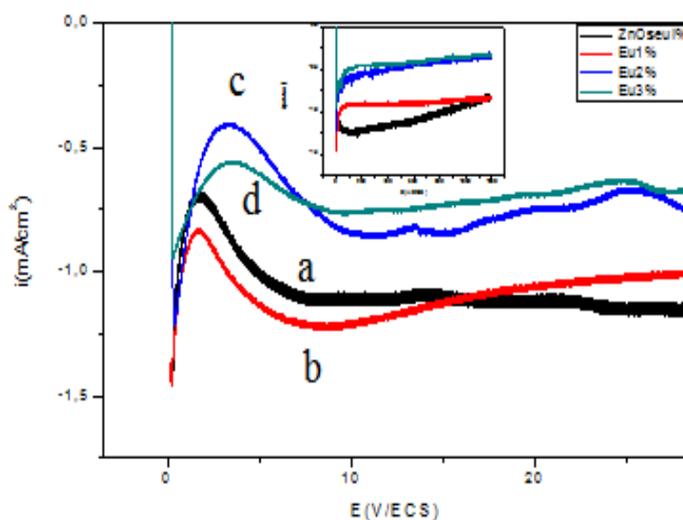
La comparaison de ces pics avec les bases de données des matériaux (Fiches JPCD 8(38-1461) et JPCD (41-1445) rend bien compte que nos couches correspondent à la structure hexagonale compacte de type Würtzite et montrent que tous les films sont polycristallins[17-18].

IV-2 Elaboration des couches de ZnO dopés par l'euporium

Après la présentation des résultats de dépôt de ZnO seul et dans le but d'obtenir des propriétés électriques et optiques désirées de ZnO qui est doté d'un gap de 3.37 eV il est préférable de le doper avec des terres rares. Le taux de dopage par les terres rares est un paramètre important pour conférer aux couches de ZnO quelques propriétés optiques intéressantes. Le dopant utilisé peut entraîner des déformations plus ou moins significatives de la matrice. Il peut aussi influencer l'intensité de luminescence.

Dans ce qui suit-on présente une étude des couches de ZnO dopé par l'euporium a différentes concentrations. Le dopage des couches de ZnO par l'euporium est réalisé par le même procédé d'électrodéposition. On a gardé les mêmes conditions opératoires suivies dans l'élaboration de ZnO seul (pH, température concentration de Zn^{2+}). Et on a varié uniquement la concentration de l'euporium non seulement dans le but de voir son influence sur la morphologie mais aussi de remonter aux propriétés *photo électriques et/ou optiques*. On a choisi trois concentrations de l'euporium introduites sous forme d' $Eu(NO_3)_3$ dans la solution source utilisée précédemment dans l'élaboration des couches de ZnO seul. Ces concentrations sont 1, 2 et 3% d'euporium.

IV-2-1 Etude par Chronoampérométrie



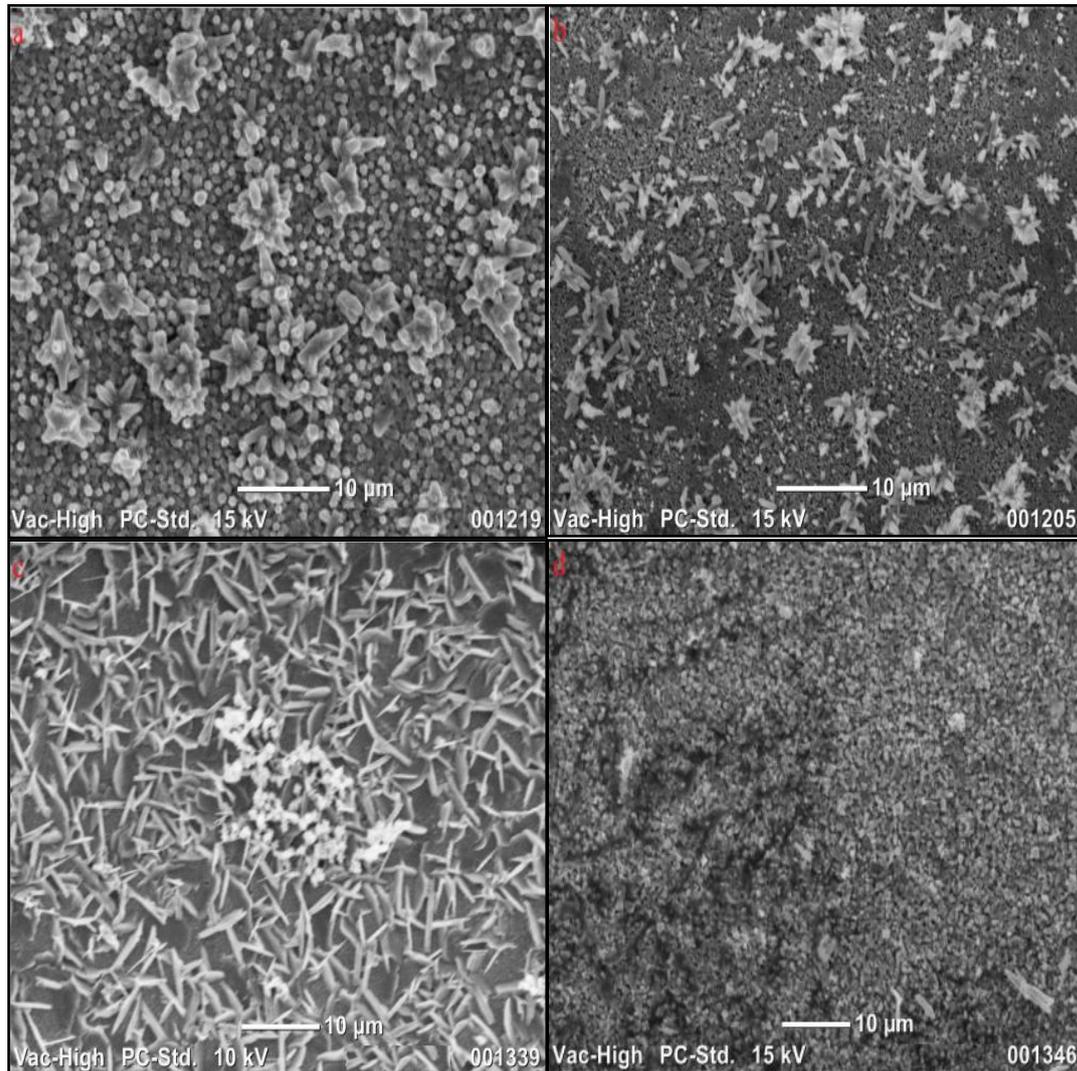
FigVI-6 : Courants de transition relatifs (a) ZnO seul (b) ZnO dopé 1% de Eu^{3+} (c) dopé 2% de Eu^{3+} (d) dopé 3% de Eu^{3+} sur ITO à un potentiel -1100 mV pendant 20 min à $T=80^\circ\text{C}$

La figure VI-6 montre une série de courbes correspondant au courant des transition réalisés a un potentiel constant de -1,1 V/ECS. On remarque que ces courants indiquent au début la formation de la nouvelle phase puis tendent identiquement vers un état stationnaire qui caractérise une germination de type 3D contrôlée par des phénomènes de diffusion [8-9].

IV-2-2 Caractérisation morphologique par MEB.

L'effet du taux de dopage par l'euprimum (III) sur la morphologie du film ZnO a été étudié par MEB. On présente les images MEB des films de ZnO seul (*fig. VI-7 a*) et ZnO dopé (*fig. VI-7 b, c et d*). Le film correspondant à ZnO seul est formé par des cristaux hexagonaux distribués presque sur toute la surface du substrat, en formant ainsi des régions plus denses. Les tailles de grains sont identiques. Dans le cas où les films de ZnO sont préparés en fonction du taux de dopage en euprimum, la morphologie est nettement changée. En effet pour un dopage de 1%, l'image (*fig. VI-7 b*) montre une surface moins occupée et les nanostructures de ZnO préparés dans ces conditions (1% Eu) sont caractérisés par des tailles plus faibles. Ce comportement est dû principalement à l'incorporation de l'euprimum dans les sites interstitiels de Zn^{2+} et probablement cette diminution est due à l'augmentation des contraintes internes dans le réseau des couches formées. Ces contraintes mettent en jeu une énergie qui tend à provoquer la migration des atomes de dopage vers des sites plus stables au sein du réseau cristallin de l'oxyde ZnO. On peut dire aussi que ce changement de taille et de morphologie est évidente

lorsqu'on insère des atomes plus volumineux comme l' Eu^{3+} qui est caractérisé par des tailles ioniques plus grandes [16].

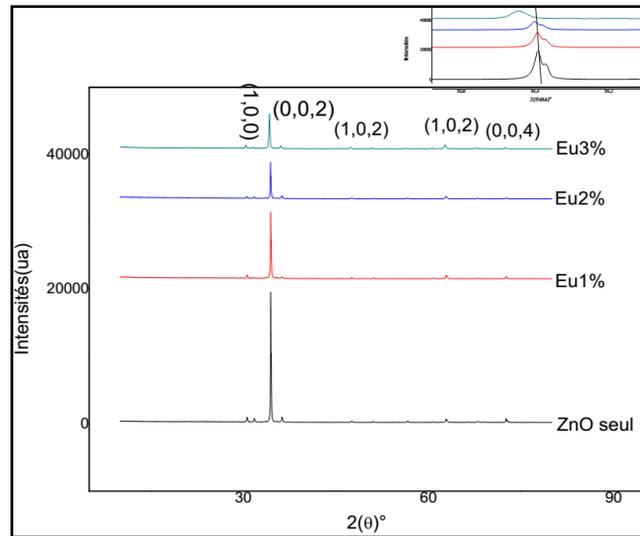


FigVI-7 Images MEB des couches minces de ZnO dopé par europium (*a* :0% ,*b* :1% ,*c* :3% et *d* :3%) sur ITO à un potentiel -1,1V pendant 20 min et $T=80\text{C}^{\circ}$

Pour des dopages plus concentrés en europium, on remarque que les nanostructures de ZnO ont complètement transformés en nanoparticules (nanoflakes) de tailles encore faibles (images VI-7 c). Si on augmente le taux de dopage jusqu'à 3% les tailles grains de ZnO diminuent considérablement. [15]. En général l'augmentation du taux de dopage en europium marque bien son influence sur la morphologie et surtout sur la taille des grains.

IV-2-1-3 Caractérisation structurale par DRX

Les films de ZnO seul et dopés sont analysés par la technique DRX. Les résultats sont présentés dans la figure **FigIV-8**. Les spectres qui leurs correspondent montrent la présence d'un pic plus intense situé à environ $2\Theta = 34^\circ$.



FigVI-8 : Spectres de rayons X de ZnO dopé par europium (0% , 1%, 3% et 3%) sur ITO à un potentiel -1,1V pendant 20 min et $T=80C$

Ce pic correspond à la réflexion des rayons X par la famille de plans réticulaires (002) du ZnO. Ceci indique une croissance préférentielle des films de ZnO/Eu suivant la direction (002). Cette texturation du film de ZnO/Eu a déjà été observée par Tsuji et al. [19]. Toutefois, la position du pic (002) du ZnO/Eu n'est pas constante suivant le taux de dopage en europium. En effet, sur la Figure VI-8, nous nous sommes intéressés par le pic (002) du diagramme pour présenter l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur. A première vue, un décalage du pic vers les plus petits angles est observé lorsque le taux de dopage augmente. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question. A partir du pic (002) du ZnO, nous pouvons obtenir les paramètres de maille par la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Debye-sherrer[20-22] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D : la taille des cristallites.

λ : la longueur d'onde en Å . ($\lambda=1,5406 \text{ Å}$.)

B : la largeur à mi-hauteur.

θ : la position du pic de diffraction.

Echantillons	Angle : 2 θ (°)(002)	β	d (Å)	D (nm)	c (Å)	a (Å)	Intensité (arb.unit)
ZnO seul	34,4456	0,1571	2,60166437	92,4014143	5,20332874	3,20414325	19558,4106
ZnO/Eu 1%	34,4409	0,1652	2,60200865	87,8697194	5,2040173	3,20454079	5648,8346
ZnO/Eu 2%	34,4139	0,1658	2,60398829	87,5453444	5,20797657	3,20682668	5615,16854
ZnO/Eu 3%	34,2241	0,2062	2,61799398	70,3569204	5,23598795	3,22299905	5476,1303

Tableau(IV.1): les paramètres calculés pour les nanostructures de ZnO non dopés et dopé par l'euporium

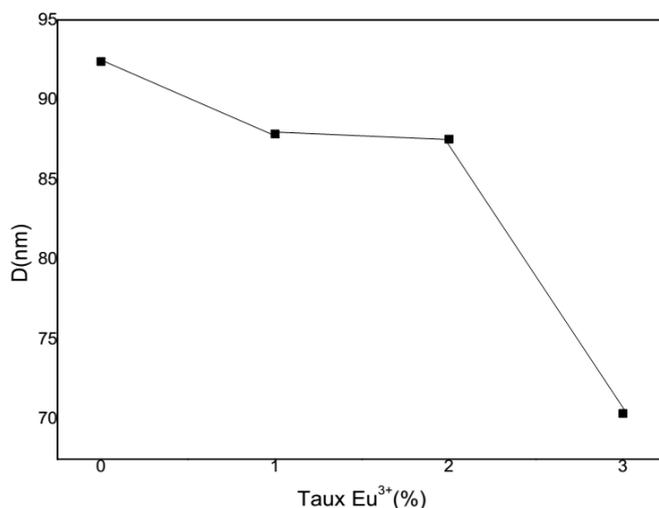
Les paramètres a et c, la taille des cristallites (D) et la largeur à mi-hauteur (β) qui sont déterminées à partir de la position du pic (002) de la structure hexagonale de tous les dépôts sont récapitulés dans le tableau (IV.1)

A partir des valeurs présentées dans le tableau(IV.1) : les paramètres de maille c et a augmentent en fonction du taux de dopage. L'écart avec la valeur du ZnO seul est positif. Cela signifie que la maille se dilate suivant l'axe c en présence du dopant qui indique bien la présence d'une contrainte de traction. Selon ces résultats on peut confirmer que l'insertion de

Eu provoque une déformation de la maille cristalline du ZnO. Ceci est beaucoup plus vrai si la concentration d'Eu est importante.

a) Détermination la taille des grains

Dans la Figure nous avons représenté la variation de la taille des cristallites en fonction de taux de dopage en Eu^{3+} .

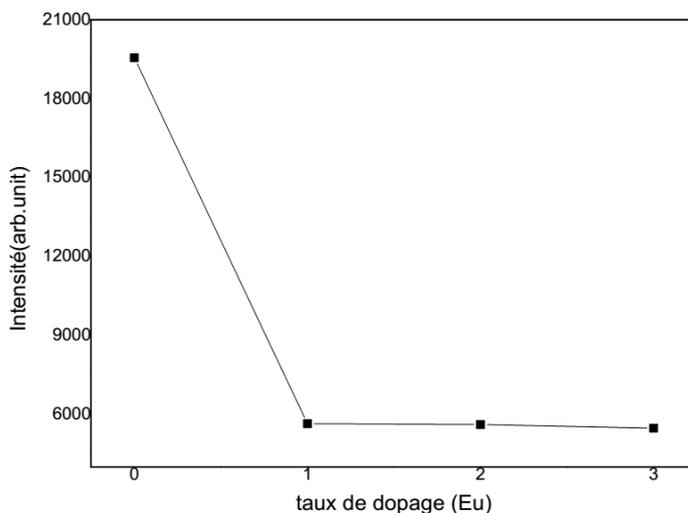


FigIV-9 : Variation de la taille des cristallites en fonction de taux de dopage d' Eu^{3+}

D'après cette dernière figure, la taille des cristallites des nanostructures de ZnO diminue pour les taux de dopage comprise entre 1% à 3%. Cela est dû à l'apparition de nouvelles cristallites de petite taille par rapport à la précédente après l'incorporation de l'Eu.

b) Influence du taux de dopage sur l'intensité $I_{(002)}$

Selon la figure on a constaté que le pic associé à la structure du ZnO avant et après dopage varie d'une manière très importante. On présente cette variation dans la figure IV-10. On remarque que la cristallinité de la structure du ZnO diminue de plus en plus si le ZnO est plus dopé. Avec un dopage modéré de 1% la structure n'est pas vraiment déformée, mais à un dopage de 3% la structure devient beaucoup moins cristalline. En fait le pic diminue de 19558,4106 à 5476,1303 (ua) soit de 28%, ce qui nous fait penser que ces résultats confirment bien ceux présentés en figure (MEB) relevant de la morphologie des surfaces étudiées.



FigIV-11: Variation de l'intensité en fonction de taux de dopage d' Eu^{3+} .

IV-3 Caractérisation optique des couches de ZnO et ZnO dopés.

Selon notre parcours bibliographique (Chap I.§I-2), l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes qui lui permettent d'être utilisé dans diverses applications technologiques. De ce fait on a envisagé de présenter quelques propriétés optiques des films préparés avec du ZnO pur et de ZnO dopé par l'euporium. Les films étudiés dans cette partie sont préparés également dans les mêmes conditions que précédemment et sont caractérisés par les différentes méthodes optiques.

IV-3-1 Analyse par transmission optique

Grâce à la nature du substrat utilisé qui est l'ITO transparent. Nous avons la possibilité d'analyser nos échantillons par transmission optique dans la gamme de longueur d'onde située entre 300 -1100 nm. Les réponses optiques des couches de ZnO non dopées et dopés sont illustrées dans la figure IV.12. A partir des spectres de transmittance, on trouve que la valeur moyen de transmittance du ZnO seul est d'environ 75%, alors que les échantillons dopé d' $\text{Eu}^{3+}(\text{ZnO} / \text{Eu}^{3+})$ (1%,2%,3%) montrent une transmittance qui est comprise entre 50% et 60%, donc une diminution de la transmission de la lumière due principalement d'une part a une diminution du degré de transparence de la couche mince formée sur le substrat qui est évident et d'autre part en raison de l'incorporation d' Eu^{3+} . [23-24]. On rejoint l'idée proposée par quelques auteurs qui suggèrent que les faibles tailles de grains sont les premiers responsables sur la diminution de la transmittance. [25]. Nous rappelons que la taille des grains diminue en fonction du taux de dopage. Cela a été bien confirmé par l'analyse MEB et également par l'analyse DRX.

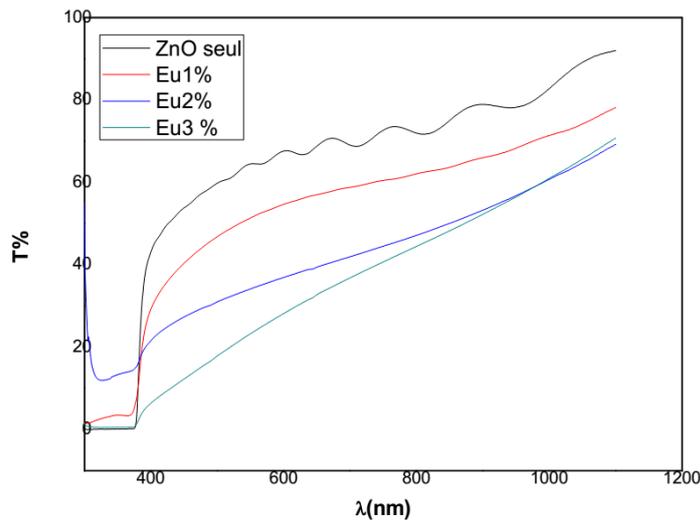


Fig VI-12 : Variation de la transmission optique des films de ZnO seul et dopés avec Eu^{3+} à différents taux (1%,2% et3%) sur ITO à un potentiel -1,1V pendant 20 min et $T=80^\circ\text{C}$

L'absence des franges d'interférence très peu contrastées, dues aux phénomènes de la diffusion de la lumière qui est normalement favorisée par les faibles tailles des grains et leur distribution (homogénéité et compacité) [26]. Pour $\lambda < 400$ nm, on remarque une faible transmittance, ce qui veut dire que les couches de ZnO ont forte absorption dans l'UV. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

a) Calcul l'énergie de gap optique

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (1)$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = 1/d \ln (100/T(\%)) \quad (2)$$

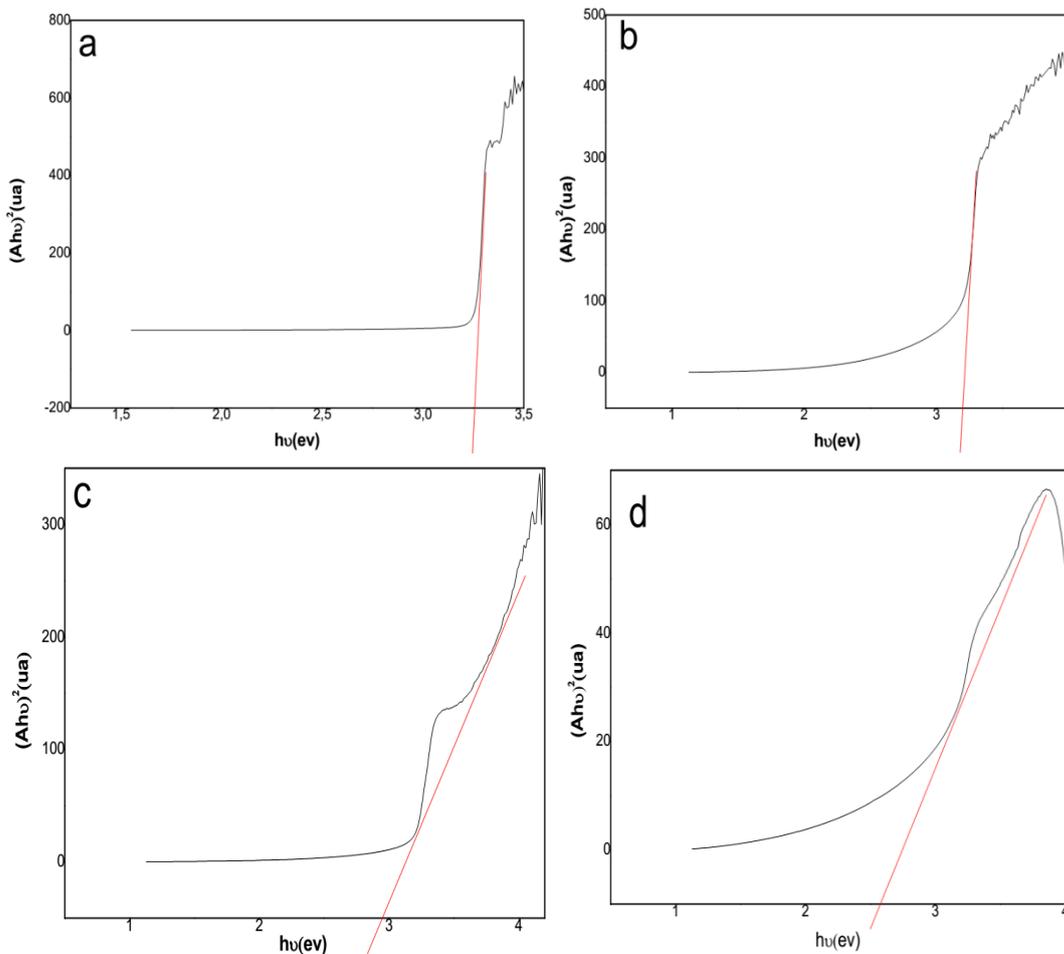
Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance. Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [27] :

$$\alpha h\nu = D (h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et D est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et la première valeur ($1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge). Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique ($h\nu$) en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [26]. En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que :

$$h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda = 1240/\lambda(\text{Å}^\circ) \quad (4)$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g



FigVI 13:Détermination l'énergie de gap par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(A.h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ **a :** ZnO seul, **(b ,c et d)** ZnO dopé par Eu^{3+} : 1,2 et 3% .

Echantillons	TauxEu ³⁺ (%)	Eg(eV)
ZnO seul	0	3,252
ZnO/Eu	1	3,198
ZnO/Eu	2	2,96
ZnO/Eu	3	2,578

Tableau IV.2 Eg en fonction de Eu³⁺(%)

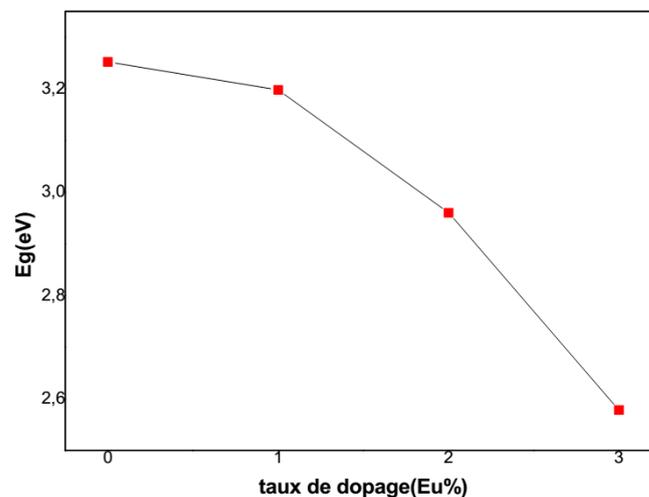


Fig VI -14: Energie de gap en fonction de taux de dopage par Eu³⁺(%)

On remarque à partir des résultats du tableau IV.2 et de la figure IV.14, une diminution de l'énergie de gap avec l'augmentation du taux de dopage par Eu³⁺ (1, 2 et 3%) est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres et l'existence des défauts électroniques dans la bande interdite. Des transitions à des énergies de photon inférieures à celle du gap peuvent être alors détectées. Ceci, est éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO. La diminution de l'énergie de gap est peut-être due soit à la variation des concentrations et de la diffusion des porteurs par microstructure des défauts, limites de grains et impuretés ioniques et d'autre part, peut être due aux ions Eu³⁺ qui occupent la surface des cristaux de ZnO aux concentrations molaires élevées. Selon la littérature, les ions Eu³⁺ ont une mauvaise solubilité dans ZnO, donc la plupart des ions Eu³⁺ se localisent à la

surface des particules de ZnO, en particulier si la concentration molaire est plus élevée du dopant (Eu^{3+}), seulement quelques ions peuvent être dans les sites interstitiels. [15-16].

IV-3-2 Analyse par photoluminescence

Nous avons réalisé un des échantillons de ZnO et ZnO dopé avec 3% en Europium. Ces matériaux subissent ensuite un test de photoluminescence. L'excitation a été réalisée à une température ambiante avec une longueur d'onde de 325 nm.

Les spectres PL de ZnO individuel et ZnO dopé de 3% en Eu sont montrés dans la figure IV-15. La figure montre bien des pics d'émission étroite centrés à 380, 410, 435, 473 et 517 nm. Le pic situé à 380 nm (3,25 eV) est lié à la limite de bande proche émission due à la recombinaison de l'exciton libre dans le réseau ZnO [28-29]. Le sommet centré à 410 nm (3,02 eV) est attribué à la lacune de zinc [30,31]. De plus, le pic PL centré à 473 nm (2,62 eV) est lié à la transition de la bande de conduction aux sites interstitiels d'oxygène [30, 32,33]. Dans le cas de l'échantillon dopé avec l'Eu, on voit l'apparition des pics à 595, 618, 636 et 648 nm plus ou moins larges qui sont absents dans le cas de l'échantillon de ZnO non dopé. Ces pics sont certainement associés à l'émission d'Eu [34]. Ces pics sont identifiés comme des transitions intraconfigurationnelles 4f ($^5D_0 \rightarrow ^7F_j$) de l'ion Eu^{3+} [30]., ces transitions sont respectivement $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Ce résultat révèle que l' Eu^{3+} agit comme un centre luminescent dans ZnO. L'émission la plus intense est située vers 618 nm.

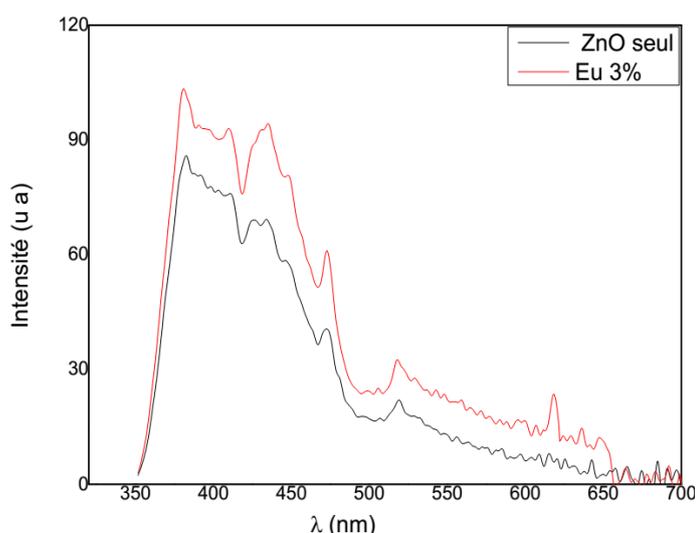


Fig VI -15 Spectres de photoluminescence de ZnO et ZnO dopé par l'Eu 3%. Longueur d'onde d'excitation = 325 nm.

Pour plus d'explications on a montré les transitions possibles du niveau 5D_0 vers les niveaux 7F_J .

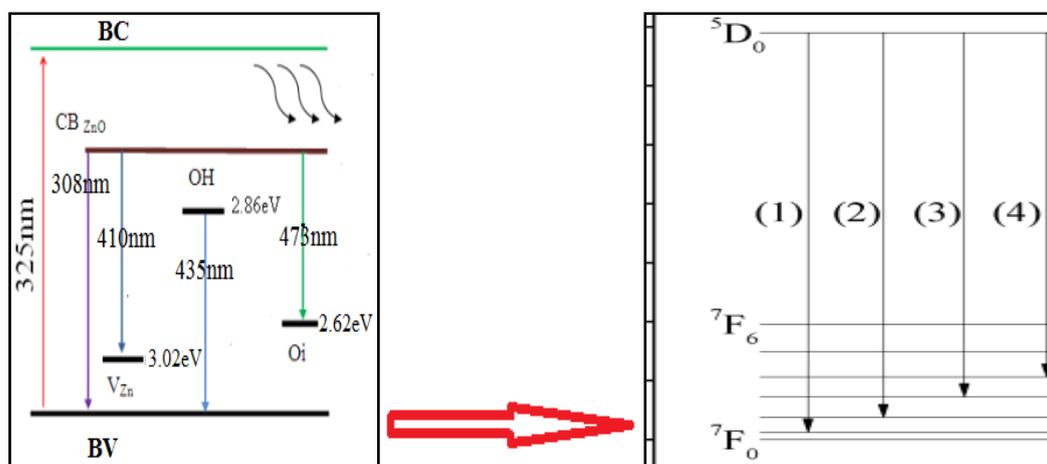
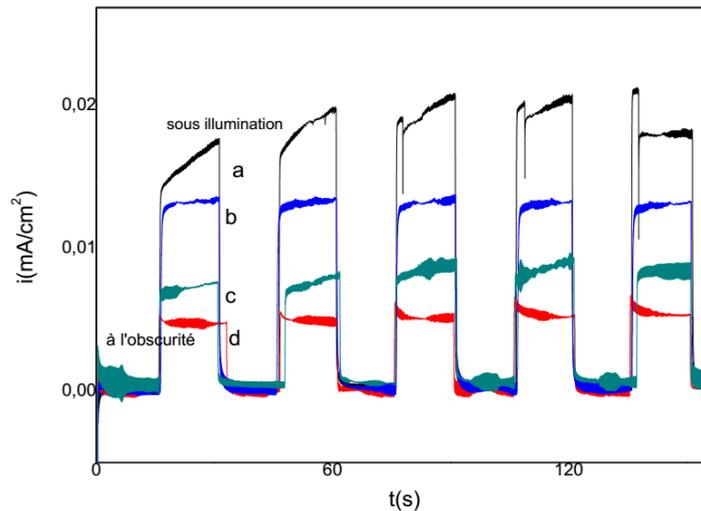


Fig VI -16: Illustration du mécanisme de transfert d'énergie via les défauts de la matrice de ZnO.

IV.3.3 Analyse par photocourant

Lorsqu'on illumine un semi-conducteur par des photons de longueur d'onde supérieure à leur gap ceci donne lieu à la création de paires électron- trou à l'endroit où a lieu l'absorption du rayonnement. En conséquence la vitesse de création des paires électron- trou est directement liée à l'intensité lumineuse ainsi que les vitesses de diffusion vers l'intérieur de la matrice. La recombinaison de ces espèces conduit à un état stationnaire qui est rompu lors du court circuit. Les tests de détection de la photo-électroactivité ont également été réalisés par chronoampérométrie pour le ZnO seul et pour le ZnO dopé par l' Eu^{3+} la solution utilisée est composée seulement de $\text{KNO}_3 10^{-2}\text{M}$ (électrolyte support). On a abouti à une évolution similaire avec le temps sous illumination intermittente. Sous obscurité le photo-courant décroît assez rapidement jusqu' au rétablissement de l'équilibre de l'électrode. Sous illumination, on observe un photo-courant très important figure IV16 celui-ci atteint alors une valeur de $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le ZnO pur et de $(13,5-9,1 \text{ et } 5,4\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ pour les couches ZnO/ Eu^{3+} dopés (1,2 et 3%) respectivement. Nous pensons que cette diminution est due à la structure composite plus poreuse de la couche qui limite ainsi la mobilité des électrons. Cette limitation se répercute directement sur la conductivité électrique du film.



FigVI-16 Comportement photo-électrochimique des films de ZnO seul et ZnO dopé par Eu^{3+} à différentes taux de dopage (a : 0%, b : 1%, c : 2% et d : 3%)

Cela dit, l'insertion d'euporium dans la matrice induit des effets réducteurs sur les propriétés électriques. Ceci se manifeste par une augmentation de la résistivité électrique du ZnO:Eu. Pour palier cet inconvénient, Park *et al.* Ajoutèrent l'aluminium et ainsi améliorèrent ses propriétés électriques [35]. En traitant thermiquement les films ZnO-Al-Eu en présence d'hydrogène, ils ont démontré que l'euporium affaiblissait véritablement la conductivité électrique alors que l'ajout d'aluminium et la réduction du film par l'hydrogène, la renforcent [36]. L'ordre de grandeur de la résistivité électrique du ZnO-Eu se place entre 10^{-2} et l'unité d' $\Omega \cdot \text{cm}$ pour des mobilités électroniques de l'ordre de 1 à $5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [37-38].

Références

- [1] Rebien, M., Henrion, W., Bär, M., & Fischer, C. H. (2002). Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition. *Applied Physics Letters*, 80(19), 3518-3520.
- [2] Keis. K., E. Magnusson, H. Lindström, S.E. Lindquist and A. Hagfeldt, *Sol.Energ Mater. Sol Cell*. 51, (2002).
- [3] Pauporté, T., & Lincot, D. (2001). Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—mechanistic aspects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517(1-2), 54-62.
- [4] Lee, J., Nam, S. C., & Tak, Y. (2005). On the origin of electrodeposition mechanism of ZnO on ITO substrate. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 161-164.
- [5] Mezy, A., Tedenac, J. C., Ravot, D., Suwanboon, S., Gérardin, C., Pichon, B., ... & Lefebvre, P. (2006, November). Contrôle de la croissance de nanomatériaux d'oxyde de zinc par des copolymères diblocs hydrophiles. In *Matériaux 2006*.
- [6] Kim, K. H., Park, K. C., & Ma, D. Y. (1997). Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 81(12), 7764-7772.
- [7] S.C. Navale, V. Ravi, S. Mulla, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, *Sensor. Actuator.*, B126 (2007) 382.
- [8] Scharifker, B., & Hills, G. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 28(7), 879-889.
- [9] Gunawardena, G., Hills, G., Montenegro, I., & Scharifker, B. (1982). Electrochemical nucleation: part I. general considerations. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 138(2), 225-239.
- [10] JinboXue, Qianqian Shen, Jingxia Zheng, Wei Liang, Xuguang Liu, *Mat. Lett.* 125, (2014)99
- [11] T. Marimuthua, N. Anandhan, R. Thangamuthu, *Appl. Surf.Sci.*428 (2018) 385.
- [12] Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J., & Lincot, D. (2005). Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(11), 2239-2248.
- [13] S. Gallanti, E. Chassaing, D. Lincot, N. Naghavi, *Electrochim. Acta* 178 (2015) 225.

- [14] Londhe, P. U., & Chaure, N. B. (2017). Effect of pH on the properties of electrochemically prepared ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 60, 5-15.
- [15] Lang, J., Zhang, Q., Han, Q., Fang, Y., Wang, J., Li, X., ... & Yang, J. (2017). The study of structural and optical properties of (Eu, La, Sm) codoped ZnO nanoparticles via a chemical route. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 29-36.
- [16] Koao. L.F, Dejene .B.F, Swart .H.C., Motlounge. S.V, Motaung. T.E, (2016). Characterization of annealed Eu³⁺-doped ZnO flower-like morphology synthesized by chemical bath deposition method. *Optical Materials*, 60, 294-304
- [17] Vempati, S., Shetty, A., Dawson, P., Nanda, K. K., & Krupanidhi, S. B. (2012). Solution-based synthesis of cobalt-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 524, 137-143.
- [18] Xu, X. H., Qin, X. F., Jiang, F. X., Li, X. L., Chen, Y., & Gehring, G. A. (2008). The dopant concentration and annealing temperature dependence of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 254(16), 4956-4960.
- [19] Assadi, M. H. N., Zhang, Y., Zheng, R. K., Ringer, S. P., & Li, S. (2011). Structural and electronic properties of Eu-and Pd-doped ZnO. *Nanoscale research letters*, 6(1), 357.
- [20] Scherrer, P. (1918). Göttinger Nachrichten Math. Phys, 2, 98-100.
- [21] Desgreniers .S, Physical Review B, 58, 14102 (1998).
- [22] Chen .L.Y, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, Applied Physics Letters, 855, (2004)
- [23] Yu, X., Liu, C., Meng, D., Lu, C., Liu, J., Li, H., ... & Wang, J. (2014). Room temperature ferromagnetism and diamagnetism of Co-doped ZnO microspheres synthesized by sol-gel method. *Materials Letters*, 122, 234-236.
- [24] Sarah.Menakh,(2010), Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO , Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine
- [25] Abderrahmane. BERCHI. (2015). Elaboration des couches minces de ZnO pures et dopées et étude de leurs caractéristiques électrochimiques, physiques et optiques. Thèse Doctorat en Sciences et technologie (Electrochimie *des matériaux*) , Sétif
- [26] Elfakir, A., Douayar, A., Diaz, R., Chaki, I., Prieto, P., Loghmarti, M., ... & Abd-Lefdil, M. (2014). Elaboration and Characterization of Sprayed Tb-Doped ZnO Thin Films. *Sensors & Transducers*, 27(5), 161.

- [27] Taabouche Adel, Thèse Doctorat en Sciences en Physique, Université Mentouri de Constantine 08 /06 /2015.
- [28] Pal, P. P., & Manam, J. (2013). Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped zinc oxide nanorods prepared by precipitation method. *Journal of Rare Earths*, 31(1), 37-43.
- [29] Lupan, O., Emelchenko, G. A., Ursaki, V. V., Chai, G., Redkin, A. N., Gruzintsev, A. N., ... & Heinrich, H. (2010). Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications. *Materials Research Bulletin*, 45(8), 1026-1032.
- [30] Ahmed, N. A., Hammache, H., Makhloufi, L., Eyraud, M., Sam, S., Keffous, A., & Gabouze, N. (2015). Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO. *Vacuum*, 120, 100-106.
- [31] Shahroosvand, H., & Ghorbani-asl, M. (2013). Solution-based synthetic strategies for Eu doped ZnO nanoparticle with enhanced red photoluminescence. *Journal of Luminescence*, 144, 223-229.
- [32] Zhao, D., Andreazza, C., Andreazza, P., Ma, J., Liu, Y., & Shen, D. (2004). Temperature-dependent growth mode and photoluminescence properties of ZnO nanostructures. *Chemical physics letters*, 399(4-6), 522-526.
- [33] Manzano, C. V., Alegre, D., Caballero-Calero, O., Alén, B., & Martín-González, M. S. (2011). Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 110(4), 043538.
- [34] Fang, T. H., Chang, Y. S., Ji, L. W., Prior, S. D., Water, W., Chen, K. J., ... & Shen, S. T. (2009). Photoluminescence characteristics of ZnO doped with Eu³⁺ powders. *Journal of physics and chemistry of solids*, 70(6), 1015-1018.
- [35] Tsuji, T., Terai, Y., Kamarudin, M. H. B., Yoshida, K., & Fujiwara, Y. (2012). Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Luminescence*, 132(12), 3125-3128.
- [36] M. Chandrasekhar, H. Nagabhushana, S. Sharma, K. Sudheer kumar, N. Dhananjaya, D. Sunitha, C. Shivakumara and B. Nagabhushana, *Journal of Alloys and Compounds* **584** (2014).
- [37] Urbach, F. (1953). The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92(5), 1324.

- [38] Park, S., & Kang, S. (2008). Effect of Eu doping on the electrical and the optical characteristics in ZnO: Al thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 53(1), 299-303.
- [39] H. Akazawa and H. Shinojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) (7R)
- [40] S. Cho, *Current Applied Physics* **13** (2013) (9)

Chapitre V

Etude En Corrosion Des Alliages

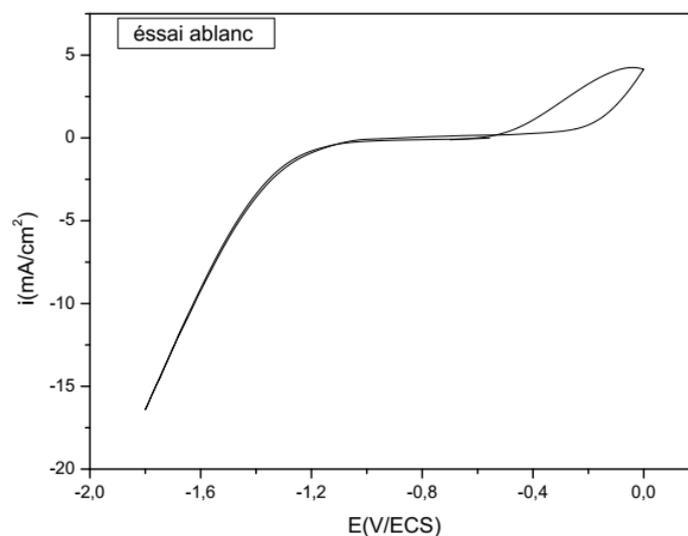
Fe – Zn

Dans ce chapitre on présentera une étude brève du comportement vis-à-vis de la corrosion des surfaces formées par une couche de fer déposée sur un substrat en fer massif à partir d'une solution de FeSO_4 et une couche de fer chargée par quelques grains de Zn. Les grains de Zn sont déposés sur la couche de fer par électrolyse d'une solution de ZnSO_4 en variant le temps de dépôt de ces grains de Zn. Dans la deuxième partie de cette étude on traite le comportement vis-à-vis de la corrosion d'une couche formée carrément par un alliage Fe-Zn réalisée par codéposition des ions Fe^{2+} et Zn^{2+} . Les alliages de Fe-Zn concernés dans cette dernière partie de l'étude sont élaborés en variant le rapport des concentrations des deux ions Fe^{2+} et Zn^{2+} . Les ions de Zn^{2+} et Fe^{2+} sont codéposés simultanément sur des substrats en Zn par chronoampérométrie en imposant un potentiel fixe de -1.5 V . pour ce faire, l'étude des comportements électrochimiques des différentes électrodes et solutions est un passage obligé.

V-1 Comportements électrochimiques des différentes électrodes

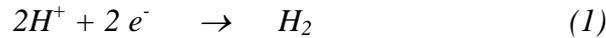
V-1-1 Comportement électrochimique de l'électrode de Fe massif dans l'électrolyte support

Une étude préliminaire menée par voltampérométrie cyclique est consacrée au comportement électrochimique du substrat en fer massif. La figure V.1 montre un voltampérogramme typique d'un substrat en fer dans un bain électrolytique contenant Na_2SO_4 (0,1M) et H_3BO_3 (0.4M) (électrolyte support), tracé dans un domaine de potentiel allant du potentiel à l'abandon jusqu'à -1.8V/ECS puis inversé jusqu'à 0.0V/ECS



FigV-1: Voltampérogramme cyclique d'une électrode de fer massif dans un électrolyte contenant 0.1M de Na_2SO_4 et 0.4M de H_3BO_3 à $v_b=10\text{mV/s}$

On note un courant cathodique important qui apparait à partir d'un potentiel de -1.0V/ECS est attribué à la réduction des protons H^+ selon :

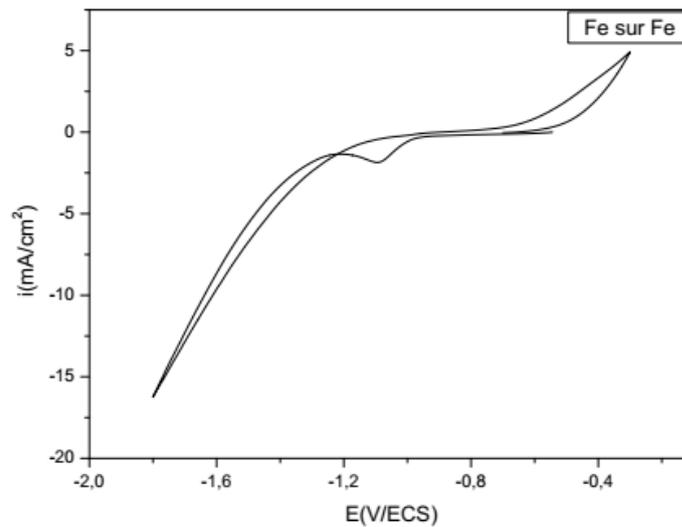


Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse [1-2].

Durant le balayage retour, on remarque la présence d'un courant anodique, qui indique que la surface de fer s'oxyde à partir d'un potentiel de -0.50V.

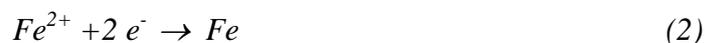
V-1-2 Comportement électrochimique de l'électrode de Fe massif dans une solution de $FeSO_4$

Cette étude est nécessaire surtout pour déterminer le potentiel qu'on doit appliquer à l'électrode de fer massif pour réaliser la couche de fer qui va servir par la suite à l'étude de corrosion. La figure V-2 montre l'étude en voltampérométrie de l'électrode de fer massif plongée dans une solution de $FeSO_4$ ($10^{-2}M$).



FigV-2: Voltampérogramme cyclique d'une électrode de fer dans une solution 0.01M $FeSO_4$,

Le voltampérogramme correspondant est réalisé en balayant avec une vitesse de 10 mV/s, le potentiel à partir de celui de l'abandon jusqu'à -1.8 V puis inversé vers les potentiels positifs et stoppé en fin à -0.3V. On observe qu'au cours du balayage aller, une vague cathodique à un potentiel de -1.0 V associée à la réduction des ions Fe^{2+} selon la réaction :



En continuant le balayage vers les potentiels cathodique on remarque un autre courant qui apparait à un potentiel de -1.2 V. ce courant est du à la réduction des ions H^+ [3-4].

Lors du balayage retour, il y a apparition d'un pic anodique qui correspond à une première étape d'oxydation de la couche de fer.

V-1-3 Elaboration d'une couche de fer par l'électrolyse directe d'une solution de FeSO_4

L'étude en voltampérométrie réalisée précédemment nous a aidé à choisir le potentiel qu'on doit imposer à l'électrode de travail pour élaborer une couche de fer déposée sur le fer lui-même. On a imposé un potentiel cathodique de -1.3 V pendant 10 mn. La courbe chronoampérométrique est montrée sur la figure V-3.

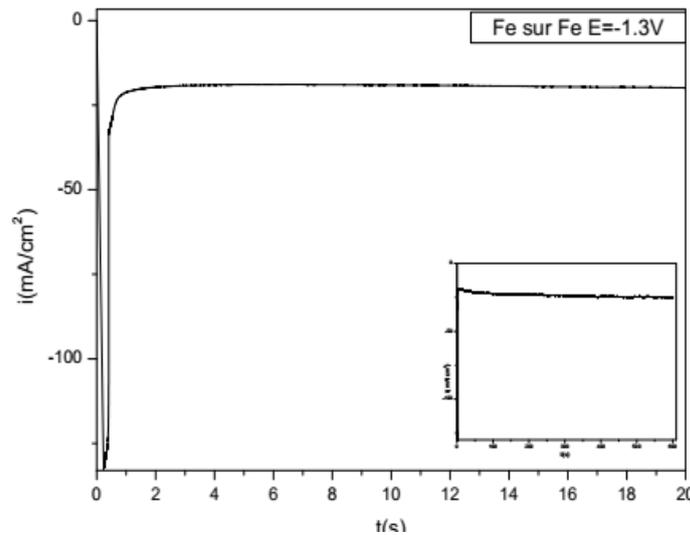


Fig V-3 : Courant de transition enregistré à $E = -1.3 \text{ V/ECS}$ pour former la couche de fer sur le substrat en fer massif.

La transition $i(t)$ est caractérisée par une augmentation rapide de la densité de courant à des temps très courts, indiquant que le processus de transfert de charge contrôle la réaction de réduction. Ensuite, une diminution de la densité de courant, donnant un maximum, a tendance à atteindre un état stationnaire, montrant que la réduction des espèces Fe^{2+} est sous contrôle diffusionnel. [5-6]

V-1-4 Comportement électrochimique de la couche du fer dans une solution de ZnSO_4

Pour mieux comprendre le comportement électrochimique d'une couche de fer élaborée précédemment l'électrode est ainsi plongée dans une solution de ZnSO_4 (0.01M). La figure V-4 montre une courbe voltammétrique qui montre son comportement électrochimique. Le balayage est réalisé avec une vitesse de 10 mV/s du potentiel à l'abandon vers -1.8 V puis inversé vers les potentiels anodiques. Selon la figure on remarque l'apparition d'un faible courant cathodique à -1.18 V correspondant à la réduction de Zn^{2+} en Zn métallique selon la réaction (3) [7-8]

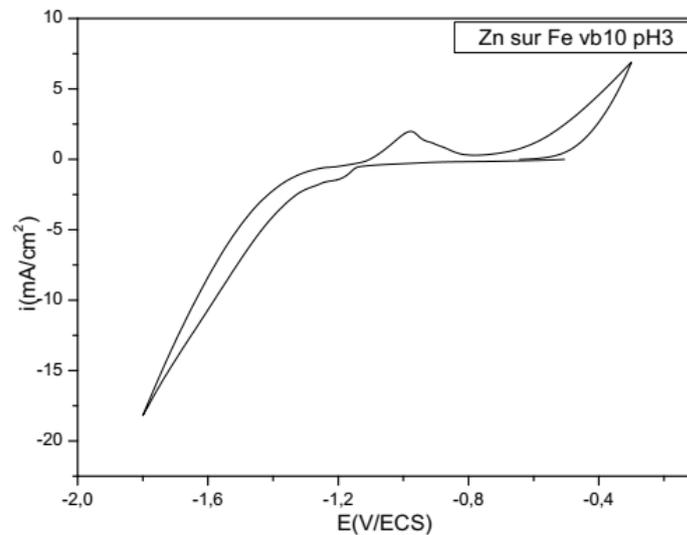
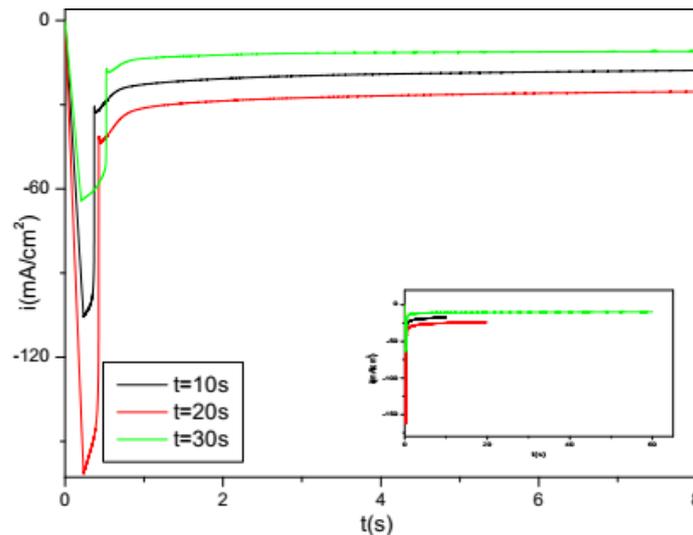


Fig V-4 : Voltampérogramme cyclique d'une couche de fer dans une solution 0.01M ZnSO4.

En continuant le balayage vers les potentiels négatifs, on observe un courant cathodique indiquant le dégagement de H₂. En balayage retour, il y a apparition de pic anodique à -0.9V correspondant à la dissolution de Zn formé durant le balayage « aller »

V-1-5 Elaboration des grains de Zn sur la surface du fer par courte électrolyse

Dans cette partie de l'étude on dépose par courte électrolyse des grains de Zn sur la surface de la couche de fer élaborée précédemment (§V-1-3). Une série d'électrolyse directe des ions de Zn²⁺ pour charger la surface de la couche de fer est réalisée en variant le temps d'électrolyse de 10,20 et 30s à un potentiel de -1.5V. Les courbes de transition des courants sont montrées dans la figure V-5. Les courbes montrent l'augmentation et la diminution brusque des courants qui sont typiques de la formation (nucléation) de la nouvelle phase de Zn [9-10].



FigV-5 : Courants de transition enregistrés à $E = -1.5V$ pendant 10,20 et 30 s pour déposer des grains de Zn sur la couche du fer.

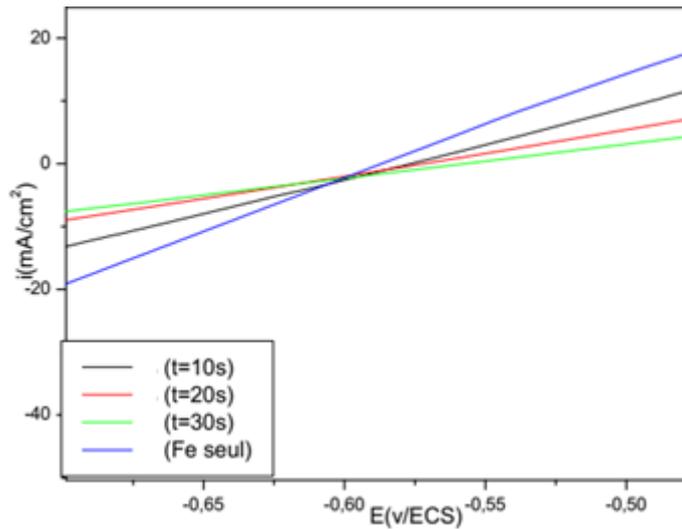
V-2 Etude de la corrosion de la couche de fer.

V-2-1 Etude de la corrosion de la couche de fer avec et sans présence de Zn

L'objectif de cette partie de notre étude est de voir le comportement vis-à-vis de la corrosion des couches de fer dont les surfaces sont chargées et non chargées par des grains de Zn. Pour ce faire on a plongé ces couches de fer dans un milieu agressif constitué d'une solution de HCl 0.1M. et puis on a tracé les courbes de polarisation des différentes couches de fer préparées précédemment par électrolyse directe pendant 10, 20, 30 s.

V-2-1-1 Courbes de polarisations de Tafel

Les courbes de la polarisation de la couche de fer individuelle (seule) et la couche de fer chargée par les grains de Zn dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1M à 25 °C réalisées avec une vitesse de balayage de 10mV/s et dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -1.40 et -0.30 (V/ECS). Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure V-6. L'allure générale de ces courbes permet de constater la présence des domaines cathodique et anodique de la polarisation. On remarque que la couche de fer est nettement influencée par le milieu HCl. Cela est traduit par la vitesse d'oxydation de la couche de fer seule qui est assez élevée par rapport aux autres couches dotées des grains de Zn. Bien que les courbes de polarisations ne montrent pas un effet inhibiteur efficace mais on peut suggérer que l'existence de Zn pourra diminuer la vitesse de corrosion de la couche de fer [11].



FigV-6 : courbes de polarisation d’une couche de fer chargée et non chargée par des grains de Zn dans HCl0.1M

La résistance où la corrosion en milieu chloruré 0.1 M des dépôts de Fe et Fe chargé par quelques grains de Zn a été évaluée également en traçant les droites de Tafel dans un faible domaine de potentiel de part et d’autre du potentiel E_{corr} . Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} ont été déterminées à partir de l’intersection de la droite anodique avec la droite perpendiculaire issue du potentiel E_{corr} .

L’ensemble des valeurs d’ i_{corr} et la résistance de polarisation R_p des échantillons est regroupé dans le tableau suivant :

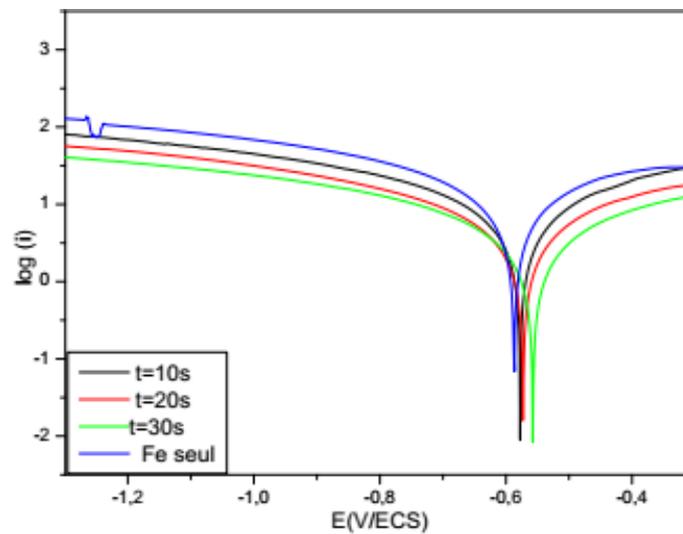
Temp(s)	t=30	t=20	t=10	Fe (seul)
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2 635,718	3616,688	5 490,656	8 731,3
E_{corr} (mV/ECS)	-559,597	-579,556	-582,969	-595.11
ΔE_{corr} (mV/ECS)	35.513	18.554	12.141	
R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	19,44	2,61	1,26	0,86

Il est important de noter que selon les courbes de la figure V-7 que lorsque la teneur en zinc augmente sur la surface de la couche de fer, la densité i_{corr} diminue, ce qui indique que la résistance à la corrosion dans le milieu étudié augmente significativement. On remarque aussi que les valeurs de R_p (Tableau V.1) augmentent au fur et à mesure que les valeurs de i_{corr} diminuent. Ces résultats sont en bon accord car la résistance R_p est inversement proportionnelle à i_{corr} et peut être obtenue par la relation de Stern-Geary [12] selon :

$$R_p = [\beta_a \beta_c] / [2,3(\beta_a + \beta_c) i_{corr}]$$

Où β_a et β_c sont, respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique.

$$\Delta E_{corr} = \Delta E_{corr}(Fe\ seul) - \Delta E_{corr}(Fe-Zn)$$



FigV-7 : Courbes de Tafel obtenues pour la couche de Fe seule et la couche chargée par des grains de Zn dans un milieu HCl 0.1M

V-3 L'élaboration des alliages de Fe-Zn par codéposition

Les alliages de Fe - Zn concernés dans cette deuxième partie de l'étude sont élaborés en variant le rapport des concentrations des deux éléments fer et zinc. Les ions de Zn^{2+} et Fe^{2+} sont déposés simultanément sur une couche de fer en Zn par chronoampérométrie en imposant un potentiel fixe de -1.5 V. Les échantillons ainsi préparés subissent séparément des tests de corrosion dans un milieu agressif formés d'une solution de HCl 0.1 M. pour cela il faut d'abord passer par l'étude du comportement électrochimique de la couche du fer dans une solution mixte de $FeSO_4$ et $ZnSO_4$

V-3-1 Comportement électrochimique de la couche de fer dans une solution mixte de $FeSO_4$ et $ZnSO_4$

L'étude du comportement électrochimique de la couche de fer plongée dans une solution mixte de FeSO_4 (0.05M) et ZnSO_4 (0.05M) à été réalisée en utilisant le rapport des cations $\text{Fe}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ (1/1). La courbe correspondante (figure V-8) est tracée avec une vitesse de balayage 10mv/s, du potentiel a l'abandon vers -1.5 V puis inversé vers les potentiels anodiques. On remarque durant le balayage vers les potentiels cathodiques deux pics à -1.19 et -1.3 V qui sont associés a la réduction des ions Fe^{2+} et Zn^{2+} respectivement. En continuant le balayage un autre pic apparait -1.4 V. est associer au dégagement d'hydrogène. Dans le balayage anodique on observe un pic à potentiel -0.9 V correspond à l'oxydation de zinc. Le courant augmente en balayant plus anodiquement qui indiquant ainsi l'oxydation du fer [10]. La présence d'un croisement des branches cathodiques, témoigne la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des nouvelles phases de Fe et Zn [13-14]

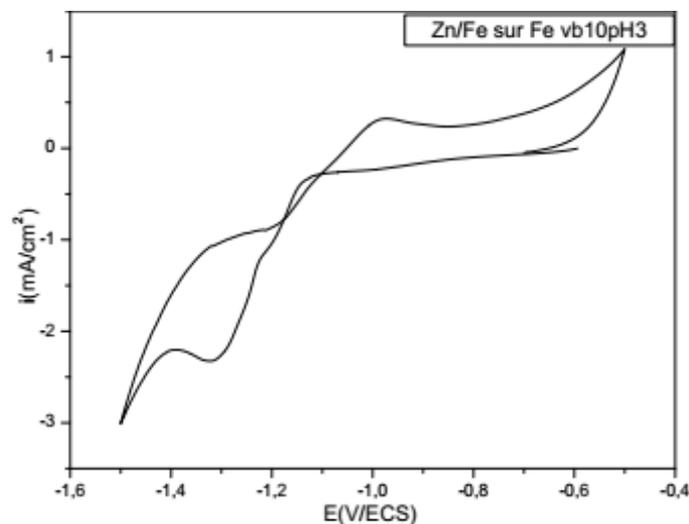
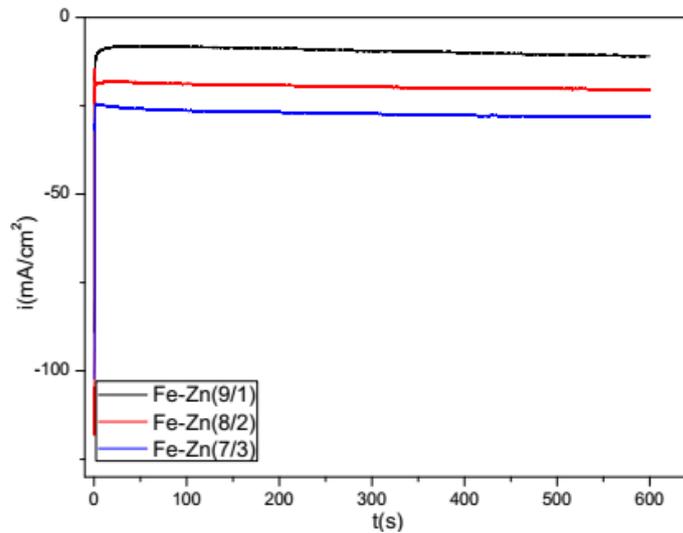


Fig-V-8: Voltampérogramme cyclique d'une couche de fer dans une solution mixte de FeSO_4 et ZnSO_4 0.005M

V-3-2 Etude en Chronoampérométrie

L'étude précédente en voltampérométrie nous aidé à déterminer le potentiel à imposer à l'électrode de travail pour élaborer nos échantillons d'alliage de Fe – Zn. On a opté pour les rapports des deux éléments : 9/1 ; 8/2 ; 7/3. Le même potentiel de -1.5V a été appliqué pour les trois échantillons préparés. La température et le pH sont maintenus à 25°C et 3 respectivement pour tous les échantillons étudiés. La figure V-7 montre les courants de la transition pour la formation des couches d'alliages Fe- Zn pour les rapports de concentrations cités ci- dessus. Les courbes montrent clairement les diminution des courants indique que les

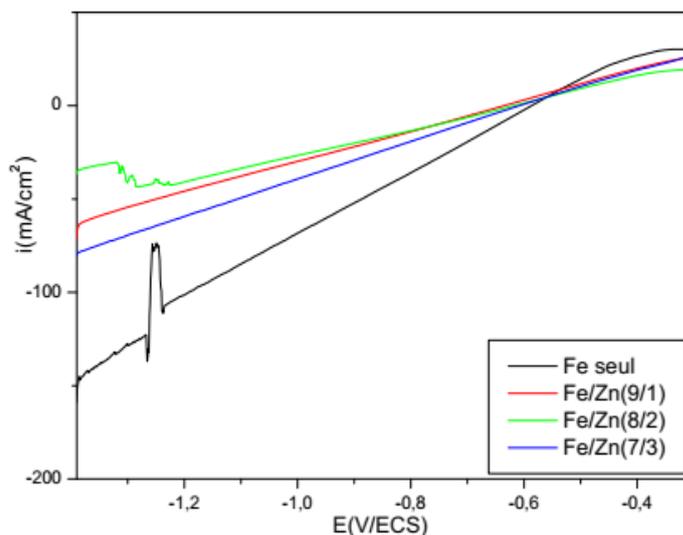
phénomènes ce déroulent sous contrôle de diffusion conformément au comportement de Cottrel [9-10].



FigV-9: Codéposition du Zn et Fe sur une couche de fer à différents rapports de concentrations durant 10 mn à potentiel imposé de -1.5 V.

V-4 Courbes de polarisation de Tafel

Pour réaliser l'étude on corrosion de l'alliage de Fe-Zn avec différents rapports de concentrations des deux éléments.

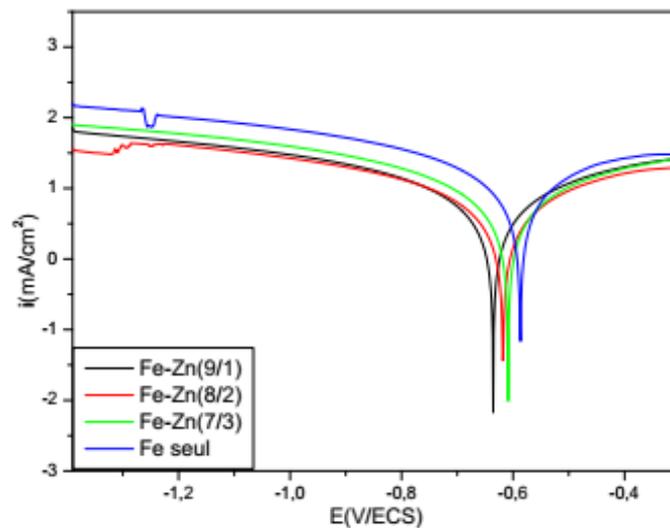


FigV-10 : courbes de la polarisation: des Fe seul et l'alliages Fe/Zn à différents rapports (9/1),(8/2)et (7/3) respectivement dans un milieu HCl0.1M

On commence par la corrosion de la couche de fer dans un milieu agressif constitué d'une solution de HCl 0.1M, on applique un potentiel de domaine [-1,4 à -0.3V] et à une vitesse de balayage de 10 mV/s, on enregistre les courbes de polarisation qui montrent la variation de la

densité de courant en fonction du potentiel. On remarque que le courants anodique relatif a la couche de fer seule est situé au dessus des autres courants anodiques associés à la couche du fer alliée avec du zinc. Malgré qu'il n'y a pas une influence significative de la présence de Zn , on peut dire qu'il acte comme inhibiteur de corrosion[15-16].

Pour remonter aux différents paramètres de la corrosion de la couche du fer seule et alliée en zinc tracer les courbes de Tafel relatives a chaque rapport de concentration .ces courbes sont enregistré sur la figure V 11



FigV-11 : Courbes de Tafel obtenues pour la couche de Fe seule et la couche chargée par des grains de Zn dans un milieu HCl0.1M

L'ensemble des valeurs d' i_{corr} et R_p des échantillons est regroupé dans le tableau suivant :

	Zn (seul)	Fe-Zn (7/3)	Fe-Zn (8/2)	Fe-Zn (9/1)	Fe (seul)
$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	1 009,0	3155,7	3 844,6	4 733,544	8 731,3
E (mV /ECS)	-855,25	-635,754	-619,07	-609,662	-595,11
ΔE_{corr}	260,14	40,644	23,96	14.552	
$R_p(K\Omega.cm^2)$	4,15	1.8	1.6	1.4	0.86

On remarque alors que le courant de la corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de Zn dans la couche de fer. A la lumière de ces résultats, il est clair que la présence de Zn comme allié joue aussi le rôle d'inhibiteur de corrosion surtout quand il est présent en quantité plus ou moins considérable.

De manière générale dans les deux cas soit l'élaboration des grains de Zn sur la surface du fer par courte électrolyse directe ou bien l'alliage de Fe -Zn, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en zinc, la différence des potentiels de corrosion est inférieure à 85 mV et que les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère des inhibiteurs et montrent clairement que le Zn réduit la vitesse de dissolution anodique de la couche de fer [17-18].

Références

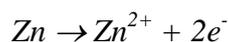
- [1] Y. Radé, Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique, 10 (1983).
- [2] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [3] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta 50 (2005) 4405.
- [4] Fábio R. Bento, Lucia H. Mascaro Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1752–1756
- [5] J.A. Harrison, H.R. Thirsk. (1971). *The Fundamentals of Metal Deposition*, Dans Electroanalytical Chemistry, A.J. Bard, V5. Marcel Dekker, USA
- [6] M. Paunovic, M. Schlesinger, "*Fundamentals of Electrochemical Deposition*", Wiley Interscience publication, New York, USA (1998)..
- [7] Oskam, G., Long, J. G., Natarajan, A., & Searson, P. C. (1998). Electrochemical deposition of metals onto silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(16), 1927.
- [8] Argañaraz, M. B. Q., Vázquez, C. I., & Lacconi, G. I. (2010). Copper electrodeposition onto hydrogenated Si (1 1 1) surfaces: Influence of thiourea. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 639(1-2), 95-101.
- [9] Scharifker, B., & Hills, G. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 28(7), 879-889.
- [10] Gunawardena, G., Hills, G., Montenegro, I., & Scharifker, B. (1982). Electrochemical nucleation: part I. general considerations. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 138(2), 225-239.
- [11]Thangaraj, V., Ravishankar, K., & Chitharanjan Hegde, A. (2008). Surface Modification by Compositionally Modulated Multilayered Zn-Fe Alloy Coatings. *Chinese Journal of Chemistry*, 26(12), 2285-2291.
- [12] BOUAOUD, M. (2015). Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable (Doctoral dissertation).
- [13]Gómez, E., Pelaez, E., & Vallés, E. (1999). Electrodeposition of zinc+ iron alloys: I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469(2), 139-149.

- [14] Amirat. S, Rehamnia .R, Bensalem . R, Creus. J, (2015, Alloy Zn-Fe electrodeposition from chloride electrolyte, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (7) 1865-1871
- [15] Karahan. I. H, Çetinkara. H. A & Güder. H. S, (2008) Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatinas additive, *Transactions of the IMF*, 86(3), 157-161
- [16] Yogesha. S, Chitharanjan Hegde .A, (2011), Optimization of deposition conditions for development of high corrosion resistant Zn-Fe multilayer coatings, 211, 1409–1415
- [17] Touhami, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., Ramdani, A., & Elkacemi, K. (2000). Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corrosion science*, 42(6), 929-940.
- [18] El Achouri, M., Kertit, S., Gouytaya, H. M., Nciri, B., Bensouda, Y., Perez, L., ... & Elkacemi, K. (2001). Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α , ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide). *Progress in Organic Coatings*, 43(4), 267-273.

Conclusion générale

L'ensemble de ce travail de thèse a porté sur l'élaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxyde de zinc

Dans la première partie de l'étude on a cherché de produire une couche d'oxyde de zinc par balayage anodique de potentiel en présence d'une plaque de zinc très pure en milieu chlorure. Il s'avère que dans les milieux très acides la zone active est prépondérante, par conséquent la formation des couches passives a voué à l'échec. Dans cette zone l'oxydation de zinc est carrément traduite par la réaction :



En milieu très basique la passivation n'est possible que pour des faibles vitesses de balayage à cause de l'abondance des ions OH⁻. Pour des pH modérés (6-8) la formation de l'oxyde de zinc est possible mais elle très sensible à la vitesse de balayage. Dans ce domaine de pH et sans accéder la zone de transpositive du zinc l'oxyde de zinc est majeur dans la composition de la couche qui se forme à la surface du zinc. En effet Les films formés à faible vitesses de balayage sont caractérisés par la présence des grains alignés. En effet, en augmentant la vitesse de balayage (dans la gamme des faibles vitesses) les tailles des grains des films passifs diminuent. En présence de l'oxygène comme précurseur les surface passivées sont nettement améliorées, et les nanotiges développées à la surface sont bien alignées. La structure donnée par les images MEB est selon la littérature très caractéristique du ZnO. L'analyse par DRX révèle la présence de la variété allotropique hexagonale compacte de ZnO. Cette variété (Wurtzite) très demandée pour des applications en optique.

L'étude par spectroscopie Raman montre clairement la présence de pics caractéristiques du au ZnO hexagonal de la structure Wurtzit.

Le spectre PL révèle a présente d'une bande d'émission UV centrée à environ 390 nm, une bande d'émission visible dans la gamme de 420-425 nm et une émission verte centrée à environ 523 nm.

Après cette étude on a exploré la technique de l'électrodéposition des films de ZnO et également des films de ZnO dopés par l'euporium Eu³⁺ à partir d'un bain de nitrates. Les cristaux de ZnO se germinent selon une nucléation tridimensionnelle contrôlée par la diffusion. La morphologie des surfaces obtenues par cette technique est nettement différente par rapport al'aux surfaces préparées par la méthode de polarisation anodique. Les nanostructures de ZnO formées par cette dernière méthode sont bien alignées formées par

des tiges hexagonaux bien répartis sur toute la surface. Contrairement à la méthode précédente l'électrodéposition offre selon les spectres DRX une bonne cristallinité des films formés.

L'étude des couches de ZnO dopé par l'euporium à différents taux de dopage (1, 2 et 3%) a montré qu'en augmentant le taux de dopage par l'euporium la taille des grains de ZnO diminue. Les images MEB montrent pour un dopage de 1% la surface est moins occupée par rapport aux surfaces de ZnO seules les tailles des nanotiges formées sont plus faibles. Pour des dopages plus concentrés en euporium, on remarque que les nanostructures de ZnO formées à la surface sont complètement transformées en nanoparticules (nanoflakes) de tailles encore faibles.

L'analyse par DRX montre l'existence d'un pic plus intense situé à environ $2\theta = 34^\circ$ ceci indique une croissance préférentielle des films de ZnO/Eu suivant la direction [002]. La taille des cristallites des nanostructures de ZnO diminue pour les taux de dopage compris entre 1% à 3%. Cela est dû à l'apparition de nouvelles cristallites de petite taille par rapport à la précédente après l'incorporation de l'Eu.

L'analyse par transmission optique des couches de ZnO non dopées et dopées indique que la valeur moyenne de transmittance du ZnO seul est d'environ 75%, alors que les échantillons dopés d' Eu^{3+} (ZnO / Eu^{3+}) (1%, 2%, 3%) la transmittance qui est comprise entre 50% et 60%. La diminution de l'énergie de gap est peut-être due soit à la variation des concentrations et de la diffusion des porteurs par microstructure des défauts.

Bien que les photocourants générés par les films de ZnO seuls sont légèrement meilleurs mais en présence des dopants ces courants restent significatifs et également stables. Nous pensons que cette diminution est due à la structure composite plus poreuse de la couche qui limite ainsi la mobilité des électrons. Cette limitation se répercute directement sur la conductivité électrique du film.

Les résultats obtenus dans cette dernière partie de l'étude ne reflètent pas une grande efficacité inhibitrice de Zn dans la couche de fer. Néanmoins la présence de Zn que ce soit en surface d'une couche de fer ou allié avec le fer de la couche peut agir comme inhibiteur en atténuant le courant de corrosion.

Résumé

Ce travail de thèse, consiste en première partie à préparer des couches minces de ZnO, par polarisation anodique du zinc pur dans un bain en chlorures de pH légèrement basique. En seconde partie les films de l'oxyde de zinc individuels et dopés par l'euporium sont élaborés par électrodéposition directe à partir d'un bain nitrates sur un substrat en ITO. La polarisation des surfaces pures en zinc conduit a des couches passives contenant du ZnO. On a montré que la vitesse de balayage est un paramètre clé. En effet les faibles vitesses de balayage sont plus commodes pour avoir des films passifs riches en ZnO. les analyses par DRX, MEB AFM, PL, et Spectroscopie Raman montrent que la variété de ZnO formé est la Würtzite. Les nanotiges de ZnO qui se développent a la surface sont bien alignés sous forme de bâtonnets hexagonaux qui donnent des émissions en UV et UV Visible. Par électrodéposition direct L'insertion de l'euporium dans la matrice du ZnO même en faible concentration provoque une diminution de la taille des grains de ce dernier. Les films de ZnO dopés par une faible concentration de l'euporium sont dotés de propriétés optiques meilleures. L'étude en corrosion montre bien que la présence de Zn en surface d'un substrat en ou comme allié avec le fer diminue la vitesse de corrosion du fer seul.

Mots clés: Electrodeposition, Nanostructures, ZnO, Dopage, polarisation anodique,

Abstract

This thesis consists, in the first part, of preparing thin ZnO layers by anodic polarization of pure zinc in a slightly basic pH chloride bath. In the second part, the individual zinc oxide films doped with europium are produced by direct electroplating from a nitrate bath on an ITO substrate. The polarization of the pure zinc surfaces leads to passive layers containing ZnO. It has been shown that the scanning speed is a key parameter. Indeed, the low scanning speeds are more convenient for passive films rich in ZnO. XRD, MEB AFM, PL, and Raman Spectroscopy analyzes show that the variety of ZnO formed is Würtzite. The ZnO nanorods that develop on the surface are well aligned in the form of hexagonal rods that give UV and UV Visible emissions. By direct electrodeposition the insertion of europium into the ZnO matrix even in low concentration causes a decrease in the grain size of ZnO. ZnO films doped ZnO nanorods with a low concentration of europium have better optical properties.

The corrosion study shows that the presence of Zn on the surface of a substrate or as it alloys with iron decreases the corrosion rate of the iron alone

Keywords: anodic polarization, Electrodeposition, Nanostructure, ZnO et doping.

المخلص

يبين الجزء الاول من هذه الاطروحة تحضير طبقات ضعيفة السمك عن طريق اكسدة سطوح الزنك الصافي باستعمال محلول الكلور. وقد لوحظ ان سرعة تطبيق الكمون يلعب دورا مهما في تحضير هذه الصفائح. اما الجزء الثاني يتمثل في اوكسيد الزنك عن طريق التحليل الكهربائي لمحلول نترات الزنك. بينت طرق التحليل UV- vis ان اوكسيد الزنك المتحصل عليه يتبلور في شكل متوازية (متحادية) اما DRX, MEB, AFM, PL المستعملة اظهرت ان اوكسيد الزنك المتكون يعطي انبعثا مرئيا. اما اوكسيد الزنك المحضر عن طريق التحليل الكهربائي UV- vis مباشرة عند ادراج عنصر الاوروبيوم في مصفوفته حتى ولو بتراكيز منخفضة يؤدي الى انخفاض في ابعاد جزيئ اكسيد الزنك. طبقات اوكسيد الزنك الرقيقة المطعمة بتراكيز منخفضة من الاوروبيوم لها خصائص بصرية افضل. بينت دراسة التاكل لطبقة من الحديد مزوع فوقها بعض درات الزنك او فوقها سبيكة من الحديد والزنك ان سرعة التاكل للحديد تتناقص بوجود الزنك

الكلمات المفتاحية الاستقطاب المهبطي التموضع الكهربائي الهياكل النانوية اكسيد الزنك التطعيم.....