



Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable

Toni Massoud

► To cite this version:

Toni Massoud. Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66251 . tel-00833265

HAL Id: tel-00833265

<https://theses.hal.science/tel-00833265>

Submitted on 12 Jun 2013

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Toni MASSOUD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable

Soutenue le 10/07/2012

devant le jury composé de :

M. Roland Oltra	Directeur de recherche à l'Université de Bourgogne/CNRS	Rapporteur
M. Hans-Henning Strehblow	Professeur à la Heinrich Heine Universität Düsseldorf	Rapporteur
M. Didier Devilliers	Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie	Examineur
M. Dieter Landolt	Professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne	Examineur
M. Philippe Marcus	Directeur de Recherche à Chimie ParisTech/CNRS	Directeur de thèse
M. Vincent Maurice	Directeur de Recherche à Chimie ParisTech/CNRS	Co-Directeur de Thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de Chimie ParisTech (UMR CNRS 7045).

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Marcus, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir confié ce sujet et d'avoir assuré la direction scientifique de ce travail. Les nombreuses idées qu'il m'a proposées ont permis d'approfondir les interprétations et enrichir ce mémoire.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Vincent Maurice, Directeur de Recherche CNRS, qui fut mon responsable direct et qui s'est vivement investi dans ce travail. Sa disponibilité, ses compétences scientifiques, ses conseils et ses corrections m'ont apporté une aide inestimable dans ce travail.

Mes très sincères remerciements aux membres de mon jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci à Monsieur Roland Oltra, Directeur de recherche au CNRS et Monsieur Hans-Henning Strehblow, Professeur Emérite de l'Université de Düsseldorf, d'avoir accepté la tâche de rapporteur. Merci à Monsieur Didier Devilliers, Professeur de l'Université Paris VI, et Monsieur Dieter Landolt, Professeur Honoraire à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne d'avoir accepté d'examiner ma thèse.

Je voudrais ensuite remercier les membres de l'équipe avec qui j'ai travaillé : Madame Lorena Klein et Monsieur Antoine Seyeux, ingénieurs de Recherche CNRS, de m'avoir formé aux techniques de microscopie à champ proche ainsi qu'à la préparation de surfaces de monocristaux, Monsieur Frédéric Wiame, Maître de conférences à Chimie-Paristech, pour m'avoir formé à l'utilisation de la spectroscopie à effet tunnel.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes travaillant au LPCS pour avoir répondu à mes interminables questions. Je pense ainsi à Isabelle Frateur, Dominique Costa et Bob Diawara.... Je souhaite également remercier Sylvie Gandziarski et Marie-José Michel pour leur aide administrative et leur disponibilité.

Un très grand Merci aux thésards, aux stagiaires et aux post-docs que j'ai croisés pendant ces trois années pour la belle ambiance au sein du bureau et pour avoir fait que ce travail se

déroule dans l'amitié et la bonne humeur. Je pense ainsi à Clément, François, Vincent, Matthieu, Thomas, Pierre-Alain, Hao, Jae Dong, Inès, Sarah, Meriem, Maud, Feng, Lili, Ning, Carole, Sophie, Arnaud, Antoine...

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille qui m'a soutenu pendant ce long chemin d'études, avec une pensée toute particulière à mon père, ma mère, mes sœurs et mes grands-parents.

Table de matières

Introduction général	1
Chapitre I : Etat de l'art et objectif de l'étude	5
I.A. Passivation du Nickel	5
I.A.1. Aspect électrochimique	5
I.A.1.1. En milieu acide	5
I.A.1.1. En milieu basique	7
I.A.2. Composition et épaisseur du film passif	8
I.A.3. Propriétés structurales	9
I.A.3.1. Structures cristallographiques du nickel, de l'oxyde NiO et de l'hydroxyde Ni(OH) ₂	9
I.A.3.2. Structure du film passif en milieu acide	13
I.A.3.3. Structure du film passif en milieu basique	16
I.A.4. Propriétés électroniques	17
I.A.4.1. Propriétés électroniques de NiO	17
I.A.4.2. Propriétés électroniques de Ni(OH) ₂	26
I.A.4.3. Propriétés électroniques du film passif	28
I.B. Passivation du Fer	31
I.B.1. Composition et épaisseur du film passif	31
I.B.2. Propriétés structurales	34
I.B.2.1. Structures cristallographiques de Fe ₃ O ₄ et de γ -Fe ₂ O ₃	34
I.B.2.2. Structure du film passif	35
I.B.3. Propriétés électroniques	37
I.B.3.1. Propriétés électroniques de Fe ₃ O ₄ et de Fe ₂ O ₃	37
I.B.3.2. Propriétés électroniques du film passif	38
I.C. Passivation du chrome	41
I.C.1. Composition et épaisseur du film passif	41
I.C.2. Propriétés structurales	41
I.C.2.1. Structures cristallographiques de α -Cr ₂ O ₃ et de Cr(OH) ₃	41
I.C.2.2. Structure du film passif	43
I.C.3. Propriétés électroniques	44
I.C.3.1. Propriétés électroniques de α -Cr ₂ O ₃ et de Cr(OH) ₃	44
I.C.3.2. Propriétés électroniques du film passif	45
I.D. Passivation de l'acier inoxydable	47
I.D.1. Introduction sur les aciers inoxydables	47
I.D.2. Composition et épaisseur du film natif	50
I.D.3. Aspect électrochimique	51
I.D.4. Composition et épaisseur du film passif	52
I.D.5. Propriétés structurales	58
I.D.5.1. Structure du spinelle Fe-Cr	58
I.D.5.2. Structure du film passif	59
I.D.6. Propriétés électroniques du film passif	61
I.E. Objectif de l'étude	65

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales	67
II.A. Microscopie à effet tunnel (STM)	67
II.A.1. Introduction	67
II.A.2. Effet tunnel	69
II.A.3. Courant tunnel	71
II.A.3.1. Modèle de Simmons	71
II.A.3.2. Théorie de Tersoff-Hamann	72
II.A.3.3. Extension de la théorie de Tersoff-Hamann	74
II.A.4. Principe de la microscopie à effet tunnel	75
II.A.4.1. Principe de base	75
II.A.4.2. Résolution latérale	77
II.A.5. Pointes STM	78
II.A.6. Etalonnage du STM	82
II.A.7. Application électrochimique en milieu liquide	83
II.A.7.1. Principe de fonctionnement	83
II.A.7.2. Préparation des pointes	85
II.A.7.3. Cellule électrochimique STM	87
II.A.8. Limitations de la microscopie à effet tunnel <i>in situ</i>	88
II.A.9. Appareillage utilisé	89
II.B. Spectroscopie à effet tunnel	90
II.B.1. Introduction	90
II.B.2. Principe de base de la spectroscopie à effet tunnel I(V)	91
II.B.3. Mode Topo-Spectro	94
II.B.4. Avantages et limitations de la spectroscopie tunnel	95
II.C. Préparation de surfaces des échantillons	96
II.C.1. Polissage mécanique	97
II.C.2. Polissage électrochimique	97
II.C.3. Recuit sous H ₂	99
II.D. Conditions expérimentales	101
II.D.1. Solutions utilisées	101
II.D.2. Protocoles expérimentaux	101

Chapitre III : Etude à l'échelle nanométrique par spectroscopie à effet tunnel des propriétés électroniques du film passif formé sur le nickel 103

III.A. Ni(111) passivé en milieu acide (0,05 M H₂SO₄ +0,095 M NaOH, pH=2,3)	103
III.A.1. Préparation de la surface <i>in situ</i>	103
III.A.1.1. Topographie de la surface avant réduction de l'oxyde natif	103
III.A.1.2. Réduction de l'oxyde natif	104
III.A.1.3. Topographie de la surface après réduction de l'oxyde natif	106
III.A.2. Mesures STM et STS <i>ex situ</i> de la surface passivée par saut de potentiel à E _s = 815 mV/ESH	107
III.A.2.1. Topographie de la surface passivée	107
III.A.2.2. Courbes spectroscopiques I(V _t) obtenues sur le film passif formé à E _s = 815 mV	110
III.A.2.3. Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film passif formé à E _s = 815 mV	113

III.B. Ni(111) passivé en milieu basique (NaOH, pH =13)	122
III.B.1. Préparation de la surface <i>in situ</i>	122
III.B.2. Mesures STM et STS <i>ex situ</i> de la surface passivée par saut de potentiel à $E_s = -270$ mV/ESH	125
III.B.2.1. Topographie de la surface passivée	125
III.B.2.2. Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film passif formé à $E_s = -270$ mV	127
III.B.2.3. Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film passif formé à $E_s = -270$ mV	129
III.B.3. Mesures STM et STS <i>ex situ</i> de la surface passivée par saut de potentiel à $E_s = 340$ mV/ESH	133
III.B.3.1. Topographie de la surface passivée	133
III.B.3.2. Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film passif formé à $E_s = 340$ mV	135
III.B.3.3. Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film passif formé à $E_s = 340$ mV	137
III.C. Bilan et implication sur les propriétés de résistance à la corrosion et les mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée sur le nickel	145

Chapitre IV : Etude *in situ* par microscopie à effet tunnel de la nanostructure de la couche passive formée sur acier inoxydable

IV.A. Topographie de la surface de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par le film d'oxyde natif	151
IV.B. Etude électrochimique en milieu H_2SO_4 0,5 M	158
IV.B.1. Essais de réduction de l'oxyde natif	158
IV.B.2. Comportement potentiodynamique	159
IV.C. Topographie de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) polarisée dans le domaine pré-passif	161
IV.D. Topographie <i>in situ</i> de la surface de Fe-18Cr-13Ni(100) polarisée dans le domaine passif	164
IV.D.1. Passivation de la surface à $E_s = 350$ mV	165
IV.D.2. Passivation de la surface à $E_s = 500$ mV	167
IV.D.3. Passivation de la surface à $E_s = 700$ mV	175
IV.E. Bilan	181

Chapitre V : Etude à l'échelle nanométrique par spectroscopie à effet tunnel des propriétés électroniques de la couche passive formée sur acier inoxydable

V.A. Mesures STM et STS <i>ex situ</i> de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par le film d'oxyde natif	185
V.A.1. Topographie de la surface couverte par le film d'oxyde natif	185
V.A.2. Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film natif	187
V.A.3. Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film natif	189
V.B. Mesures STM et STS <i>ex situ</i> de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée en milieu acide H_2SO_4 0,5 M	192
V.B.1. Après deux heures de passivation à $E_s = 500$ mV/ESH	192

V.B.1.1. Topographie de la surface passivée	192
V.B.1.2. Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur la couche passive	194
V.B.1.3. Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur la couche passive	195
V.B.2. Après cinq heures de passivation à $E_s = 500$ mV/ESH	199
V.B.2.1. Topographie de la surface passivée	199
V.B.2.2. Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur la couche passive	200
V.B.2.3. Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur la couche passive	201
V.C. Bilan	205
 Conclusion générale et perspectives	 209
 Références	 215

Introduction générale

La corrosion peut être définie comme étant une dégradation d'un matériau (souvent un matériau métallique) ou de ses propriétés suite à une interaction entre celui-ci et son milieu environnant. La passivité représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est considérablement ralentie par la présence d'une couche d'oxyde / hydroxyde tridimensionnelle ultra-mince et bien adhérente sur leur surface. Cette couche qui sépare le métal du milieu corrosif est dite « couche passive ». La découverte de la passivité des métaux remonte au XVIII^e siècle quand certains auteurs ont observé une chute de réactivité du fer lorsqu'il est immergé dans une solution concentrée d'acide nitrique. Christian Schönbein est le premier qui a utilisé le terme passivité (en 1836) afin de décrire cette diminution de la réactivité justement attribuée, par lui-même et Faraday, à la formation d'un film d'oxyde superficiel.

Les métaux et alliages, dont les aciers inoxydables, ont un large domaine d'applications dans différents secteurs (aérospatial, construction, énergie, transport...). Ainsi l'influence de la corrosion sur ces différents secteurs, et donc sur l'économie en général, est considérable. Le coût de la corrosion dans les pays industrialisés est estimé à environ 3,5% du produit national brut et on estime qu'à chaque seconde une perte de 5 tonnes d'acier est générée dans le monde par la corrosion.

Limiter et comprendre les phénomènes de corrosion est donc indispensable pour augmenter et prévoir la durée de vie des installations. Dans ce but, de nombreux scientifiques se sont mobilisés pour comprendre la corrosion et l'anticorrosion et de nombreux travaux ont été effectués sur les films passifs formés sur les métaux et alliages. Ces travaux ont été consacrés à l'étude de la composition, de l'épaisseur, de la structure et des propriétés électroniques de ces films. Toutefois, parmi l'ensemble de ces travaux, il existe très peu d'études sur leur nanostructure et encore moins sur les relations entre la nanostructure et les propriétés locales des couches passives. Or cet aspect est très important pour pouvoir faire le lien entre les propriétés locales des films et l'amorçage de la corrosion localisée, qui est une sorte de « maladie » de l'état passif, pernicieuse et difficile à prévoir.

Cette thèse a pour objectif d'étudier la nanostructure et les propriétés électroniques locales des films passifs formés sur le nickel pur et sur un acier inoxydable Fe-Cr-Ni. Elle a

été réalisée sur des monocristaux d'orientation bien définie afin de s'affranchir de l'influence des défauts de microstructure des substrats et de bien contrôler la surface. Nous avons choisi d'effectuer cette étude par microscopie à effet tunnel, car cette technique permet d'étudier les surfaces à haute résolution (résolution latérale d'environ 0,1 nm) sous contrôle du potentiel électrochimique et par spectroscopie à effet tunnel *ex situ* qui, combinée à l'imagerie topographique, est la technique la plus appropriée pour réaliser des mesures spectroscopiques locales et les corréler à la nanostructure (résolution latérale d'environ 0,5 nm).

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique détaillée de travaux réalisés sur les films passifs formés sur nickel, fer, chrome, alliages Fe-Cr et aciers inoxydables. Il résume les travaux consacrés à l'étude de la composition, de l'épaisseur et de la structure de ces films. De plus, il récapitule les travaux consacrés aux propriétés électroniques de ces films et de leurs constituants principaux.

Le deuxième chapitre présente les techniques principales utilisées au cours de cette thèse, à savoir la microscopie à effet tunnel (STM) et la spectroscopie à effet tunnel (STS). L'utilisation de la première en milieu liquide ainsi que l'utilisation de la seconde combinée à l'imagerie sont décrites en détail. Ce chapitre présente également la méthode de préparation des pointes et de la surface des monocristaux utilisés, qui sont très critiques pour ce type de mesures.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude par STM/STS des propriétés électroniques locales des films passifs formés à la surface orientée (111) du nickel dans différentes conditions (pH et potentiel). Pour chacun des films étudiés, les propriétés électroniques des sites granulaires et celles des sites inter-granulaires ont été mesurées pour la première fois.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude par STM électrochimique *in situ* (EC-STM) des modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide d'un alliage Fe-18Cr-13Ni monocristallin orienté (100) couvert par un film d'oxyde natif. La topographie du film natif et celle des films formés après polarisation de la surface à différents potentiels situés dans le domaine pré-passif ou passif ont été étudiées *in situ* pour la première fois sur une surface monocristalline.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude par STM/STS des propriétés électroniques locales à l'échelle nanométrique du film natif formé à la surface de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) ainsi que celles de films passifs formés au même potentiel de passivation mais à

des temps de polarisation croissants. Là encore, il s'agit de la première étude de cette nature sur un acier inoxydable.

Une conclusion générale clôt la présentation de ce mémoire.

Chapitre I :

État de l'art et objectif de l'étude

I.A. Passivation du Nickel

I.A.1 Aspect électrochimique

L'allure des courbes de polarisation obtenues sur le nickel dépend principalement du pH, mais également de l'état de surface, et en particulier de l'orientation cristallographique du substrat. On citera dans ce paragraphe uniquement les études électrochimiques qui se rapprochent le plus des conditions expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

I.A.1.1 En milieu acide

La courbe de polarisation obtenue par Zuili *et al* [Zuili, 2000] sur un monocristal Ni(111) montre un pic d'activité A_1 , qui est attribué à la dissolution et à la passivation du nickel (Figure I-1(a)). La quasi-totalité de la charge enregistrée sous le pic (A_1) en milieu acide correspond à la dissolution du nickel métallique sous forme d'ions Ni^{2+} . Cette dissolution est beaucoup plus importante en milieu acide qu'en milieu basique. Par conséquent le pic (A_1) devient plus intense lorsque le pH diminue [MacDougall, 1976]. Un pic d'activité similaire à celui obtenu par Zuili *et al* [Zuili, 2000] a été observé dans différentes études effectuées également sur Ni(111) et en milieu acide [Magnussen, 2000 ; Nakamura, 2004 ; Oudar, 1979 ; Scherer, 2003]

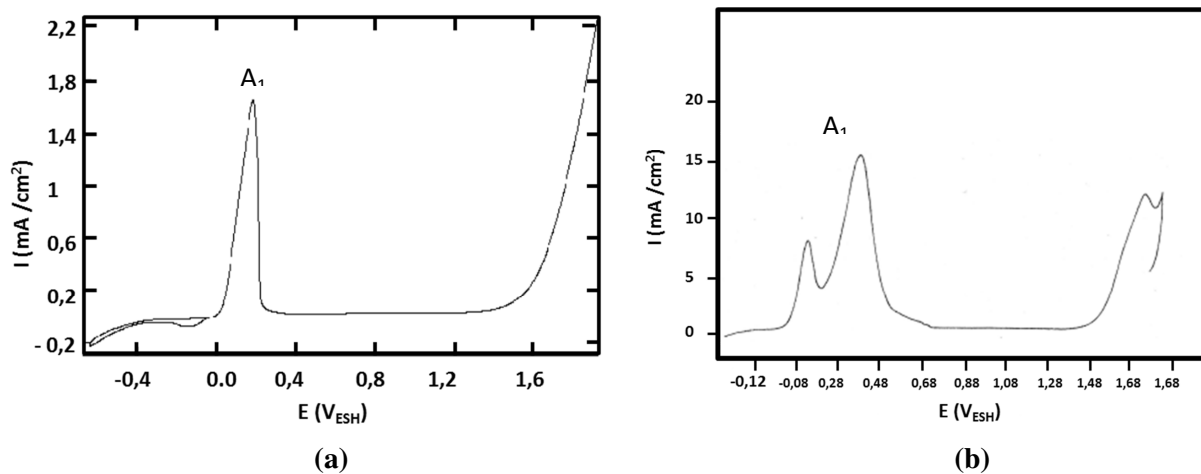


Figure I-1 : Courbes de polarisation obtenues sur des échantillons de Ni en milieu acide. (a) Ni(111), solution 0,05 M H_2SO_4 + 0,095 M NaOH (pH=3), $dE/dt = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ [Zuili, 2000]. (b) Ni polycristallin, solution 0,5 M H_2SO_4 (pH=0,3), $dE/dt = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990].

Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990] ont obtenu sur Ni polycristallin un pic d'activité A_1 qui est beaucoup plus intense que celui sur Ni(111) et qui présente deux maxima (Figure I-1(b)). La présence de deux maxima n'a pas été élucidée dans ces deux articles, mais il est possible que le deuxième pic résulte de la contribution des joints de grains du substrat métallique ou bien de l'adsorption des impuretés provenant des réactifs utilisés pour préparer la solution comme l'ont suggéré MacDougall et Cohen [MacDougall, 1975] qui ont observé également ce doublet.

L'épaisseur de l'oxyde natif formé à l'air sur le nickel est d'environ 0,6 à 0,8 nm [MacDougall, 1974 ; Zuili, 1998 ; Zuili, 2000]. Ajoutons que les mesures XPS de Zuili [Zuili, 1998] montrent que ce film est composé d'oxyde de nickel NiO et d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ d'épaisseurs équivalentes 0,5 et 0,3 nm respectivement.

MacDougall et Cohen [MacDougall, 1976] ont examiné la réduction et l'activation de la surface de Ni(111) après une polarisation anodique de la surface dans une solution Na₂SO₄ à différents pH entre 2 et 8,4. Leurs résultats montrent qu'il est possible de réduire le film passif formé et de réactiver la surface à 100% lorsque le pH est inférieur à 2,8 avec une procédure de réduction cathodique modérée qui consiste à imposer un potentiel de -1,05 V/ESM (électrode de sulfate mercurieux) pendant 3 minutes. En revanche lorsque le pH est supérieur à 2,8 la réduction devient plus difficile et devient non significative à partir d'un pH égal à 5, même avec une procédure de réduction plus forte. D'après les auteurs la réaction de la réduction de NiO s'écrit :



Par conséquent la dépendance de la réaction de réduction avec la concentration en ions H^+ explique pourquoi la réduction se fait à un pH inférieur à 2,8.

En ce qui concerne la réduction de l'oxyde natif qui est moins épais que le film passif MacDougall et Cohen [MacDougall, 1974] ont montré que sa réduction est complète même à un pH de 8,4 en polarisant l'électrode à un potentiel suffisamment cathodique ($E = -1,35\text{V/ESM}$) pendant 10 minutes. La réduction de l'oxyde natif en milieu acide est confirmée par les images obtenues *in situ* par STM (Scanning tunneling microscopy) qui montrent les terrasses métalliques de Ni(111) après un traitement cathodique approprié [Scherer, 2003 ; Zuili, 1998 ; Zuili, 2000].

I.A.1.2 En milieu basique

La courbe de polarisation en milieu basique peut être divisée en trois régions (cf. Figure I-2). La région (A) qui est la région de l'hydroxyde $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Cette région contient le pic (a) qui est attribué à la formation d'une monocouche de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [Hahn, 1986 ; Weininger, 1963]. D'autres auteurs ont mentionné que ce pic contient également une contribution due à l'oxydation et la désorption d'un film d'hydrogène qui a été adsorbé à la surface de nickel lors du balayage cathodique [Medway, 2006 ; Visscher, 1980 ; Yau, 1994].

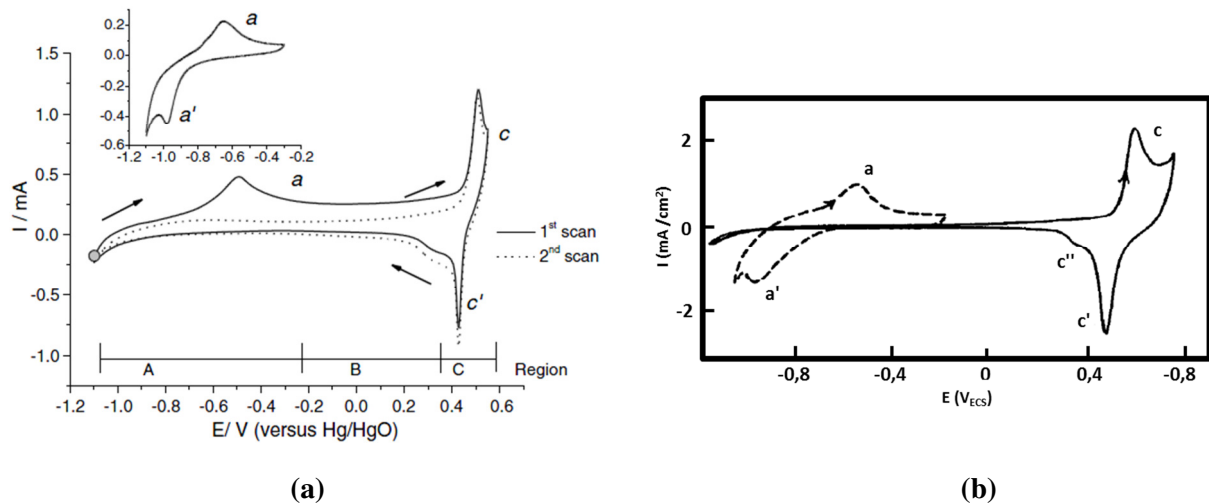


Figure I-2 : Courbes de polarisation obtenues sur des échantillons de Ni en milieu basique. (a) Ni(111), solution 1 M NaOH (pH=14), $dE/dt = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ [Medway, 2006]. (b) Ni polycristallin, solution 0,1 M NaOH (pH=13), $dE/dt = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ [Beden, 1988].

Le pic (a') est attribué à la réduction de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [Beden, 1988 ; Hahn, 1986 ; Medway, 2006 ; Yau, 1994]. Cependant, lorsque le potentiel anodique appliqué excède les valeurs de la région (A), la réduction du film passif n'est plus possible. Le pic (a') tend à disparaître et le pic (a) disparaît lors d'un deuxième cycle de balayage. Ce phénomène est attribué à la déshydratation irréversible $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ en $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ qui se forme à partir des potentiels situés dans la région B. Le plateau de courant dans cette région est attribué à la formation de 3 monocouches de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [Hahn, 1986]. En revanche les mesures de XPS de Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990] montrent que le film dans cette région (B) est bicouche avec une couche interne d'oxyde et une couche externe d'hydroxyde. La région (C) est la région des oxyhydroxydes de nickel. L'augmentation du potentiel dans cette région (C) conduit à l'oxydation du Ni(II) en Ni(III). Cette oxydation se traduit par l'apparition d'un pic (c) sur la courbe de polarisation. L'oxyhydroxyde formé est sous deux formes : $\beta\text{-NiOOH}$ et

γ -NiOOH. Les pics (c') et (c'') sont attribués respectivement à la réduction de β -NiOOH et γ -NiOOH en β -Ni(OH)₂ [Beden, 1988].

I.A.2 Composition et épaisseur du film passif

Le film passif formé sur le nickel par oxydation anodique est généralement décrit par un modèle de bicouche avec une couche interne d'oxyde NiO et une couche externe d'hydroxyde Ni(OH)₂ pouvant être hydratée (Figure I-3).

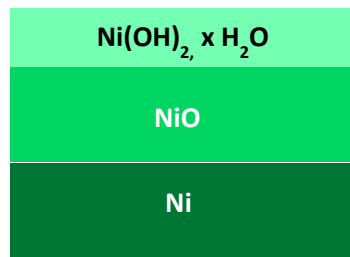


Figure I-3 : Le modèle bicouche du film passif formé sur un substrat de Ni. Le film passif est composé d'une couche interne de NiO et d'une couche externe de Ni(OH)₂.

Ce modèle est valable aussi bien en milieu acide sulfurique [Delichere, 1986 ; Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990 ; Magnussen, 2000 ; Marcus, 1979 ; Marcus, 1993 ; Scherer, 2003 ; Zuili, 2000] qu'en milieu acide perchlorique [Lochel, 1984], ou encore en milieu basique [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990].

Le film passif formé en milieu acide est généralement mince avec une épaisseur totale allant de 0,9 à 1,2 nm [MacDougall, 1976 ; MacDougall, 1976b ; Marcus, 1979 ; Marcus, 1993 ; Mitchell, 1985 ; Wagner, 1989]. D'autres auteurs ont trouvé une épaisseur plus élevée de l'ordre de 2 nm [Ohtsuka, 1978 ; Scherer 2003] et pouvant même atteindre 2,5 nm par augmentation du potentiel dans le domaine passif [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990]. La dépendance de l'épaisseur avec le potentiel de passivation est controversée : certains auteurs indiquent que l'épaisseur augmente linéairement avec le potentiel de passivation [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990 ; Scherer, 2003, Zuili 1998] alors que d'autres indiquent que l'épaisseur est indépendante du potentiel de passivation [MacDougall, 1976 ; Marcus 1993]. Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989] expliquent cette contradiction par le fait que l'épaisseur du film augmente rapidement à un potentiel donné. Au-delà de ce potentiel l'épaisseur augmente linéairement avec le potentiel mais avec une pente faible (0,7 nm/V). Cette augmentation linéaire qui est relativement faible aurait conduit certains auteurs à conclure que l'épaisseur est indépendante du potentiel de passivation. Scherer *et al* [Scherer, 2003] ont trouvé que

l'épaisseur du film passif augmente linéairement avec le potentiel de passivation avec une pente de $(1,7 \pm 0,2)$ nm/V en milieu acide pH=1. Cette même étude montre que la pente est de $(1,4 \pm 0,2)$ nm /V en milieu acide pH=2,7.

En milieu acide les épaisseurs relevées pour la couche interne d'oxyde de NiO sont de 0,55 nm [Marcus, 1993] et de 1,5 à 2 nm en fonction du potentiel de passivation [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990 ; Scherer, 2003, Zuili 1998]. Les épaisseurs relevées de la couche externe d'hydroxyde varient d'une fraction de monocouche [Mitchell, 1985] à 0,6 nm [Marcus, 1993]. L'épaisseur de cette couche externe d'hydroxyde est indépendante du potentiel de passivation [Hoppe, 1989 ; Hoppe 1990 ; Marcus, 1993].

L'effet de pH sur l'épaisseur du film passif est aussi controversé dans la littérature. MacDougall et Cohen [MacDougall, 1974 ; MacDougall, 1976] ont trouvé la même épaisseur du film passif à trois pH différents (pH = 8,4 ; pH = 4,5 et pH = 2,8). En revanche Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990] ont montré qu'en milieu basique (pH=13,8) la couche externe d'hydroxyde est plus épaisse que celle obtenue en milieu acide (pH = 0,3). L'épaisseur de cette couche externe augmente légèrement avec le potentiel et elle est entre 1,2 et 1,9 nm dans le domaine passif. En outre leur résultat montre que l'épaisseur de la couche interne d'oxyde augmente significativement avec le potentiel et peut atteindre des valeurs supérieures à 3 nm.

I.A.3 Propriétés structurales

I.A.3.1 Structures cristallographiques du nickel, de l'oxyde NiO et de l'hydroxyde Ni(OH)₂

La structure du nickel métallique est cubique à faces centrées. Le paramètre de maille est de 0,352 nm. La surface de notre substrat métallique est orientée selon le plan dense (111) et elle est représentée sur la Figure I-4.

La particularité de l'orientation (111) est qu'elle s'oxyde plus lentement que les orientations (100) et (110) [Mauvais, 1970 ; Oudar, 1979 ; Wood, 1965]. De plus, il a été observé que la cristallinité du film passif obtenu sur ce plan est plus importante [Oudar, 1979 ; Suzuki 1996].

Les principales directions cristallographiques, la maille unitaire de surface et les sites ternaires de type cfc (cubique faces centrées) et hc (hexagonal compact) sont indiqués sur la Figure I-4. Les rangées de type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ correspondent aux directions compactes du cristal.

La maille de surface est une maille losange de paramètres 0,249 nm et 120°. Les sites ternaires de type cfc se caractérisent par l'absence d'atome de nickel dans le deuxième plan (le plan sous le plan de la surface). Les sites ternaires de type hc se caractérisent par la présence d'un atome de nickel dans le deuxième plan. La distance réticulaire entre deux plans successifs est de 0,203 nm.

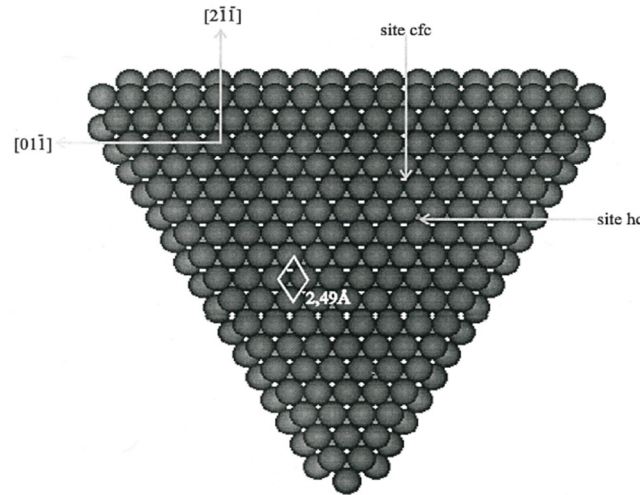


Figure I-4 : Nickel orienté selon le plan (111) [Kitakatsu, 1997]

La structure de l'oxyde de nickel est cubique à faces centrées, de type NaCl. Le paramètre de maille est 0,417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique.

Le plan (111) d'oxyde de nickel contient exclusivement des cations ou bien des anions. La maille unitaire de ce plan est un losange de paramètres 0,295 nm et 120°. Les rangées compactes sont de type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Le cristal NiO orienté selon le plan (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués d'anions d'une part et de cations d'autre part. La distance réticulaire est de 0,120 nm entre deux plans de nature différente et de 0,241 nm entre deux plans de même nature (Figure I-5).

La surface NiO (111) est une surface dite « polaire » car elle est chargée et chaque biplan NiO possède un moment dipolaire perpendiculaire à la surface [Tasker, 1979]. Du point de vue électrostatique une telle surface est instable et ne peut pas exister, sauf après reconstruction de la surface restée anhydre, ou après hydroxylation de la surface en présence d'eau sous forme vapeur ou liquide. L'hydroxylation stabilise l'orientation selon le plan (111) aussi bien de l'oxyde thermique [Cappus, 1993 ; Kitakatsu, 1998 ; Winkelmann, 1994] que de la couche d'oxyde du film passif [Zuili, 2000]. Cette hydroxylation a lieu sur les sites

réguliers et sur les défauts de l'oxyde de nickel orienté (111). En revanche l'hydroxylation du NiO(100) ne se produit que sur les défauts de l'oxyde et elle n'a pas lieu sur les sites réguliers [Cappus, 1993].

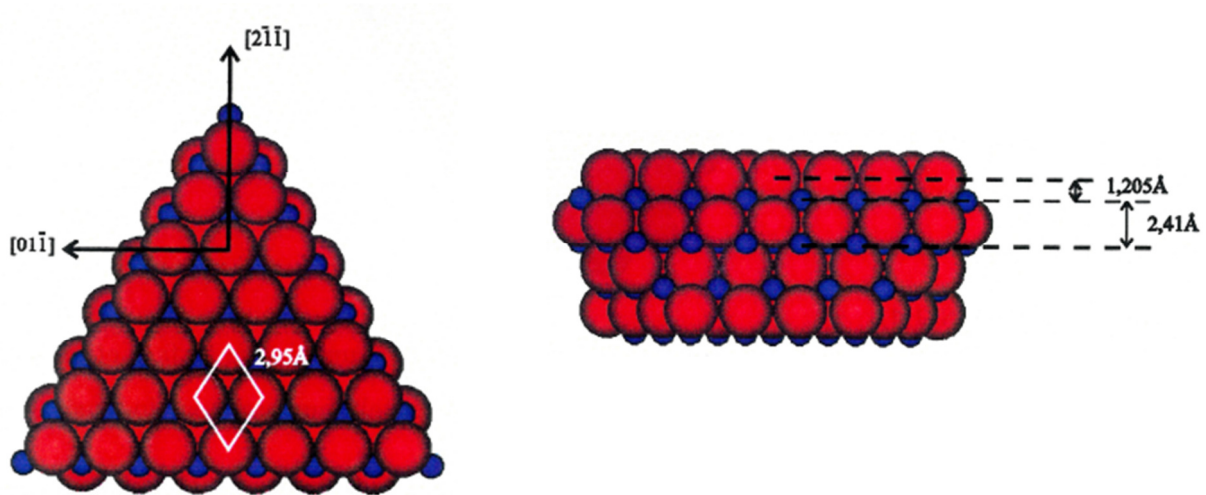


Figure I-5 : Oxyde de nickel NiO orienté selon le plan (111) vu de dessus (à gauche) et de profil (à droite). Les sphères bleues représentent les atomes de nickel et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène [Kitakatsu, 1997]. La maille élémentaire est marquée par un losange.

L'hydroxyde de nickel peut exister sous deux formes : l'une anhydre notée β -Ni(OH)₂ et l'autre hydratée notée α -Ni(OH)₂

La structure de l'hydroxyde de nickel sous sa forme β anhydre cristallise selon le type CdI₂ (Mg(OH)₂). Elle consiste en un empilement hexagonal de type ABAB des ions OH⁻. Seule la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Ni²⁺, ce qui détermine la formule stœchiométrique Ni(OH)₂. Les paramètres de la maille hexagonale sont $a = 3,126 \text{ \AA}$ et $c = 4,605 \text{ \AA}$. La liaison OH est parallèle à l'axe c [Oliva, 1982]. La Figure I-6 montre la structure de Ni(OH)₂ orientée selon le plan de base (0001).

Le paramètre de maille du plan de base (0001) est de $3,126 \text{ \AA}$. L'empilement de ces plans alterne deux plans de OH et un plan de Ni. La structure est dite lamellaire avec des liaisons fortes entre plans de OH et plan de Ni formant des « sandwichs » Ni(OH)₂ orientés (0001). Les liaisons entre deux plans de OH sont faibles (liaison hydrogène).

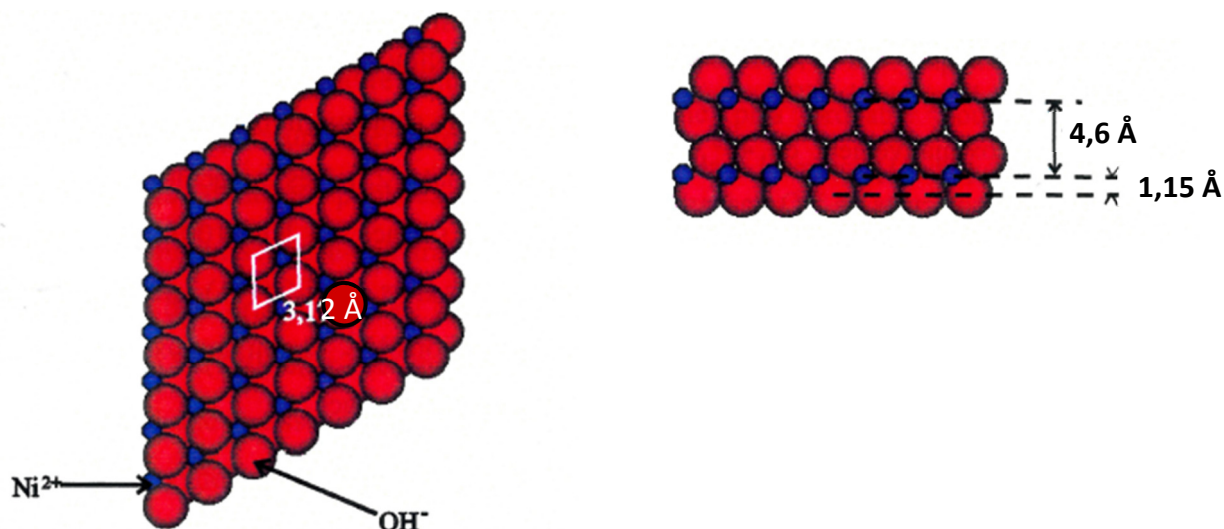


Figure I-6 : Hydroxyde de nickel β -Ni(OH)₂ orienté selon le plan (0001) vu de dessus (à gauche) et de profil (à droite). Les sphères bleues représentent les atomes de nickel et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène des groupements OH. La maille élémentaire est marquée par un losange [Kitakatsu, 1997].

La structure de l'hydroxyde de nickel sous sa forme α hydratée est une structure dite turbostratique, formée d'un empilement de feuillets d'hydroxyde bidimensionnel parallèles et désorientés les uns par rapport aux autres. Ces feuillets correspondent à des plans réticulaires distants d'environ 8 Å au lieu de 4,6 Å pour les plans (0001) de la structure β -Ni(OH)₂ cristallisée (Figure I-7). Ce décalage est dû à l'intercalation des molécules d'eau entre les feuillets [Le Bihan, 1972].

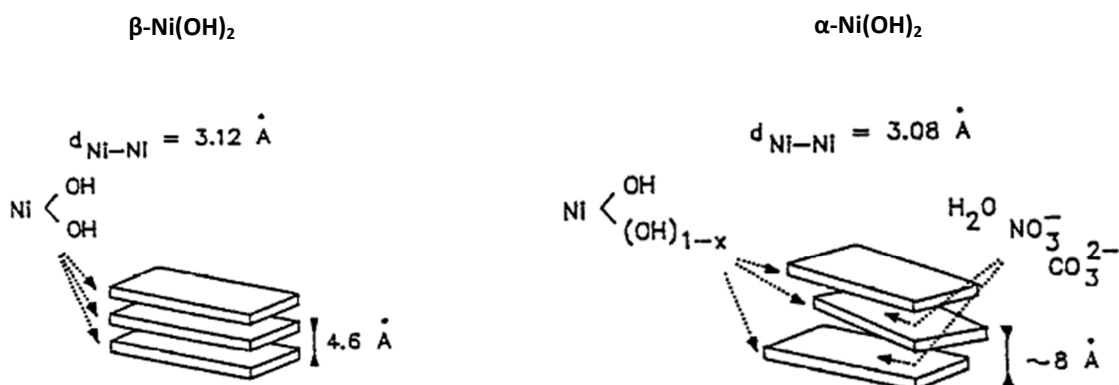


Figure I-7 : Représentation schématique de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ sous sa forme β anhydre (à gauche) et sous sa forme α hydratée (à droite). Le paramètre de maille du plan de base (0001) est peu différent pour les deux formes cependant le paramètre c qui représente la distance entre les feuillets d'hydroxyle est très différent : il passe de 4,6 Å pour la forme β à 8 Å pour la forme α à cause de l'insertion des molécules d'eau et des anions entre les plans OH [Delahaye-Vidal, 1996].

Delahaye–Vidal *et al* [Delahaye–Vidal, 1996] ont préparé le α -Ni(OH)₂ par un procédure de précipitation en utilisant NH₃ et des solutions contenant des ions Ni²⁺ et des contre-ions qui ont des tailles différentes. Ils ont montré que la distance entre les feuillets varie en fonction de la taille du contre-ion utilisé et qu'avec des contre-ions volumineux cette distance peut s'étendre à environ 13 Å. En plus ils ont pu déduire que les lacunes en ions hydroxyles dans les feuillets compensent l'excès en charges négatives des anions incorporés. Le paramètre de maille du plan de base (0001) est de 0,308 nm, peu différent de celui observée pour la structure β -Ni(OH)₂.

I.A.3.2 Structure du film passif en milieu acide

L'étude *ex situ* effectuée par diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED pour Reflection High Energy Electron Diffraction) du film passif formé en milieu acide sur un monocristal Ni(111) a montré que le film passif est cristallisé et croît en épitaxie selon la relation suivante : NiO(111) // Ni(111) [Oudar, 1979]. Cependant l'étude *in situ* par spectroscopie de structure fine étendue d'absorption de rayons X (EXAFS pour Extended X-ray absorption fine structure) du film passif en milieu acide a abouti à conclure que le film est désordonné et hydraté [Cortes, 1990]. En plus cette étude indique qu'une recristallisation qui accompagne l'amincissement du film passif est obtenue lorsque l'électrode de nickel est retirée de la solution. Ces deux études ont conduit à conclure à l'époque que la structure du film passif obtenu en milieu acide serait différente selon que film est analysé *in situ* ou *ex situ*.

Maurice *et al* [Maurice, 1993 ; Maurice, 1994] sont les premiers à avoir obtenu par STM *ex situ* la résolution atomique sur la couche passive formée en milieu acide sur un monocristal de nickel orienté (111). Leur résultats montrent que l'arrangement des atomes à la surface est hexagonal et que le paramètre de maille correspond à celui de la maille unitaire de l'oxyde de nickel orienté (111). En outre ces travaux ont montré que le réseau atomique de la couche passive est incliné par rapport à celui du substrat métallique Ni(111). Ces résultats ont été confirmés par des mesures STM *in situ* [Suzuki, 1996 ; Zuili, 2000] permettant ainsi de prouver que le film passif est cristallin qu'il soit analysé *ex situ* ou *in situ*. La limitation majeure de ces études est l'impossibilité de savoir si le réseau observé correspond à l'oxyde NiO(111) ou bien à l'hydroxyde β -Ni(OH)₂(0001) puisque les paramètres des mailles de ces deux composés sont très proches (0,295 nm pour NiO(111) et 0,312 nm pour β -Ni(OH)₂(0001)) et la microscopie à effet tunnel n'a pas la précision suffisante pour distinguer

entre ces deux réseaux du fait de la distorsion des mesures. Ajoutons que ces études effectuées par STM [Maurice, 1993 ; Maurice, 1994 ; Zuili, 2000] ont montré qu'en milieu acide l'oxyde de nickel du film passif croît en épitaxie sans toutefois permettre de déterminer si la relation d'épitaxie qui existe entre substrat et oxyde est parallèle ou antiparallèle. Cette distinction est impossible d'après les mesures STM. Par conséquent ces travaux ont abouti à déduire une relation d'épitaxie qui s'écrit de la manière suivante : $\text{NiO}(111) // \text{Ni}(111)$ avec $\text{NiO}[\bar{1}\bar{1}0] // \text{Ni}[\bar{1}\bar{1}0]$ ou $\text{NiO}[\bar{1}\bar{1}0] // \text{Ni}[\bar{1}10]$. Ces ambiguïtés concernant la nature du réseau cristallin et l'épitaxie ont été levées par des mesures *in situ* de diffraction des rayons X en incidence rasante avec rayonnement synchrotron (*in situ* SXS pour *in situ* X-ray scattering) qui ont confirmé que l'oxyde de nickel du film passif formé en milieu acide est cristallin et croît avec une inclinaison d'environ $\pm 3,3^\circ$ par rapport au substrat, et montré que la relation d'épitaxie est antiparallèle : $\text{NiO}(111) // \text{Ni}(111)$ avec $\text{NiO}[\bar{1}\bar{1}0] // \text{Ni}[\bar{1}10]$ [Magnussen, 2000 ; Scherer, 2003].

Le réseau atomique observé et l'inclinaison de la couche passive par rapport au substrat métallique semblent être indépendants du potentiel de passivation [Scherer, 2003] cependant la structure à l'échelle mésoscopique dépend du potentiel. En effet l'étude du film passif par des mesures STM à l'air [Maurice, 1994] a montré qu'en milieu acide la taille des grains d'oxyde diminue lorsque le potentiel de passivation augmente. Cette observation a conduit les auteurs à déduire que la passivation du nickel se fait selon un mécanisme de germination et croissance puisque la diminution de la taille des grains peut être expliquée par une augmentation du nombre de sites de germination de l'oxyde avec l'augmentation du potentiel. Ce résultat a été confirmé par des mesures *in situ* de diffraction des rayons X en incidence rasante avec rayonnement synchrotron (*in situ* SXS) [Scherer, 2003]. En effet Scherer *et al* [Scherer, 2003] ont étudié l'effet du potentiel avec deux méthodes différentes. La première méthode consiste à réduire la surface et ensuite la passiver par saut de potentiel unique depuis une valeur située dans le domaine cathodique, où le film passif est absent, à une valeur située dans le domaine de passivation, où le film passif se forme. La deuxième méthode consiste à réduire la surface et passiver dans un premier temps par saut de potentiel de - 0,4 V à 0,30 V (électrode de référence : Ag /AgCl) et dans un deuxième temps augmenter le potentiel par sauts successifs de 0,1 V tout en restant dans le domaine passif. La taille des grains du film passif obtenu par la première méthode diminue lorsque le potentiel de passivation augmente indiquant une augmentation du nombre de sites de germination. Cependant la taille des grains du film passif obtenu par la deuxième méthode reste constante

puisque le nombre de sites de germination de l'oxyde est déterminé par le premier saut effectué (- 0,4 V à 0,30 V) et l'augmentation du potentiel ultérieure par des sauts successifs de 0,1 V n'a aucun effet sur la densité des germes et donc la taille des grains. En outre cette étude indique que la relation d'épitaxie antiparallèle est la seule qui a été observée indépendamment du potentiel et de la méthode utilisés pour former le film passif.

Zuili *et al* [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] ont observé par STM *in situ* en milieu acide sur le film passif formé sur Ni(111) deux types de structure : une structure granulaire et une structure cristalline. La première est décrite par des grains qui ont une forme arrondie dont la hauteur est inférieure aux dimensions latérales. Leurs résultats montrent que l'augmentation du potentiel entraîne l'augmentation de la rugosité de la surface. Cependant la taille des grains est indépendante du potentiel de passivation et varie entre 2 et 5 nm pour un temps de passivation court d'environ 30 minutes. En plus leurs données montrent que l'augmentation du temps de passivation entraîne l'augmentation de la rugosité de la surface et la dispersion en taille des grains. Avec le temps les grains coalescent entre eux pour former des grappes de grains et /ou des grains de diamètre plus important. Pour un temps de passivation de 3 heures la taille des grains varie entre 2 et 8 nm. L'absence de direction privilégiée pour les grains a conduit les auteurs à conclure que cette structure est amorphe et ils l'ont attribuée à la couche externe du film passif qui est composée d'hydroxyde de nickel hydraté $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La deuxième structure (cristalline) est décrite par des terrasses triangulaires très étroites avec une largeur qui varie entre 2 à 10 nm. Ces terrasses sont séparées par des marches dont la hauteur varie entre 0,12 et 0,36 nm. Les bords de marches sont orientés suivant les directions cristallographiques du substrat, de type $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ et $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$. Les caractéristiques topographiques de cette structure sont indépendantes du potentiel et du temps de passivation. Cette structure a été attribuée à la couche interne du film passif composé d'oxyde NiO(111).

Selon Zuili *et al* [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] les conditions d'obtention de ces deux types de structures sont étroitement liées aux conditions de mesure des images STM (courant d'asservissement tunnel et bias qui est la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon) et non pas aux conditions de passivation (potentiel et temps de passivation).

Scherer *et al* [Scherer, 2003] ont également trouvé ces deux types de structure par des mesures STM *in situ*. Ajoutons que ces auteurs ont observé les deux structures sur deux images obtenues successivement et pour un même potentiel électrochimique ce qui confirme

la conclusion de Zuili *et al* [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] qui indique que l'obtention des structures n'est pas liée aux conditions de passivation (potentiel et temps de passivation). En revanche dans l'étude faite par Scherer *et al* [Scherer, 2003], les deux types de structure sont obtenus en utilisant les mêmes conditions de mesure (courant d'asservissement tunnel et bias) ce qui n'est pas en accord avec l'interprétation donnée par Zuili *et al*, qui lie l'obtention de deux types de structure aux conditions des mesures. Scherer *et al* suggèrent qu'une modification de la résolution de la pointe au cours de balayage peut expliquer l'obtention de ces deux structures.

Nakamura *et al* [Nakamura, 2004] ont étudié par STM *in situ* et par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge *in situ* (IRAS pour infrared absorption spectroscopy) la surface de Ni(111) en milieu acide à un potentiel assez bas (300 mV/ESH) situé presque au sommet de pic de dissolution. Ils ont trouvé à ce potentiel par STM un réseau cristallin qu'ils ont attribué à l'hydroxyde β -Ni(OH)₂(0001) puisque une bande d'absorption caractéristique de la liaison O-H a été identifiée sur le spectre infrarouge à ce potentiel. Les auteurs indiquent qu'ils n'ont pas détecté un signal correspondant à l'oxyde de nickel car la bande d'absorption de NiO est située à l'extérieur du domaine analysé. Par conséquent la présence de NiO à ce bas potentiel ne peut pas être exclue.

I.A.3.3 Structure du film passif en milieu basique

En milieu basique les études concernant la structure du film passif sont moins nombreuses que les études en milieu acide. Yau *et al* [Yau, 1994] ont étudié par STM *in situ* la structure du film passif obtenu en milieu basique (1 M NaOH) sur un substrat Ni(100). Ils ont observé pour un potentiel assez faible (avant le domaine passif) une structure cristalline rhombique qui ne correspond pas à l'hydroxyde Ni(OH)₂ ni à l'oxyde NiO. Pour des potentiels assez élevés situés dans le domaine passif cette structure se transforme en une structure hexagonale qui peut être attribuée à l'oxyde NiO(111) ou bien à l'hydroxyde β -Ni(OH)₂.

Hirai *et al* [Hirai, 2003] ont observé *in situ* par EC-AFM (pour Electrochemical Atomic Force Microscopy) la structure cristalline sur une surface de Ni(110) passivée en milieu neutre (pH=6,5) et en milieu basique (pH=12). Dans ces deux cas de pH les auteurs ont réduit l'oxyde natif et ont effectué par la suite un saut à - 0,8 V/ (Hg /Hg₂SO₄) et ils n'ont pas observé une structure cristalline. En revanche l'augmentation du potentiel de - 0,8 à - 0,5 V a permis d'observer un réseau cristallin. Les réseaux cristallins observés en milieu neutre

(pH=6,5) et en milieu basique (pH=12) ont été attribués à l'oxyde NiO(110) et à l'hydroxyde β -Ni(OH)₂ (0001) respectivement.

Seyeux *et al* [Seyeux, 2005 ; Seyeux, 2006 ; Seyeux, 2008] ont également étudié par STM *in situ* la structure du film passif en milieu basique (pH = 11 et pH = 13). Leurs résultats montrent qu'au seuil de la vague anodique (a) (voir Figure I-2) il y a une dissolution de la surface métallique qui s'accompagne de la formation des germes 2D du film passif. Ces germes ont une dimension latérale de 2 nm et se développent préférentiellement sur les défauts de la surface métallique correspondant aux bords de marches. Le vieillissement à un potentiel correspondant au seuil du pic anodique (a) (Figure I-2) ou la faible augmentation du potentiel entraîne la multiplication de ces germes qui coalescent progressivement pour former une couche 2D cristallisée attribuée par les auteurs à l'hydroxyde β -Ni(OH)₂ (0001). Dans le domaine de potentiel tel que $E > (a)$ les auteurs ont observé systématiquement la formation d'une topographie facettée qui traduit la désorientation du film passif par rapport au réseau métallique du substrat d'environ 3°. Cette topographie facettée est caractéristique de la croissance 3D d'un film passif cristallin. Le réseau atomique obtenu sur ces facettes est hexagonal et est attribué à l'hydroxyde β -Ni(OH)₂ (0001). Les auteurs ont déduit qu'une couche compacte cristalline d'hydroxyde de nickel se forme dans la partie externe du film passif en milieu basique et que la relation d'épitaxie est la suivante : Ni(OH)₂ (0001)[10 $\bar{1}$ 0] // NiO(111) [1 $\bar{1}$ 0] // Ni(111) [$\bar{1}$ 10].

I.A.4 Propriétés électroniques

I.A.4.1 Propriétés électroniques de NiO

Comme déjà évoqué l'oxyde de nickel massif NiO a une structure cubique à faces centrées de type NaCl (Figure I-8). Chaque cation Ni²⁺ (structure électronique 3d⁸) est entouré de six anions O²⁻ (structure électronique 2p⁶) et réciproquement, d'où un environnement de symétrie octaédrique.

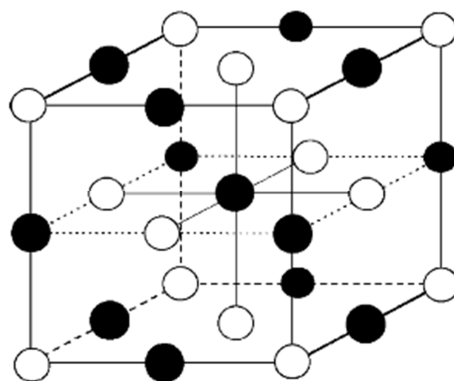


Figure I-8 : La structure de NiO de type NaCl. En noir, les ions Ni²⁺ ; en blanc, les ions O²⁻.

La théorie de bande attribue à l'oxyde NiO (t_{2g})⁶(e_g)² un comportement conducteur alors que c'est un parfait isolant. Pour expliquer la contradiction entre le comportement

conducteur prévu par la théorie de bande pour les métaux de transition (NiO, CoO, MnO) et leur comportement réel isolant, Goodenough [Goodenough, 1967] a introduit la notion de distance intercationique critique R_c . Cette distance critique est calculée de manière empirique pour divers types d'oxydes de métaux de transition d'après la relation suivante :

$$R_c^{3d} = 100[3,2 - 0,05m - 0,03(Z - Z_{Ti}) - 0,04S_i(S_i + 1)] \quad \text{Equation I-2}$$

où m est l'état d'oxydation du métal, Z le numéro atomique et S_i le spin de l'ion.

Seuls les oxydes qui ont une distance intercationique (R) inférieure à la distance intercationique critique (R_c) (exemple TiO), autorisent le recouvrement d'orbitales cationiques. Par conséquent, le comportement de TiO est proche de celui d'un métal. Dans le cas des monoxydes NiO, MnO, CoO, (cf. Tableau I-1) la distance intercationique est supérieure à la distance critique et il n'y a pas de recouvrement des orbitales cationiques. Ainsi, leur comportement n'est plus conducteur mais isolant.

Oxyde	TiO	NiO	MnO	CoO
R (pm)	294	295	314	301
R_c (pm)	302	277	266	287

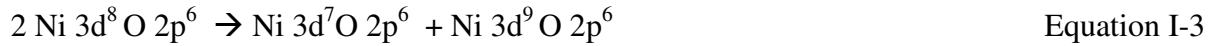
Tableau I-1 : Comparaison entre les distances intercationiques et les distances intercationiques critiques des monoxydes de la première période des éléments de transition [Goodenough, 1967].

Les mesures de réflectivité et d'absorption dans l'UV-visible sur un monocristal de NiO ont permis d'évaluer la largeur de la bande interdite (gap optique) à environ 4 eV [Newman, 1959 ; Powell, 1970]. Sawatzky et Allen [Sawatzky, 1984] ont étudié par spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS pour X-ray photoelectron spectroscopy) et par spectroscopie isochromatique de rayonnement de freinage (BIS pour bremsstrahlung isochromat spectroscopy) la structure électronique de l'oxyde NiO. La combinaison des mesures obtenues par ces deux techniques a permis de trouver un gap de 4,3 eV. Cette valeur de 4,3 eV a été confirmée par des calculs *ab initio* de quasi-particules dans l'approximation GW [Li, 2005].

Hufner *et al* [Hufner, 1984] ont étudié par spectroscopie de photoélectrons induits par des photons ultraviolets (UPS pour UV photoelectron spectroscopy) et par spectroscopie BIS la structure électronique d'une couche mince d'oxyde thermique de NiO formée sur un

substrat métallique de nickel. Les auteurs ont mesuré un gap de 4 eV identique à celui qui est mesuré sur l'oxyde NiO massif [Newman, 1959 ; Powell, 1970 ; Sawatzky, 1984].

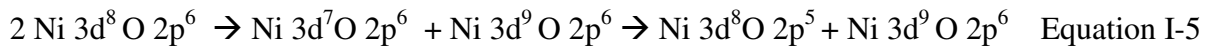
L'origine de ce gap a été sujet à controverse depuis plusieurs décennies. En effet dans certains travaux l'oxyde NiO est décrit comme un isolant de type Mott-Hubbard [Dudarev, 2000 ; Fristot, 1998 ; Fujimori, 1984 ; Hugel, 1996 ; Lichtenstein, 1998], c'est-à-dire que le haut de la bande valence et le bas de la bande conduction sont principalement formés des orbitales d et par conséquent l'origine du gap serait une transition entre deux cations Ni^{2+} (d^8) adjacents (inter-ion). Le processus qui décrit cette transition est le suivant :



Toutefois ceci est contradiction avec d'autres travaux qui décrivent l'oxyde de nickel comme un isolant à transfert de charge [Akimoto, 1978 ; Cai, 2009 ; Castell, 1997 ; Hufner, 1984 ; Netzer, 1975 ; Tyuliev, 1991] c'est-à-dire que le haut de la bande de valence est principalement formé d'orbitale 2p d'oxygène alors que le bas de la bande de conduction est comme celui d'un isolant Mott-Hubbard, formé principalement d'orbitale d. Dans ce cas l'origine du gap sera une transition entre O 2p et Ni 3d. Le processus qui décrit cette transition est le suivant :



On trouve aussi dans la littérature un troisième processus qui a été proposé pour expliquer l'origine du gap observé et qui est la combinaison de deux processus : une première transition entre deux cations $\text{Ni}^{2+} 3d^8$ s'effectue et sera suivie directement par une deuxième transition entre le $\text{Ni}^{3+} 3d^7$ (qui a perdu l'électron durant la première transition) et l'oxygène $2p^6$ qui lui est lié [Gorschluter, 1994 ; Hagelin-Weaver, 2004]. Ce processus s'écrit de la façon suivante :



Notons que dans ce dernier cas, NiO est étiqueté comme isolant à transfert de charge bien que le processus décrit à l'Equation I-5 soit différent du processus décrit à l'Equation I-4 qui est celui d'un isolant à transfert de charge conventionnel.

Schuler *et al* [Schuler, 2005] ont étudié expérimentalement et théoriquement la structure électronique d'un monocristal de NiO. Dans ce travail, la bande de conduction de NiO est étudiée par spectroscopie d'absorption X (NEXAFS : Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) et sa bande de valence est étudiée par SSXPS (Site-specific X-ray

photoelectron spectroscopy) et par XES (X-ray emission spectroscopy). Les résultats expérimentaux obtenus et comparés aux calculs théoriques de la densité d'états électroniques (DOS pour Density of States) ont permis aux auteurs de déduire que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont principalement des orbitales d de nickel faiblement hybridées avec des orbitales 2p d'oxygène, suggérant ainsi à l'oxyde NiO un caractère mixte à la fois de type Mott-Hubbard et isolant à transfert de charge.

Dans l'oxyde NiO pur, les défauts qui dominent naturellement sont des lacunes cationiques (Ni^{2+}). C'est un composé non stœchiométrique par défaut de métal et sa formule chimique est $\text{Ni}_{(1-\delta)}\text{O}$. Chaque lacune cationique conduit à la formation de deux Ni^{3+} afin de conserver l'électronéutralité [Adler, 1970]. Par conséquent l'oxyde de nickel devient un semi-conducteur de type p avec un niveau de Fermi (E_F) qui est proche du niveau du bord de la bande de valence (E_v) [Bonnell, 1998 ; Hufner, 1984].

L'oxyde de nickel est antiferromagnétique. Les principales composantes de la bande de valence sont les orbitales occupées de Ni 3d et O 2p tandis que les principales composantes de la bande de conduction sont les orbitales vides de Ni 3d, Ni 4s, et Ni 4p [Hagelin-Weaver, 2004].

L'étude par UPS [Hufner, 1984 ; Hufner, 1984b ; Reinert, 1995] et par ARUPS (pour Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy) [Kuhlenbeck, 1991 ; Tjernberg, 1995 ; Shen, 1990] des états occupés de NiO ont montré la présence de deux pics qui sont dus à l'émission du Ni 3d. Le premier pic est situé à 1,4-2,2 eV (en dessous du niveau de Fermi) alors que le deuxième est à 2,9-4 eV (en dessous du niveau de Fermi). Cette imprécision sur la valeur d'énergie des deux pics est probablement due à une difficulté pour déterminer le niveau de Fermi de l'oxyde NiO. Cette difficulté a poussé certains auteurs à fixer le premier pic du Ni 3d à 0 eV et déterminer les énergies des autres pics par rapport à ce premier pic. Dans ce cas le deuxième pic de Ni 3d sera à 1,6 eV [Wulser, 1992]. En ce qui concerne l'oxygène deux états O 2p ont été mentionnés dans la littérature. Le premier pic caractéristique d'oxygène 2p se trouve à 4,8 eV (en dessous du niveau de Fermi) et le deuxième pic se trouve à 7,1 eV (en dessous du niveau de Fermi) [Kuhlenbeck, 1991].

Binnig a étudié par STS (scanning tunneling spectroscopy) les états inoccupés (vides) d'une couche mince de NiO formée sur un substrat métallique de Ni(100). Les mesures de conductivité (dI/dV) en fonction du bias ont montré un pic intense à 0,6 eV (Figure I-9). Ce

pic est assez large puisqu'il s'étend de 0,6 à 1,7 eV et est formé de trois structures superposées (A, B, C). Un deuxième pic, plus faible est également obtenu vers 5,5 eV.

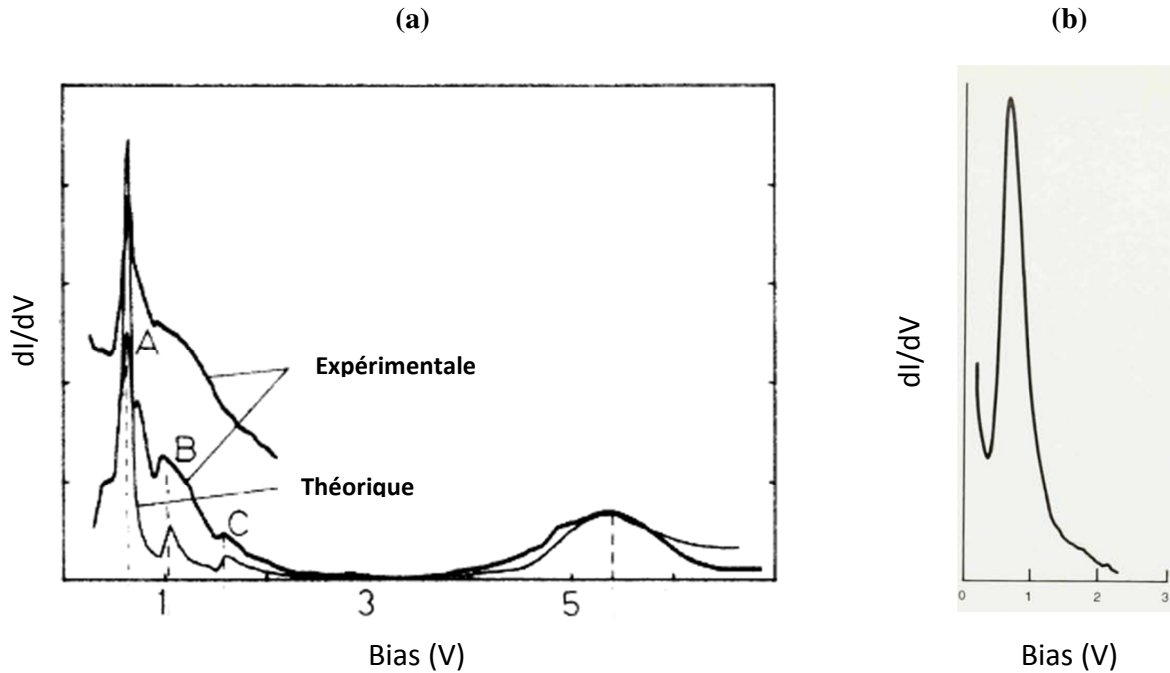


Figure I-9 : Conductivité différentielle mesurée en fonction du biais sur une couche mince d'oxyde de nickel formée sur Ni(100). (a) : le spectre montre un pic intense à 0,6 eV et qui s'étend jusqu'à 1,7 eV. Ce pic est formé de trois structures superposées (A, B, C). Un deuxième pic, plus faible, est observé vers 5,5 eV [Garcia, 1986]. (b) Une partie du spectre montrant uniquement le premier pic obtenu par Binnig sur NiO [Quate, 1986]

Ce résultat a été confirmé par un calcul théorique de la conductivité à travers un film mince de NiO formé sur Ni(100) [Garcia, 1986]. Selon Binnig lorsque la pointe est déplacée sur une zone couverte par l'oxyde NiO avec un biais qui correspond au premier pic le barreau piézo-électrique P_z se rétracte de 3 Å afin de conserver un courant tunnel constant (5 nA) [Quate, 1986]. Ceci veut dire que la conductivité augmente d'environ 3 ordres de grandeur à 0,6 eV. Remarquons que ce pic qui est situé à 0,6 eV et qui s'étend à 1,7 eV est en contradiction avec les résultats obtenus à partir des expériences de photoémission et d'absorption dans l'ultraviolet, évoquées ci-dessus et qui montrent un large gap d'environ 4 eV sur l'oxyde NiO. Ce pic obtenu par Binnig est venu s'ajouter à la controverse qui existait entre la théorie des bandes qui prédit que NiO est conducteur et les mesures de photoémission et d'absorption dans l'ultraviolet qui attribuent à NiO un caractère isolant. Binnig a attribué le pic à 0,6 eV au Ni 3d et le pic à 5,5 eV à l'état Ni 4s [Garcia, 1986]. Cette interprétation est en accord avec les résultats de Terakura *et al* [Terakura, 1984] qui ont obtenu par calcul de la structure de bande un pic similaire à celui obtenu par Binnig (0,6 eV). Le gap trouvé par

Terakura *et al* est faible (0,2 eV) et n'explique pas le gap mesuré par photoémission et absorption dans l'UV-visible (4 eV).

Les études effectuées par spectroscopie BIS [Hufner, 1984 ; Sawatzky, 1984] sur l'oxyde de nickel indiquent la présence d'un état inoccupé à 4 eV (au-dessus du niveau de Fermi) qui correspond au Ni 3d et un état inoccupé à 9 eV (au-dessus du niveau de Fermi) qui correspond au Ni 4s. L'attribution par Binnig du deuxième pic à 5,5 eV au Ni 4s apparaît donc contradictoire avec ces travaux.

Freitag *et al* [Freitag, 1993] ont étudié par EELS (electron energy loss spectroscopy) la structure électronique d'un film d'oxyde NiO(100) préparé par plusieurs cycles d'exposition et recuit à l'oxygène d'un substrat métallique Ni(100). Cette méthode conduit à la formation de 3 à 4 monocouches de NiO sur le substrat métallique [Kuhlenbeck, 1991]. Le spectre obtenu par EELS sur l'oxyde NiO(100) montre 4 transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi (cf. Tableau I-2).

NiO propre	0,57	1,1	1,62	1,87
NiO hydroxylé	0,57	1,1	1,62	1,87
NiO après adsorption du NO	0,9	1,1	1,75	1,87
Type de l'état électronique	de surface	superposition d'un état de volume et d'un état de Surface	de surface	de volume

Tableau I-2 : Energies (en eV) des excitations d-d de NiO(100). L'hydroxylation n'a aucun effet sur ces valeurs alors que l'adsorption de NO modifie les états électroniques de surface [Freitag, 1993].

Les auteurs ont étudié l'effet de l'hydroxylation de la surface de NiO(100) et l'effet de l'adsorption du NO à la surface. Leurs résultats montrent que les énergies des états électroniques trouvés pour NiO(100) propre ne sont pas modifiées par hydroxylation. En revanche l'adsorption de NO provoque un déplacement de deux des états électroniques vers des énergies supérieures (0,57→0,9 eV ; 1,62→1,75) et laisse les deux états à 1,1 et 1,87 eV

intacts. Les auteurs ont déduit de ces observations que les états à 0,57 et 1,62 eV sont deux états électroniques de surface alors que les états qui n'ont pas été déplacés sont des états de volume. De plus, l'étude effectuée par Cappus *et al* [Cappus, 1993] ayant montré que l'hydroxylation se fait uniquement sur des sites défectueux de NiO(100) alors que l'adsorption de NO se fait uniquement sur les sites réguliers, Freitag *et al* ont déduit que les deux états électroniques de surface sont localisés sur des sites réguliers et non pas sur des sites défectueux. Ajoutons que les calculs *ab initio* effectués par Freitag *et al* confirment le résultat expérimental et montrent que la structure électronique en volume est très différente de celle de la surface (Tableau I-3). Cette différence résulte du fait que l'environnement cristallin des atomes de surface est moins symétrique que celui du volume. En effet les ions Ni^{2+} dans NiO(100) sont entourés par 6 atomes d'oxygènes en volume et la symétrie est octaédrique (O_h) alors qu'en surface les Ni^{2+} sont entourés par 5 atomes d'oxygènes et la symétrie est pyramide à base carrée (C_{4v}). En d'autres termes la présence d'une symétrie (C_{4v}) à la surface de NiO(100) plus basse que celle en volume (O_h) est à l'origine de la présence des états électroniques de surface localisés dans le gap. Le calcul *ab initio* montre également que l'état à 1,1 eV n'est pas simplement un état de volume mais une superposition avec un état de surface.

Gorschluter et Merz [Gorschluter, 1994] ont également étudié par EELS la structure électronique d'un monocristal de NiO(100). Ils ont trouvé un gap de 3,1 eV et des états électroniques dans le gap. Le spectre montre un pic à 0,6 eV dans le gap dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la sensibilité des mesures à la surface. Les auteurs l'ont attribué à un état électronique de surface. Les auteurs mentionnent que ce pic disparaît lorsqu'un bombardement de la surface par des ions Ar^+ est effectué. Comme les surfaces qui sont bombardées contiennent généralement une concentration élevée en défauts les auteurs ont déduit que l'état à 0,6 eV n'est pas dû à des défauts. Ceci est en bon accord avec le résultat de Freitag *et al* [Freitag, 1993] discuté ci-dessus (pic à 0,57 eV). Un deuxième pic est observé dans le gap à 1,12 eV dont l'intensité ne varie pas avec l'augmentation de la sensibilité des mesures à la surface. Comme ce pic (1,12 eV) est d'après les calculs *ab initio* de Freitag *et al* [Freitag, 1993] la superposition d'un état de surface et d'un état de volume Gorschluter et Merz ont déduit que la transition à l'état de surface à 1,12 eV est moins probable que la transition à l'état de surface à 0,6 eV. L'intensité du pic à 1,12 eV diminue légèrement avec le bombardement. Ceci peut être expliqué par le fait que le bombardement réduit la contribution de la surface à ce pic mais pas la contribution du volume. Ajoutons que

le spectre obtenu par Gorschluter et Merz [Gorschluter, 1994] montre un pic à 1,6 eV qui a été attribué à un état de volume dans le gap ce qui est en contradiction avec l'interprétation qui est faite par Freitag *et al* qui l'attribuent à un état de surface. L'étude de Gorschluter et Merz montre aussi d'autres pics attribués à des états électroniques de volume dans le gap. Ces états ont été observés à 1,70, 2,75, et 2,9 eV.

Les mesures de Fromme *et al* [Fromme, 1996 ; Fromme, 1997] effectuées par C-SPEELS (pour Complete spin-polarized electron-energy-loss spectroscopy) sur un monocristal de NiO(100) confirment la présence d'un état inoccupé de surface à 0,6 eV (au-dessus du haut de la bande de valence) (cf. Tableau I-3). La présence d'états à 1,1 et 1,6 eV est également confirmée par ces mesures. En outre Fromme *et al* ont montré qu'il existe deux autres états électroniques de surface situés à 1,3 et 2,1 eV. L'état à 1,3 eV était prévu d'après les calculs *ab initio* de Freitag *et al* [Freitag, 1993].

Muller *et al* [Muller, 2000] ont étudié par EELS les propriétés électroniques d'un film mince de NiO déposé sur Ag(001). Le spectre obtenu par EELS sur un film de NiO d'une épaisseur équivalente de 9 monocouches montre 5 états électroniques dans le gap (cf. Figure I-10 et Tableau I-3). Ces pics sont identifiés de A à E. Le pic A à 0,6 eV et le pic D à 2,1 eV sont des états électroniques de surface. Le pic B à 1,1 eV est la superposition d'un état de surface et d'un autre de volume. En revanche le pic C à 1,6 eV et le pic E à 2,7 eV sont deux états électroniques de volume. L'étude montre également que pour un film de NiO préparé avec la même méthode mais d'une épaisseur équivalente de 4,5 monocouches le spectre est presque identique. Ceci est attendu puisque l'utilisation de cette technique (EELS) à des énergies primaires faibles (30-50 eV), comme c'est le cas dans cette étude, ne permet

de sonder qu'une profondeur de 3 à 4 monocouches. En revanche lorsque l'épaisseur équivalente est de 2 monocouches l'intensité des pics A et D ne changent pas puisqu'ils sont des états électroniques de surface alors que l'intensité du pic B qui contient une contribution d'un état de volume et celle du pic C qui est un état de volume diminuent. L'intensité du pic E

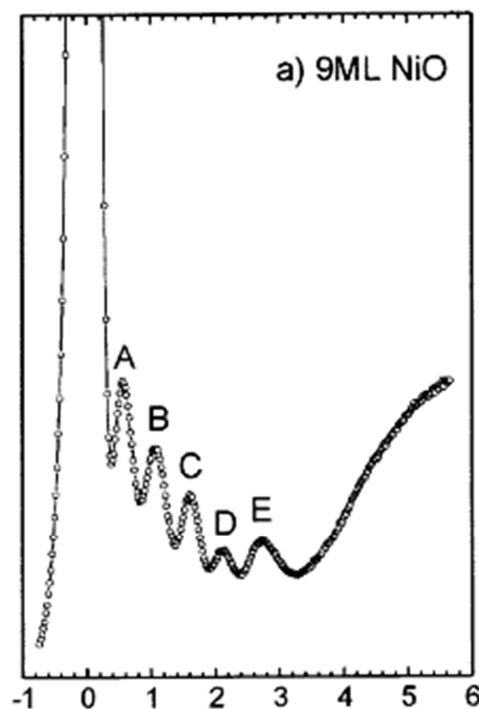


Figure I-10 : Spectre EELS obtenu sur un film de NiO d'épaisseur équivalente de 9 monocouches. Les pics sont les états électroniques dans le gap [Muller, 2000].

supposé être un état de volume ne diminue pas mais par contre ce pic sera déplacé de 2,7 à 2,9 eV. Les auteurs expliquent ceci par la présence d'un pic dû au substrat (Ag plasmon) et qui est très proche du pic E de NiO. Le pic du substrat devient visible sur le spectre lorsque la profondeur sondée par EELS dépasse l'épaisseur de l'oxyde. Pour une épaisseur équivalente à 0,5 monocouches le spectre ne contient que le pic du substrat métallique (Ag). Les principales données expérimentales et théoriques obtenues sur l'oxyde NiO sont compilées dans le Tableau I-3

Transition (Volume) $^3A_{2g} \rightarrow$	Transition (surface) $^3B_1 \rightarrow$	EELS	EELS	C-SPEELS	absorption optique	Calcul théorique	Calcul théorique
	3E	0,6	0,6	0,6	-	-	0,54-0,65
	3B_2	1,12	1,1	1,1	-	-	0,86-1,00
$^3T_{2g}$		1,12	1,1	1,1	1,13	1,05	0,86-1,00
	3A_2	-	-	1,3	-	-	1,11-1,30
1E_g		1,6	1,6	1,6	1,75	1,7	-
$^3T_{1g}$		1,7	1,6	1,6	1,95	1,75	1,50-1,81
	1E	2,1	2,1	2,1	2,15	-	-
$^1T_{2g}$		2,75	2,7	2,7	2,75	2,7	-
$^1A_{1g}$		-	2,7	-	3,25	2,8	-
$^3T_{1g}$		2,9	-	-	2,95	3,13	-
$^1T_{1g}$		-	-	-	3,52	3,28	-
Référence		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)

(a)_[Gorschluter, 1994] ; (b)_[Muller, 2000] ; (c)_[Fromme, 1997] ; (d)_[Newman, 1959] ; (e)_[Michiels, 1997] ; (f)_[Freitag, 1993]

Tableau I-3 : Energies (en eV) des excitations d-d de NiO obtenus par différentes techniques expérimentales et par calcul théorique et attribution des états de surface et des états de volume.

Les transitions d-d sont difficiles à observer par la spectroscopie d'absorption optique (les pics correspondants ne sont pas intenses) car ce sont des transitions entre états de même parité et la règle de sélection ($\Delta l = \pm 1$) n'est pas respectée. En plus pour les transitions triplet-singlet (exemple l'état à 2,1 eV ($^3B \rightarrow ^1E$)) la règle de sélection de spin ($\Delta S = 0$) n'est pas non plus respectée. Ceci explique pourquoi certains de ces pics sont absents parfois sur les spectres d'absorption optique obtenus sur NiO. En revanche avec le EELS il est possible d'observer toutes ces transitions en utilisant une énergie primaire faible.

Castell *et al* [Castell, 1997] ont obtenu par STM la résolution atomique sur un monocristal de NiO(001) en utilisant un biais de 0,7 V. Les auteurs interprètent ceci par le fait

que les électrons sont transférés depuis la pointe vers des états de surfaces (caractère d) mesurés par EELS. Par conséquent les auteurs attribuent le réseau observé au sous-réseau de Ni dans l'oxyde NiO. En revanche le réseau qui est obtenu à un bias de - 1,3 V (les électrons passent d'états occupés de l'échantillon vers la pointe) est attribué au sous-réseau d'oxygène dans l'oxyde NiO.

Grober *et al* [Grober, 2008] ont étudié par STM et STS la croissance d'un film mince de NiO sur Ag(001). Un film mince de NiO d'épaisseur équivalente à 1,5 monocouches est déposé par évaporation du Ni sur un substrat d'argent orienté (001) pendant que ce dernier est maintenu à température ambiante et sous atmosphère d'oxygène. Le recuit de l'échantillon à 400 K après la déposition de l'oxyde conduit à la formation des zones très différentes. Des zones métalliques d'argent non couvert par l'oxyde et d'autres qui sont couverts par une, deux et trois monocouches ont été identifiées par les auteurs. Les courbes STS obtenues sur les zones métalliques d'argent et les zones couvertes par une monocouche de NiO ont une allure symétrique indiquant un caractère métallique alors que les courbes STS obtenues sur les zones couvertes par 2 ou 3 monocouches montrent une forte asymétrie (courant plus important pour les bias positifs pour lesquels les états inoccupés sont mesurés) caractéristique de l'oxyde. Cependant, les auteurs n'ont pas étudié la structure électronique des couches d'oxyde de NiO en détail et n'ont pas présenté les courbes de la conductance différentielle normalisée qui est proportionnelle à la densité d'états (cf. Chapitre II).

I.A.4.2 Propriétés électroniques de Ni(OH)₂

La littérature contient très peu d'études sur la structure électronique de l'hydroxyde Ni(OH)₂. Carpenter et Corrigan [Carpenter, 1989] ont réalisé des mesures photoélectrochimiques sur un film mince d'hydroxyde de nickel d'épaisseur ~ 150 nm dans une solution de KOH 1 M. Le film est électrodéposé cathodiquement à partir d'une solution de Ni(NO₃)₂ 0,01 M sur un substrat de nickel [Carpenter, 1987 ; Carpenter, 1989]. L'obtention d'un photocourant cathodique sur l'hydroxyde a permis aux auteurs de déduire que Ni(OH)₂ est un semi-conducteur type p avec un gap estimé à 3,6-3,9 eV. De plus, les auteurs ont suggéré la présence d'états qui sont localisés dans le gap de l'hydroxyde sans qu'ils puissent préciser leurs origines. Dans cette étude les propriétés électroniques de l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) obtenu par oxydation en milieu basique du film d'hydroxyde de nickel électrodéposé ont également été étudiées. Les mesures photoélectrochimiques montre que (NiOOH) est un semi-conducteur type n avec un gap qui est estimé à 1,7-1,8 eV.

Remarquons que Carpenter et Corringan [Carpenter, 1989] ont déterminé le gap de l'hydroxyde Ni(OH)_2 par une méthode qui consiste à extrapoler la partie linéaire du spectre de photocourant obtenu. Cette méthode qui a été aussi utilisée pour déterminer le gap de l'oxyde Fe_2O_3 et du film passif sur le nickel [Wilhelm, 1981] est incorrecte et n'a aucun sens physique selon Stimming [Stimming, 1986]. Stimming mentionne qu'il plus approprié d'utiliser l'Equation I-6 ci-dessous pour trouver la valeur du gap :

$$i_{ph}hv = A(hv - E_g)^n \quad \text{Equation I-6}$$

où i_{ph} est le photocourant, hv est l'énergie de photon, A est une constante, E_g est le gap et n est un nombre qui vaut 0,5 (1/2) lorsque la transition est directe et 2 lorsque la transition est indirecte. Par conséquent lorsque la transition est directe il suffit de tracer $(i_{ph}hv)^2$ en fonction de hv pour déterminer le gap optique. Cependant lorsque la transition est indirecte il suffit de tracer $\sqrt{(i_{ph}hv)}$ en fonction de hv . Di Quarto *et al* [Di Quarto, 2000] ont déterminé en utilisant l'équation I-6 et en supposant une transition indirecte un gap optique de 2,30 eV à partir du spectre de photocourant obtenu par Carpenter et Corrigan [Carpenter, 1989] sur l'hydroxyde Ni(OH)_2 . Ceci montre que Carpenter et Corringan ont surévalué le gap sur l'hydroxyde Ni(OH)_2 suite à l'utilisation d'une méthode inappropriée.

Ajoutons que Di Quarto *et al* [Di Quarto, 2000] ont proposé une relation semi-empirique qui permet de déterminer le gap optique à partir de l'électronégativité des constituants des hydroxydes. La formule semi-empirique s'écrit pour les hydroxydes des métaux comme Al, Mg, Sn, Ni :

$$E_g = 1,21 (X_M - X_{OH})^2 + 0,90 \quad \text{Equation I-7}$$

où X_M et X_{OH} sont respectivement l'électronégativité du cation métallique et du groupe hydroxyle (OH). Sachant que $X_{Ni(II)} = 1,80$ et $X_{OH} = 2,85$ Di Quarto *et al* [Di Quarto 2000 ; Piazza, 2003] ont estimé le gap optique de l'hydroxyde Ni(OH)_2 à 2,23 eV. Cette valeur est en accord avec la valeur que Di Quarto a estimé à partir du spectre de photocourant de Carpenter et Corringan.

I.A.4.3 Propriétés électroniques du film passif

Wilhelm et Hackerman [Wilhelm, 1981] ont effectué des mesures photoélectrochimiques sur un film passif formé sur un substrat de nickel par saut de potentiel à 0,6 V/ECS en milieu borate (pH=8,4). Les auteurs ont trouvé un gap de 3,1 eV mais ils l'ont déterminé par extrapolation de la partie linéaire du spectre de photocourant obtenu qui est une méthode incorrecte selon Stimming [Stimming, 1986]. Stimming a retracé les données de Wilhelm et Hackerman mais en utilisant l'Equation I-6 et il a trouvé un gap de 3,4 eV en considérant une transition directe ($n=1/2$) et un gap de seulement 2,2 eV pour une transition indirecte ($n=2$). Cette dernière valeur (2,2 eV) est en accord avec l'équation semi-empirique de Di Quarto (Equation I-7).

Sunseri *et al* [Sunseri, 1995] ont également étudié par photoélectrochimie les propriétés électroniques du film passif formé sur un substrat de nickel par saut de potentiel dans le domaine passif en milieu légèrement basique (Na_2HPO_4 pH=8,9 et solution tampon borate pH= 8,5) et fortement basique (KOH pH=14). Les auteurs ont déterminé deux gaps optiques pour le film passif en utilisant l'Equation I-6 et en considérant des transitions indirectes ($n=2$). Une valeur élevée de $3,45 \pm 0,1$ eV a été attribuée à la couche interne cristalline du film passif qui est composé d'oxyde NiO anhydre. Une valeur plus faible de $3,00 \pm 0,05$ eV a été attribuée à la couche externe du film passif qui est hydratée. La valeur attribuée à la couche interne (3,45 eV) est en accord avec la valeur du gap obtenu par l'Equation I-8 proposée par Di Quarto [Di Quarto, 1997 ; Piazza, 2003] et qui relie le gap optique à l'électronégativité des constituants de l'oxyde. Dans le cas de NiO cette équation s'écrit :

$$E_g = 2,17 (X_M - X_O)^2 - 2,71 \quad \text{Equation I-8}$$

où X_M et X_O sont les électronégativités du cation métallique et de l'oxygène respectivement. Comme $X_O=3,5$ et $X_{\text{Ni(II)}}=1,8$ [Gordy, 1956] on obtient un gap de 3,5 eV en accord avec la valeur mesurée expérimentalement. Comme les deux gaps ont été obtenus aussi bien en milieu faiblement alcalin qu'en milieu fortement alcalin les auteurs ont déduit que le modèle de bicouche proposé par Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe 1990] est valable en milieu alcalin indépendamment du pH faiblement ou fortement alcalin.

Jang *et al* [Jang, 2005] ont obtenu par des mesures photoélectrochimiques (en utilisant l'Equation I-6 et en supposant une transition indirecte ($n=2$)) sur un film passif formé sur un substrat de Ni en milieu légèrement basique (pH=8,5) un gap optique plus élevé qui vaut $4,8 \pm$

0,1 eV et qu'ils ont attribué à la partie interne cristalline du film. Ces auteurs ont également trouvé un deuxième gap de valeur $3,05 \pm 0,1$ eV. Ce dernier a été attribué à la couche externe d'hydroxyde. Dans cette étude on trouve également des mesures photoélectrochimiques sur un film de NiO formé sur un substrat de nickel par oxydation thermique sous air à 400°C pendant 2 heures. La valeur du gap dans ce cas est de 4,97 eV très proche de la valeur mesurée sur le film passif et attribuée à la couche interne ($4,8 \pm 0,1$ eV).

L'interprétation des spectres obtenus par photoluminescence [Mito, 2009] sur un film passif formé sur un substrat de nickel en milieu borate (pH=8,4) et en milieu acide sulfurique (pH=0,9) a permis aux auteurs de proposer un gap de 2,95 à 3,10 eV dans ces deux cas de pH.

Enfin Sato [Sato, 1982] mentionne un gap de seulement 1,8 eV pour le film passif obtenu en milieu acide sur le nickel.

Les valeurs du gap mesurées sur NiO et Ni(OH)₂, qui sont les principaux constituants du film passif formé sur le nickel, sont compilées dans le Tableau I-4. Celles mesurées sur le film passif et sur l'oxyde thermique sont compilées dans le Tableau I-5

Echantillon analysé	Technique d'analyse	E _g	Référence
Monocristal de NiO	Réflectivité et absorption dans l'UV-visible	4 eV	[Newman, 1959 ; Powell, 1970]
Monocristal de NiO	BIS + XPS	4,3 eV	[Sawatzky, 1984]
Film mince de Ni(OH) ₂ d'épaisseur 150 nm électrodéposé sur Ni	Photoélectrochimie Extrapolation de la partie linéaire du spectre du photocourant	3,6-3,9 eV	[Carpenter, 1989]
Film mince de Ni(OH) ₂ d'épaisseur 150 nm électrodéposé sur Ni	Photoélectrochimie Equation I-6 (transition indirecte)	2,3 eV	[Di Quarto, 2000]

Tableau I-4 : Largeur de la bande interdite (E_g) pour NiO et Ni(OH)₂

Echantillon analysé	Technique d'analyse	E_g	Référence
Film passif sur Ni Milieu borate (pH = 8,4) 0,6 V/ECS	Photoélectrochimie Extrapolation de la partie linéaire du spectre du photocourant	3,1 eV	[Wilhelm, 1981]
Film passif formé sur Ni Milieu borate (pH = 8,4) 0,6 V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=0,5)	3,4 eV	[Stimming, 1986]
Film passif sur Ni Milieu borate (pH = 8,4) 0,6 V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	2,2 eV	[Stimming, 1986]
Film passif sur Ni 0,25 M Na_2HPO_4 (pH=8,9) [- 0,6 ; 0,1] V/ESH	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	3,45 eV $\equiv$ NiO 3 eV $\equiv$ Ni(OH) ₂	[Sunseri, 1995]
Film passif sur Ni tampon borate (pH=8,5) [- 0,5 ; 0] V/ESH	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	3,45 eV $\equiv$ NiO 3 eV $\equiv$ Ni(OH) ₂	[Sunseri, 1995]
Film passif sur Ni 1 M KOH [- 0,6 ; - 0,35] V/ESH	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	3,45 eV $\equiv$ NiO 3 eV $\equiv$ Ni(OH) ₂	[Sunseri, 1995]
Film passif sur Ni tampon borate (pH=8,5) [- 0,3 ; 0,4] V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	4,8 eV $\equiv$ NiO 3,05eV $\equiv$ Ni(OH) ₂	[Jang, 2005]
Film passif sur Ni H_2SO_4 (pH = 0,9) [0,6 ; 1,4] V/RHE	Photoluminescence	2,95-3,10 eV	[Mito, 2009]
Film passif sur Ni Tampon borate (pH = 8,4) [0,6 ; 1,4] V/RHE	Photoluminescence	2,95-3,10 eV	[Mito, 2009]
Oxyde thermique sur Ni formé par oxydation sous air à 800 °C pendant une courte durée	UPS + BIS	4,3 eV	[Hufner, 1984]
Oxyde thermique sur Ni formé par oxydation sous air à 400 °C pendant 2 heures	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	4,97 eV	[Jang, 2005]

Tableau I-5 : Largeur de la bande interdite (E_g) pour des films passifs et des oxydes thermiques formés sur Ni

I.B. Passivation du Fer

I.B.1 Composition et épaisseur du film passif

La composition du film passif formé sur le fer a longtemps été un sujet à controverse. Certains auteurs ont décrit le film passif par un modèle de bicouche (Figure I-11) composé d'une couche interne de Fe_3O_4 (magnétite) et d'une couche externe de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) [Bardwell ; 1988 ; Davenport, 1995 ; Foley, 1967 ; Haruyama, 1973 ; Nagayama, 1962 ;

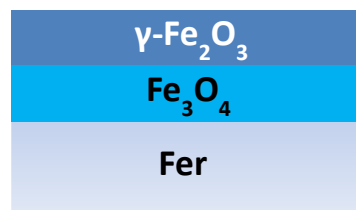


Figure I-11 : Modèle bicouche du film passif formé sur Fe.

Nagayama, 1963 ; Ord, 1976]. Nagayama et Cohen [Nagayama, 1962] sont les premiers à avoir proposé ce modèle de bicouche basé sur l'observation de deux vagues lorsqu'une réduction galvanostatique du film passif est effectuée en milieu borate (pH=8,4). Cependant Schmuki *et al* [Schmuki, 1996] ont étudié *in situ* par XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) la réduction galvanostatique d'une couche mince de Fe_2O_3 déposée par pulvérisation. Leurs résultats en milieu acide et en milieu borate montrent que la réduction de Fe_2O_3 se fait en deux étapes : une première où la couche de Fe_2O_3 se transforme complètement en une couche de Fe_3O_4 qui, lors de la deuxième étape, se réduit en ions Fe^{2+} solubles (dissolution réductrice). Schmuki *et al* [Schmuki, 1996] en ont conclu que la réduction du film passif en deux étapes et donc la présence de deux vagues de réduction ne veut pas dire nécessairement que le film passif est composé d'une bicouche, sans toutefois exclure la possibilité que le film passif soit un système beaucoup plus complexe qu'une simple couche de Fe_2O_3 . Schroeder et Devine [Schroeder, 1999] ont étudié par SER (surface enhanced Raman) la réduction galvanostatique du film passif formé en milieu borate par saut de potentiel. Les spectres Raman ont montré que le film passif est une bicouche avec une couche interne formée de Fe_3O_4 et d'une couche externe formée principalement d'un composé inconnu d'oxyde ou d'hydroxyde ferrique (Fe^{3+}) et une faible quantité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les mesures XPS effectuées par Haupt et Strehblow [Haupt, 1987] sur un film passif formé à $E = -0,16$ V/ESH en milieu basique (NaOH, 1M) ont également montré que le film est bicouche avec une couche interne riche en Fe(II) et une couche externe composée de Fe(III).

D'autres auteurs ont décrit le film passif sur le fer par une seule couche composée de Fe_2O_3 [Ogura, 1978 ; Ogura, 1980 ; Sato, 1970]. Sato *et al* [Sato, 1970] ont effectué des mesures ellipsométriques lors de la réduction galvanostatique du film passif formé sur le fer en solution tampon de borate de sodium. D'après ces mesures les auteurs ont déduit que le

film passif est formé d'une seule couche d'oxyde Ferrique (Fe_2O_3) plutôt qu'une bicouche de magnétite (Fe_3O_4) et d'oxyde ferrique (Fe_2O_3). Ogura *et al* [Ogura, 1978, Ogura, 1980] ont également étudié la réduction du film passif obtenu sur le fer et n'ont tenu compte que de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) dans l'interprétation de leurs résultats.

L'étude d'Oblonsky *et al* [Oblonsky, 1997] effectuée *in situ* par XANES sur un film passif formé par saut de potentiel en milieu légèrement basique ($\text{pH} = 7,4$ et $\text{pH} = 8,4$) a montré que les ions Fe^{2+} sont présents dans le film que celui-ci soit formé à des potentiels faibles ou à des potentiels élevés. A des potentiels faibles situés entre $-0,8$ et $-0,65$ V par rapport à une électrode de surface mercureux (ESM) la formation du film passif s'accompagne d'une dissolution d'ions Fe^{2+} dans la solution. Le film passif formé à ces potentiels est essentiellement composé d'ions Fe^{3+} avec une quantité qui varie entre 14 à 20% d'ions Fe^{2+} . En revanche lorsque la passivation est effectuée par saut de potentiel à des valeurs élevées situées entre $-0,6$ et $+0,4$ V, aucune dissolution d'ions Fe^{2+} n'accompagne la formation du film. Le film passif formé à ces potentiels est essentiellement formé d'ions Fe^{3+} et une faible quantité d'ions Fe^{2+} qui varie entre 4 à 10 %. Les auteurs indiquent que les ions Fe^{2+} se dissolvent en solution avant la formation du film passif protecteur. Puisque les ions Fe^{2+} sont présents dans le film quel que soit le potentiel de passivation, la description du film comme étant composé uniquement d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [Ogura, 1978 ; Ogura, 1980 ; Sato, 1970] n'est pas très rigoureuse.

Il apparaît d'après la littérature que l'hydratation du film passif sur le fer a également été un sujet à controverse. Revie *et al* [Revie, 1975] ont étudié par AES (Auger electron spectroscopy) le film passif formé en milieu borate ($\text{pH} = 8,1$) et ont trouvé que le film est fortement hydraté. Cependant des résultats obtenus par la même technique et à un pH presque identique ($\text{pH} = 8,4$) montrent que le film est formé de deux couches [Seo, 1977] : une couche interne anhydre et une couche externe hydratée qui contient une faible quantité de bore. Les auteurs en ont déduit que la couche interne est formée par oxydation anodique du substrat métallique alors que la couche externe contenant du bore est formée par oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) passés en solution durant la formation du film passif. D'après ces mesures AES la couche interne d'oxyde est riche en Fe^{2+} lorsque le potentiel de passivation est inférieur à 0 mV (ECS) et peut donc être de la magnétite (Fe_3O_4). En revanche lorsque le potentiel de passivation est supérieur à 500 mV(ECS) très peu d'ions Fe^{2+} sont détectés dans la couche interne dans une région très proche de l'interface film-métal.

Sato *et al* [Sato, 1974] ont effectué des mesures ellipsométriques sur un film passif obtenu dans différents milieux (acide, borate (faiblement basique) et fortement basique). Les auteurs ont déduit de leurs mesures que le film est composé d'une seule couche d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) en milieu acide tandis qu'en milieu borate et fortement basique le film est composé d'une couche interne de Fe_2O_3 et d'une couche externe d'oxyde hydraté dont l'épaisseur diminue lorsque le pH diminue.

Tjong et Yeager [Tjong, 1981] ont étudié par SIMS (Secondary ion mass spectrometry) et ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) l'hydratation du film passif formé en milieu borate (pH=8,4). Leur étude montre que la majorité du film passif est anhydre et que les groupes hydroxyles OH se trouvent uniquement à la surface ou très proches de cette dernière. Murphy *et al* [Murphy, 1982] ont également effectué des mesures SIMS sur un film passif obtenu sur le fer par passivation en milieu borate (pH = 8,4). La passivation dans cette étude est effectuée en balayant le potentiel de - 0,5 V(ENH) à un potentiel dans le domaine passif et les résultats obtenus indiquent que le film passif est hydraté.

Toutefois ces études qui montrent que le film est hydroxylé sont en contradiction avec l'étude de Mitchell et Graham [Mitchell, 1986] effectué par SIMS sur un film passif formé en milieu borate et qui conduit à conclure que le film est complètement anhydre.

Buchler *et al* [Buchler, 1998] ont montré par des mesures d'absorption de la lumière que cette contradiction est liée aux conditions de passivation et en particulier à la quantité d'ions Fe^{2+} dissous dans l'électrolyte. En effet Buchler *et al* ont déduit de leurs résultats que l'hydratation observée par certains auteurs est due à la déposition d'une couche de FeOOH sur le film passif. La passivation par balayage génère une grande quantité d'ions Fe^{2+} qui s'oxydent en solution et forment la couche hydratée de FeOOH . Ceci pourrait expliquer les résultats de Murphy *et al* [Murphy, 1982] qui montrent que le film passif formé par balayage de potentiel est hydraté. Par contre lorsque la passivation est effectuée par saut de potentiel la quantité d'ions Fe^{2+} produite par la transition de l'état actif à l'état passif est faible. La présence de cette couche de FeOOH dans ce cas pourrait être expliquée par la formation d'ions Fe^{2+} durant la réduction cathodique de l'oxyde natif qui est en général effectuée avant la passivation. En outre Buchler *et al* [Buchler, 1998] ont montré que la formation de cette couche de déposition de FeOOH dépend des conditions hydrodynamiques utilisées durant la passivation. En effet la convection de l'électrolyte par un barbotage d'azote durant la

réduction cathodique de l'oxyde natif est suffisante pour empêcher la formation de la couche de FeOOH lorsqu'une passivation par saut de potentiel est appliquée.

L'épaisseur du film passif sur le fer varie de 1 à 3 nm selon le potentiel de passivation en milieu borate (pH=8,4) [Nagayama, 1962]. Ceci a été confirmé par Buchler *et al* [Buchler, 1997] qui ont montré que l'épaisseur du film passif augmente linéairement avec l'augmentation du potentiel de passivation. L'épaisseur est d'environ 1 nm à 0 V/ECS et devient d'environ 3 nm à 0,8 V/ECS. Cette augmentation linéaire de l'épaisseur du film passif avec l'augmentation du potentiel de passivation a été également observée en milieu fortement basique (NaOH, 1M) par Haupt et Strehblow [Haupt, 1987 ; Haupt, 1989]. Les auteurs ont trouvé par XPS que l'épaisseur du film est d'environ 0,5 nm à $E = -0,7$ V/ESH et qu'elle augmente pour atteindre 5 nm à $E = 0,8$ V/ESH. Ord et Desmet [Ord, 1966] ont trouvé une épaisseur très élevée de 20-40 nm pour le film passif formé en milieu très acide (0,5 M H_2SO_4). Cette épaisseur élevée est interprétée par Sato *et al* [Sato, 1974] comme étant une couche de déposition formée par les ions Fe^{2+} dissous avant la formation du film passif et qui par la suite s'oxydent anodiquement et se déposent sur le film.

I.B.2 Propriétés structurales

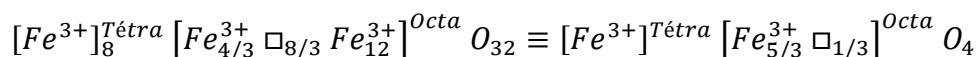
I.B.2.1 Structures cristallographiques de Fe_3O_4 et de $\gamma-Fe_2O_3$

La magnétite et la maghémite, de formule chimique respective Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$ adoptent la structure spinelle avec un paramètre de maille d'environ 8,5 Å [Davenport, 1995]. La structure spinelle doit son nom au minéral naturel de formule $MgAl_2O_4$. Les spinelles sont des oxydes de formule générale AB_2O_4 dans laquelle A et B représentent respectivement les cations bivalents et trivalents et O les anions d'oxygènes. La structure spinelle comporte 8 groupements cubiques à faces centrées (CFC) d'ions oxygène, contenant $4 \times 8 = 32$ sites anioniques. Ces groupements CFC d'anions d'oxygène délimitent les sites tétraédriques et octaédriques dans lesquels différents cations peuvent venir se placer. Les 32 sites anioniques génèrent 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Le taux d'occupation des sites tétraédriques contenant les cations divalents est de 1/8 tandis que le taux d'occupation des sites octaédriques contenant les cations trivalents est de 1/2. Les composés sont généralement de type : $[A^{2+}]_8^{Tetra} [B^{3+}]_{16}^{Octa} O_{32} \equiv [A^{2+}]^{Tetra} [B^{3+}]_2^{Octa} O_4$. Le spinelle est alors dit normal ou direct.

Or il existe une autre distribution des cations A et B où 8 sites tétraédriques sont occupés par 8 cations trivalents et 16 sites octaédriques sont partagés entre 8 cations bivalents

et 8 cations trivalents restants. Ce spinelle est dit inverse. C'est le cas de la magnétite (Fe_3O_4) qui est un oxyde mixte de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Dans la magnétite les 8 sites tétraédriques sont occupés par des ions Fe^{3+} et les 16 sites octaédriques sont occupés par 8 ions Fe^{3+} et 8 ions Fe^{2+} . Cette structure spinelle inverse de Fe_3O_4 est due au fait que les ions Fe^{2+} ont une configuration électronique d^6 et par conséquent une énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) plus élevée en coordination octaédrique qu'en coordination tétraédrique alors que les ions Fe^{3+} ont une configuration d^5 et donc une énergie de stabilisation du champ cristallin qui est nulle dans les deux types de coordination. En d'autres termes les ions Fe^{2+} ont une préférence pour les sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} n'ont aucune préférence [Davenport, 1995]. La formule de Fe_3O_4 s'écrit : $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{Tétra}} [\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^{\text{Octa}} \text{O}_4$

La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possède la même structure que la magnétite. En revanche dans la maghémite les cations de fer se trouvent entièrement à l'état trivalent. Cela se traduit par l'apparition de lacunes cationiques notées $\square$ dans les sites octaédriques. En effet les 8 sites tétraédriques sont complètement occupés par des ions Fe^{3+} comme dans le cas de Fe_3O_4 . En revanche les 16 sites octaédriques sont partiellement occupés par 13,33 Fe^{3+} dans le cas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ceci revient à dire que 75% des sites octaédriques sont complètement occupés et que les 25% restants de ces 16 sites ont un taux d'occupation de 33% [Davenport, 2000]. La formule de la maghémite s'écrit [Morales, 1994] :



La distribution aléatoire ou ordonnée des lacunes cationiques dans les sites octaédriques est un sujet à controverse [Davenport, 2000]. En effet il a été proposé que ces lacunes peuvent être distribuées d'une façon aléatoire, d'une façon partiellement ordonnée, ou bien d'une façon complètement ordonnée. Dans ce dernier cas la symétrie de la maghémite passe de cubique à tétragonale [Morales, 1994].

I.B.2.2 Structure du film passif

O'Grady [O'Grady, 1980] a étudié par spectroscopie Mössbauer le film passif formé sur le fer en milieu borate ($\text{pH}=8,4$) et a déduit que le film est amorphe et hydraté. L'auteur a estimé que le film contient deux molécules d'eau pour chaque ion Fe^{3+} . Lorsque le film est séché avec de l'azote pur il subit une forte déshydratation réversible. Après 5 heures de séchage le film se transforme d'une façon irréversible en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Davenport et Sansone [Davenport, 1995] ont étudié par XANES *in situ* à haute résolution le film passif formé sur le fer par saut de potentiel à + 0,4 V/ESM en milieu borate (pH=8,4). Les mesures de XANES ont montré que 1/3 des cations de fer du film passif sont en coordination tétraédrique. Les auteurs en ont déduit que le film passif ne correspond à des structures de type ni α -Fe₂O₃ (corundum), ni α -FeOOH, ni γ -FeOOH car dans ces trois cas les ions de fer sont uniquement en coordination octaédrique. En revanche les deux structures γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄, décrites ci-dessus possèdent 1/3 de leurs cations de fer en coordination tétraédrique. Par conséquent la structure du film passif correspondrait selon cette étude à une structure spinelle inverse en accord avec la composition γ -Fe₂O₃ / Fe₃O₄ déjà proposée.

Toney *et al* [Davenport, 2000 ; Toney, 1997] ont étudié *in situ* par diffraction des rayons X avec rayonnement synchrotron la structure du film passif formé sur des surfaces monocristallines de Fer d'orientation (110) et (001) par saut de potentiel à +0,4 V/ESM en milieu borate (pH=8,4). Les auteurs ont trouvé que le film passif a une structure spinelle mais différente de Fe₃O₄ et γ -Fe₂O₃. Cette nouvelle structure spinelle appelée LAMM possède 32 sites anioniques occupés qui délimitent des sites octaédriques et des sites tétraédriques. Le taux d'occupation des 8 sites tétraédriques est de $66 \pm 10\%$ et le taux d'occupation des 16 sites octaédriques est de $80 \pm 10\%$. Or dans Fe₃O₄ ces sites octaédriques et tétraédriques sont occupés à 100% et dans γ -Fe₂O₃ les sites tétraédriques et octaédriques sont respectivement occupés à 100% et 83%. Par conséquent la structure LAMM se caractérise par un taux d'occupation des sites tétraédriques et un taux d'occupation des sites octaédriques qui sont inférieurs aux taux dans les spinelles inverses Fe₃O₄ ou γ -Fe₂O₃ supposés être les composants les plus probables du film passif sur le fer. En outre la structure LAMM possède un taux d'occupation des sites octaédriques interstitiels de $12 \pm 4\%$. Ces sites ne sont pas occupés dans le cas de Fe₃O₄ ou de γ -Fe₂O₃. Les auteurs ont également montré que la taille des grains d'oxyde est d'environ 5-8 nm. Les mesures effectuées *ex situ* ont montré une même structure du film passif équivalente à celle obtenue *in situ*. Les auteurs ont déduit que le film passif obtenu par saut de potentiel + 0,4 V/ESM est stable et ne se modifie pas lorsque l'échantillon est retiré de la solution.

Bhardwaj *et al* [Bhardwaj, 1991] ont examiné *in situ* par microscopie à effet tunnel la formation de la couche passive en milieu borate (pH=8,4). Après avoir réduit l'oxyde natif les auteurs ont passivé la surface par saut dans le domaine passif. Ils ont déduit des images STM que la formation du film passif se fait par un mécanisme de germination et croissance. Ryan *et al* [Ryan, 1995] ont également utilisé la microscopie à effet tunnel pour examiner la couche

passive obtenue sur le fer en milieu borate (pH=8,4). Les images STM à haute résolution obtenues *in situ* et *ex situ* après réduction de la surface à - 860 mV/ENH et passivation par saut de potentiel à + 1040 mV/ENH montrent que le film passif est cristallin. Le paramètre de maille mesuré est de $0,30 \pm 0,01$ nm et correspond à la distance entre les anions d'oxygène dans le plan (111) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,295 nm) ou bien de Fe_3O_4 (0,297 nm). Comme la littérature indique que la partie externe du film passif est composée de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ les auteurs ont déduit que le réseau cristallin correspond à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Rees *et al* [Rees, 2002] ont trouvé par STM *ex situ* des grains d'oxyde de taille latérale moyenne d'environ 5 nm pour une surface de fer passivée par saut de potentiel à + 0,4 V/ESM en milieu borate (pH=8,4). La taille des grains mesurés par STM est en accord avec les résultats de Toney *et al* [Davenport, 2000 ; Toney, 1997].

I.B.3 Propriétés électroniques

I.B.3.1 Propriétés électroniques de Fe_3O_4 et de Fe_2O_3

A température ambiante, la conductivité électrique de la magnétite Fe_3O_4 est de l'ordre de $\sigma = 200 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Cette conductivité électrique très élevée par rapport à celle de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suggère que la conduction dans Fe_3O_4 s'effectue par un saut d'électron (hopping) entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} situés en sites octaédriques [Verwey, 1947]. En effet le cation Fe^{2+} peut être considéré comme étant un cation Fe^{3+} avec un électron supplémentaire largement délocalisé. Cet électron (le sixième électron de la couche d) se déplace entre les ions Fe^{3+} . Par conséquent les charges des cations Fe^{3+} et Fe^{2+} qui sont situées en sites octaédriques peuvent être approximativement moyennée en $\text{Fe}^{2,5+}$ [Antonov, 2001]. A la température de 120 K appelée température de Verwey (T_v), la magnétite subit une transition de premier ordre caractérisée par le passage de la symétrie cubique vers une symétrie monoclinique. Cette transition structurale s'accompagne d'une transition métal / semi-conducteur avec une chute de la conductivité de deux ordres de grandeur quand la température passe en dessous de la température de Verwey [Anisimov, 1996 ; Antonov, 2001].

Park *et al* [Park, 1998] ont effectué des mesures de réflectivité et de conductivité optique sur un monocristal de Fe_3O_4 . Les auteurs ont déterminé un gap optique d'environ 0,14 eV à une température de 10 K ($< T_v$). Ceci est en accord avec les résultats d'Antonov *et al* qui ont estimé par calcul théorique un gap d'environ 0,19 eV pour Fe_3O_4 [Antonov, 2001]. Anisimov *et al* [Anisimov, 1996] ont trouvé par calcul théorique un gap de 0,34 eV, légèrement supérieur à la valeur expérimentale. Chainani *et al* [Chainani, 1995] ont déduit

d'après leurs mesures de photoémission que la transition semi-conducteur / métal se fait immédiatement à $T > T_v$. En revanche les mesures de photoémission (PES : Photoemission spectroscopy et BIS : Bremsstrahlung isochromatic spectroscopy) effectués par Park *et al* [Park, 1997] montrent que le gap ne disparaît pas complètement à $T > T_v$ mais il se réduit seulement de 50 meV.

Fujimori *et al* [Fujimori, 1986] ont étudié par photoémission avec rayonnement synchrotron la bande de valence de α -Fe₂O₃. Le spectre de photoémission montre une bande qui contient 3 états à environ 2,5, 5 et 7 eV. Selon les auteurs ces trois états ont un caractère mixte Fe3d-O2p. Lad *et al* [Lad, 1989] ont utilisé la même technique pour étudier la bande de valence de trois monocristaux d'oxyde de fer. Les états obtenus sont groupés dans le Tableau I-6

Echantillon	Etats caractéristiques Fe 3d (eV)
Fe _x O(110)	1,2 ; 4,1 ; 6,9 ; 11,0
α -Fe ₂ O ₃ (10 $\bar{1}$ 2)	3,1 ; 5,3 ; 7,8 ; 12,9
Fe ₃ O ₄ (110)	1,2 ; 3,1 ; 4,1 ; 5,3 ; 6,9 ; 7,8 ; 11,0 ; 12,9

Tableau I-6 : Energies (en eV) des états Fe 3d de la bande de valence de trois monocristaux d'oxyde de fer (toutes les énergies sont situées en dessous du niveau de fermi) [Lad, 1989].

En outre les auteurs mentionnent que l'état caractéristique de O 2p est un pic large centré entre 2 et 8 eV en dessous du niveau de fermi.

Le gap d'un film de α -Fe₂O₃ (hématite) d'épaisseur entre 0,1-0,2 μ m formé par dépôt chimique en phase vapeur est d'environ 2,1 eV [Serbinov, 1988] en accord avec le gap d'un polycristal de α -Fe₂O₃ qui est d'environ 2,2 eV [Kennedy, 1978]. Ajoutons que le gap pour la maghémite γ -Fe₂O₃ est également aux alentours de 2 eV [Grau-Crespo, 2010 ; Litter, 1992].

I.B.3.2 Propriétés électroniques du film passif

Le film passif formé sur le fer est un semi-conducteur type n [Abrantes, 1983 ; Paatsch, 1977]. Ceci peut être expliqué par le fait que le film passif est dopé par des ions ferreux Fe²⁺ donneurs d'électrons [Diez-Perez, 2003 ; Schmuki, 2002].

Wilhelm et Hackerman [Wilhelm, 1981] ont mesuré par photoélectrochimie le gap du film passif formé sur le fer par saut de potentiel à + 0,70 V/ECS en milieu borate (pH=8,4). Les auteurs ont déduit par extrapolation de la partie linéaire du spectre de photocourant que le

gap est de 2,5 eV. Stimming [Stimming, 1986] a exploité ces données en utilisant l'Equation I-6 et en a déduit un gap de 1,9 eV en supposant $n=2$ (transition indirecte). L'auteur n'a pas obtenu une ligne droite en supposant $n=1/2$ (transition directe).

Abrantes et Peter [Abrantes, 1983] ont formé un film passif par balayage de potentiel (5mV/s) jusqu'au domaine passif. Après avoir maintenu le potentiel à la valeur limite du domaine passif, les auteurs ont effectué des mesures photoélectrochimiques qui ont permis de conclure que le gap du film passif est de 1,9 eV et que celui-ci ne varie pas dans l'intervalle de pH=4,8-13.

Searson *et al* [Searson, 1988] ont déterminé par photoélectrochimie un gap de 1,9 eV pour un film passif formé par saut de potentiel à 0,8 V/ECS en milieu borate (pH=8,42).

Schmuki *et al* [Schmuki, 1995] ont effectué des mesures photoélectrochimiques sur un oxyde massif de Fe_2O_3 non dopé, un oxyde massif Fe_2O_3 dopé par des ions Fe^{2+} et un film passif formé sur le fer par saut de potentiel à 0,6 V/ECS en milieu borate (pH=8,4). Les auteurs ont mesuré un gap de 1,9 eV en supposant une transition indirecte ($n=2$ dans l'Equation I-6). En plus cette étude a montré que le film passif formé sur fer peut être simulé par une couche de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopée à 5% par des ions ferreux Fe^{2+} . Un travail similaire effectué par Buchler *et al* [Buchler, 1998b] a permis aux auteurs de conclure que le film passif peut être décrit comme étant de la magnétite (Fe_3O_4) déficiente en Fe^{2+} de formule $\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Fe(III)}_2\text{O}_{4-x}$ et contenant 10-25 % de Fe^{2+} selon le potentiel de passivation.

Schreyer *et al* [Schreyer, 1996] ont étudié par microscopie à effet tunnel sous potentiel contrôlé (ECSTM) le film passif formé sur le fer en milieu borate (pH=8,4). Les auteurs ont effectué des images STM en utilisant un bias (polarisation pointe-échantillon) faible inférieur à 500 mV. Les images STM obtenues montre qu'il y a une coupure du courant tunnel lorsque le potentiel de l'échantillon dépasse 150 mV/(Ag/AgCl) alors qu'il se rétablit lorsqu'un potentiel inférieur à - 150 mV/(Ag/AgCl) est imposé. La coupure du courant tunnel a été interprétée comme étant la conséquence de l'oxydation des ions Fe^{2+} contenus dans le film en Fe^{3+} . Les ions Fe^{3+} se réduisent à - 150 mV/(Ag/AgCl) en Fe^{2+} et le courant tunnel se rétablit. Les auteurs en ont déduit que les ions Fe^{2+} sont impliqués dans un mécanisme tunnel indirect.

L'équation semi-empirique de Di Quarto [Di Quarto, 1997 ; Piazza, 2003] qui permet d'estimer le gap optique à partir de l'électronégativité des constituants de l'oxyde s'écrit dans le cas de Fe_2O_3 :

$$E_g = 1,35 (X_M - X_O)^2 - 1,49 \quad \text{Equation I-9}$$

où X_M et X_O sont respectivement les électronégativités du métal et de l'oxygène. Comme $X_O=3,5$ et $X_{Fe(III)} = 1,91$ on obtient un gap de 1,92 eV.

Cette équation semi-empirique est différente dans le cas des hydroxydes et elle s'écrit, dans le cas de $Fe(OH)_3$:

$$E_g = 0,65 (X_M - X_{OH})^2 + 1,38 \quad \text{Equation I-10}$$

où X_M et X_{OH} sont respectivement l'électronégativité du cation métallique ($X_{Fe(III)} = 1,91$) et du groupe hydroxyle (OH) ($X_{OH} = 2,85$). On trouve à partir de l'Equation I-10 un gap de 1,95 eV pour l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. Comme les valeurs du gap optique de l'oxyde Fe_2O_3 et de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ sont proches Di Quarto [Di Quarto, 2009] mentionne que la photoélectrochimie est insensible à l'hydratation du film passif formé sur le fer.

Les valeurs du gap mesurées sur le film passif du fer sont compilées dans le Tableau I-7.

Conditions de passivation du Fe	Technique d'analyse	E_g	Référence
milieu borate (pH=8,4) 0,7 V/ECS	Photoélectrochimie Extrapolation de la partie linéaire du spectre du photocourant	2,5 eV	[Wilhelm, 1981]
milieu borate (pH=8,4) 0,7 V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	1,9 eV	[Stimming, 1986]
pH=4,8-13 Balayage de potentiel jusqu'à la valeur limite du domaine passif	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	1,9 eV	[Abrantes, 1983]
milieu borate (pH=8,42) 0,8 V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	1,9 eV	[Searson, 1988]
tampon borate (pH=8,4) 0,6V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 (n=2)	1,9 eV	[Schmuki, 1995]

Tableau I-7 : Largeur de la bande interdite (E_g) pour des films passifs formés sur Fe

I.C. Passivation du chrome

I.C.1 Composition et épaisseur du film passif

On trouve dans la littérature deux modèles qui ont été proposés pour décrire la composition du film passif formé sur le chrome par polarisation anodique : le modèle d'une seule couche composée d'oxyhydroxyde de chrome CrOOH [Moffat, 1992 ; Moffat, 1992b ; Okuyama, 1985] et le modèle de bicouche composée d'une couche interne de Cr_2O_3 et d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [Bouyssoux, 1977 ; Maurice 1994b ; Melendres, 1992 ; Seo, 1980]. Oblonsky et Devine [Oblonsky, 1995] ont mentionné la possibilité de la présence dans le film passif de $\text{Cr}(\text{II})$ sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_2$ en dessous de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Lorsque la polarisation anodique est située dans le domaine transpassif le Cr^{3+} s'oxyde en Cr^{6+} (CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [Melendres, 1992 ; Schmuki, 1996b].

Maurice *et al* [Maurice, 1994b] ont étudié par XPS la composition et l'épaisseur du film passif formé sur un monocristal de chrome orienté selon le plan (110) en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M). Leurs résultats montrent que le film passif est uniquement formé de Cr^{3+} avec une composition qui dépend fortement du potentiel et du temps de passivation. La passivation à 300 mV/ESH pendant 2 heures ou à 500 mV/ESH pendant 20 minutes conduit à la formation d'une seule couche d'épaisseur 1,3 nm composée d'un mélange de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et de Cr_2O_3 sous forme d'îlots. Cependant la passivation à 500 mV/ESH avec un vieillissement plus long (2 ou 22 heures) conduit à la formation d'une couche interne complète de Cr_2O_3 d'épaisseur 0,6-0,7 nm et d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ d'épaisseur 0,6-0,7 nm. L'étude montre également que l'augmentation du potentiel de passivation favorise la formation de Cr_2O_3 dans la couche interne et que l'augmentation du temps de passivation favorise la déshydratation du film.

Les épaisseurs mesurées sur des films passifs formés sur le chrome vont de 0,3 à 2,5 nm [Bouyssoux, 1977 ; Haupt, 1989 ; Maurice 1994b ; Moffat, 1992 ; Moffat, 1992b ; Seo, 1980]. L'épaisseur de la couche passive augmente d'une façon linéaire avec l'augmentation du potentiel [Haupt, 1989 ; Moffat, 1992b]. A un potentiel donné du domaine passif l'épaisseur augmente d'une façon logarithmique avec le temps de passivation [Moffat, 1992].

I.C.2 Propriétés structurales

I.C.2.1 Structures cristallographiques de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$

L'oxyde de chrome $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ possède la même structure cristallographique que l'oxyde d'aluminium $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindon). La structure corindon dérive d'un empilement

hexagonal compact d'atomes d'oxygène dans lequel les atomes de Cr occupent deux sites octaédriques sur trois. Les paramètres de la maille hexagonale sont : $a = b = 4,951 \text{ \AA}$ et $c = 13,566 \text{ \AA}$ [Finger, 1980]. L'ordre entre les lacunes est tel que la symétrie est rhomboédrique. Les paramètres de la maille rhomboédrique sont : $a = b = c = 5,359 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 55,13^\circ$. La Figure I-12 illustre l'oxyde orienté suivant le plan de base (0001).

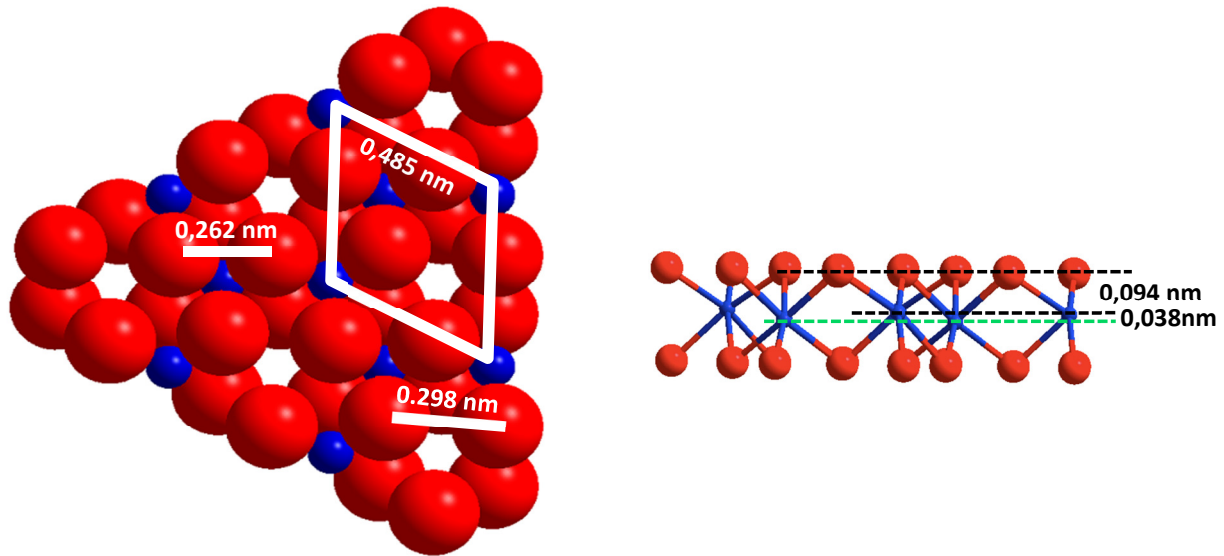


Figure I-12 : Vue de dessus (à gauche) et vue de profil de l'oxyde de chrome $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ orienté selon le plan (0001). Les sphères bleues représentent les atomes de chrome et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène [Zuili, 1998]

Dans cette orientation, fréquemment trouvée dans les films passifs, la structure de l'oxyde fait alterner un plan d'oxygène et deux plans de chrome. La densité atomique d'un plan de chrome est égale à un tiers de celle du plan d'oxygène. L'arrangement dans les plans d'oxygène est pseudo-hexagonal avec des distances entre premiers voisins de 0,298 nm et 0,262 nm. La distance moyenne entre premiers voisins est de 0,280 nm. L'arrangement dans le plan de chrome est hexagonal. Le paramètre cristallin dans ces plans est de 0,485 nm.

Dans l'empilement des plans suivant la direction [0001], la distance entre deux plans consécutifs de chrome est de 0,038 nm, la distance entre un plan de chrome et un plan d'oxygène est de 0,094 nm et la distance entre deux plans d'oxygène est de 0,226 nm (soit l'épaisseur d'une monocouche équivalente de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$).

La structure de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est voisine de celle de $\text{Al}(\text{OH})_3$. La maille est hexagonale et les paramètres sont $a = 0,531 \text{ nm}$ et $c = 0,487 \text{ nm}$. La Figure I-13 illustre l'hydroxyde de chrome orienté selon le plan de base (0001). Dans cette orientation, la structure empile des unités de trois plans constitués de deux plans de groupement OH^- et d'un plan de Cr^{3+} intermédiaire. La densité des plans de chrome correspond au $2/3$ de celle des plans de OH^- . L'arrangement des atomes du plan d'oxygène est hexagonal avec un paramètre de $0,307 \text{ nm}$. L'arrangement des atomes du plan de chrome est également hexagonal, mais avec une structure en nid d'abeille et un paramètre de maille de $0,531 \text{ nm}$. Dans l'empilement suivant la direction $[0001]$, la distance entre deux plans de chrome est de $0,487 \text{ nm}$. La distance entre un plan de chrome et un plan d'hydroxydes est de $0,102 \text{ nm}$.

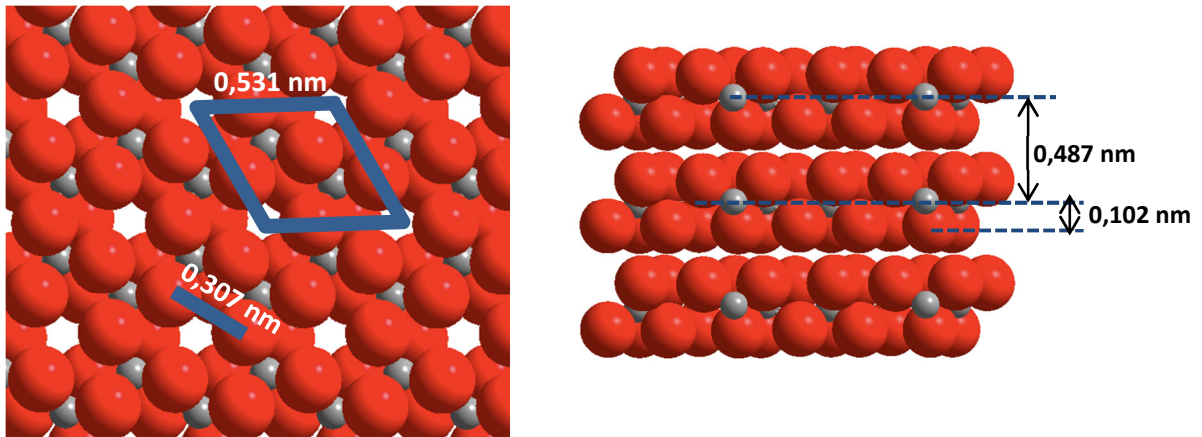


Figure I-13 : Vue de dessus (à gauche) et vue de profil (à droite) de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ orienté selon (0001). Les sphères grises représentent les atomes de chrome et les sphères rouges représentent la position des oxygènes des groupements OH [Zuili, 1998].

I.C.2.2 Structure du film passif

Brown et You [Brown, 1990] ont analysé par microscopie à effet tunnel le film d'oxyde natif qui s'est formé lors de la préparation d'un échantillon monocristallin de chrome pur orienté selon le plan (110). L'échantillon est clivé à l'air selon l'orientation (110), rincé à l'acétone puis à l'éthanol et enfin analysé par STM. Les images obtenues ont montré que le film d'oxyde est cristallin et que le réseau correspond à une structure quasi-hexagonale compatible avec l'oxyde $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Maurice et al [Maurice, 1994b] ont étudié par STM *ex situ* la structure du film passif formé par polarisation anodique sur un monocristal de $\text{Cr}(110)$ en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M). Les auteurs ont trouvé que la surface est hétérogène avec des protubérances

désordonnées de dimension latérale entre 1 à 4 nm et des petites zones cristallines de dimension latérale ≤ 3 nm. Les protubérances désordonnées ont une dimension verticale comprise entre 0,4 et 0,8 nm et ont été attribuées à l'hydroxyde de chrome. Les petites zones cristallines ont été attribuées à des nanocristaux d'oxyde de α -Cr₂O₃. Ces nanocristaux se forment après au moins deux heures de passivation et leur taille est d'autant plus grande que le temps de passivation est important. Ceci est cohérent avec les mesures XPS qui ont été obtenues dans la même étude qui montrent que la couche interne d'oxyde se développe avec le temps de passivation.

Zuili *et al* [Zuili, 1999] ont examiné par STM *in situ* la structure du film passif formé par saut de potentiel de OCP (open circuit potential, $E_{OCP} = + 350$ mV/ESH) à $E = + 350$ mV, 550 mV, et 750 mV/ESH. Les images STM montrent que la structure du film passif à bas potentiel de passivation (+ 350 mV et + 550 mV) et pour des temps de passivation inférieurs à 3 heures, est granulaire et amorphe. Les grains ont une dimension latérale qui varie entre 2 et 7 nm et une dimension verticale allant de 0,2 à 0,8 nm. Cette dernière est estimée en déterminant la différence de hauteur entre le sommet de grains et le bas du joint de grain. Cependant les images obtenues après passivation à un potentiel plus élevé (750 mV) ou bien après des polarisations prolongées au-delà de 3 heures à + 550 mV montrent que le film passif est cristallin. Le paramètre du réseau cristallin mesuré est de $0,28 \pm 0,02$ nm. La structure cristalline est composée de terrasses étroites, de 1 à 5 nm de large, pour lesquelles les bords de marches ont des hauteurs 0,11 nm. Les auteurs ont attribué la structure granulaire et amorphe à Cr(OH)₃ et la structure cristalline à α -Cr₂O₃ orienté (0001) et hydroxylée superficiellement.

I.C.3 Propriétés électroniques

I.C.3.1 Propriétés électroniques de α -Cr₂O₃ et de Cr(OH)₃

Young *et al* [Young, 1987] ont mesuré la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique de l'oxyde de chrome dans l'intervalle de température 1000-1800 K. Les mesures montrent que Cr₂O₃ est un semi-conducteur type n à faible pression partielle d'oxygène alors qu'il devient type p à des pressions partielles d'oxygène élevées. Les auteurs ont suggéré la présence dans l'oxyde de défauts ponctuels de type interstitiel de chrome qui justifient son caractère n à faible pression partielle et de défauts ponctuels de type lacune de chrome qui justifient son caractère p à pression partielle élevée.

Les mesures de photopotential et de photocourant effectuées sur oxyde thermique formé sur une surface de chrome à pression atmosphérique et 800 °C pendant 2 heures montre

que le film d'oxyde est semi-conducteur type p à faible potentiel anodique et qu'il devient semi-conducteur n à potentiel anodique élevé [Metikos-Hukovic, 1987]. Les auteurs suggèrent la transformation de Cr_2O_3 type p en CrO_2 type n avec l'augmentation du potentiel. Ce dernier se transformerait en CrO_3 type n soluble à des potentiels situés dans le domaine transpassif.

Komeda *et al* [Komeda, 1988] ont étudié par ARUPS (pour angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy) avec rayonnement synchrotron l'adsorption de l'oxygène sur un monocristal de $\text{Cr}(110)$ à $T=80$ K. Le spectre de la surface oxydée montre des pics qui sont caractéristiques de Cr_2O_3 : un pic à 1,7 eV (en dessous du niveau de Fermi) qui est attribué à l'état Cr 3d et deux pics à 4,5 et 5,5 eV (en dessous du niveau de Fermi) qui sont attribués à O 2p.

Di Quarto *et al* [Di Quarto, 1990] ont étudié un film d'oxyde thermique formé sur un substrat de chrome pur. La surface est oxydée sous air à $T \leq 75$ °C, puis immergée en solution neutre (0,6 M, NaCl) et un spectre de photocourant est mesuré. Les auteurs ont obtenu un gap de 3,5 eV qu'ils ont attribué à l'oxyde de chrome $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. D'après l'Equation I-9 proposé par Di Quarto *et al* [Di Quarto, 1997 ; Piazza, 2003] on peut estimer le gap de Cr_2O_3 à 3,3 eV. ($X_{\text{O}}=3,5$ et $X_{\text{Cr(III)}} = 1,6$). De même en utilisant l'équation I-10 on peut estimer le gap de Cr(OH)_3 à 2,4 eV ($X_{\text{Cr(III)}} = 1,6$ et $X_{\text{OH}} = 2,85$).

I.C.3.2 Propriétés électroniques du film passif

Les mesures photoélectrochimiques effectuées sur un film passif formé sur le chrome ont montré que le gap du film peut varier entre 2,4 et 3,3 eV suivant les conditions de sa formation, en particulier le pH et le potentiel de passivation [Di Quarto, 1990 ; Sunseri, 1990]. Dans ces deux études la surface du chrome est passivée par balayage de potentiel de -1,5V/ESM jusqu'à la valeur désirée où il est maintenu pendant un certain moment. Ensuite le spectre de photocourant est mesuré et le gap est déterminé en utilisant l'Equation I-6 (transition indirecte). Lorsque la passivation est effectuée à un potentiel élevé en milieu acide les auteurs ont trouvé un gap d'environ 3,15 eV qui augmente légèrement avec l'augmentation de la durée du vieillissement pour atteindre 3,3 eV. En revanche lorsque le potentiel de passivation est faible le gap est d'environ $2,40 \pm 0,05$ eV et il ne change pas avec le vieillissement sous potentiel contrôlé. Les auteurs ont attribué la valeur de 3,15-3,3 eV à un film passif composé de CrOOH et la valeur de 2,4 eV à un film passif fortement hydroxylé composé de Cr(OH)_3 . De plus, les auteurs ont trouvé d'après les mesures du photocourant que

le film passif peut être un semi-conducteur de type p ou n suivant qu'il est formé respectivement dans le domaine des bas potentiels ou le domaine des hauts potentiels.

Sunseri *et al* [Sunseri, 1990] ont également effectué des mesures photoélectrochimiques pour un film passif formé en milieu neutre (Na_2SO_4 , 0,5 M). En traçant $\sqrt{(i_{\text{ph}}h\nu)}$ en fonction de $h\nu$ les auteurs ont déduit deux largeurs de gap de 2,5 et 2,95 eV. Ceci a été interprété par la présence d'un film formé d'une bicouche avec une couche interne de CrOOH qui a un gap de 2,95 eV et une couche externe hydratée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et qui a un gap de 2,5 eV.

Les mesures photoélectrochimiques de Schmuki *et al* [Schmuki, 1995] sur un film passif formé sur le chrome à - 450 mV/ECS en milieu acide (H_2SO_4 , 0,05 M) ont permis aux auteurs de déterminer un gap de 2,8 eV en utilisant l'Equation I-6 (transition indirecte).

Tsuchiya *et al* [Tsuchiya, 2002] ont mesuré le photocourant sur un film passif formé sur le chrome à différents potentiels situés entre 0 et 750 mV/(Ag/AgCl) en milieu acide (H_2SO_4 , 0,1 M) et pour des temps de polarisation de 100 heures. Les auteurs ont séparé le spectre de photocourant en deux composantes dont l'une correspond à la couche interne de Cr_2O_3 avec un gap de 3,6-3,7 eV et l'autre correspond à la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ avec un gap de 2,5 eV.

Lovrecek et Sefaja [Lovrecek, 1972] ont mesuré l'impédance du système chrome / couche passive / électrolyte (1N H_2SO_4 ou 0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N K_2SO_4). D'après ces mesures les auteurs ont déduit que le film est semi-conducteur avec un gap d'environ 0,8 eV.

Les valeurs du gap mesurées sur les films passifs formés sur le chrome sont compilées dans le Tableau I-8.

Conditions de passivation du Cr	Technique d'analyse	E_g	Référence
0,5 M H_2SO_4 - 1,5 $\rightarrow$ + 0,25 V/ESM Vieillessement : 1 heure	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	3,15 eV	[Di Quarto, 1990 ; Sunseri, 1990]
0,5 M H_2SO_4 - 1,5 $\rightarrow$ + 0,25 V/ESM Vieillessement : 4 heures	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	3,3 eV	[Di Quarto, 1990 ; Sunseri, 1990]
0,5 M H_2SO_4 - 1,5 $\rightarrow$ - 0,70 V/ESM Vieillessement : 1 heure	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	2,45 eV	[Sunseri, 1990]
0,5 M H_2SO_4 - 1,5 $\rightarrow$ - 0,70 V/ESM Vieillessement : 20 heures	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	2,4 eV	[Sunseri, 1990]
0,5 M Na_2SO_4 - 2 $\rightarrow$ - 0,60 V/ESM Vieillessement : 1 heure	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	2,95 eV $\equiv$ CrOOH 2,5 eV $\equiv$ Cr(OH) ₃	[Sunseri, 1990]
0,05 M H_2SO_4 - 0,45 V/ECS	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	2,8 eV	[Schmuki, 1995]
0,1 M H_2SO_4 [0 ; 0,75] V/(Ag/AgCl)	Photoélectrochimie Equation I-6 ($n=2$)	3,6-3,7 eV $\equiv$ Cr ₂ O ₃ 2,5 eV $\equiv$ Cr(OH) ₃	[Tsuchiya, 2002]
1 N H_2SO_4 ou 0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N K_2SO_4 [- 0,3 ; 0,7] V/ECS	Mesures d'impédance	0,8 eV	[Lovrecek, 1972]

Tableau I-8 : Largeur de la bande interdite (E_g) pour des films passifs formés sur Cr

I.D. Passivation de l'acier inoxydable

I.D.1 Introduction sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base fer contenant, en masse, au moins 10,5 % de chrome et moins de 1,2% de carbone et des éléments d'alliage. Le fer peut dissoudre des quantités variables de divers éléments d'addition qui confèrent à l'acier une large variété de structures. Cette large gamme de structures permet de satisfaire un large éventail de propriétés et donc d'applications allant de la résistance à la corrosion aux propriétés mécaniques (élasticité, ténacité....) en passant par les propriétés physiques (résistivité électrique, magnétisme...). Parmi les éléments d'addition, certains ont un pouvoir

ferritisant (ou alpha-gène), c'est-à-dire qu'ils favorisent la structure ferritique, comme le chrome, le molybdène, le silicium, le niobium, le titane ou le zirconium alors que d'autres ont un pouvoir austénisant (ou gamma-gène), c'est-à-dire qu'ils favorisent la structure austénitique, comme le nickel, le carbone, l'azote ou le manganèse.

Il existe plus de 200 variétés d'acier inoxydables qu'on appelle les nuances et qui sont regroupées en quatre grandes familles :

- **Les ferritiques**

Les aciers inoxydables ferritiques sont composés d'un minimum de 12% de chrome. La teneur en chrome peut atteindre 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers superferritiques qui présentent une bonne résistance à la corrosion en milieu riche en chlorure. Cependant ces alliages ont une faible malléabilité.

- **Les austénitiques**

Les nuances austénitiques les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs respectives en chrome et en nickel de 17 à 18% et 8 à 14%. Le nickel permet de donner une certaine ductilité ou malléabilité à l'acier austénitique. Ce sont les inox les plus populaires car ils représentent le compromis optimal entre résistance à la corrosion et propriétés mécaniques (excellente aptitude au formage) que ce soit à basse température, température ambiante ou même haute température. Cependant l'évolution du coût des matières premières, et principalement du nickel, au cours de la dernière décennie a rendu ces alliages assez chers. Par conséquent les aciers inoxydables ferritiques (sans nickel) sont devenus plus attractifs de point de vue économique. Ceci a poussé les grandes entreprises comme ArcelorMittal à encourager l'utilisation des aciers inoxydables ferritiques partout où les conditions techniques le permettent [Mithieux, 2010].

- **Les martensitiques**

Les aciers inoxydables martensitiques contiennent entre 12 à 14% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre 1%. Cette famille possède des propriétés mécaniques élevées issues de la structure martensitique grâce à l'effet du carbone. Par traitement thermique, les martensitiques donnent une dureté et des propriétés mécaniques élevées. Cette famille d'acier possède également une bonne résistance à la corrosion (teneur en chrome 12 à 14 %).

- **Les duplex**

Les duplex sont des aciers inoxydables ayant une structure mixte austénitique-ferritique. Ils sont appelés également austéno-ferritiques. Les principales nuances contiennent 21 à 26% de chrome et 1 à 7 % de nickel. Les aciers inoxydables duplex possèdent une bonne résistance à la corrosion et présentent des caractéristiques mécaniques incomparables. Ils sont utilisés pour la construction de ponts, de passerelles et de piscines.

La bonne résistance à la corrosion des aciers inoxydables est principalement due à la formation d'une couche protectrice enrichie en oxyde de chrome. La formation et la stabilité de cette couche nécessitent un minimum de chrome dans l'alliage métallique qui est aux alentours de 12 %. On trouve dans la littérature plusieurs théories qui ont été proposées pour expliquer la présence d'un seuil de concentration de chrome dans l'alliage pour lequel une couche passive stable se forme lorsque l'échantillon est au contact de l'humidité ou de l'eau. Le modèle de la percolation proposé par Sieradzki et Newman [Sieradzki, 1986] montre que la teneur en chrome minimale serait celle pour laquelle les sites atomiques superficiels occupés par des atomes de chrome restent assez proches pour pouvoir être reliés par des atomes d'oxygène adsorbés. Il en résulte d'après cette théorie une teneur minimale en chrome de 10% pour les ferrites (Fe-Cr) et de 12% pour les austénites (Fe-Cr-Ni). On trouve également la théorie de la configuration électronique proposée par Uhlig et Wulff [Uhlig, 1979] qui indique qu'un alliage Fe-Cr reste passivable tant que les lacunes en électrons des orbitales 5d du chrome ne sont pas complètement remplies par des électrons donnés par le fer, c'est-à-dire tant que le rapport des concentrations atomiques Fe/Cr restent inférieurs à 5 ce qui correspond à une teneur de chrome en masse de 15,7%. Ajoutons que Diawara *et al* [Diawara, 2010] ont récemment développé un nouveau modèle théorique afin de simuler la germination et la croissance du film passif sur les alliages Fe-Cr. Leur simulation montre que la surface métallique n'est passivée que lorsque la teneur en chrome dans l'alliage métallique est supérieure à 16%. Pour une teneur en chrome inférieure à 14% les germes d'oxyde ne couvrent pas complètement la surface métallique. De plus, cette simulation indique que la transition passivation incomplète / passivation complète des alliages Fe-Cr se fait d'une façon continue lorsque la teneur en chrome dans ces derniers augmente de 14 à 16 %.

I.D.2 Composition et épaisseur du film natif

La surface des aciers inoxydables est couverte par un film d'oxyde natif formé à l'air. Les mesures XPS de Maurice *et al* [Maurice, 1998] effectuées sur une surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100) ont montré que le film natif est constitué d'un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer légèrement enrichi en chrome par rapport au substrat (Tableau I-9). L'épaisseur équivalente du film natif est de 1,8 à 2 nm et elle n'augmente pas d'une façon significative entre 3 et 20 heures d'exposition à l'air. Le film est couvert partiellement par de l'hydroxyde dont l'épaisseur équivalente est inférieure à 0,1 nm.

Exposition à l'air (heures)	Composition de la couche	Phase métallique sous la couche	Epaisseur de la couche (nm)
0		69Fe-18Cr-13Ni	0
3	73% Fe ₂ O ₃ -27% Cr ₂ O ₃	60Fe-8Cr-32Ni	1,8
20	79% Fe ₂ O ₃ -21% Cr ₂ O ₃	50Fe-19Cr-31Ni	2,0

Tableau I-9 : Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) exposé à l'air [Maurice, 1998]

D'autres auteurs ont déterminé par XPS les profils de distribution en profondeur sur des films d'oxyde natif formé à l'air sur différentes nuances d'aciers inoxydables. Ces études sont résumées dans le Tableau I-10.

alliage	Composition du film natif	Epaisseur en nm	Référence
304 $\equiv$ Fe-18Cr-8Ni	Mélange d'oxyde de fer et de chrome avec une couche externe enrichi en fer (Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	4-5	[Abreu, 2002]
316 $\equiv$ Fe-17Cr-12Ni-2Mo	Mélange d'oxyde de fer (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) et d'oxyde de chrome avec un rapport Fe/Cr qui diminue à l'interface métal-oxyde	1,5-2	[Abreu, 2004]
42Ni-29Cr-23Fe-4Mo	Oxyde de chrome plus une faible quantité d'oxyde de Fer (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) au niveau de la partie externe du film	0,5-1	[Abreu, 2006]

Tableau I-10 : Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur différentes nuances d'aciers inoxydables exposés à l'air

D'après ces études on remarque que la composition du film natif est en accord avec les résultats de Maurice *et al* [Maurice, 1998] qui ont décrit le film natif comme étant un mélange d'oxyde de chrome et de fer. Cependant l'étude de Maurice *et al* considère uniquement les ions ferriques Fe^{3+} alors que ces trois études de Abreu *et al* montrent que l'oxyde de fer est sous forme de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le film.

I.D.3 Aspect électrochimique

En milieu acide, les métaux fer, nickel et chrome présentent une densité du courant à l'état passif qui croît dans l'ordre $\text{Cr} < \text{Ni} < \text{Fe}$. Par conséquent le chrome pur se corrode moins rapidement que le nickel et le fer. L'augmentation de la teneur en chrome des alliages Fe-Cr et des alliages Fe-Cr-Ni permet de diminuer la densité du courant de passivation, la densité du courant à l'état passif, ainsi que le potentiel de passivation [Osozawa, 1966]. L'augmentation de la teneur en chrome permet également d'élargir le domaine passif de ces alliages.

La Figure I-14 montre deux courbes de polarisation qui ont été obtenues sur des alliages austénitiques en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M).

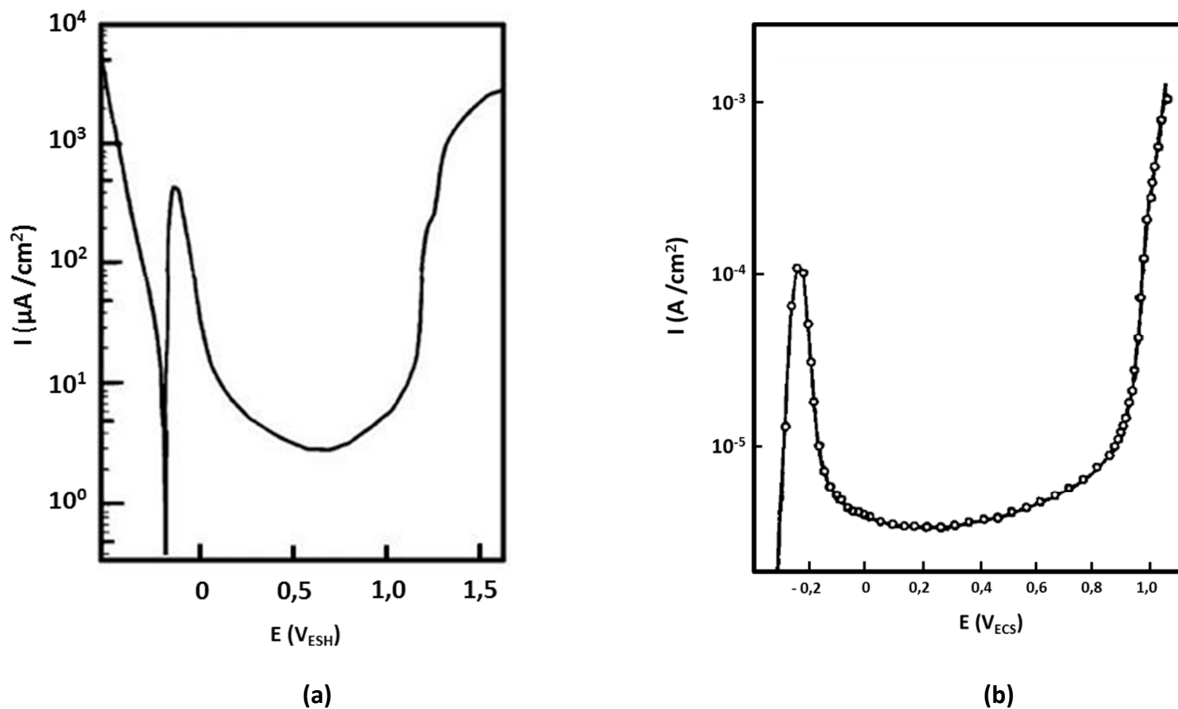


Figure I-14 : Courbes de polarisation obtenues sur des échantillons d'aciers inoxydables austénitiques en milieu acide. (a) Fe-18Cr-13Ni(100), solution 0,5 M H_2SO_4 , $dE/dt = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ [Maurice, 1998]. (b) Fe-18Cr-8Ni, solution 1 N H_2SO_4 [Okamoto, 1973].

Les courbes I-E révèlent un pic d'activité, une région passive, et une région transpassive. Les valeurs du potentiel du pic et de ces régions sont groupées dans le Tableau I-11.

Pic d'activité	Région passive	Région transpassive	Référence
$E = -0,1 \text{ V/ESH}$	$-0,1 < E < 0,9 \text{ V/ESH}$	$E > 0,9 \text{ V/ESH}$	[Maurice, 1998]
$E = -0,28 \text{ V/ECS}$	$-0,28 < E < 0,7 \text{ V/ECS}$	$E > 0,7 \text{ V/ECS}$	[Okamoto, 1973]

Tableau I-11: Valeurs du potentiel du pic d'activité et des régions passive et transpassive déterminées à partir des courbes I-E.

Les mesures STM effectuées par Maurice *et al* [Maurice, 1994b] ont montré que le traitement cathodique de la surface de Cr(110), afin de réduire l'oxyde natif, altère la topographie en marche et terrasses et augmente la rugosité de la surface d'un facteur de 30 à 40 fois. Ceci est également confirmé par les mesures STM de Zuili *et al* [Zuili, 1999]. La modification de la topographie et la destruction des terrasses caractéristiques d'une orientation bien définie par le traitement cathodique a conduit les auteurs à passiver directement la surface par saut de potentiel sans effectuer une réduction préalable de l'oxyde natif formé sur le chrome pur [Maurice, 1994b ; Zuili, 1999] et les aciers inoxydables [Maurice, 1996 ; Maurice, 1998].

I.D.4 Composition et épaisseur du film passif

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le film passif formé sur les aciers inoxydables. Certains travaux ont suggéré que le film est composé principalement d'oxyhydroxyde de chrome hydraté de formule $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où x et n sont deux variables qui changent avec la composition de l'alliage et les conditions de formation du film [Asami, 1976 ; Asami, 1978 ; Hara, 1979 ; Hashimoto, 1979]. D'autres travaux ont proposé un film passif en modèle bicouche composé d'une couche interne de Cr_2O_3 et de Fe_2O_3 et d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [Marcus, 1992 ; Maurice, 1996 ; Maurice, 1998 ; Yang, 1994]. Parmi ces études certaines ont mentionné la présence de Fe^{2+} dans la couche interne du film formé à des temps de polarisation courts [Maurice, 1998 ; Yang, 1994].

La composition du film passif formé sur les alliages ferritiques et austénitiques dépend de nombreux paramètres tels que la composition de l'alliage, le pH, le potentiel et le temps de passivation. L'effet de la composition de l'alliage sur la composition du film a été étudié par Asami *et al* [Asami, 1978] qui ont analysé par XPS la composition des films passifs formés par polarisation anodique en milieu acide (H_2SO_4 , 1M) sur une série d'alliages Fe-Cr à

différentes teneur en chrome. Les auteurs ont remarqué que la concentration du chrome dans le film augmente brusquement lorsque la teneur du chrome dans l'alliage métallique est $\geq 13\%$.

La plupart des études effectuées sur les alliages ferritiques et austénitiques ont montré que le film passif formé en milieu acide, neutre ou basique est enrichi en chrome oxydé [Asami, 1978 ; Calinski, 1989 ; Castle, 1989 ; Cieslak, 1983 ; Hara, 1991 ; Keller, 2004 ; Kirchheim, 1989 ; Marcus, 1988 ; Maurice, 1996 ; Maurice, 1998 ; Mischler, 1988 ; Olefjord, 1983 ; Yang, 1994 ; Yang, 1994b]. Cet enrichissement est dû à la dissolution préférentielle du fer dans la solution, le chrome restant en surface et s'oxydant [Calinski, 1989 ; Castle, 1989]. Selon Kirchheim *et al* [Kirchheim, 1989] l'enrichissement en chrome est dû à la fois à une dissolution préférentielle du fer et à une plus faible mobilité des cations de chrome par rapport à celle des cations de fer dans le film passif. En plus des ions Cr^{3+} le film passif contient des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} [Asami, 1976b ; Clayton, 1983 ; Haupt, 1995 ; Hoppe, 1994 ; Olefjord, 1983].

L'enrichissement en chrome du film passif devient plus faible avec l'augmentation du pH. Ceci a été prouvé par l'étude du film passif formé sur alliage Fe-19Cr à pH=2 et à pH=6 [Hara, 1983] et par l'étude du film formé sur alliage Fe-20Cr-25Ni à différents pH situés entre 2 et 13,1 [Hara, 1991].

La composition du film passif formé sur ces alliages change avec le potentiel de passivation. Okamoto [Okamoto, 1973] a étudié par spectroscopie infrarouge, ellipsométrie, et XPS la composition du film passif formé à différents potentiels de passivation situés entre 0 et 0,9 V/ECS en milieu acide (H_2SO_4 , 1N) sur un alliage austénitique de composition Fe-18Cr-8Ni. L'étude a montré qu'il existe un potentiel critique à $E=0,4\text{V/ECS}$ pour lequel la composition du film passif change : En dessous de 0,4 V le film est composé essentiellement du chrome avec une large quantité d'eau liée. Cet enrichissement est dû à une dissolution sélective du fer. Au-dessus de 0,4 V le chrome, le fer et le nickel sont incorporés dans le film passif. Lorsque le potentiel s'approche du domaine transpassif le chrome et le nickel se dissolvent et l'oxyde de fer devient le composant principal du film. L'étude montre aussi que le vieillissement du film sous potentiel contrôlé inférieur au potentiel critique (0,4 V) entraîne l'augmentation du taux de chrome par rapport à celui du fer. Cependant le vieillissement du film à un potentiel supérieur au potentiel critique provoque une diminution du taux de chrome par rapport à celui du fer. Olefjord et Brox [Olefjord, 1983] ont également montré par des

mesures XPS effectuées sur un film passif formé en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M) sur un monocristal Fe-19Cr que la teneur en ions Cr^{3+} dans le film diminue avec l'augmentation du potentiel de passivation. Cependant la teneur en ions Fe^{3+} et celle en ions Fe^{2+} augmentent avec le potentiel.

L'état de valence du fer dans le film est également affecté par le potentiel. Clayton *et al* [Clayton, 1983] ont montré par XPS que le film passif formé à $E < 0,4$ V/ECS en milieu acide (H_2SO_4 , 1N) sur un acier inoxydable 304 contient des ions Cr^{3+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} . Cependant le film formé à $E > 0,4$ V/ECS est composé principalement de Cr^{3+} et de Fe^{3+} . Haupt et Strehblow [Haupt, 1995] ont effectué des mesures par XPS sur des films passifs formés en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) sur des alliages Fe-Cr. Les auteurs ont déduit que le fer se trouve principalement à l'état de valence + 2 à des potentiels de passivation inférieurs à 0,6 V/ESH alors qu'à des potentiels supérieurs le fer se trouve principalement à l'état de valence + 3. Les mesures par XPS sur les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr mais en milieu basique (1M NaOH) [Hoppe, 1994] montrent que l'état de valence du fer dans le film passe de + 2 à + 3 à $E > - 0,2$ V. Ajoutons que l'étude de Haupt et Strehblow [Haupt, 1995] et celle de Hoppe *et al* [Hoppe, 1994] mentionnent qu'une faible quantité de Fe^{2+} reste non oxydé même à des potentiels très élevés.

En revanche les mesures XPS effectués par Keller et Strehblow [Keller, 2004] ont montré que le fer se trouve dans le film passif uniquement à l'état de valence +2 lorsque le potentiel est situé dans le domaine passif (0,2-0,9V/ESH). L'oxydation d'ions Fe^{2+} en Fe^{3+} se fait lorsque le potentiel est situé dans le domaine transpassif (0,9-1,1 V/ESH). Les auteurs ont expliqué cette absence d'ions Fe^{3+} dans le film, en contradiction avec les études précédentes, par le fait que leur surface était nettoyée à l'avance par des ions Ar^+ . Cependant l'utilisation des mêmes conditions de passivation mais avec des surfaces couvertes par l'oxyde natif conduit à l'obtention du Fe^{3+} . En plus les auteurs indiquent que les ions Fe^{2+} peuvent se trouver dans le film sous forme de FeCr_2O_4 qui est stable en milieu acide ou tout simplement sous forme d'ions Fe^{2+} piégés dans l'oxyde de chrome.

La présence de Fe^{2+} dans les films passifs formés sur les aciers inoxydables à bas et à hauts potentiels peut être expliquée par la formation sur ces alliages d'un film très protecteur qui empêche l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} [Asami, 1976b]. Ceci a été proposé par Asami *et al* qui ont observé par des mesures XPS que le taux de Fe^{2+} par rapport à celui de Fe^{3+}

augmente brusquement dans le film passif lorsque la quantité de chrome dans l'alliage métallique Fe-Cr est $\geq 12\%$.

Certains travaux ont montré que la composition du film passif se modifie avec l'augmentation du temps de passivation. Kirchheim *et al* [Kirchheim, 1989] ont montré que l'augmentation du temps de passivation se traduit par un enrichissement en chrome dans le film passif formé sur un alliage Fe-18Cr en milieu acide (H_2SO_4 , 1N). Ce résultat a été confirmé par les mesures XPS de Yang *et al* [Yang, 1994] qui montrent que le taux de chrome de la couche interne du film passif formé sur un alliage Fe-17Cr à 500 mV/ ENH en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) augmente de 35% après 5 minutes de polarisation jusqu'à atteindre 80 % après 24 heures. Maurice *et al* [Maurice, 1996] ont étudié par XPS la composition du film passif formé sur un monocristal Fe-22Cr en utilisant des conditions similaire à celles de Yang *et al* (500 mV/ESH et milieu acide H_2SO_4 , 0,5 M). Les auteurs ont également observé que le taux de chrome augmente dans la couche interne du film et passe de 88% à 95% lorsque le temps augmente de 20 minutes à 22 heures. L'étude de Maurice *et al* [Maurice, 1998] sur un monocristal austénitique Fe-18Cr-13Ni(100) montre également que le taux de chrome dans la couche interne du film passif formé à 500 mV/ESH en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) augmente avec le temps pour passer de 42% après 20 minutes de la polarisation à 83% après 20 heures de polarisation. Ces trois études [Maurice, 1996 ; Maurice, 1998 ; Yang, 1994] montrent que l'épaisseur de la couche interne d'oxyde augmente avec le temps de polarisation alors que celle de la couche externe d'hydroxyde diminue avec le temps. L'épaisseur totale du film reste presque constante et ne se modifie pas avec le temps de polarisation. En outre les études de Maurice *et al* [Maurice, 1996 ; Maurice, 1998] ont montré que les films passifs exposés à l'air après une courte durée de polarisation (20 minutes à 2 heures) sont instables et subissent une déshydratation au niveau de leurs couches externes. Cependant les films obtenus après un temps de polarisation supérieur à 20 heures sont stables et leurs compositions se modifient très peu quand ils sont exposés à l'air.

Par contre, Thierry *et al* [Thierry, 1988] n'ont pas observé d'augmentation du taux de chrome entre 1 et 24 heures de polarisation à - 200 mV/ECS en milieu basique (1M KOH).

Certaines études ont montré que le nickel ne constitue pas un composant majeur des films passifs formés sur les aciers inoxydables. Maurice *et al* [Maurice, 1998] ont trouvé par XPS une très faible quantité de Ni^{2+} sous forme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans la couche externe du film passif formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M). D'après Olsson et

Landolt [Olsson, 2003] ceci peut être expliqué par le fait que le nickel est moins oxydable que le fer et le chrome. Ramasubramanian *et al* [Ramasubramanian, 1985] ont trouvé par spectroscopie Auger un léger enrichissement en nickel dans la partie externe d'un film passif recouvrant un alliage 316L en milieu borate (pH= 8,6). Les mesures par XPS qui sont effectuées sur les films passifs formés sur des alliages à base de nickel en milieu acide (H_2SO_4 , 0,05 M) ont montré que le Ni^{2+} est absent du film passif formé sur Ni-21Cr-8Fe (100) alors qu'il est présent en quantité très faible dans la couche externe du film passif formé sur un alliage de Ni-17Cr-10Fe [Marcus, 1992].

D'autres études ont trouvé du nickel dans le film passif en quantité significative. Abreu *et al* [Abreu, 2006] ont obtenu par XPS des profils de distribution en profondeur sur des films passifs formés par voltamétrie cyclique (9 cycles) sur des alliages à différentes teneur en nickel (alliage à base de nickel, AISI 430 (0,16 % Ni), AISI 304L (8,58 % Ni) et AISI 316 (11,75 % Ni) en milieu alcalin (0,1 M, KOH). Les auteurs ont déduit que les alliages 304 et 316 contiennent Ni^{2+} en quantité très faible dans la couche externe du film. Cependant l'alliage à base Ni possède une composition du film passif très différente avec une couche externe composée essentiellement d'oxyde de nickel et d'oxyde de fer sous forme d'un spinelle de formule NiFe_2O_4 et d'une couche interne composé essentiellement de Cr_2O_3 et d'une faible quantité d'oxyde de fer et d'oxyde de nickel. Maffi *et al* [Maffi, 2004] ont étudié par spectroscopie infrarouge et spectroscopie Raman le film qui se forme sur un alliage AISI 301 (7,5 % Ni) à potentiel de circuit ouvert dans des solutions à différents pH. Les auteurs ont trouvé qu'à faible pH l'oxyde de nickel se trouve à l'état de trace dans le film alors qu'à des pH élevés il est présent en quantité significative, probablement sous forme spinelle NiFe_2O_4 .

La composition des premières couches métalliques sous le film passif (environ 5 Å d'épaisseur) a été également étudiée par XPS. Dans le cas des alliages ferritique Fe-Cr certains auteurs ont trouvé un enrichissement en chrome dans ces premières couches métalliques, qui peut être expliqué par la dissolution sélective du fer [Maurice, 1996 ; Yang, 1994]. D'autres auteurs [Asami, 1978 ; Haupt, 1995 ; Mischler, 1988] n'ont pas observé de modification de la composition de ces premières couches métalliques par rapport à l'alliage. Dans le cas des alliages austénitiques, les études ont montré que ces premières couches métalliques sont enrichies en nickel [Maurice, 1998 ; Olefjord, 1985]. Ceci peut être expliqué par le caractère moins oxydable (plus noble) du nickel par rapport au fer et au chrome. Cet enrichissement en Ni à l'interface métal / oxyde permettrait de réduire la vitesse de dissolution du fer et du chrome. Enfin dans le cas des alliages à base de nickel, Marcus et

Grimal [Marcus, 1992] ont observé un enrichissement en chrome dans les premières couches métalliques sous le film passif formé en milieu acide. Les auteurs ont déduit qu'une dissolution sélective de fer et de nickel s'est produite lors de la passivation. Cependant Abreu *et al* [Abreu, 2006] mentionne un enrichissement en Ni à l'interface métal /oxyde dans le cas d'une passivation en milieu basique. Les auteurs suggèrent une réaction d'oxydo-réduction dans la couche interne du film passif entre NiO et FeO qui produit du Ni métallique et de la magnétite Fe₃O₄.

Les épaisseurs mesurées sur des films passifs formés sur les aciers inoxydables vont de 1,3 nm à 8 nm. L'épaisseur du film dépend de la composition de l'alliage métallique et des conditions de passivation (potentiel, temps de polarisation, pH). D'une façon générale, l'épaisseur du film diminue lorsque le taux du chrome dans l'alliage métallique augmente [Jin, 1990 ; Yang, 1994]. Plusieurs auteurs ont trouvé que l'épaisseur du film passif augmente avec le potentiel de polarisation [Castle, 1989 ; Goswami, 1971 ; Haupt, 1995 ; Hoppe, 1994 ; Maurice, 1996 ; Okamoto, 1973 ; Olefjord, 1985]. Cependant Keller et Strehblow [Keller, 2004] ont trouvé que l'épaisseur du film formé sur un alliage Fe-20Cr en milieu acide (H₂SO₄, 0,5M) est indépendante du potentiel et reste constante d'environ 1,5 nm dans le domaine passif. En ce qui concerne l'influence du temps de polarisation les résultats sont contradictoires. Castle et Qiu [Castle, 1989] ont constaté un épaississement de 2 à 8 nm du film passif formé sur un alliage Fe-17Cr à E = + 750 mV/ESH en milieu acide (H₂SO₄, 0,5M) lorsque le temps de polarisation passe de 1 à 24 heures. En revanche Yang *et al* [Yang, 1994] ont trouvé que l'épaisseur totale du film formé sur un alliage Fe-17Cr à 500 mV/ESH en milieu acide (H₂SO₄, 0,5M) reste constante (~ 2,6-2,8 nm) pour des temps de polarisation entre 5 minutes et 24 heures. Ceci a été confirmé par les résultats obtenus par Maurice *et al* [Maurice, 1996 ; Maurice, 1998] sur des monocristaux ferritique (Fe-22Cr(110)) et austénitique (Fe-18Cr-13Ni(100)) passivés en utilisant des conditions identiques (pH, potentiel) à celles de Yang *et al* [Yang, 1994]. L'épaisseur du film formé sur Fe-22Cr(110) est environ 1,4 à 1,7 nm pour des temps de polarisation de 20 minutes à 63 heures et celle du film formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) est entre 2,2 nm à 2,4 nm pour des temps de polarisation de 20 minutes à 20 heures. De même Thierry *et al* [Thierry, 1988] a déduit des mesures XPS que le film formé à -200mV/ ESH en milieu basique (KOH, 1M) ne croît pas en épaisseur avec le temps de polarisation. L'épaisseur mesurée est d'environ 3,5 nm pour des temps de polarisation entre 1 et 24 heures.

Les films passifs formés en milieu acide sont généralement plus minces que ceux formés en milieu basique car la dissolution en milieu basique est moins importante [Olsson, 2003].

I.D.5 Propriétés structurales

I.D.5.1 Structure du spinelle Fe-Cr

Les propriétés structurales des composés qui sont mentionnés dans la littérature comme étant les constituants majeurs des films passifs formés sur les aciers inoxydables ont été décrites déjà dans les paragraphes I.B.2.1 et I.C.2.1 Il nous reste à décrire ici le spinelle Fe-Cr qui a été proposé par certains auteurs comme constituant du film passif.

La structure du spinelle Fe-Cr a été décrite par Gillot et Rousset [Gillot, 1986]. Selon ces auteurs le spinelle Fe-Cr est obtenu en substituant les ions Fe^{3+} de Fe_3O_4 (spinelle inverse) par des ions trivalents de Cr^{3+} . Lorsque tous les cations Fe^{3+} sont substitués par des cations Cr^{3+} le spinelle passe d'une distribution inverse à une distribution normale. Le passage d'une distribution à l'autre fait apparaître des ions Fe^{2+} sur les deux types de sites (tétraédriques et octaédriques) comme le montrent les formules structurales du Tableau I-12.

Composé de formule générale $(Fe^{2+}Fe^{3+}_{(2-x)}Cr^{3+}_x)O_4^{2-}$	Distribution des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle
x=0	$(Fe^{3+})_{tétra}(Fe^{2+}Fe^{3+})_{octa}O_4^{2-}$
x=0,80	$(Fe^{2+}_{0,25}Fe^{3+}_{0,75})_{tétra}(Fe^{2+}_{0,75}Fe^{3+}_{0,45}Cr^{3+}_{0,80})_{octa}O_4^{2-}$
x=1,20	$(Fe^{2+}_{0,80}Fe^{3+}_{0,20})_{tétra}(Fe^{2+}_{0,20}Fe^{3+}_{0,60}Cr^{3+}_{1,20})_{octa}O_4^{2-}$
x=2	$(Fe^{2+})_{tétra}(Cr^{3+}Cr^{3+})_{octa}O_4^{2-}$

Tableau I-12 : Formules structurales des composés obtenus lors de la substitution des ions Fe^{3+} du spinelle inverse Fe_3O_4 par des ions de Cr^{3+} . Lorsque tous les ions Fe^{3+} sont substitués (x=2) le spinelle devient normal.

Les ions Fe^{2+} des sites tétraédriques auraient une réactivité plus faible que les ions Fe^{2+} des sites octaédriques car ces derniers ont une mobilité plus grande du fait que les liaisons avec les oxygènes sont plus fortes au niveau des sites tétraédriques.

I.D.5.2 Structure du film passif

McBee et Kruger [McBee, 1972] sont les premiers à avoir étudié la structure des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr en milieu acide (H_2SO_4 , 1N). Ils ont déduit des diffractogrammes obtenus par microscopie électronique en transmission que l'aptitude à une relation d'épitaxie est d'autant plus faible que la teneur du chrome dans l'alliage est grande. Ces auteurs ont observé que lorsque le taux de chrome dans l'alliage est faible (5%) le film passif a une structure cristalline type spinelle. Cette cristallinité diminue avec l'augmentation du taux de chrome dans l'alliage et le film devient complètement amorphe lorsque le taux du chrome dans l'alliage est de 24%.

Les résultats de Ryan *et al* [Ryan, 1994] obtenus par *in situ* STM confirment cette transition cristallin/amorphe avec l'augmentation du taux du chrome dans l'alliage. Les images STM du film passif formé sur un alliage Fe-13,8Cr montrent un réseau cristallin hexagonal avec un paramètre de maille de $0,31 \pm 0,02$ nm. Le film obtenu sur l'alliage Fe-14,7Cr reste cristallin à grande distance alors que celui qui est obtenu sur l'alliage Fe-16,5Cr est amorphe. Les auteurs ont déduit que le désordre augmente brusquement lorsque le taux de chrome est entre 14,7 et 16,5%. Remarquons que ces deux études ont été effectuées à des temps de polarisation relativement courts. Les mesures de McBee et Kruger [McBee, 1972] et celles de Ryan *et al* [Ryan, 1994] sont obtenus après 2 heures et une heure de la polarisation respectivement. Par conséquent l'effet de vieillissement du film n'a pas été pris en compte.

Maurice *et al* [Maurice, 1996] sont les premiers à avoir étudié l'effet de vieillissement sous potentiel contrôlé du film passif. Un monocristal Fe-22Cr (110) a été polarisé en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M) à $E = 500$ mV/ESH pendant 2, 22, et 63 heures et le film obtenu a été analysé par STM *ex situ*. Après 2 heures de la polarisation le film est désordonné alors qu'après 22 heures le film devient cristallin. Les zones cristallisées deviennent plus larges après 63 heures de polarisation. Le paramètre de maille du réseau cristallin quasi-hexagonal observé est en accord avec le sous-réseau d'oxygène de la structure corindon $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ orienté selon le plan (0001). D'après les mesures XPS présentées dans la même étude les auteurs ont déduit que le vieillissement provoque une déshydratation de la couche externe du film et un épaissement de la couche interne d'oxyde qui est principalement formée de Cr_2O_3 et d'une faible quantité de Fe_2O_3 . Ceci s'accompagne d'une coalescence des germes d'oxyde dans le film passif et d'une cristallisation de la couche interne de Cr_2O_3 en épitaxie avec le substrat.

La structure du film passif formé sur les alliages austénitiques est sujette à controverse. Okamoto [Okamoto, 1973] a proposé un modèle qui décrit le film passif formé sur l'acier inoxydable Fe-18Cr-8Ni en milieu acide (H_2SO_4 , 1N) comme étant un film amorphe d'oxyde hydraté comparable à un gel. Dans ce modèle le film contient une grande quantité d'eau liée, dont la concentration dépend du potentiel de passivation (plus faible à potentiel plus élevé). Le film fraîchement préparé contient des ponts $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ (M = cation métallique). Avec le vieillissement sous potentiel le film se déshydrate et ces ponts sont déprotonés en ponts $\text{OH}-\text{M}-\text{OH}$ et finalement en ponts $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ (oxyde). En revanche Clayton *et al* [Clayton, 1983] ont obtenu par RHEED (Reflexion High Energy Electron diffraction) des clichés de diffraction qui montrent que le film passif formé en milieu acide (H_2SO_4 , 1N) sur un alliage 304 est cristallin. Les auteurs ont déduit également d'après les mesures XPS et AES que le film formé à bas potentiels ($E < 0,4 \text{ V/ECS}$) est constitué de $\gamma\text{-CrOOH}$ et d'un composé à base de Fe(II) et Fe(III) alors qu'à hauts potentiels ($E > 0,4 \text{ V/ECS}$) le film est composé de $\gamma\text{-CrOOH}$ et $\gamma\text{-FeOOH}$.

Nanjo *et al* [Nanjo, 1997] ont formé un film passif sur un acier 304 par polarisation à $E=0,4 \text{ V/ECS}$ pendant 15 minutes en milieu acide (H_2SO_4 , 0,1 M). La caractérisation du film par STM *ex situ* montre que le film est désordonné mais il devient cristallin après 5 heures d'exposition à l'air.

Maurice *et al* [Maurice, 1998] ont polarisé anodiquement en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M) à $E=500 \text{ mV/ESH}$ un monocristal Fe-18Cr-13Ni(100) pendant 20 minutes, 2 heures et 20 heures. Les images STM montrent après 20 minutes de polarisation des zones cristallines très réduites de dimension latérale d'environ 1 nm. Ces zones s'étendent latéralement à 3 nm après 2 heures de polarisation et à 10 nm après 20 heures de polarisation. Ces zones cristallines croissent donc en taille avec le temps de polarisation. Le réseau quasi-hexagonal observé est en accord avec le sous-réseau d'oxygène de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et les zones cristallines sont en épitaxie avec le substrat. En comparant les résultats obtenus sur le monocristal Fe-22Cr(110) [Maurice, 1996] à ceux obtenus sur un monocristal Fe-18Cr-13Ni(100) [Maurice, 1998] les auteurs ont déduit que la cristallisation est plus rapide dans le cas de l'acier austénitique. Cet effet a été attribué à l'enrichissement en nickel dans les premières couches métalliques en dessous du film passif qui réduirait la disponibilité en Cr métallique et ralentirait ainsi la formation de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, permettant ainsi une cristallisation plus avancée lors des premiers stades de la passivation.

I.D.6 Propriétés électroniques du film passif

Les propriétés électroniques du film passif formé sur l'acier inoxydable ont été étudiées principalement par photoélectrochimie. Les études sont compilées dans le Tableau I-13. Dans toutes les études qui sont mentionnées dans ce tableau les auteurs ont déterminé le gap par des mesures photoélectrochimiques en utilisant l'Equation I-6 et en supposant une transition indirecte ($n=2$). Le Tableau I-13 inclut également des mesures sur des films d'oxyde thermique [Chung, 2003 ; Hakiki, 2000]. Hakiki *et al* [Hakiki, 2000] ont étudié par photoélectrochimie le film d'oxyde thermique formé sur un acier 304. Le gap est obtenu en supposant une transition indirecte. La largeur du gap du film d'oxyde thermique formé sur l'alliage 304 a été également mesurée par STS [Chung, 2003].

La largeur du gap mesurée sur les films passifs formés sur les aciers inoxydables varie généralement entre 2 et 3,6 eV (cf. Tableau I-13). La valeur la plus basse est attribuée à Fe_2O_3 et la plus élevée est attribuée à Cr_2O_3 . On remarque que la valeur de 3,6 eV qui correspond au gap de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ n'a été que très rarement mesurée sur des films passifs formés par polarisation anodique. En revanche des valeurs aux alentours de 2,4 eV ont été plus fréquemment mesurées. Ceci peut être expliqué par le fait que les films passifs obtenus en milieu électrochimique sur les aciers inoxydables sont hydroxylés et en général constitués d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui possède un gap caractéristique de 2,4 eV. Cette valeur a été attribuée également à $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans le cas des films passifs formés sur le chrome pur en milieu électrochimique (cf. paragraphe I.C.3.2).

Tableau I-13 : Largeur de la bande interdite (E_g) pour des films passifs et des oxydes thermiques formés sur alliages Fe-Cr et aciers inoxydables.

Alliage	Conditions expérimentales	E_g	Référence
Fe-(5-20)Cr	Solution tampon, pH=8,5 0,2 V/ECS	~ 3 eV	[Cho, 2002]
Fe-20Cr	Solution tampon, pH=8,5 0 → 0,8 V/ECS	2,94-3,07 eV	[Cho, 2002]
Fe-(8-18)Cr	H ₂ SO ₄ , 0,1 M 0 → 0,75 V/(Ag/AgCl)	2,5 eV $\equiv$ Cr(OH) ₃ 3,6-3,7 eV $\equiv$ Cr ₂ O ₃	[Tsuchiya, 2002]
Fe-18Cr	Tampon borate, pH=8,4 0 → 0,5 V/(Ag/AgCl)	2,4 eV $\equiv$ Cr(OH) ₃ 3,4-3,5 eV $\equiv$ Cr ₂ O ₃	[Tsuchiya, 2004]
Fe-(0-30)Cr Fe-17Cr-(8-25)Ni Fe-17Cr-8Ni-(5-10)Mo AISI 304 (Fe-17Cr-8Ni) AISI 316 (Fe-17Cr-11Ni-2Mo)	tampon borate, pH=9,2 0,8 V/ECS	1,9-2,2 eV 2,3-2,5 eV 2,25 eV 2,3 eV 2,3 eV	[Hakiki, 1998]
Fe-(17-19)Cr-(8,5-11)Ni Fe-(17-19)Cr-(12,5-14,5)Ni-(4-5)Mo Fe-(20-21)Cr-(24,5-25,5)Ni-(6-7)Mo	1M Na ₂ SO ₄ 0,3 V/ECS	2,25 eV 2,6 eV 2,7 eV	[Schmuki, 1992]
Fe-(17-19)Cr-(8,5-11)Ni Fe-(17-19)Cr-(12,5-14,5)Ni-(4-5)Mo Fe-(20-21)Cr-(24,5-25,5)Ni-(6-7)Mo	1M Na ₂ SO ₄ - 0,1 → 0,4 V/ECS	2,80 → 2,25 eV 2,85 → 2,6 eV 2,85 → 2,7 eV	[Schmuki, 1992]
Fe-(17-19)Cr-(8,5-11)Ni Fe-(17-19)Cr-(12,5-14,5)Ni-(4-5)Mo Fe-(20-21)Cr-(24,5-25,5)Ni-(6-7)Mo	1M Na ₂ SO ₄ 0,4 → 0,7 V/ECS	2,25 → 2,6 eV 2,6 → 2,7 eV 2,7 → 2,8 eV	[Schmuki, 1992]
Fe-25Cr-4Ni-4Mo	3,5 % NaCl, pH = 6,5 - 0,2 → 0,4 V/ECS	2,8 → 2 eV	[Di Paola, 1986]
Fe-25Cr-4Ni-4Mo	3,5 % NaCl, pH = 6,5 0,5 → 0,9 V/ECS	2,6 → 2,2 eV	[Di Paola, 1986]
254 SMO (Fe-20Cr-18Ni-6Mo)	3,5 % NaCl, pH = 6,5 - 0,1 → 0,9 V/ECS	2,55 → 2,4eV	[Di Paola, 1986]
Fe-25,90Cr-3,80Ni-3,84Mo Fe-28,50Cr-3,15Ni-3,96Mo	3,5 % NaCl, pH = 6,5 0 → 0,6 V/ECS	2,8 → 2,55 eV	[Sunseri, 1987]
Fe-25,20Cr-2,42Ni-3,90Mo	3,5 % NaCl, pH = 6,5 0 → 0,6 V/ECS	2,4 → 1,9 eV	[Sunseri, 1987]
AISI 304 (Fe-19,3Cr-9,20Ni)	1 M NaClO ₄ 0,2 → 1 V/ESH	2,7 → 2 eV	[Di Paola, 1990, Di Paola, 1991]

Alliage	Conditions expérimentales	E_g	Référence
AISI 304	Tampon borate, pH = 9,2 0,2 → 0,8 V/ECS	2,87 → 2,68 eV	[Simoes, 1990]
304 L	Tampon borate, pH=9,2 0,5 V/ECS 2h→6h	2,53 → 2,38 eV	[Hamadou, 2007]
304 L	Tampon borate, pH=9,2 0,7 V/ECS 2h→6h	2,23 → 2,04 eV	[Hamadou, 2007]
304 L	Tampon borate, pH=9,2 0,5 V/ECS (4h) Ensuite: - 0,1 → 0,5 V/ECS	2,75 → 2,1 eV	[Hamadou, 2007]
304 L	Tampon borate, pH=9,2 0,5 V/ECS (6h) Ensuite: - 0,1 V → 0,5 V/ECS	2,58 → 2,3 eV	[Hamadou, 2007]
AISI 304 (Fe-17Cr-8Ni) Alliage 600 (Ni-16Cr-8Fe)	tampon borate, pH=9,2 0,3 V/ECS	2,3 eV 2,3 eV	[Da Cunha Belo, 1999]
304 L (Fe-(18-20)Cr-(8-12)Ni) 316 L (Fe-(16-18)Cr-(10-14)Ni-(2-3)Mo)	tampon borate, pH=9,2 - 0,8 → - 0,9 V/ECS	2,8 eV ≡ Spinel Fe-Cr 2,9 eV ≡ Spinel Fe-Cr	[Wijesinghe, 2006]
304L (Fe-(18-20)Cr-(8-12)Ni)	tampon borate, pH=9,2 - 0,3 → 0,2 V/ECS	1,95 eV ≡ Fe ₂ O ₃ 2,8 eV ≡ Spinel Fe-Cr	[Wijesinghe, 2006]
316 L (Fe-(16-18)Cr-(10-14)Ni-(2-3)Mo)	tampon borate, pH=9,2 - 0,3 → 0,2 V/ECS	1,95 eV ≡ Fe ₂ O ₃ 2,9 eV ≡ Spinel Fe-Cr	[Wijesinghe, 2006]
304L (Fe-(18-20)Cr-(8-12)Ni) 316L (Fe-(16-18)Cr-(10-14)Ni-(2-3)Mo)	tampon borate, pH=9,2 0,4 → 0,8 V/ECS	1,95 eV ≡ Fe ₂ O ₃ 1,95 eV ≡ Fe ₂ O ₃	[Wijesinghe, 2006]
AISI 304 (Fe-17Cr-8Ni-1,5Mn)	Oxydation thermique sous air à T=50-450 °C pendant 2 heures	2,3 eV	[Hakiki, 2000]
304 (Fe-18Cr-9Ni)	Oxydation thermique à T=450 °C sous pression partielle oxygène $p=10^{-9}$ Torr	3,0-3,5 eV ≡ Cr ₂ O ₃	[Chung, 2003]
304 (Fe-18Cr-9Ni)	Oxydation thermique à T=450 °C sous pression partielle oxygène $p=10^{-7}$ Torr	3,3 eV ≡ Cr ₂ O ₃ 2eV ≡ Fe ₂ O ₃	[Chung, 2003]

L'effet du potentiel de polarisation sur la largeur du gap prête à controverse. Certains auteurs ont montré que la largeur du gap varie avec le potentiel. Sunseri *et al* [Sunseri, 1987] ont étudié 3 alliages dont un contient du nickel avec un taux inférieur à 2,5% et deux autres avec un taux supérieur à 3,1%. Pour les trois alliages les auteurs ont trouvé que le gap diminue lorsque le potentiel de polarisation augmente. En plus les auteurs ont trouvé que le gap est plus élevé pour les alliages qui contiennent une teneur en nickel supérieure à 3,1%. Les auteurs ont suggéré un enrichissement en chrome du film passif formé sur les alliages qui ont une teneur > 3,1% en nickel dans l'alliage métallique et un enrichissement en fer du film passif dans le cas où la teneur est < 2,5%. Di Paola *et al* [Di Paola, 1986] ont étudié des alliages ferritiques (Fe-25Cr-4Ni-4Mo) et un alliage austénitique (254 SMO). Les auteurs ont trouvé que le gap des alliages ferritiques diminue de 2,8 eV à 2 eV lorsque le potentiel augmente de - 0,2 V à 0,4 V/ECS ensuite il augmente brusquement à un potentiel aux alentours de 0,5 V/ECS pour devenir 2,6 eV. En augmentant d'avantage le potentiel le gap diminue pour atteindre 2,2 eV à 0,9 V/ECS. Cependant sur l'inox austénitique 254 SMO les auteurs ont trouvé que le gap varie très peu avec le potentiel. Les auteurs ont conclu que la contribution de l'oxyde de fer au film passif formé sur les alliages ferritiques augmente progressivement avec l'augmentation du potentiel alors que celle de l'oxyde de chrome diminue. Cependant le film formé sur l'alliage austénitique 254 SMO conserve la même composition avec l'augmentation du potentiel. Di Paola *et al* [Di Paola, 1990, Di Paola 1991] et Hamadou *et al* [Hamadou, 2007] ont trouvé que le gap du film formé sur l'acier inoxydable 304 diminue avec l'augmentation du potentiel. Schmuki et Bohni [Schmuki, 1992] ont trouvé que le gap diminue lorsque le potentiel augmente de - 0,1 à 0,4 V/ECS. Cependant à partir de 0,4 V/ECS le gap commence à augmenter avec le potentiel. D'après leurs résultats ceci est plus prononcé dans le cas de l'alliage qui a un taux de nickel compris entre 8,5 et 11%.

En contradiction avec ces études, Simoes *et al* [Simoes, 1990] ont trouvé que le gap varie légèrement avec l'augmentation du potentiel. Cho *et al* [Cho, 2002] ont mesuré un gap d'environ 3 eV sur des alliages Fe-(5-20)Cr indépendamment du potentiel de polarisation et du taux de chrome dans l'alliage métallique. Tsuchiya *et al* [Tsuchiya, 2002 ; Tsuchiya, 2004] ont divisé le spectre de photocourant mesuré sur des alliages Fe-(8-18)Cr en deux composantes dont une a été attribuée à une couche interne de Cr₂O₃ de gap 3,4-3,7 eV et l'autre à une couche externe de Cr(OH)₃ de gap 2,4-2,5 eV. Les valeurs du gap attribuées à la couche interne et à la couche externe du film passif ne changent pas avec le potentiel de polarisation.

L'étude de Wijesinghe *et al* [Wijesinghe, 2006] effectuée sur deux aciers inoxydables 304 L et 316 L montre que le gap est différent suivant le domaine de potentiel appliqué. Selon les auteurs, lorsque le potentiel est entre - 0,9 et - 0,8 V/ECS le gap est 2,8 eV pour l'alliage 304 L et 2,9 eV pour l'alliage 316 L. La largeur du gap suggérerait la présence d'un spinelle Fe-Cr dont la formule $Fe(II)[Cr(III)_xFe(III)_{(1-x)}]_2O_4$ avec $0 < x \leq 1$. Pour un potentiel entre - 0,3 et 0,2 V/ECS (domaine passif entre - 0,05 et 0,4 V/ECS) les auteurs ont déduit des mesures photoélectrochimiques que le film formé sur l'alliage 304 L (316 L) est duplex et constitué d'une couche interne spinelle Fe-Cr avec un gap de 2,8 eV (2,9 eV) et d'une couche externe de Fe_2O_3 avec un gap de 1,95 eV. Les auteurs mentionnent que la valeur de x pour le spinelle est 0,85 pour le 316 alors qu'elle est 0,73 pour le 304. Enfin pour un potentiel entre 0,4 et 0,8 V/ECS les auteurs ont trouvé un gap de 1,95 eV pour le film formé sur les deux alliages (304 et 316), qui a été attribué à Fe_2O_3 . Il faut noter que les auteurs ont formé le film par balayage de - 0.9 V jusqu'à 0,8 V/ECS et ensuite diminué le potentiel dans le sens cathodique, le maintenant constant pour un certain moment pour ensuite acquérir le spectre de photocourant. Ceci pourrait expliquer pourquoi ils ont obtenu un gap assez élevé dans un domaine de potentiel qui est très cathodique entre - 0.9 V et - 0.8 V/ECS.

Ajoutons que Hamadou *et al* [Hamadou, 2007] ont étudié l'effet du temps de polarisation sur la largeur du gap du film passif. Les auteurs ont observé que la largeur du gap diminue lorsque le temps de polarisation augmente (cf. Tableau I-13).

I.E. Objectif de l'étude

Mieux comprendre les propriétés de résistance à la corrosion et les mécanismes de rupture de la passivité et d'amorçage de la corrosion localisée du nickel et des aciers inoxydables requiert une connaissance approfondie de la composition chimique de la couche passive, de sa structure à l'échelle nanométrique et atomique et de ses propriétés électroniques.

Les données publiées montrent que le film passif formé sur le nickel correspond à une structure bicouche avec une couche interne d'oxyde, NiO, et une couche externe d'hydroxyde, $Ni(OH)_2$. La cristallinité de ce film a été prouvée *in situ* en milieu acide et en milieu alcalin par microscopie à effet tunnel et par diffraction des rayons X en incidence rasante avec rayonnement synchrotron. Les propriétés électroniques du film et de ses constituants principaux (NiO et $Ni(OH)_2$) ont été étudiées par photoélectrochimie, EELS, XPS, BIS, et

UPS. Le point commun entre toutes ces techniques est leur résolution spatiale limitée. Par conséquent, l'information obtenue à partir de ces techniques est moyennée sur une large partie de la surface et ne permet pas la compréhension des propriétés électroniques des couches passives à l'échelle locale (nanométrique). Ceci est une limitation majeure pour pouvoir étudier l'hétérogénéité électronique des films passifs qui présentent généralement des sites qui ne sont pas équivalents (sites non défectueux et d'autres défectueux). Ces défauts peuvent modifier largement les propriétés électroniques des films passifs et donc les propriétés de résistance à la corrosion des métaux.

L'objectif de notre travail sur le nickel est d'étudier les propriétés électroniques locales de la couche passive et de les corrélérer avec la nanostructure. Pour ce faire, nous utiliserons le microscope à effet tunnel en mode dit topo-spectro (voir paragraphe II.B.3 du Chapitre II) qui permet de réaliser simultanément des mesures topographiques et spectroscopiques locales. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'acquérir des spectres avec une résolution latérale d'environ 0,5 nm qui seront associés à des points de l'image topographique.

En ce qui concerne l'acier inoxydable, la composition et l'épaisseur du film formé sur un monocristal Fe-18Cr-13Ni(100) ont été déjà déterminées préalablement. Cependant le caractère cristallin ou amorphe du film est encore un sujet à controverse. En effet, l'étude de Maurice *et al* [Maurice, 1998] effectuée *ex situ* par STM a montré que le film est cristallin et que les zones cristallines s'étendent avec l'augmentation du temps de polarisation. Le réseau observé sur ces zones est compatible avec le sous-réseau d'oxygène de α -Cr₂O₃ orienté (0001). Cependant l'étude par *ex situ* STM de Nanjo *et al* [Nanjo, 1997] sur un acier inoxydable 304 montre que le film passif est désordonné mais devient cristallin après exposition à l'air. Pour clarifier cette question concernant la cristallinité du film des expériences *in situ* doivent être réalisées afin d'éviter les risques de modification du film par exposition à l'air. Notre objectif dans un premier temps sera donc d'étudier *in situ* par STM à l'échelle nanométrique et atomique la structure du film passif. Dans un deuxième temps, une étude des propriétés électronique locales du film passif formé sur le monocristal Fe-18Cr-13Ni(100) sera effectuée par microscopie à effet tunnel en mode topo-spectro.

Chapitre II :

Techniques et conditions expérimentales

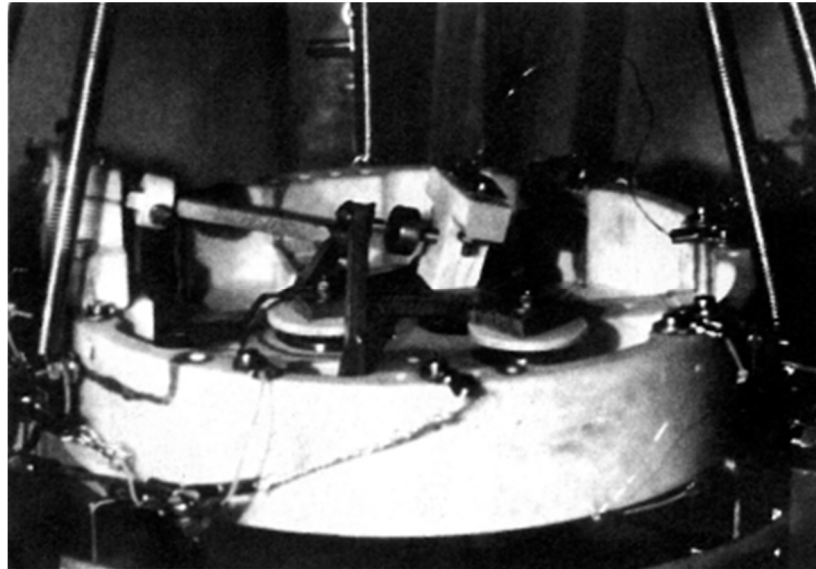
II.A. Microscopie à effet tunnel (STM)

II.A.1 Introduction

L'étude du mécanisme tunnel a commencé dans les années 20 avec l'avènement de la mécanique quantique. En 1928 Fowler et Nordheim [Fowler, 1928] ont décrit pour la première fois l'émission à effet de champ où un électron peut traverser une barrière de potentiel et quitter la surface d'un métal. Par la suite, l'invention du transistor en 1947 et le développement ultérieur des dispositifs électroniques ont conduit les chercheurs à faire des efforts expérimentaux et théoriques d'extrême importance et qui étaient le premier pas sur le chemin de l'invention du STM. Parmi les études théoriques citons le travail de Bardeen [Bardeen, 1961] qui a abouti à l'équation du courant tunnel entre deux électrodes par une approche hamiltonienne et le travail de Simmons [Simmons, 1963] qui a abouti à l'équation du courant tunnel entre deux électrodes en considérant une barrière de potentiel qui se dissymétrise sous l'effet de la tension appliquée V (voir paragraphe II.A.3.1). Parmi les études expérimentales citons celle de Young *et al* [Young, 1972] qui a abouti à mettre au point un microscope utilisant l'émission de champ (topographiner). L'idée de base de ce microscope est que le courant d'émission de champ entre l'émetteur (filament de tungstène de 0,1 mm de diamètre coupé électrochimiquement) et l'échantillon, est très dépendant de la distance qui les sépare. Dans la configuration de ce microscope, l'émetteur est fixé sur une céramique piézoélectrique qui assure son mouvement vertical, le balayage en x et y parallèle à la surface de l'échantillon par l'émetteur est assuré par deux éléments piézoélectriques et la distance émetteur-échantillon est maintenue constante à l'aide d'un système d'asservissement. Toutefois la résolution latérale (~ 400 nm) est limitée par les vibrations et le rayon de l'émetteur (200 nm). Young *et al* estiment que ce microscope pourrait atteindre une résolution latérale extrême d'environ 20 nm en utilisant un émetteur avec un rayon de courbure de 10 nm. Binnig et Rohrer ont profité de ces avancées théoriques et expérimentales pour concrétiser l'invention du microscope à effet tunnel. Ils ont résolu les problèmes expérimentaux, tels que les vibrations mécaniques, la confection d'une pointe fine et le contrôle du déplacement de l'échantillon à une échelle fine sur de longues distances afin de le positionner sous la pointe. Leur travail a abouti à la mise au point du premier microscope à

effet tunnel (Figure II-1) avec lequel Binnig *et al* [Binnig, 1982] ont obtenu en 1982 la première image d'une marche monoatomique. En 1983 Binnig *et al* [Binnig, 1983] ont obtenu pour la première fois dans l'espace réel la résolution atomique sur une surface de Si(111)-7x7 et un nouveau domaine d'application a vu le jour.

(a)



(b)

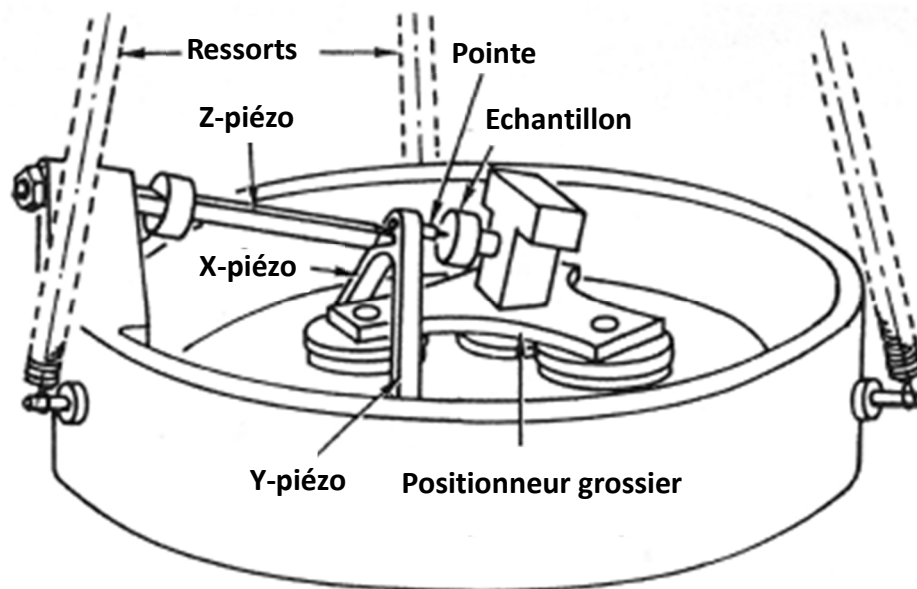


Figure II-1 : (a) Photo d'une des premières versions du microscope à effet tunnel ayant permis l'obtention de la résolution atomique sur une surface de Si(111)-7x7. (b) Schéma de ce microscope [Chen, 2008].

En 1986, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer et Ernst Ruska ont été récompensés par le prix Nobel de physique ; les deux premiers pour des travaux très récents ayant abouti à la conception du microscope à effet tunnel, le troisième pour des travaux anciens datant de l'année 1931 et ayant abouti à la conception du premier microscope électronique.

La puissance du STM est due à ses caractéristiques telles que sa résolution latérale (0,1 nm) et verticale (0,01 nm), la possibilité de l'utiliser dans différents environnements (à l'air, sous ultravide, ou en milieu liquide), et la possibilité de l'utiliser pour faire des mesures spectroscopiques locales. D'autres techniques d'analyse de surface lui sont complémentaires telles que la spectroscopie de photoélectrons (XPS, UPS), la spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons (EELS), la spectroscopie d'électrons Auger (AES) et la diffraction d'électrons lents (LEED). La microscopie à force atomique (AFM) est une technique dérivée du STM, similaire dans son fonctionnement mais basée sur une interaction physique différente.

II.A.2 Effet tunnel

Du point de vue de la mécanique classique, lorsqu'une particule de masse m et d'énergie E rencontre une barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur L , avec $E < V_0$, elle est réfléchiée. Par contre, du point de vue de la mécanique quantique, la particule peut traverser cette barrière (Figure II-2).

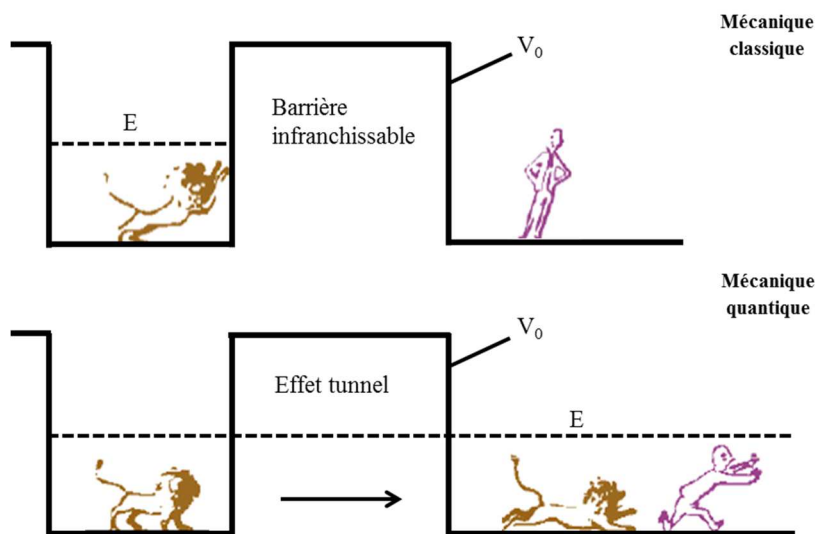


Figure II-2 : Schéma illustrant l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel et la différence de description entre la mécanique classique et la mécanique quantique. Cette illustration a été utilisée par Van Vleck (1979) [Bleaney, 1984].

On appelle effet tunnel ce passage de la particule d'un côté à l'autre de la barrière. L'effet tunnel découle de la nature ondulatoire des particules et du fait que la fonction d'onde de De Broglie associée à la particule peut franchir cette barrière. La particule qui est un électron dans notre cas est décrite par une fonction d'onde $\Psi(z)$ qui obéit à l'Equation II-1 de Schrödinger [Chen, 2008].

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad \text{Equation II-1}$$

La solution de l'Equation II-1 dans la barrière est :

$$\Psi(z) = \Psi(0) e^{-\kappa z} \quad \text{Equation II-2}$$

où
$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad \text{Equation II-3}$$

est l'inverse de la longueur minimale d'atténuation de la fonction d'onde dans le vide, $\Psi(0)$ est la fonction d'onde à $z = 0$, m est la masse de l'électron, $\hbar$ est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) et E est l'énergie de l'état.

L'Equation II-2 montre que la fonction d'onde décroît d'une façon évanescente dans la direction positive (+z) à l'intérieur de la barrière (Figure II-3). La densité de probabilité de trouver un électron à un point z à l'intérieur de la barrière est proportionnel à $|\Psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}$.

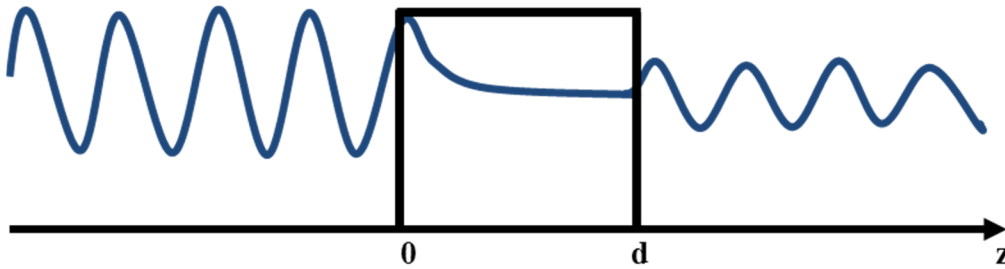


Figure II-3 : Schéma de la propagation d'une fonction d'onde au travers d'une barrière de potentiel à une dimension. La fonction d'onde à l'intérieur de la barrière est évanescente. Dans le cas où largeur de la barrière (d) est faible l'électron a une probabilité non nulle de la franchir.

Par conséquent la probabilité de transfert n'est jamais strictement nulle mais elle décroît de façon exponentielle avec la distance z . En négligeant l'agitation thermique, le niveau de fermi E_F sera le plus haut niveau occupé dans un métal. V_0 est simplement le niveau de vide. En prenant V_0 comme le point de référence de l'énergie il en résulte que $E_F = -\Phi$, Φ étant le travail de sortie de l'électron. Par conséquent, pour des états très proches du niveau de Fermi

la quantité $V_0 - E$ peut être remplacée par Φ [Tersoff, 1993 ; Chen, 2008] et l'Equation II-3 s'écrit :

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} = 0,51\sqrt{\Phi} \quad \text{Equation II-4}$$

où κ est exprimé en $\text{\AA}^{-1}$ et Φ est donné en eV. La valeur de Φ pour les matériaux (pointe, échantillon) utilisées en STM est de l'ordre de 5 eV. Par conséquent la valeur de κ est de l'ordre de $1 \text{\AA}^{-1}$ [Chen, 2008].

II.A.3 Courant tunnel

II.A.3.1 Modèle de Simmons

Simmons [Simmons, 1963] a utilisé un modèle unidimensionnel similaire à celui décrit dans le paragraphe précédent mais avec une barrière qui se dissymétrise sous l'effet de la tension appliquée V (Figure II-4).

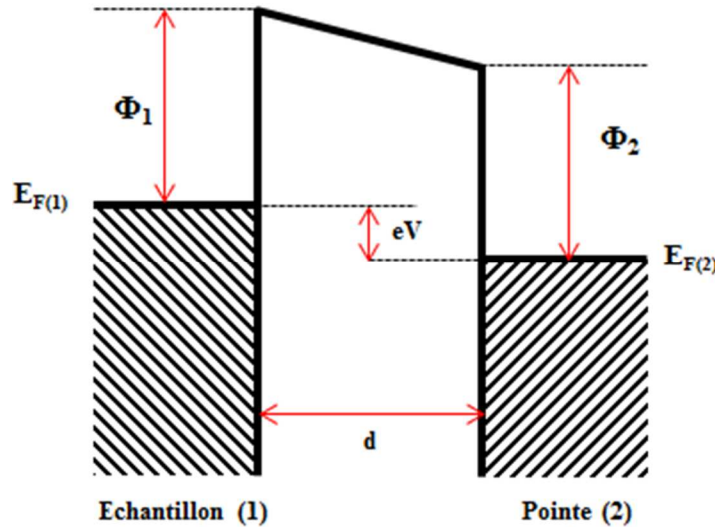


Figure II-4 : Schéma de la barrière de potentiel entre pointe et échantillon, séparés par une distance d . La tension (V) appliquée entre les deux électrodes est très faible par rapport à Φ_1 et Φ_2 , qui sont respectivement le travail de sortie de l'échantillon et de la pointe.

Il a démontré que pour des tensions très faibles ($V \approx 0$) ($eV \ll \Phi_1, \Phi_2$) le courant tunnel (I_t) qui circule entre deux électrodes séparées par une épaisseur de vide d est proportionnel à la tension V appliqué et s'écrit :

$$I_t \propto V e^{-2\bar{\kappa}d} \quad \text{Equation II-5}$$

$$\text{Avec} \quad \bar{\kappa} = 0,51 \sqrt{\left(\frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}\right)} \quad \text{Equation II-6}$$

L'Equation II-5 montre que le courant en microscopie à effet tunnel décroît exponentiellement avec la distance de séparation pointe-échantillon. Dans le cas des métaux typiques ($\Phi_1, \Phi_2 \approx 5\text{eV}$) $\bar{\kappa}$ est environ $1 \text{ \AA}^{-1}$. Par conséquent lorsque la distance varie de $1 \text{ \AA}$ le courant varie d'un ordre de grandeur. Cette variation significative du courant tunnel avec la moindre variation de la distance de séparation pointe-échantillon est à l'origine de l'extrême résolution verticale du STM ($0,01 \text{ nm}$).

II.A.3.2 Théorie de Tersoff-Hamann

L'Equation II-5 de Simmons est suffisante pour comprendre le principe de fonctionnement du STM. Cependant, elle ne permet pas d'interpréter les images STM. Par conséquent, d'autres modèles qui prennent en considération les densités d'états électroniques doivent être envisagés. Bardeen [Bardeen, 1961] a utilisé une méthode qui fait intervenir l'hamiltonien de transfert afin de calculer le courant tunnel entre deux électrodes planes. Il est le premier qui a donné une expression du courant tunnel faisant intervenir les densités d'états électroniques des électrodes. Tersoff et Hamann [Tersoff, 1983 ; Tersoff, 1985] ont appliqué ce formalisme au STM en prenant en compte la géométrie de la pointe et c'est à eux qu'on doit les premiers calculs d'image tunnel sur les reconstructions de la surface Au(110).

Dans le modèle de Tersoff et Hamann, les électrons issus de l'échantillon sont décrits par une fonction d'onde de Bloch décroissant dans le vide. L'extrémité de la pointe est modélisée par un potentiel sphérique dont le rayon de courbure est R . La position du centre de courbure de la pointe est r_0 . La pointe est située à une distance d de l'échantillon et les électrons qui en sont issus sont décrits par une fonction d'onde évanescence à symétrie sphérique (Figure II-5).

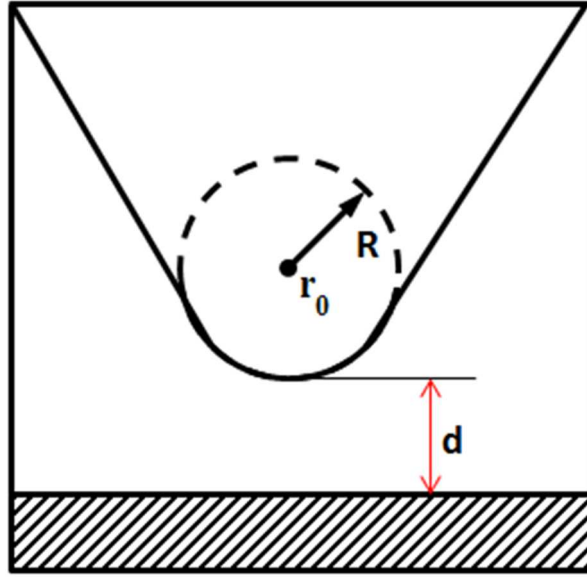


Figure II-5 : Schéma du modèle de Tersoff et Hamann. La pointe est modélisée par un potentiel sphérique dont le rayon de courbure est R , la position du centre de courbure de la pointe est déterminée par r_0 . La distance de séparation pointe-échantillon est d [Tersoff, 1983 ; Tersoff 1985].

En prenant pour hypothèse une faible tension de polarisation ($V \approx 10\text{mV}$) et en négligeant les effets de la température Tersoff et Hamann ont montré que le courant tunnel s'écrit :

$$I = \frac{32\pi^3 e^2}{h} V \Phi^2 D_t(E_F) \frac{R^2}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \rho(r_0, E_F) \quad \text{Equation II-7}$$

où $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{h}$ est l'inverse de la longueur minimale d'atténuation de la fonction d'onde dans le vide, Φ est le travail de sortie, $D_t(E_F)$ est la densité d'états par unité de volume de la pointe et $\rho(r_0, E_F)$ la densité d'états de l'échantillon à l'énergie de Fermi et à la position r_0 . L'Equation II-7 montre que le STM sonde la densité d'états de l'échantillon à l'énergie de Fermi et à la position r_0 . Ainsi, les images obtenues par STM représentent les variations spatiales de la densité d'états locale (LDOS pour Local density of states) de l'échantillon.

$$\text{Remarquons que : } \rho(r_0, E_F) \equiv \sum_v |\Psi_v(r_0)|^2 \delta(E_v - E_F) \quad \text{Equation II-8}$$

$$\text{avec } |\Psi_v(r_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)} \quad \text{Equation II-9}$$

où $\Psi_v(r_0)$ est la fonction d'onde de l'état v à la position r_0 et E_v son énergie associée. Donc d'après les Equations II-7, II-8 et II-9 on retrouve aussi pour le modèle de Tersoff et Hamann la décroissance exponentielle du courant tunnel avec la distance prévue d'après l'Equation II-5 de Simmons.

II.A.3.3 Extension de la théorie de Tersoff-Hamann

L'utilisation d'une faible tension de polarisation ($V \approx 10$ mV) en STM est possible dans le cas où l'échantillon est un métal. Cependant ceci est impossible avec un semi-conducteur qui possède une bande interdite qui impose d'utiliser une tension de polarisation de quelques volts (valeur typique de 1 à 3 V) afin de faire passer les électrons des états occupés de l'échantillon (pointe) vers les états inoccupés de la pointe (échantillon). Par conséquent, l'Equation II-7 du courant tunnel proposée par Tersoff-Hamann n'est plus valable.

Dans ces conditions il convient d'utiliser l'Equation II-10 qualitative du courant tunnel ci-dessous, proposée par Selloni *et al* [Selloni, 1985] et calculée en utilisant la théorie de WKB (Wentzel–Kramers–Brillouin).

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(r_0, E) \rho_t(r_0, -eV + E) T(E, eV, r_0) dE \quad \text{Equation II-10}$$

où $\rho_s(r_0, E)$ et $\rho_t(r_0, E)$ sont respectivement les densités d'états de l'échantillon et de la pointe à la position r_0 et à l'énergie E , mesurée par rapport à leurs niveaux de Fermi respectifs. Le coefficient de transmission tunnel $T(E, eV, r_0)$ des électrons d'énergie E pour une tension de polarisation V et une distance de séparation pointe-échantillon d s'écrit :

$$T(E, eV) = \exp\left(\frac{-2d\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad \text{Equation II-11}$$

Dans ce modèle l'effet de la tension de polarisation (V) apparaît sous forme d'un coefficient de transmission et on peut déduire d'après l'Equation II-10 que lorsque le STM fonctionne en mode courant constant (le plus utilisé), le trajet suivi par la pointe est associée au produit de convolution des densités d'états de la pointe et de l'échantillon, ainsi que du facteur de transmission. De plus, l'Equation II-11 montre que lorsque $eV > 0$ (l'échantillon est polarisé positivement et les électrons passent de la pointe vers l'échantillon) le facteur de transmission est maximum pour l'énergie $E = eV$, qui correspond aux électrons situées au niveau de Fermi de la pointe. En revanche lorsque $eV < 0$ (l'échantillon est polarisé négativement et les électrons passent de l'échantillon vers la pointe), le facteur de transmission est maximum pour $E = 0$, qui correspond aux électrons situées au niveau de Fermi de l'échantillon. Ainsi, nous voyons que la probabilité de transmission tunnel est toujours plus grande pour les électrons situées au niveau de Fermi de l'électrode, polarisée négativement [Hamers, 1993].

II.A.4 Principe de la microscopie à effet tunnel

II.A.4.1 Principe de base

Le principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel est assez simple : une tension de polarisation (V) (typiquement une dizaine de mV pour les échantillons conducteurs et quelques volts pour les échantillons semi-conducteurs) est appliquée entre une pointe métallique (conductrice) et un échantillon (conducteur ou semi-conducteur). Ensuite la pointe, solidaire d'un élément piézo-électrique, est amenée à très faible distance de l'échantillon (5 à 20 Å) jusqu'à ce qu'un courant tunnel soit mesuré (typiquement 1 nA). Enfin la pointe est déplacée à la surface de l'échantillon à l'aide de cet élément piézo-électrique qui permet de contrôler sa position horizontale, en x et y , et verticale, en z (Figure II-6). Le Titano-Zirconate de Plomb (PZT) est utilisé le plus souvent comme céramique piézo-électrique. L'élément piézo-électrique peut être un tripode qui consiste en trois barreaux alignés selon trois directions orthogonales x , y ou z , ou bien un tube scanner qui consiste en un tube unique dont la surface externe est divisée en quatre secteurs isolés électriquement les uns des autres. Ce tube va ajuster la position de la pointe en x , y , et z en fonction des tensions qui lui sont appliquées.

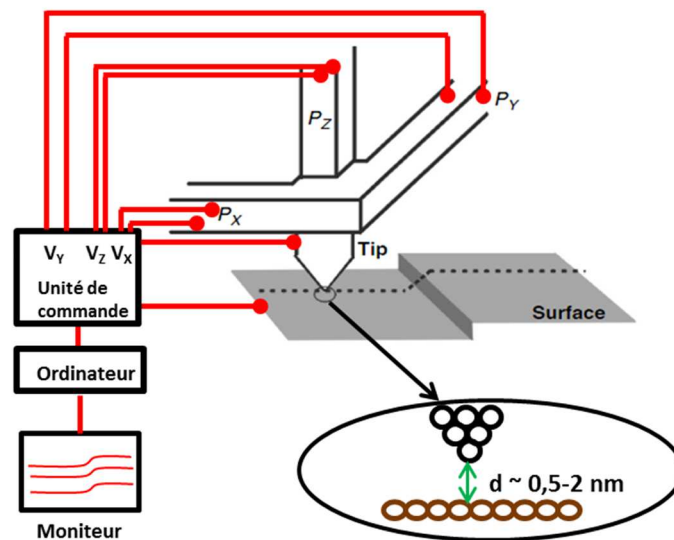


Figure II-6 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. Le tripode formé des trois barreaux P_x , P_y , P_z contrôle la position de la pointe en x , y et z via les tensions V_x , V_y , V_z qui lui sont appliquées.

Le microscope permet de balayer la surface suivant deux modes de fonctionnement : le mode courant constant ou le mode hauteur constante.

En mode courant constant (Figure II-7) le courant mesuré en chaque point de la surface est systématiquement comparé à un courant de référence fixé préalablement par l'utilisateur. Une boucle d'asservissement ajuste, *via* le barreau piézo-électrique (P_z), la distance pointe-échantillon (position verticale de la pointe) afin de conserver le courant tunnel égal au courant de référence. En d'autres termes ce mode consiste à imposer le courant tunnel.

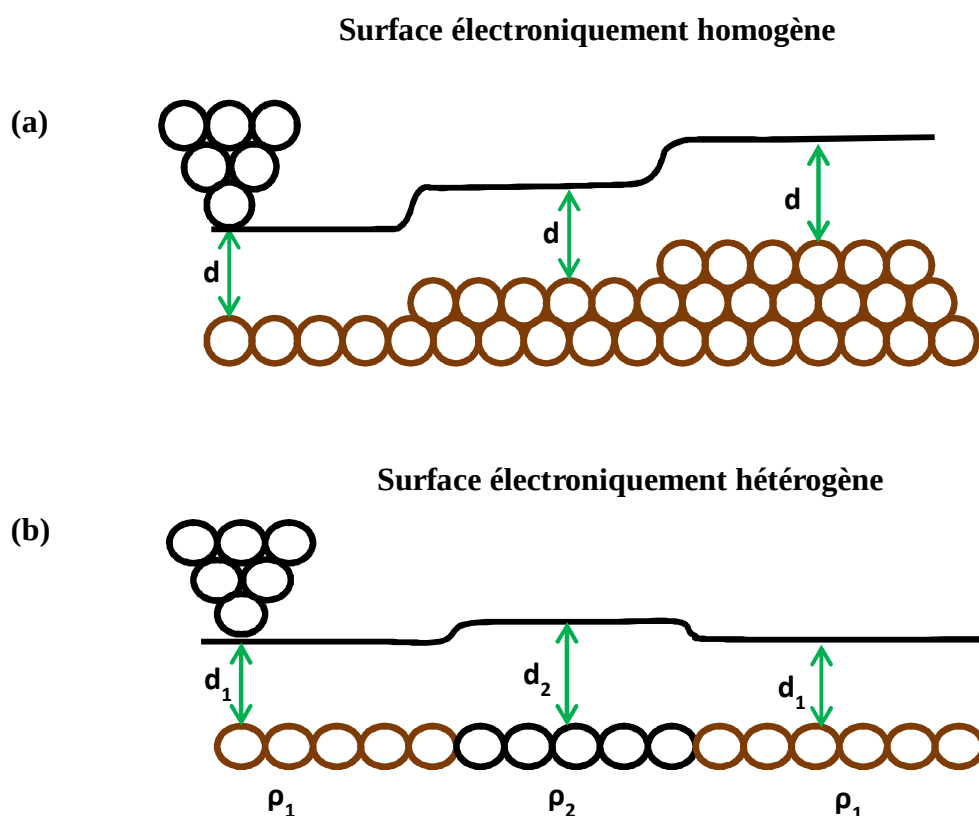


Figure II-7 : Trajet de la pointe en mode courant constant. (a) : La surface est électroniquement homogène donc le trajet de la pointe correspond exactement à la topographie de la surface. (b) : La surface est électroniquement hétérogène (variation la densité d'états locale avec $\rho_1 < \rho_2$) donc le trajet de la pointe est un produit de convolution de la densité d'états locale et de la topographie

Dans le cas d'une surface électroniquement homogène (Figure II-7(a)) le fait d'imposer le courant tunnel correspond à imposer la distance pointe-échantillon et par conséquent le trajet de la pointe correspond exactement à la topographie de la surface. En revanche dans le cas d'une surface électroniquement hétérogène (Figure II-7(b)), la distance pointe-échantillon est différente pour des zones possédant des densités d'états différentes et le trajet de la pointe est un produit de convolution de la densité d'états locale et de la topographie. Dans ce cas l'image STM contient à des degrés variables des informations relatives à ces deux aspects

(électronique et topographique). Le mode courant constant est le plus couramment utilisé car il permet de travailler aussi bien sur des surfaces rugueuses que sur des surfaces planes.

En mode hauteur constante (Figure II-8) la boucle d'asservissement est coupée, et la pointe est déplacée à hauteur constante. On enregistre en cours de balayage les variations du courant tunnel. Dans le cas d'une surface électroniquement homogène ces variations sont reliées directement à la variation de la distance pointe-échantillon et donc à la topographie. En revanche dans le cas d'une surface électroniquement hétérogène ces variations sont dues aux deux aspects : topographique et électronique. Ce mode est uniquement utilisé pour des échantillons de très faible rugosité. Dans le cas contraire il y a un très grand risque que la pointe s'écrase lorsqu'elle touche la surface. L'avantage de ce mode est qu'il permet de travailler à des vitesses de balayage rapide permettant ainsi de limiter les problèmes de dérive.

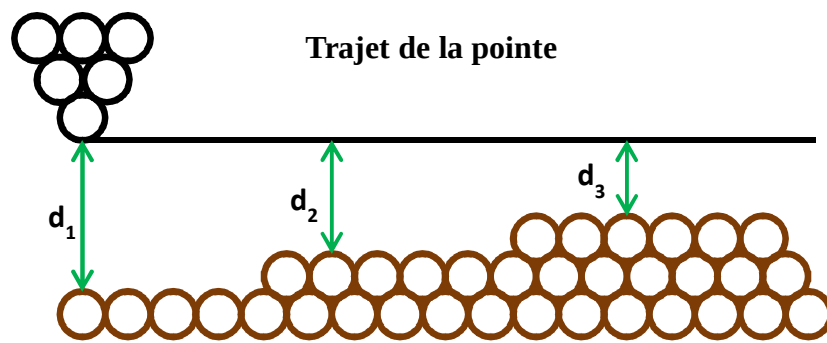


Figure II-8 : Trajet de la pointe en mode hauteur constant. La position en z de la pointe ne change pas au cours du balayage.

II.A.4.2 Résolution latérale

Comme on l'a déjà évoqué plus haut, c'est la dépendance exponentielle du courant en fonction de la distance pointe/échantillon qui est à l'origine de l'extrême résolution verticale du STM (0,01 nm). Cependant le STM ne serait pas devenu une technique d'extrême importance pour l'analyse de surfaces sans sa résolution latérale Δx (distance la plus courte entre deux points de la surface qui peuvent être distingués) très importante (0,1 nm).

Tersoff et Hamann [Tersoff, 1983 ; Tersoff 1985] ont calculé la résolution latérale en supposant une pointe de symétrie sphérique (orbitale s). Elle s'écrit, tous calculs faits :

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{2(R+d)}{\kappa}} \quad \text{Equation II-12}$$

où κ est l'inverse de la longueur minimale d'atténuation de la fonction d'onde dans le vide, R le rayon de courbure du sommet de la pointe et d la distance pointe-échantillon. On en déduit d'après l'Equation II-12 que pour obtenir une résolution latérale maximale il est important de travailler avec une pointe extrêmement fine et le plus près possible de la surface. Comme κ est environ $1 \text{ \AA}^{-1}$ il en résulte que :

$$\Delta x \approx \sqrt{2(R+d)} \quad \text{Equation II-13}$$

Dans les Equations II-12 et II-13, R et d sont exprimés en $\text{\AA}$. Sachant que le rayon de courbure d'une pointe préparée par attaque électrochimique est entre 20 et 100 nm [Nicolaidis, 1988], on peut déduire que l'Equation II-13 de Tersoff et Hamann ne permet pas de comprendre l'origine de la résolution atomique observée expérimentalement. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'hypothèse de la symétrie sphérique (orbitale s) de la pointe n'est pas toute à fait correcte et il convient d'introduire des modélisations plus réalistes de la pointe qui tiennent compte de ses orbitales p et d [Sacks, 2000]. Ajoutons que l'origine de la résolution atomique observée expérimentalement pourrait être également expliquée par la présence de protubérances atomiques sur la pointe.

II.A.5 Pointes STM

La pointe STM constitue un élément majeur du STM. Par conséquent ses caractéristiques (nature chimique et structure électronique) déterminent pour une large part la qualité des images et des mesures STS obtenues. Les pointes qui sont fabriquées à partir de tungstène ou de platine-iridium sont les plus utilisées en STM. Ces matériaux possèdent des densités d'états au niveau de Fermi essentiellement dominées par un caractère d'orbitales d (cf. Tableau II-1) [Chen, 1990].

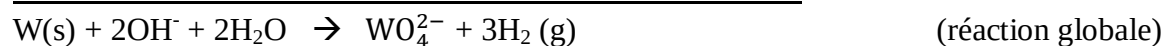
Matériau	W	Pt	Ir
Etat s	3,1%	0,77%	0,94%
Etat d	85%	98%	96%

Tableau II-1 : Densité d'états au niveau de Fermi pour les matériaux utilisés pour fabriquer les pointes STM [Chen, 1990].

Swanson et Crouser [Swanson, 1966] sont les premiers qui ont trouvé un état de surface métallique fortement localisé dz^2 sur une surface de W(100) par des expériences d'émission de champ. Weng *et al* [Weng, 1978] ont étudiés la surface de W(100) par photoémission résolue en angle (ARPES) et ils ont trouvé trois états de surface. Le premier état est dominé par un caractère d'orbitale dz^2 , le deuxième est composé d'orbitales dx^2-y^2 et dzx,zy et le troisième est composé d'orbitales dz^2 , s, et p. Ohnishi et Tsukada [Ohnishi, 1989 ; Ohnishi, 1990] ont montré par calcul théorique que l'orbitale dz^2 de l'atome du sommet d'un agrégat de tungstène contribue majoritairement au courant tunnel. Ils ont proposé qu'une pointe avec une densité d'états au niveau de Fermi dominée par une telle orbitale serait avantageuse pour obtenir des images STM nettes.

Les pointes peuvent être fabriquées de deux façons : la première consiste à couper mécaniquement un fil métallique (cisaillement mécanique) à l'aide d'une pince coupante ou d'une lame de rasoir. Binning *et al* [Binning, 1982] ont utilisé cette méthode pour produire la première pointe STM à partir d'un filament de tungstène de 1 mm de diamètre. La pointe obtenue avait un rayon de 100 à 1000 nm décoré avec plusieurs petites pointes de rayons plus faibles. Feenstra et Fein [Feenstra, 1985] ont obtenu la résolution atomique sur une surface de GaAs (110) en utilisant une pointe de tungstène coupée mécaniquement. Cependant ils ont indiqué que la pointe n'était pas assez stable et une modification de la résolution des images a été observée. Les inconvénients de cette méthode sont la faible reproductibilité des résultats obtenus et la présence en général de multiples pointes pouvant participer à l'effet tunnel.

La deuxième méthode, celle retenue pour fabriquer nos pointes, est l'attaque électrochimique d'un fil métallique qui est la méthode la plus utilisée pour fabriquer des pointes en W. Le principe de cette méthode consiste à dissoudre anodiquement le fil en utilisant un montage à deux électrodes (Figure II-9). En général un fil en tungstène de 0,1 à 1 mm de diamètre est utilisé comme une anode dans le montage électrochimique. L'électrolyte est une solution de 1 à 5 M de KOH ou NaOH. La cathode est un fil en acier inoxydable ou en platine placé dans un tube en verre pour éviter la perturbation par les bulles d'hydrogène du ménisque formé sur l'anode. Une différence de potentiel continue entre 4 et 12 V est appliquée. Les deux demi-réactions et la réaction globale sont [Ibe, 1990] :



Le fil est érodé électrochimiquement pendant quelques minutes jusqu'à ce que le col du filament à l'interface air-solution devienne très fin. Ainsi la partie immergée du filament cède sous son propre poids. La pointe formée est lavée à l'éthanol et à l'eau ultra-pure pour enlever les traces de NaOH.

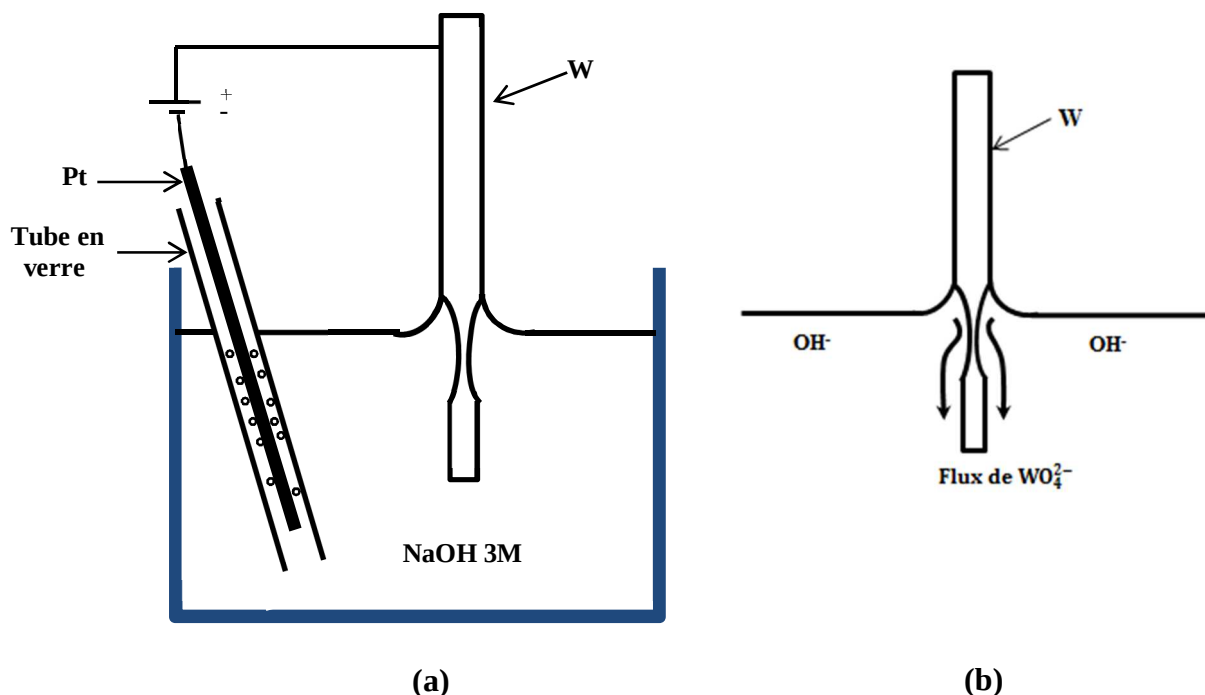


Figure II-9 : Schéma de l'attaque électrochimique du fil de tungstène pour préparer la pointe STM. (a) : Montage électrochimique avec l'anode en tungstène et la cathode en platine. (b) : Représentation schématique du mécanisme de dissolution du tungstène sous forme d'anions tungstate solubles dans l'eau [Ibe, 1990].

Nicolaides *et al* [Nicolaides, 1988] ont montré que les meilleures pointes sont obtenues lorsqu'une très faible portion du fil est plongée en solution. Sinon la pointe sera déformée. Ibe *et al* [Ibe, 1990] ont étudié l'influence des différents paramètres de l'attaque électrochimique sur la structure de la pointe obtenue. Leurs résultats sur un fil de tungstène de 0,25 mm de diamètre montrent que les plus petits rayons de courbure sont obtenus lorsque la longueur de la partie immergée du fil en solution ne dépasse pas 3 mm (longueur optimale 1-3 mm).

Selon certains auteurs, la pointe de tungstène obtenue par cette méthode est parfois couverte d'une couche d'oxyde de WO_3 avec une épaisseur de 3 à 10 nm [Biegelsen, 1987 ; Garnaes 1990]. L'obtention d'un courant tunnel à l'aide d'une telle pointe peut nécessiter un traitement pour éliminer cette couche d'oxyde (par exemple un recuit, décapage ionique...),

cependant l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon durant le balayage peut être suffisante. En revanche cette interaction peut parfois conduire à une déformation de la pointe et une perte de résolution. Cet oxyde peut être réduit en imposant un potentiel négatif à la pointe lorsque l'expérience se fait *in situ* (EC-STM) [Bard, 1993].

Il est également possible d'appliquer cette méthode (attaque électrochimique) à des pointes de platine-iridium (Pt-Ir) en utilisant une solution de CaCl_2 acidifiée et une tension alternative [Lindahl, 1998 ; Garnaes, 1990 ; Guell, 2004]. L'utilisation d'une solution de cyanure de potassium (6M KCN et 2M NaOH) est également possible. Les ions CN^- facilitent la dissolution du métal sous forme d'un complexe et le NaOH inhibe la formation de l'acide cyanhydrique (HCN) qui est un gaz dangereux [Penner, 1989]. Pour des raisons de sécurité l'utilisation d'une solution de CaCl_2 est préférable pour fabriquer les pointes en platine.

Quelle que soit la nature chimique de la pointe (W, Pt-Ir) et la façon de la préparer, il est impossible d'exclure la possibilité d'une contamination de la pointe durant la préparation ou durant les mesures STM. Tiedje *et al* [Tiedje, 1988] ont trouvé du carbone sur le sommet d'une pointe de platine après balayage d'une surface de graphite. Ces contaminants peuvent modifier la résolution et la structure électronique mesurée. Par conséquent les résultats doivent être traités avec beaucoup de prudence.

Les paramètres qui entrent en jeu dans les techniques de préparation des pointes ont été largement étudiés dans la littérature, cependant la qualité de la pointe fabriquée reste très aléatoire et ne peut être déterminée que par l'expérience STM.

Dans notre étude, les pointes sont préparées à partir d'un fil de tungstène ultra-pur de 0,25 mm de diamètre. La partie immergée du fil (~ 1 mm de longueur) est attaquée électrochimiquement dans une solution de NaOH 3M en appliquant une tension continue de 10 V. Lorsque la partie immergée se détache, le fil est rapidement retiré de la solution pour ne pas attaquer la pointe ainsi formée. Par la suite la pointe est rincée avec de l'éthanol puis avec de l'eau ultra-pure et enfin elle est séchée avec de l'air comprimé. Dans la plupart des cas la pointe ainsi formée est retaillée avec un mini-montage (Figure II-10) où la cathode est une boucle de platine avec un bout circulaire contenant une goutte de NaOH 3M et l'anode est la pointe en tungstène. La tension appliquée entre les deux électrodes est 3V. Ce montage permet non seulement de retailler la pointe pour qu'elle soit assez fine mais aussi de limiter la possibilité d'avoir une couche d'oxyde sur la pointe puisque la tension utilisée est inférieure à 4 V [Chen, 2008].

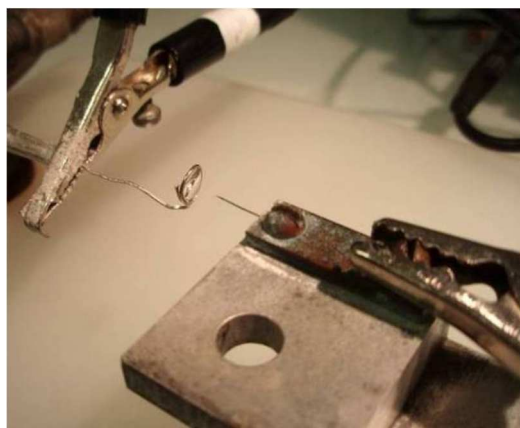


Figure II-10 : Mini-montage électrochimique pour retailler les pointes. La cathode est une boucle de platine contenant une goutte de NaOH 3M et l'anode est la pointe en tungstène.

II.A.6 Etalonnage du STM

Il est indispensable d'étalonner le STM avant de faire des mesures de distance sur les images obtenues. L'étalon typique en STM est un échantillon de graphite HOPG (pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Ce dernier est constitué par un empilement de plans d'atomes de carbone liés entre eux par des forces de van der Waals (Figure II-11). La distance entre deux feuillets consécutifs est 0,337 nm.

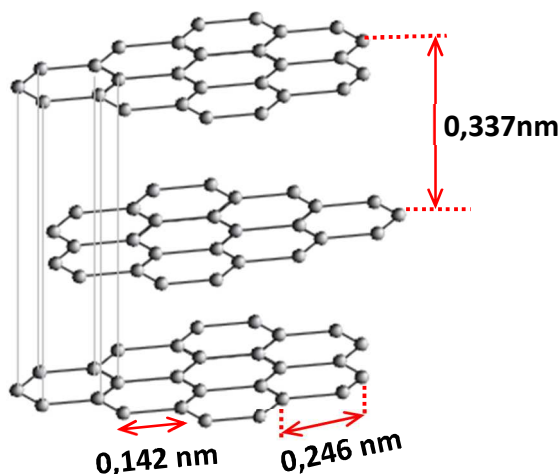


Figure II-11 : Structure lamellaire du graphite.

Dans un même feuillet les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons chimiques. Ils sont arrangés sous forme d'hexagones et forment une structure en nid d'abeille de paramètre 0,246 nm. La distance entre atomes plus proche voisin est 0,142 nm. Grâce à sa

structure lamellaire, il est très facile de préparer sa surface en la clivant à l'aide d'un ruban adhésif et donc obtenir une surface propre et plane à l'échelle atomique. L'image STM obtenue à haute résolution sur la surface du HOPG fraîchement préparée montre fréquemment une structure hexagonale dans laquelle les deux atomes constituant le motif atomique sont mal résolus. Ceci peut s'expliquer par le fait que les feuillets du graphite sont légèrement décalés les uns par rapport aux autres. Vue de dessus la surface de HOPG (Figure II-12) présente des atomes A qui possèdent un voisin direct dans le plan atomique juste en dessous et qui vont interagir avec lui alors que les atomes B ne possèdent pas de voisin et par conséquent leur densité électronique est plus importante que celle des atomes A qui ont un voisin direct. Comme le STM ne reflète pas directement la structure atomique mais plutôt la densité d'états électroniques locale (LDOS), on verra préférentiellement sur l'image STM les atomes qui n'ont pas un voisin direct (atomes B en bleu sur la figure II-12).

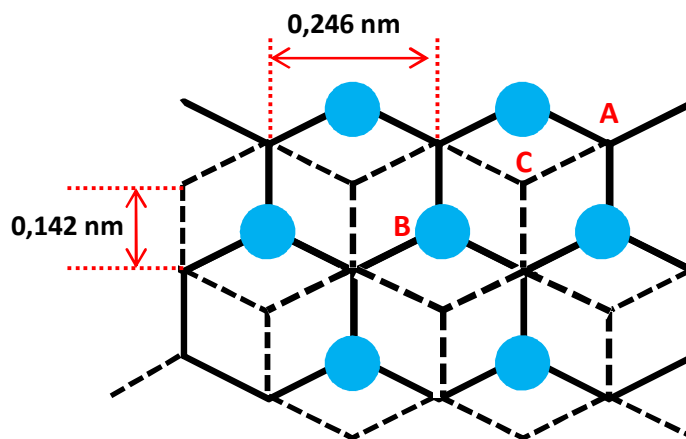


Figure II-12 : Vue de dessus de la surface de graphite. Seuls les atomes B (en bleu) sont observés en STM. Ils forment une maille hexagonale avec un paramètre de maille de 0,246 nm

Les paramètres de calibration du microscope sont ajustés de manière à ce que le paramètre de maille mesuré sur l'image de HOPG soit de 0,246 nm.

II.A.7 Application électrochimique en milieu liquide

II.A.7.1 Principe de fonctionnement

La théorie du courant tunnel est basée sur la présence d'une barrière de potentiel entre la pointe et l'échantillon. Cette barrière peut être simplement le vide ou l'air ou un milieu liquide. Par conséquent, le microscope à effet tunnel peut fonctionner dans ces différents environnements. L'importance de l'application de la microscopie à effet tunnel en milieu liquide a été mise en évidence par Sonnenfeld et Hansma [Sonnenfeld, 1986] qui ont

démontré pour la première fois la possibilité d'obtenir la résolution atomique en milieu liquide. Les premières expériences de microscopie à effet tunnel en milieu liquide ont été effectuées sans qu'il y ait un contrôle du potentiel de l'échantillon et du potentiel de la pointe par rapport à une électrode de référence. L'introduction de la cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode) au montage STM a fait progresser l'application en milieu liquide parce qu'elle a permis de contrôler le potentiel de l'échantillon par rapport à une électrode de référence [Sonnenfeld, 1986b]. En revanche ce premier montage n'a pas pu résoudre le problème du potentiel de la pointe qui est resté incontrôlable donnant lieu à des réactions chimiques indésirables à sa surface. Ce problème a été résolu par l'ajout d'un bipotentioestat au montage qui permet de contrôler le potentiel de l'échantillon (E_s) et celui de la pointe (E_t) indépendamment, par rapport à une même électrode de référence [Itaya, 1988]. Le montage dans cette configuration comporte 4 électrodes : une électrode de travail qui est la surface de l'échantillon, une électrode de référence, une contre-électrode, et la pointe (Figure II-13)

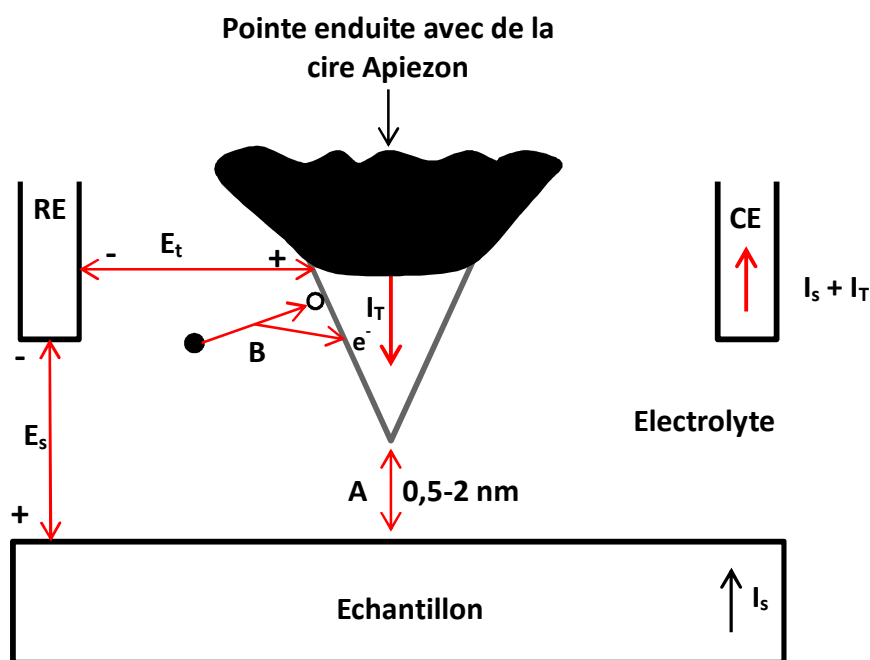


Figure II-13 : Principe de fonctionnement du STM en milieu liquide. RE et CE sont respectivement l'électrode de référence et la contre électrode. E_s et E_t sont respectivement le potentiel de l'échantillon et de la pointe, fixés par rapport à une même électrode de référence. I_s et I_T sont respectivement le courant à l'échantillon et à la pointe. Ce dernier est la somme d'un courant tunnel (A) entre la pointe et l'échantillon et d'un courant faradique parasite (B).

Ainsi, la pointe immergée en solution se comporte comme une électrode et peut être le siège des réactions électrochimiques, générant des courants faradiques susceptibles de parasiter les mesures STM, puisque le circuit d'asservissement est incapable de distinguer le courant tunnel (I_t) du courant faradique (I_f) parasite. En effet le courant total (I_T) de la pointe en milieu liquide est donné par $I_T = I_t + I_f$ et comme c'est seulement le courant tunnel qui nous intéresse en mesures STM, le courant faradique doit être limité au maximum [Bard, 1993]. Cela impose d'enduire avec un isolant la pointe pour réduire au maximum sa surface tout en laissant son extrémité à nu afin de laisser passer uniquement le courant tunnel (Figure II-13).

II.A.7.2 Préparation des pointes

Plusieurs types d'isolants, qui servent à enduire les pointes, ont été cités dans la littérature comme par exemple du verre [Itaya, 1988 ; Sonnenfeld, 1986], du polymère silicone [Trevor, 1989], et de la cire Apiezon [Kazinczi, 1998 ; Nagahara, 1989].

Dans notre cas, les pointes sont enduites avec de la cire Apiezon selon la procédure illustrée à la Figure II-14. Un filament de platine en U est chauffé par un courant qui le traverse à une température qui permet de fondre la cire Apiezon sans la dégrader. Une fois que le tube en U est complètement couvert de cire on arrête momentanément le chauffage du filament et on installe la pointe sur une platine permettant des mouvements micrométriques en x, y et z.

On ajuste préalablement la position en z afin que la longueur de la pointe qui va être exposée à la cire soit environ 0,5 cm, puis on chauffe à nouveau le filament en U et lorsque la cire fond on ajuste la position en x et y de la pointe pour qu'elle soit au milieu de ce filament. Enfin on déplace la pointe verticalement vers le bas. Ce déplacement doit être assez rapide afin d'obtenir un enduit homogène sur toute la partie de la pointe qui sera immergée en solution. L'extrémité de la pointe, totalement enduite, sera découverte juste avant l'expérience pour éviter l'oxydation du tungstène à l'air avec le temps. Pour cela, la partie supérieure de la pointe est approchée du filament en U préalablement chauffé à une température convenable pour faire fondre la cire. Un microscope optique nous permet de voir l'extrémité de la pointe. Lorsque cette extrémité est découverte on éloigne rapidement la pointe du filament chaud. La pointe est alors prête pour être utilisée en milieu liquide.

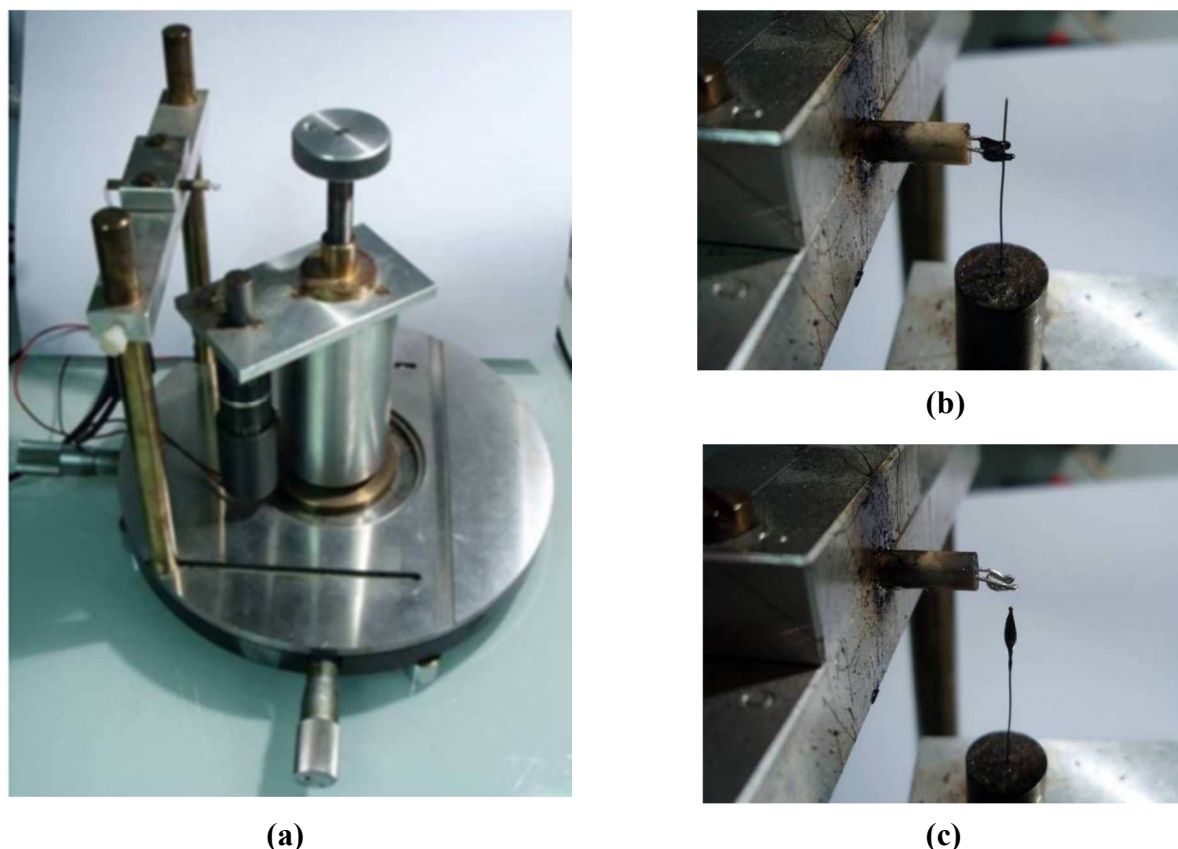


Figure II-14 : (a) Montage utilisé pour enduire les pointes avec de la cire Apiezon. (b) Pointe ajustée en x, y et z pour le revêtement avec la cire. (c) La pointe est enduite après un déplacement rapide vertical vers le bas.

Le courant faradique à la surface de la pointe ainsi préparée est très faible et dépend principalement de la surface découverte de la pointe et de son potentiel (E_t). Par conséquent pour minimiser davantage le courant faradique sur la pointe nous sommes obligés d'imposer à la pointe un potentiel (E_t) situé dans un domaine pour lequel le courant faradique est inférieur à 0,1 nA (10 fois plus faible que le courant tunnel typique ~ 1 nA). Ce domaine est déterminé en immergeant la pointe en solution très loin de la surface et mesurant le courant faradique à différentes valeurs de potentiels.

Le bias V_t qui exprime la différence de potentiel entre l'échantillon et la pointe s'écrit $V_t = E_s - E_t$. Comme le potentiel de l'échantillon (E_s) est généralement imposé par l'étude elle-même, cela veut dire que pour ajuster V_t il faut changer le potentiel de la pointe (E_t) [Bard, 2001]. Par conséquent, nous sommes limités *in situ* par le domaine de potentiel de la pointe c'est-à-dire le domaine pour lequel le courant faradique de la pointe est inférieur à 0,1 nA.

II.A.7.3 Cellule électrochimique STM

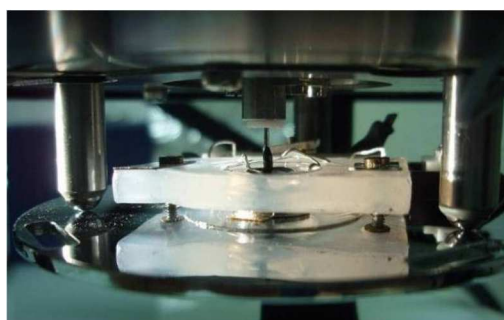
Notre cellule électrochimique est en Kel-F (Figure II-15). Elle est constituée d'un seul réservoir de 350 μL . La pseudo-électrode de référence et la contre-électrode sont constituées de fils de platine et sont attachées à la cellule. Cette dernière est positionnée sur la surface de l'échantillon. L'étanchéité entre la surface de l'échantillon et la cellule est assurée à l'aide d'un joint en VITON®. L'aire de la surface de l'échantillon (électrode de travail) est délimitée par le joint en VITON®. Elle est d'environ 0,16 cm^2 . Le potentiel de la pseudo-électrode de référence en platine est $750 \pm 20 \text{ mV}$ par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH). La désaération de la cellule STM est quasi impossible vu le très faible volume du réservoir. En outre le faible volume du réservoir de la cellule nous oblige à travailler dans une enceinte spéciale, dont l'atmosphère est saturée en vapeur d'eau pour éviter l'évaporation de l'électrolyte.



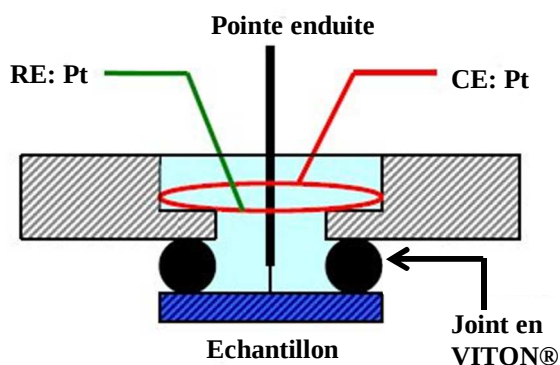
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure II-15 : (a) La cellule électrochimique STM. (b) La cellule électrochimique fixée sur la platine du STM. (c) Photo du montage EC-STM avec les 4 électrodes. (d) Schéma du montage EC-STM.

L'avantage de cette conception de la cellule STM est qu'elle permet un montage rapide. De plus son nettoyage est assez facile du fait que les électrodes en platine (la pseudo-électrode de référence et la contre-électrode) sont solidaires du corps de la cellule. Avant chaque utilisation les cellules et les joints en VITON® sont plongées dans une solution dont la composition en volume est 2/3 d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 96%) et 1/3 d'eau oxygénée (H_2O_2 à 30%) pendant 5 min. Ce mélange dit Piranha permet d'éliminer toute trace de contamination organique. Ensuite les cellules et les joints sont rincés avec de l'eau ultra-pure. Une fois cette première étape terminée, les cellules sont plongées dans un bécher d'acide nitrique (concentré à 68%) portée à l'ébullition pour éliminer cette fois-ci toutes les contaminations métalliques adsorbées sur les électrodes en platine. Les cellules sont rincées une deuxième fois avec de l'eau ultra-pure et plongées de nouveau dans le mélange Piranha qui est porté cette fois-ci à ébullition. Lorsque les bulles arrêtent de se former, les cellules sont retirées du mélange Piranha. Enfin les cellules et les joints sont rincés abondamment avec de l'eau ultra-pure portée à ébullition. Ils sont séchés à l'air puis stockés, dans des béchers ultra-propres à l'abri de la poussière.

II.A.8 Limitations de la microscopie à effet tunnel *in situ*

L'avantage de la microscopie à effet tunnel *in situ* est qu'elle permet de réaliser des mesures sous contrôle du potentiel électrochimique. Ainsi on pourra suivre les modifications induites par changement du potentiel, ou tout simplement l'évolution de la surface de l'électrode en fonction du temps à un potentiel donné. En revanche les images obtenues par STM ne représentent qu'une très faible portion de la surface de l'électrode étudiée et par conséquent les mesures STM n'ont un sens que lorsque la zone sondée par STM est représentative de toute la surface. Notons par exemple que pour une surface de $0,1 \text{ cm}^2$ il y a 10^9 zones de $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ [Bard, 2001].

Comme décrit au paragraphe précédent, l'ajustement du bias (V_t) *in situ* à la valeur désirée se fait par ajustement du potentiel de la pointe (E_t) et nécessite de rester toujours dans le domaine où le courant faradique de la pointe est inférieure à $0,1 \text{ nA}$. Ce domaine de potentiel, pour une pointe de tungstène bien enduite est de l'ordre de 1 V [Maurice, 2006]. Ainsi, l'ajustement du bias *in situ* se fait sur un domaine étroit d'environ 1 V .

L'étude de la corrosion par EC-STM peut également être limitée par la vitesse du transport de masse qui peut être élevée par rapport à la durée d'acquisition des images. Ajoutons que le faible volume de la cellule électrochimique STM ($350 \mu\text{l}$) empêche l'étude

des réactions de corrosion considérables car la surface de l'échantillon pourrait être masquée par les produits de corrosion [Maurice, 2006].

La très faible distance pointe-échantillon en EC-STM peut induire des réactions électrochimiques à la surface de l'échantillon. Par exemple, Xie et Kolb [Xie, 2000] ont observé une dissolution du cuivre, localisée en dessous de la pointe, à des potentiels auxquels cette réaction ne devrait pas se produire.

II.A.9 Appareillage utilisé

Le microscope à effet tunnel qu'on a utilisé dans ce travail est un microscope commercial fabriqué par la société Molecular Imaging, à présent Agilent (Figure II-16). L'unité de contrôle qui permet de piloter le microscope, d'enregistrer et d'analyser les données est un PicoScan 2100 conçue pour pouvoir travailler aussi bien à l'air qu'en milieu liquide sous contrôle électrochimique. En plus des mesures topographiques classiques, l'unité de contrôle permet de réaliser des mesures spectroscopiques tunnel. Le logiciel utilisé est le PicoScan 5.3.3. La base du STM contient un moteur d'approche pas à pas qui permet d'approcher l'échantillon afin de le positionner sous la pointe.

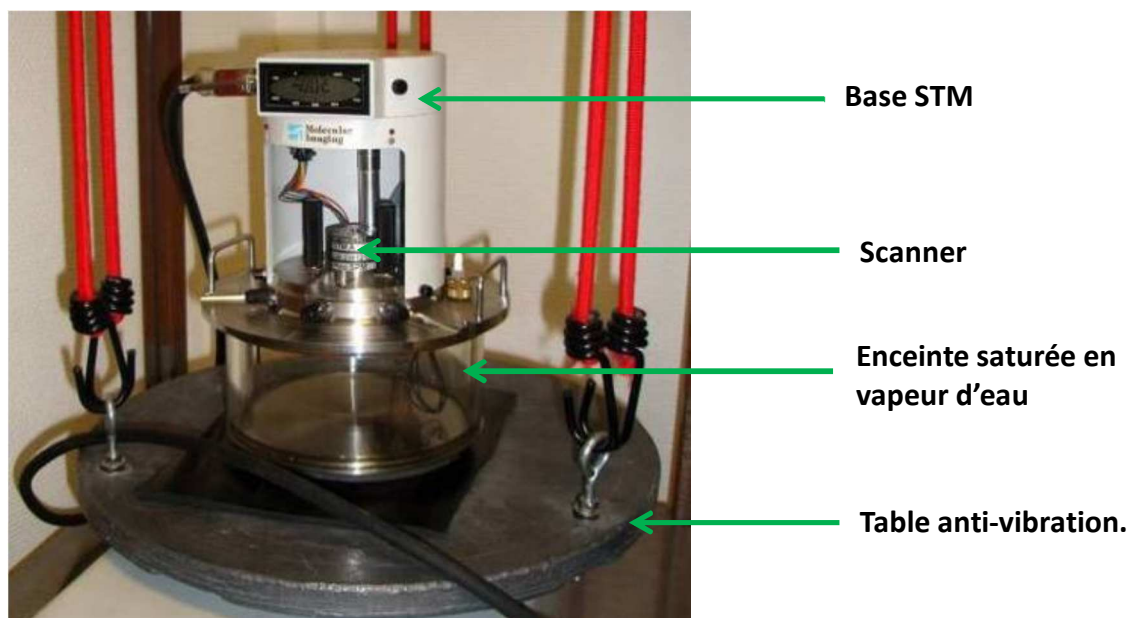


Figure II-16 : Photo du microscope à effet tunnel utilisé dans le cadre de cette thèse. La cellule électrochimique est placée dans une enceinte saturée en vapeur d'eau et le microscope est installé sur une table anti-vibration.

Cette base permet également de fixer le scanner (tête du STM). Les deux têtes de balayage qui sont utilisées dans notre étude sont une tête dite « S » permettant un balayage latéral maximum de 9 μm et une tête dite « A » permettant seulement un balayage latéral maximum de 2 μm . La tête « A » est plus précise que la tête « S » à haute résolution. Ajoutons que dans le cadre de cette étude les expériences sont effectuées soit à l'air, soit en milieu liquide et que toutes les images ont été enregistrées en mode courant constant. Le travail en milieu liquide impose l'introduction d'un bipotentioestat au dispositif. Un bipotentioestat PicoStat est utilisé lorsque l'expérience est effectuée *in situ*. Le travail *in situ* impose également que l'on place la cellule électrochimique dans une enceinte fermée, saturée en vapeur d'eau afin de limiter au maximum l'évaporation de l'électrolyte. Enfin, les vibrations engendrées par le bâtiment ou simplement par les personnes marchant à proximité peuvent perturber les mesures STM. L'appareil est placé au sous-sol sur une table anti-vibration.

II.B. Spectroscopie à effet tunnel

II.B.1 Introduction

L'idée originale de Binnig et Rohrer n'était pas de construire un microscope, mais plutôt d'effectuer une spectroscopie locale sur une région de diamètre inférieure à 10 nm afin de pouvoir étudier les hétérogénéités de surfaces, en particulier celles de couches minces d'oxydes formées sur des surfaces métalliques [Binnig, 1987]. L'absence d'un outil approprié pour faire ceci les a poussés à construire le STM qui peut fonctionner aussi bien en mode topographique qu'en mode spectroscopique. Les Equations II-10 et II-11 montrent que le courant tunnel (I) dépend de la tension de polarisation qui est appliquée (V) et de la distance de séparation pointe-échantillon (d). D'une façon générale la spectroscopie tunnel consiste à positionner la pointe en un point (x_0, y_0) de l'image topographique, maintenir constant un des trois paramètres I , V , ou d , effectuer un balayage de valeurs sur un deuxième paramètre et mesurer la réponse obtenue sur le troisième. La distance absolue pointe-échantillon (d) est difficile à déterminer ce qui impose de remplacer d par Z qui est une distance relative déterminée par rapport à une référence (en général, c'est la distance de séparation pointe-échantillon du départ (avant le balayage) qui est considéré comme référence). Il existe 3 types de spectroscopie qui peuvent être utilisés : $I(Z)$, $I(V)$ et $Z(V)$. Le Tableau II-2 résume la différence entre ces trois types de spectroscopie.

Spectroscopie tunnel	Boucle d'asservissement pendant les mesures spectroscopiques	Paramètre maintenu constant durant les mesures	Paramètre balayé	Paramètre mesuré
Z(V)	Activée	I	V	Z
I(Z)	Désactivée	V	Z	I
I(V)	Désactivée	d	V	I

Tableau II-2 : La différence entre les trois types de spectroscopie tunnel

Parmi ces trois types de spectroscopie tunnel, la plus courante et celle retenue pour réaliser nos mesures spectroscopiques est la spectroscopie I(V).

II.B.2 Principe de base de la spectroscopie tunnel I(V)

La pointe est positionnée en un point (x_0, y_0) avec une distance de séparation pointe-échantillon z_0 . La boucle d'asservissement est désactivée afin de ne pas modifier cette distance z_0 pendant l'acquisition du spectre tunnel I(V). Une rampe de tension (Bias) est appliquée et le courant tunnel est mesuré. Lorsque l'échantillon est polarisé positivement ($eV > 0$) les électrons passent des états occupés de la pointe vers les états inoccupés de l'échantillon (Figure II-17(a)). Ainsi une rampe de tension dans le sens positif ($eV > 0$) permet de sonder les états inoccupés de l'échantillon. Inversement lorsque l'échantillon est polarisé négativement ($eV < 0$) les électrons passent des états occupés de l'échantillon vers les états inoccupés de la pointe (Figure II-17(b)). Une rampe de tension dans le sens négatif ($eV < 0$) permet ainsi de sonder les états occupés de l'échantillon. Une rampe de tension depuis le domaine positif jusqu'au domaine négatif permet de sonder les états inoccupés et occupés de l'échantillon.

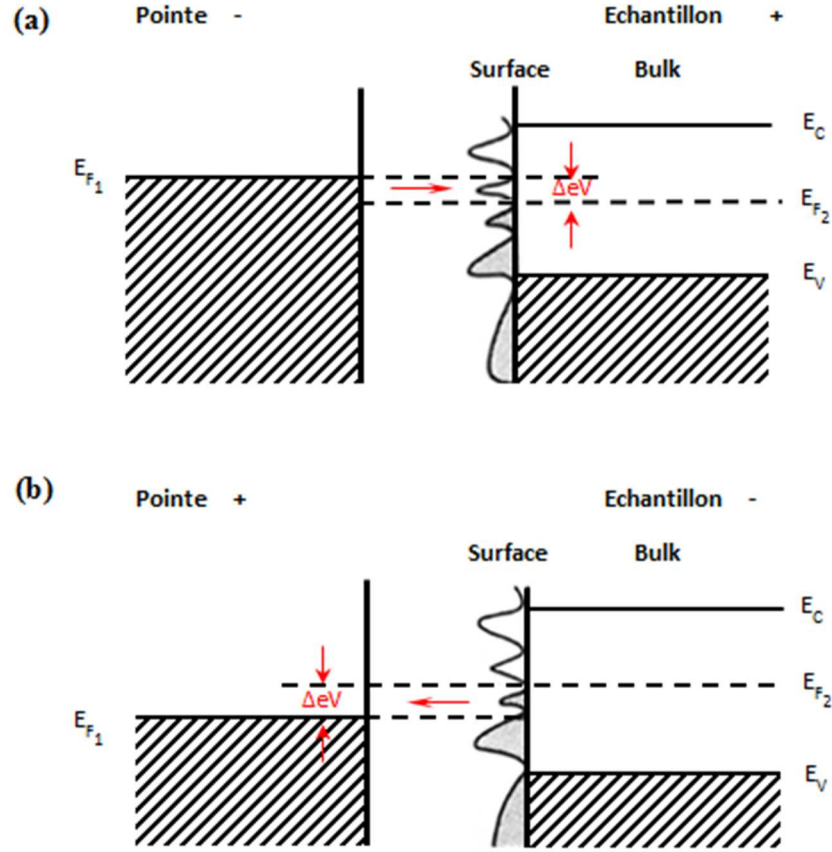


Figure II-17 : Représentation schématique de la structure électronique d'une pointe métallique et d'un échantillon semi-conducteur intrinsèque dans la configuration STM. E_{F1} et E_{F2} sont les niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon respectivement. E_V est le niveau d'énergie du bord de la bande de valence. E_C est le niveau d'énergie du bord de la bande de conduction. Les états de surface en gris sont des états occupés, ceux en blanc sont des états inoccupés. (a) L'échantillon est polarisé positivement donc les électrons passent des états occupés de la pointe vers les états inoccupés de l'échantillon qui se trouvent dans l'intervalle d'énergie ΔeV . (b) L'échantillon est polarisé négativement et les électrons passent des états occupés de l'échantillon qui se trouvent dans l'intervalle d'énergie ΔeV vers les états inoccupés de la pointe [Bonnell, 1988].

La conductance différentielle (dI/dV) est obtenue par une dérivation numérique de la courbe $I(V)$ mesurée. En effet en supposant que la densité d'états de la pointe est constante sur la plage d'énergies $[0, eV]$ l'Equation II-10 du courant tunnel devient :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) T(E, eV) dE \quad \text{Equation II-14}$$

et la conductance différentielle s'écrit [Feenstra, 1987 ; Hamers, 1989] :

$$\frac{dI}{dV} \propto e \rho_s(eV) T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{dT(E, eV)}{d(eV)} dE \quad \text{Equation II-15}$$

Le premier terme de l'Equation II-15 est le produit de la densité d'états de l'échantillon et du coefficient de transmission tunnel pour $E = eV$. Le second terme reflète la dépendance en voltage du coefficient de transmission tunnel. Du fait de la dépendance exponentielle en voltage et en distance de séparation pointe-échantillon de $T(eV, eV)$ et de $T(E, eV)$ la conductance différentielle (dI/dV) n'est pas rigoureusement proportionnelle à la densité d'états de l'échantillon. En divisant la conductance différentielle par la quantité (I/V) la dépendance exponentielle en voltage et en distance de séparation pointe-échantillon est éliminée et une conductance différentielle normalisée liée directement à la densité d'états locale de l'échantillon est obtenue [Feenstra, 1987 ; Lang 1986 ; Stroscio, 1986]. Cette dernière s'écrit :

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d \ln I}{d \ln V} \propto \rho_s(eV) \quad \text{Equation II-16}$$

La conductance différentielle normalisée est une quantité sans dimension et elle est définie comme étant égale à l'unité à $V=0$. Stroscio *et al* [Stroscio, 1986] ont montré l'efficacité de cette méthode sur une surface de Si(111)-2x2. En effet ils ont mesuré des courbes $I(V)$ à différentes distances de séparation pointe-échantillon. Ces courbes $I(V)$ ont des allures très différentes vu qu'elles sont dépendantes de cette distance. En revanche la conductance différentielle normalisée de ces courbes montre une allure identique et permet donc de vérifier qu'elle élimine l'effet de la distance pointe-échantillon.

Cette méthode est très adaptée aux matériaux qui ont une densité d'états relativement élevée au niveau de Fermi (métaux) [Hamers, 1989]. Cependant pour les semi-conducteurs avec une large bande interdite la conductance différentielle normalisée diverge sur les bords des bandes de valence et de conduction et un traitement supplémentaire est indispensable [Martensson, 1989]. Cette divergence est due au fait que (I/V) tend vers 0 plus rapidement que (dI/dV) sur les bords des bandes et par conséquent le calcul direct de la conductance différentielle normalisée $[(dI/dV) / (I/V)]$ est impossible. Plusieurs approches ont été utilisées afin de surmonter ce problème, et en même temps ne pas modifier les informations contenues dans les données brutes. [Feenstra, 1994 ; Martensson, 1989 ; Prietsch, 1991]. La méthode qui est utilisée dans le cadre de cette thèse est une méthode assez simple qui consiste à remplacer (I/V) par la quantité $(\overline{I/V})$ définie ci-dessous [Ivanova, 2008 ; Ivanova, 2010 ; Prietsch, 1991].

$$\overline{\left(\frac{I}{V}\right)} = \sqrt{\left(\frac{I}{V}\right)^2 + c^2} \quad \text{Equation II-17}$$

Où c est une constante qui doit être choisie suffisamment grande par rapport au bruit dans la région de la bande interdite, tout en étant faible pour ne pas affecter la forme du spectre. Notons que la modification du spectre est négligeable pour $c \ll I/V$ et que l'utilisation des différentes valeurs de c n'affecte pas la bande interdite observée, mais change les hauteurs relatives des caractéristiques (pics) du spectre uniquement à l'extérieur de la région de la bande interdite [Prietsch, 1991]. Par conséquent la comparaison entre les différents spectres de la conductance différentielle normalisée $(dI/dV)/(\overline{I/V})$ impose l'utilisation de la même constante c . Les bords de bande de valence (E_V) et de conduction (E_C) sont déterminés sur le spectre par les intersections des lignes droites passant par les données [Feenstra, 1994].

II.B.3 Mode Topo-Spectro

Le mode topographique à courant constant et le mode spectroscopique décrits ci-dessus peuvent être combinés en utilisant le mode dit « Topo-Spectro ». Ce mode permet d'obtenir une information plus complète en réalisant des mesures spectroscopiques en des points bien précis de l'image topographique. Les images sont obtenues en mode courant constant et les courbes $I(V)$ sont mesurées à des endroits présélectionnés de l'image au cours du balayage.

Lorsque la pointe atteint un des points présélectionnés de l'image (les points jaunes de la Figure II-18), la boucle d'asservissement est désactivée. Ensuite le courant tunnel est mesuré pendant qu'une rampe de tension (Bias) est appliquée. Durant l'acquisition du spectre tunnel $I(V)$ la position de la pointe est fixe en x , y et en z . Après l'acquisition du spectre $I(V)$ la boucle d'asservissement est réactivée et la pointe reprend le balayage de la surface à courant tunnel constant par ajustement de la distance de séparation pointe-échantillon jusqu'au nouveau point où un spectre sera mesuré et ainsi de suite.

Après l'enregistrement des images et des données STS, chaque courbe $I(V)$ peut être corrélée à un point précis sur l'image. La conductance différentielle normalisée $[(dI/dV) / \overline{(I/V)}]$ qui est liée à la densité d'états locale est obtenue par un calcul numérique à partir des courbes $I(V)$.

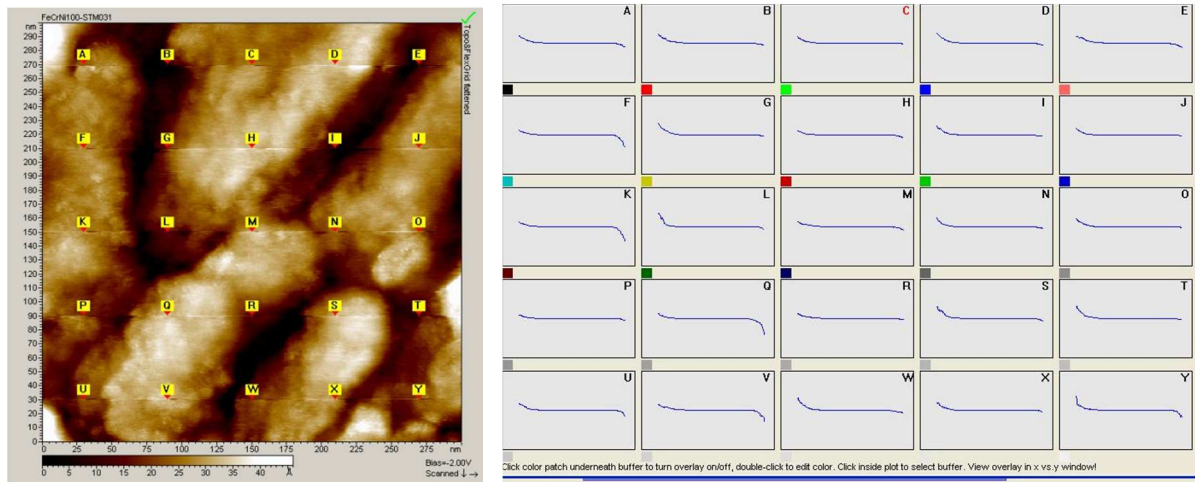


Figure II-18 : Exemple de l'utilisation du microscope à effet tunnel en mode topo-spectro. (a) Image topographique STM montrant les 25 points présélectionnés (en jaune). Ces points indiquent les endroits où la mesure topographique est interrompue pour mesurer les courbes I(V). (b) Les 25 courbes I(V) obtenues et attribuées (lettres alphabétiques de A à Y) à un endroit précis de l'image topographique.

Notons que la rampe de tension dispose de plusieurs paramètres temporels ajustables. En effet il est possible d'imposer un délai entre la désactivation de la boucle d'asservissement et le début de la rampe de tension (quelques ms) afin de stabiliser la position de la pointe. En outre la durée de la rampe de tension peut être ajustée.

Dans le cadre de cette thèse le mode Topo-Spectro est largement utilisé afin de pouvoir corréler la structure électronique à la nanostructure du film passif formé sur le nickel et sur l'acier inoxydable. L'acquisition d'un spectre I(V) pourrait être réalisée à chaque pixel de l'image topographique mais ceci conduit à des temps d'acquisition longs (typiquement 8 heures / image). Nous avons choisi dans ce travail de nous limiter à la mesure de 25 courbes / image. L'appareillage et le logiciel utilisés pour le mode Topo-Spectro sont les mêmes que ceux qu'on a décrit dans le paragraphe II.A.9.

II.B.4 Avantages et limitations de la spectroscopie tunnel

Le principal avantage de la spectroscopie tunnel est qu'elle permet de sonder les structures électroniques locales avec une résolution latérale d'environ 0,5 nm (La circulation du courant tunnel est localisée dans une région de diamètre 0,5 nm) [Hamers, 1989 ; Hamers, 1993 ; Chen 2008].

La résolution en énergie (ΔE) des mesures spectroscopiques est limitée par la température ($\Delta E \sim 3k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température). Ainsi à

température ambiante ($T=300$ K) la résolution en énergie est égale à $\Delta E \sim 80$ meV. A très basses températures ($T=4,2$ K) la résolution en énergie est égale à $\Delta E \sim 1$ meV.

En réalité, les spectres tunnel sont toujours le produit de convolution de la structure électronique de l'échantillon et de la pointe et comme la structure électronique des pointes n'est en général pas connue les résultats doivent être traités avec beaucoup de prudence [Hamers, 1993].

Les mesures spectroscopiques fiables sont généralement obtenues avec des pointes à bouts arrondis et non pas avec les pointes bien taillées et terminées par un atome permettant une meilleure résolution latérale [Wiesendanger, 1994]. Par conséquent l'obtention des mesures spectroscopiques fiables nécessite parfois de trouver un compromis au détriment de cette résolution latérale en utilisant des pointes avec des rayons de courbure plus grands que ceux des pointes servant à l'obtention de la haute résolution.

II.C. Préparation de surfaces des échantillons

La préparation soigneuse des surfaces est une condition nécessaire à l'obtention d'images bien résolues de microscopie à effet tunnel. Les échantillons qui ont été utilisés durant cette étude sont : un monocristal de Fe-18Cr-13Ni(100) de composition proche de celle d'un alliage 304 et un monocristal de Ni(111). Les échantillons monocristallins d'acier inoxydable et de nickel ont une pureté minimum de 99,999%. Ils ont été découpés et orientés par la méthode de Laue en retour selon le plan cristallographique (100) pour l'acier inoxydable et le plan cristallographique (111) pour le nickel. La désorientation résiduelle ne doit pas dépasser 1° .

La procédure de préparation de ces échantillons comporte trois étapes : dans un premier temps un polissage mécanique, puis en deuxième temps un polissage électrochimique et enfin en troisième temps un recuit sous hydrogène. Ces étapes sont détaillées ci-après.

II.C.1 Polissage mécanique

Le but de polissage est de rendre les surfaces planes à l'échelle atomique et d'éliminer les couches d'oxydes formées sur la surface. Les échantillons sont polis mécaniquement sur des draps imprégnés de pâte diamantée de granulométrie décroissante. Le polissage mécanique se fait en tournant l'échantillon à vitesse constante dans le sens inverse au sens de rotation du plateau de la polisseuse (Figure II-19). Une pression constante et adaptée est exercée sur l'échantillon durant le polissage pour polir la surface sans perturber le cristal en profondeur. Le passage d'une granulométrie à une autre inférieure se fait quand toutes les rayures sont homogènes et de même taille que celle des grains de la pâte diamantée utilisée. Durant notre préparation, nous avons utilisé des pâtes diamantées de 6 μm , 3 μm , 1 μm , et 1/4 μm . Les rayures sur la surface finales sont de 1/4 μm et invisibles à l'œil nu.

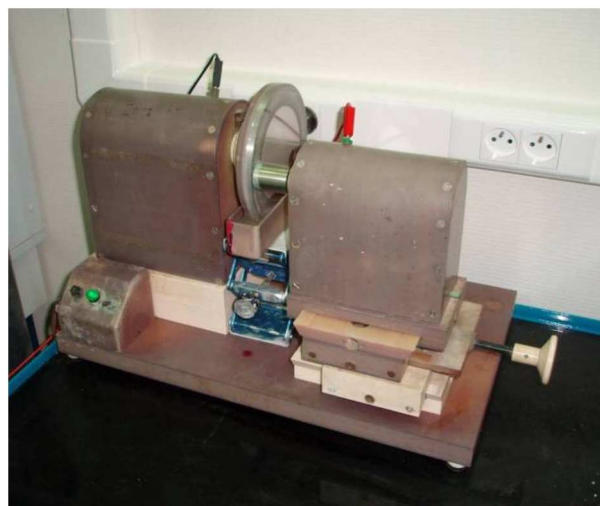


Figure II-19 : Photo de la polisseuse utilisée. La vitesse de rotation du plateau est de l'ordre de 25 tours/min

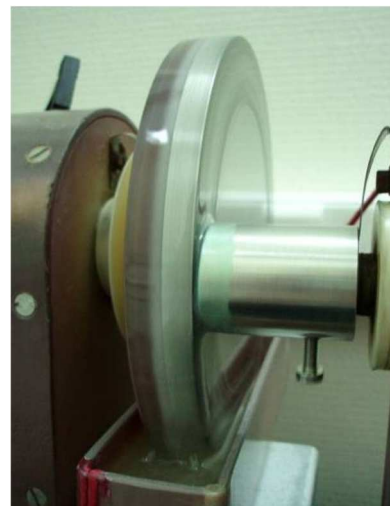
II.C.2 Polissage électrochimique

Le polissage électrochimique (cf. Figure II-20) permet d'éliminer la couche écrouie formée à la surface de l'échantillon lors du polissage mécanique. Le dispositif d'électropolissage est composé essentiellement d'un disque rotatif en nickel, dont la partie inférieure trempe dans la solution d'électropolissage et d'un porte échantillon rotatif en nickel (cf. Figure II-20(b)). Une fois le polissage mécanique terminé, l'échantillon est collé sur un plot porte-échantillon à l'aide d'un vernis isolant. Ainsi, seule la surface de l'échantillon sera électropolie. Le plot est par la suite positionné au regard du disque rotatif. L'échantillon est polarisé positivement (anode) alors que le disque rotatif est polarisé négativement (cathode).

Un ménisque de solution d'électropolissage s'établit entre les deux électrodes quand elles sont mises en rotation et une densité de courant est appliquée pendant quelques minutes.



(a)



(b)

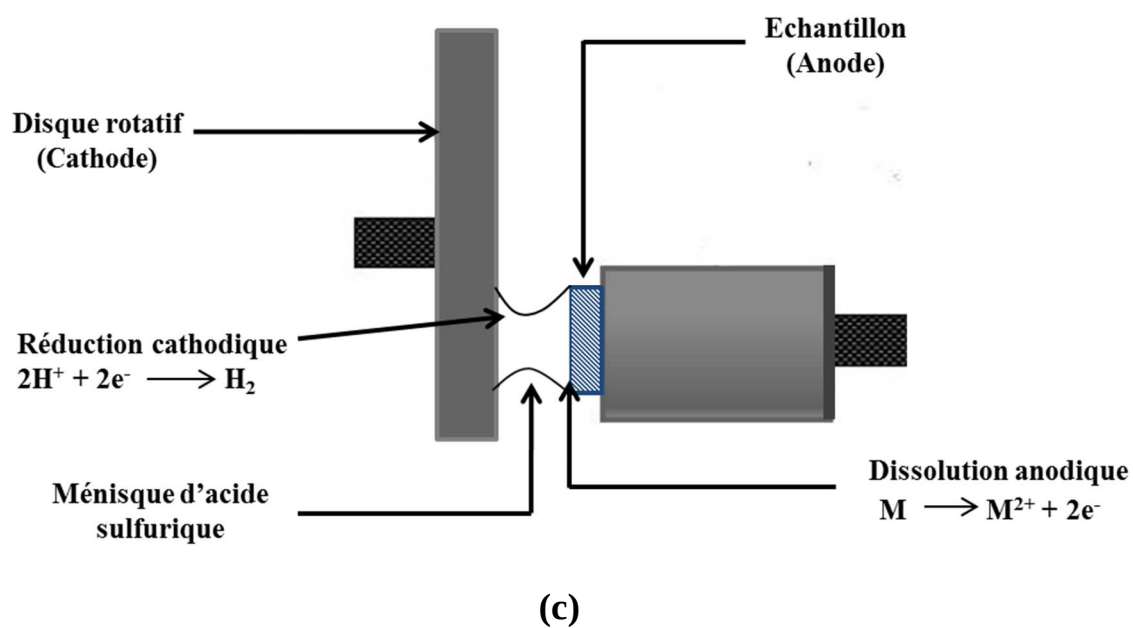


Figure II-20 : Installation utilisée pour le polissage électrochimique. (a) Photo de l'appareil utilisé (b) Photo du plot porte échantillon positionné en face du disque rotatif (c) Schéma explicatif du processus et des différentes réactions qui ont lieu durant l'électropolissage

Les conditions électrolytiques dépendent de la nature de l'échantillon et elles sont résumées dans le Tableau II-3

Echantillon	Solution d'électropolissage	Densité du courant	Temps d'électropolissage
Fe-18Cr-13Ni(100)	H ₂ SO ₄ 60% en volume	0,7 A/cm ²	10 min
Ni(111)	H ₂ SO ₄ 55% en volume	0,4 A/cm ²	7 min

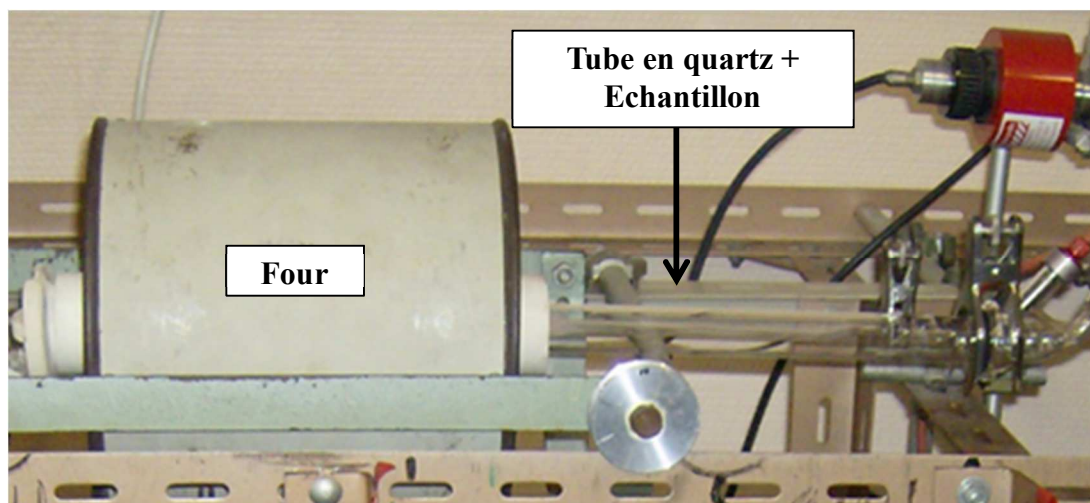
Tableau II-3: Conditions électrolytiques utilisées pour polir les monocristaux de nickel et d'acier inoxydable.

Durant l'électropolissage l'échantillon (anode) subit un mouvement de rotation dans le sens inverse à celui du disque rotatif (cathode). Ceci permet l'évacuation des produits de polissage et l'enrichissement du ménisque en protons (H⁺) qui sont indispensables pour la réaction cathodique.

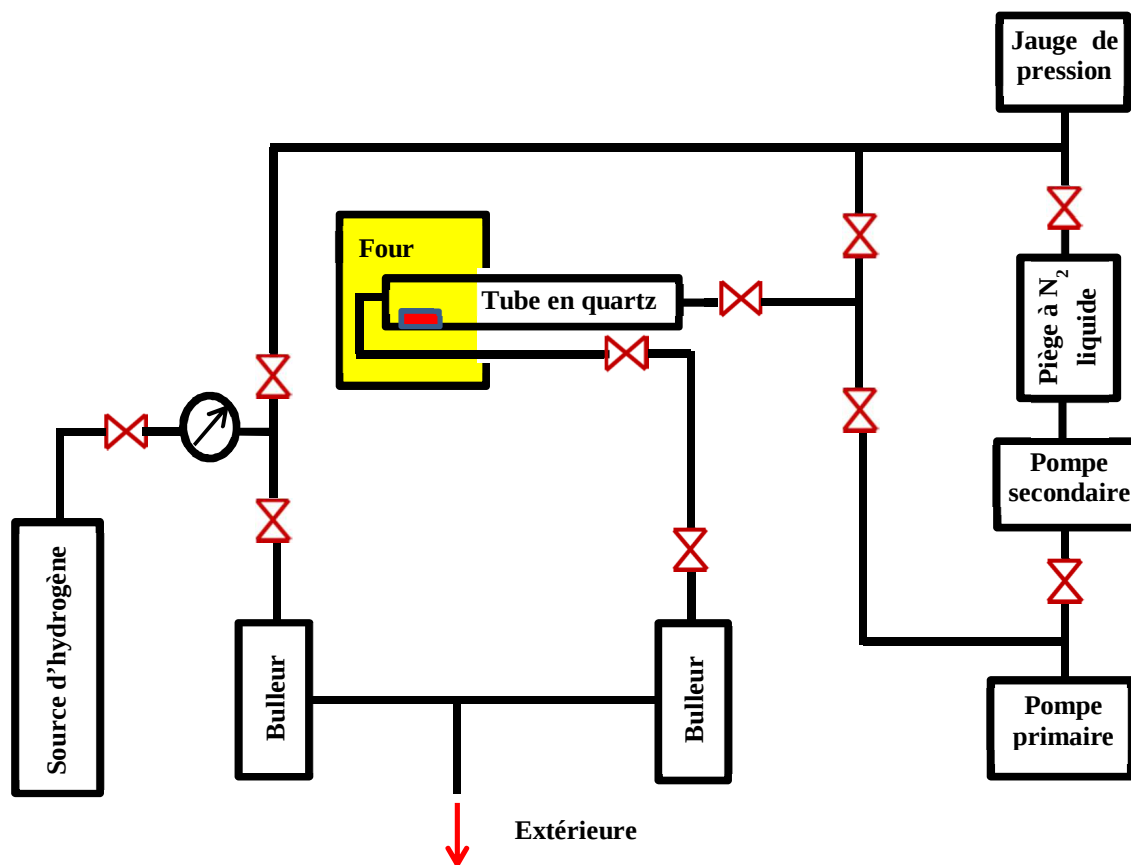
Les échantillons d'acier inoxydable (Fe-18Cr-13Ni) et de nickel sont ensuite nettoyés aux ultrasons à l'acétone, puis à l'éthanol et enfin à l'eau ultra-pure. Ils sont séchés après chaque étape de nettoyage avec de l'air comprimé et filtré. Ils sont prêts pour le recuit sous H₂.

II.C.3 Recuit sous H₂

La Figure II-21 présente le dispositif de recuit. Le recuit permet de reconstruire et recristalliser la surface perturbée par le polissage. Le recuit se fait sous atmosphère réductrice d'hydrogène ultra-pur pour éviter l'oxydation de la surface à haute température. L'échantillon est placé dans un tube en quartz. Ce dernier est monté facilement sur l'appareil de recuit. Un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁵ mbar est réalisé dans l'appareil de recuit pour réduire les traces de vapeur d'eau et éliminer l'oxygène. Ensuite un courant d'hydrogène ultra-pur (99,999 %, générateur d'hydrogène de la société F-DBS) est établi à pression atmosphérique. La température de recuit choisie est de 1000 °C pour le nickel (elle correspond aux 2/3 de sa température de fusion) et de 900 °C pour l'acier inoxydable. En effet au-delà de 900 °C pour l'acier inoxydable la surface devient inhomogène suite à l'évaporation du chrome qui devient appréciable. Les échantillons sont recuits sur des durées de 16 à 20 heures.



(a)



(b)

Figure II-21: Dispositif de recuit. (a) Photo d'une partie de l'appareil montrant le tube en quartz et le four durant le recuit (b) Schéma détaillé des différentes parties de l'installation

L'arrêt du recuit se fait par une trempe à l'eau glacée (0 °C), toujours sous flux d'hydrogène. Pour arrêter le recuit il suffit de reculer le four rapidement et de verser l'eau glacée sur le tube en quartz qui contient l'échantillon. L'avantage du système de recuit est qu'il permet de démonter facilement le tube contenant l'échantillon tout en gardant une légère suppression d'hydrogène dedans. Ensuite l'échantillon est transféré vers la plate-forme STM sous hydrogène. Le tube en quartz est ouvert juste avant le début de l'expérience.

II.D. Conditions expérimentales

II.D.1 Solutions utilisées

Les solutions aqueuses sont préparées dans des fioles jaugées nettoyées à l'avance d'une façon similaire au nettoyage des cellules électrochimiques STM à partir de produits commerciaux ultra-purs et d'eau ultra-pure Millipore® dont la résistivité est supérieure à 18 MΩ.cm. Les produits utilisés pour préparer les solutions sont :

- H_2SO_4 à 96 %, Suprapur® Merck ;
- $\text{NaOH.H}_2\text{O}$ pureté ≥ 99.99 % Suprapur® Merck ;

Le choix de l'électrolyte dans notre étude est effectué en fonction des études réalisées antérieurement.

Dans le cas du nickel, les études réalisées au laboratoire par EC-STM en milieu acide (0,05M H_2SO_4 + 0,095M NaOH, pH = 3) [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] et en milieu basique (0,1 M NaOH, pH = 13) [Seyeux, 2006 ; Seyeux, 2008] ont permis d'étudier la nanostructure du film passif formé dans ces milieux. Nous avons choisi d'utiliser ces mêmes électrolytes dans notre étude de la structure électronique locale du film passif sur le nickel.

Dans le cas de l'acier inoxydable Fe-18Cr-13Ni(100), l'étude réalisée au laboratoire par XPS [Maurice, 1998] en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3) a permis de déterminer la composition et l'épaisseur du film passif. Par conséquent, il a été choisi d'utiliser le même électrolyte pour étudier la nanostructure et la structure électronique locale de ce film passif.

II.D.2 Protocoles expérimentaux

Les différents protocoles expérimentaux adoptés pour l'étude des surfaces passivées de nickel et d'acier inoxydable sont présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre III :

Etude à l'échelle nanométrique par spectroscopie à effet tunnel des propriétés électroniques du film passif formé sur le nickel

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est d'étudier les propriétés électroniques de la couche passive formée sur un monocristal de Ni(111) et de les corrélérer avec la nanostructure. Les couches passives préparées dans différentes conditions expérimentales (pH et potentiel) sont analysées avec le microscope à effet tunnel en mode dit Topo-Spectro permettant de réaliser simultanément des mesures topographiques et spectroscopiques locales.

Trois couches passives de compositions très différentes ont été étudiées au cours de ce travail. Les résultats obtenus sur un film passif ultramince (épaisseur 1,7-2,2 nm) composé principalement de NiO sont présentés dans un premier temps, puis les résultats obtenus sur un film ultramince (épaisseur ~ 1,5 nm) composé principalement de Ni(OH)₂ et les résultats obtenus sur un film plus épais (épaisseur ~ 3,9 nm) décrit par un modèle bicouche avec une couche interne d'oxyde NiO et une couche externe d'hydroxyde Ni(OH)₂ seront présentés.

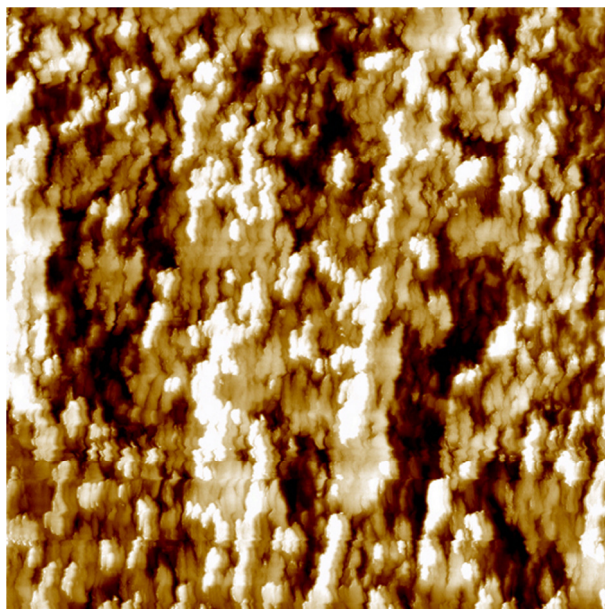
III.A. Ni(111) passivé en milieu acide (0,05 M H₂SO₄ + 0,095 M NaOH, pH=2,3)

III.A.1 Préparation de la surface *in situ*

III.A.1.1 Topographie de la surface avant réduction de l'oxyde natif

Après recuit sous hydrogène, l'échantillon est transféré à l'air du système de recuit à la cellule électrochimique du STM décrite dans le Chapitre II. L'exposition à l'air lors du transfert dure environ 5 minutes. Immédiatement après immersion de l'échantillon dans la cellule électrochimique, le potentiel de circuit ouvert est mesuré ($E_{OCP} = 10$ mV) et un potentiel qui lui est inférieur de 125 mV ($E_s = E_{OCP} - 125$ mV) est imposé afin de limiter au maximum les réactions de dissolution du film d'oxyde natif et/ou du métal (zones non couvertes par de l'oxyde natif) qui ont lieu au potentiel de circuit ouvert [MacDougall, 1976]. Tous les potentiels indiqués dans cette thèse sont exprimés par rapport à l'électrode standard

d'hydrogène (ESH). Les solutions utilisées ne sont pas désaérées. La Figure III-1 montre l'image EC-STM de la surface de l'échantillon de Ni(111) obtenue *in situ* à $E_s = -115$ mV avant traitement de réduction cathodique.



400 x 400 nm²

Figure III-1 : Image EC-STM de la surface de Ni(111) enregistrée à $E_s = -115$ mV/ESH en milieu acide (0,05 M H₂SO₄ + 0,095 M NaOH, pH=2,3) avant réduction de l'oxyde natif. $E_t = -255$ mV/ESH, $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 140$ mV, $\Delta Z = 1,7$ nm.

La surface est couverte par un film d'oxyde natif qui s'est formé lors du transfert. Ce film masque en partie la topographie en marches et terrasses de la surface.

III.A.1.2 Réduction de l'oxyde natif

Dans le but de produire des surfaces bien définies, l'oxyde formé à l'air sur Ni(111) est réduit par voltamétrie cyclique. Le potentiel est balayé cathodiquement à partir du potentiel de circuit ouvert ($E_{OCP} = 10$ mV) jusqu'à -700 mV puis le sens du balayage en potentiel est inversé. Le balayage retour est arrêté dans le domaine cathodique, à un potentiel de 60 mV en dessous du potentiel de circuit ouvert à $E_s = -50$ mV. A ce potentiel le courant de l'échantillon est négatif et peu intense, de l'ordre de $-10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (cf. Figure III-2). Dans ces conditions, il est possible d'enregistrer des images STM afin d'étudier les modifications de la surface produites par la procédure de réduction utilisée.

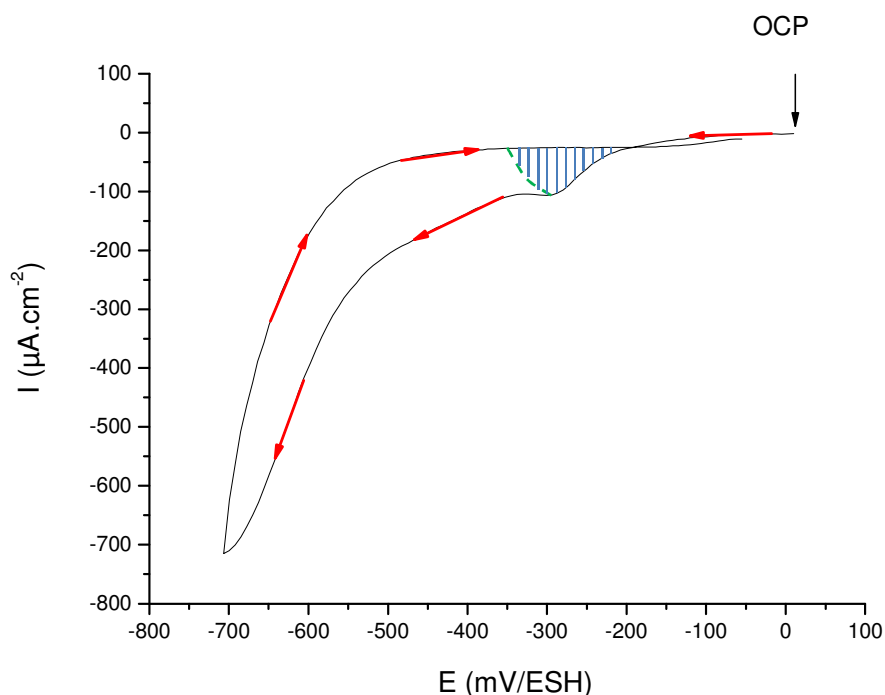


Figure III-2 : Voltamogramme obtenu en milieu acide ($0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,095 \text{ M NaOH}$, $\text{pH}=2,3$) sur un échantillon monocristallin Ni(111) recuit sous hydrogène et exposé 5 minutes à l'air. Le demi-cycle aller débute au potentiel de circuit ouvert et s'arrête à -700 mV où commence le demi-cycle retour stoppé à -50 mV . La vitesse de balayage (dE/dt) est de 5 mV/s . La densité de charge associée à la réduction du film natif est estimée à partir de l'aire du pic hachuré.

Au cours du balayage cathodique le courant augmente significativement à partir de -200 mV et un pic cathodique est enregistré aux alentours de -290 mV . La densité de charge relevée sous le pic hachuré (cf. Figure III-2) est $1300 \pm 100 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Ce pic est attribué à la réduction du film d'oxyde natif formé lors du transfert à l'air. En effet ce film est composé d'oxyde de nickel NiO et d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 d'épaisseurs équivalentes de $0,5$ et $0,3 \text{ nm}$ respectivement [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000]. Or, la réduction d'une monocouche équivalente de NiO(111) correspond à une densité de charge de $425 \mu\text{C.cm}^{-2}$ et celle d'une monocouche équivalente de $\text{Ni(OH)}_2(0001)$ correspond à une densité de charge de $368 \mu\text{C.cm}^{-2}$ (densités de charge estimées sur la base d'une réaction à $2 e^-$). La réduction du film natif nécessite donc une densité de charge de $1120 \mu\text{C.cm}^{-2}$. La densité de charge mesurée sous le pic hachuré est ainsi en bon accord avec la valeur attendue calculée à partir de la composition du film natif déterminée par les mesures XPS de Zuili *et al* [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000]. La réduction du film natif est également confirmée par des données STM *in situ* décrites ci-après (cf. Paragraphe III.A.1.3).

Vers - 350 mV, la surface commence à se couvrir de fines bulles de gaz. Il s'agit d'hydrogène gazeux provenant de la réaction cathodique de réduction des protons (H^+).

III.A.1.3 Topographie de la surface après réduction de l'oxyde natif

La topographie de la surface de Ni(111) mesurée *in situ* après réduction de l'oxyde natif est montrée sur la Figure III-3. Elle consiste en une succession de terrasses séparées par des bords de marches, caractéristique d'une surface bien cristallisée. La largeur des terrasses est comprise entre 20 et 48 nm (34 nm en moyenne). La hauteur des marches est comprise entre 0,2 et 0,6 nm. Comme la distance entre plans atomiques (distance réticulaire) du Ni(111) est de 0,203 nm, on en déduit que les marches sont de hauteur monoatomique, diatomique et triatomique. La désorientation résiduelle de la surface par rapport au plan (111) calculée à partir de ces valeurs moyennes est de $0,7^\circ$.

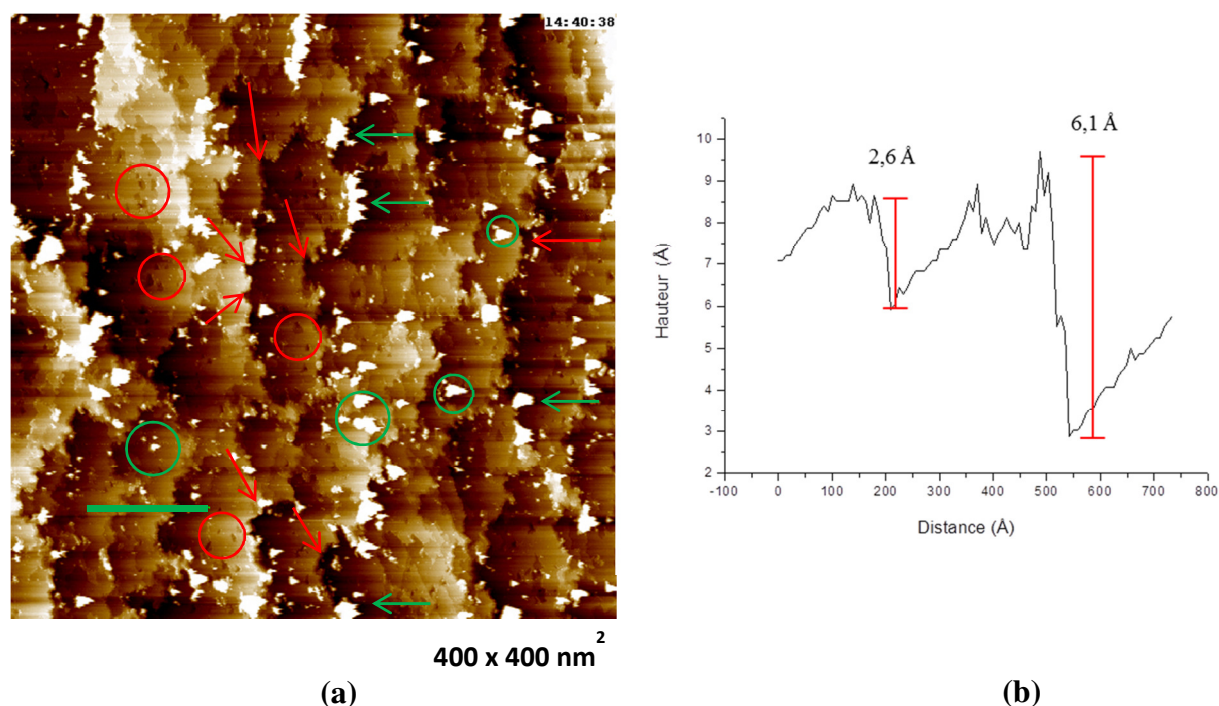


Figure III-3 : (a) Image EC-STM de la surface de Ni(111) enregistrée à $E_s = -50$ mV/ESH en milieu acide ($0,05$ M H_2SO_4 + $0,095$ M NaOH, pH=2,3) après réduction de l'oxyde natif formé à l'air. $E_t = -190$ mV/ESH, $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 140$ mV, $\Delta Z = 1,5$ nm. (b) Profil de hauteur mesuré le long du tiret en vert montrant les hauteurs des marches.

Les terrasses de la surface réduite montrent des dépressions (indiquées sur la Figure III-3(a) par des cercles rouges) dont la largeur est comprise entre 2,3 et 7 nm et la profondeur est comprise 0,08 et 0,35 nm. Les terrasses montrent également des protubérances (indiquées sur la Figure III-3(a) par des cercles verts) dont la largeur est comprise entre 2,3 et 10,9 nm et

la hauteur est comprise entre 0,3 et 1,9 nm. Ces dépressions et protubérances sont mieux visibles sur les bords de marches (les dépressions y sont pointées par des flèches rouges et les protubérances par des flèches vertes). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus antérieurement *in situ* par STM sur une surface de Ni(111) réduite en milieu acide [Scherer, 2003 ; Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] ou bien en milieu basique [Seyeux, 2005 ; Seyeux, 2006].

Dans la littérature, les dépressions ont été expliquées par une dissolution localisée préférentiellement aux bords des marches [Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] ou par la faible mobilité des atomes de nickel métallique lors de leur redistribution sur la surface de l'échantillon après réduction cathodique de la couche d'oxyde [Scherer, 2003 ; Seyeux, 2005 ; Seyeux, 2006]. L'étude de Scherer *et al* ayant montré qu'il n'y a ni dissolution ni redéposition du métal pour des conditions proches de celles utilisées dans notre cas, nous attribuons ces dépressions à la faible mobilité des atomes de nickel métallique produits par la réduction de la couche d'oxyde natif.

Les protubérances observées sur notre surface sont attribuées à des îlots d'oxyde natif non réduits par le traitement électrochimique appliqué. La hauteur de certains îlots (hauteur comprise entre 0,3 et 1,9 nm) dépasse l'épaisseur du film natif qui est d'environ 0,6 à 0,8 nm [MacDougall, 1974 ; Zuili, 1998 ; Zuili, 2000]. Cependant ces valeurs sont déterminées par XPS qui estime une épaisseur équivalente moyenne pour le film, qui peut varier localement. Il est possible d'évaluer à l'aide du programme de traitement d'image WSxM quel pourcentage de la surface est recouvert par ces îlots ainsi que leur densité. On trouve sur notre surface une densité d'îlots $\sim 1,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ qui est en accord avec la valeur trouvée par Scherer *et al* de $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Scherer, 2003]. La surface couverte par les îlots est seulement de 3,5 % de la surface totale. Par conséquent on en déduit que la majorité de la surface est métallique après le cycle de réduction effectué. Ajoutons qu'une partie de ces protubérances peut être associée à des îlots de nickel métallique, formés par agrégation des atomes de nickel produits par réduction de l'oxyde natif [Scherer, 2003].

III.A.2 Mesures STM et STS *ex situ* de la surface passivée par saut de potentiel à $E_s = 815 \text{ mV/ESH}$

III.A.2.1 Topographie de la surface passivée

Après prétraitement électrochimique de réduction selon la procédure décrite ci-dessus, la surface de l'échantillon est passivée par saut de potentiel depuis $E_s = -50 \text{ mV}$, situé dans le

domaine actif, à $E_s = 815$ mV situé au milieu du domaine passif (cf. courbe de polarisation de la Figure I-1(a)). Le potentiel est maintenu à 815 mV pendant cinq heures. Ensuite, la platine du STM sur laquelle est fixé l'échantillon (cf. Figure II-15(b)) est déconnectée du bipotentiostat. La cellule électrochimique est vidée très rapidement de son contenu en électrolyte et l'échantillon est rincé abondamment à l'eau ultra-pure, puis séché à l'air comprimé filtré. La surface passivée est analysée par des mesures topographiques et spectroscopiques locales qui sont réalisées simultanément en utilisant le microscope à effet tunnel en mode dit topo-spectro (cf. Paragraphe II.B.3 du Chapitre II). Deux images STM parmi l'ensemble enregistré à l'air (58 images) sont présentées sur la Figure III-4. Elles présentent la topographie de la surface passivée à $E_s = 815$ mV pendant 5 heures en milieu acide (0,05 M H_2SO_4 + 0,095 M NaOH, pH=2,3).

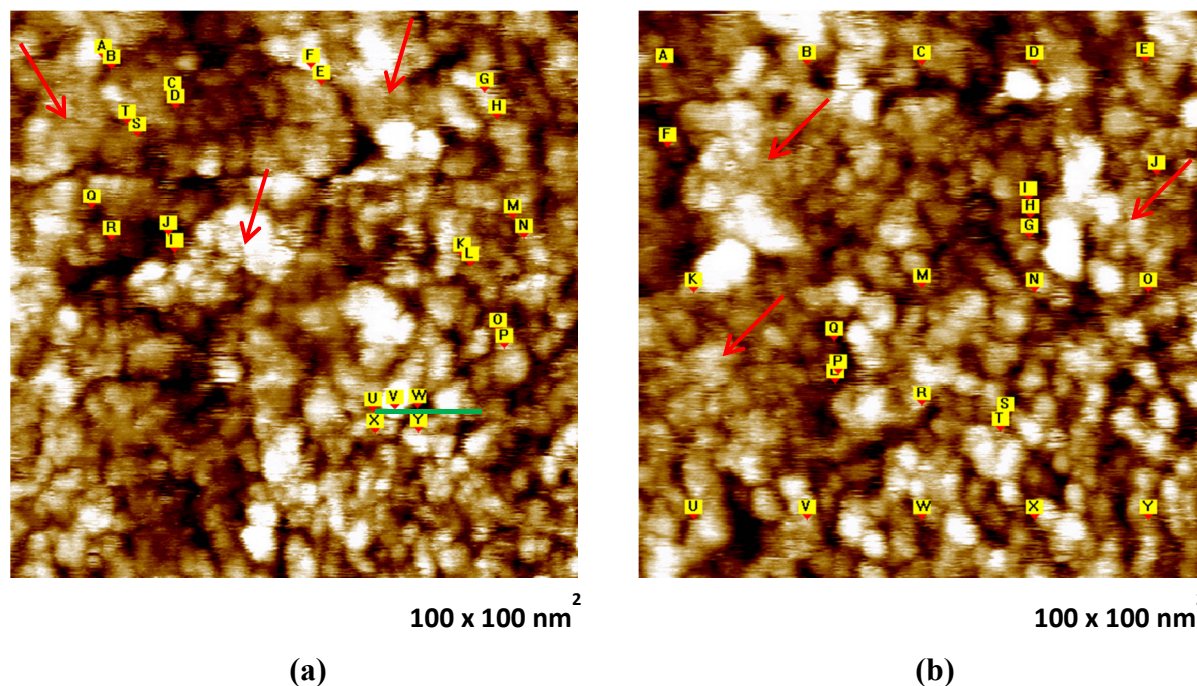


Figure III-4 : Images STM topographiques obtenues à l'air après passivation de la surface de Ni(111) dans la cellule électrochimique STM pendant 5 heures à $E_s = 815$ mV en milieu acide (0,05 M H_2SO_4 + 0,095 M NaOH, pH=2,3). (a) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1100$ mV, $\Delta Z = 1,7$ nm. (b) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1100$ mV, $\Delta Z = 1,6$ nm. Les 25 points en jaune indiquent les positions où les courbes spectroscopiques sont mesurées.

Une observation détaillée de la Figure III-4 permet d'identifier des grains et des agrégats de grains. Les grains ont une dimension latérale allant de 3 à 5 nm. Les agrégats de grains (pointées par des flèches en rouge) ont une dimension latérale allant de 12 à 24 nm. La dimension latérale de ces agrégats suggère la présence d'un phénomène de coalescence

marqué lors de la croissance du film au cours du temps de polarisation. La densité de grains est estimée à $\sim 8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sur la base d'une largeur moyenne des grains de 4 nm et en supposant une répartition homogène sur la surface. La profondeur aux joints de grains varie entre 0,5 et 1,8 nm. Ces valeurs sont compatibles avec l'épaisseur équivalente du film passif mesurée par XPS qui est de 1,7-2,2 nm dans ces conditions de passivation [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990 ; Scherer, 2003 ; Zuili, 1998]. La largeur aux joints de grains varie de 0,9 à 2,9 nm.

Les marqueurs jaunes sur les images STM de la Figure III-4 indiquent les endroits où les courbes spectroscopiques $I(V_t)$ sont obtenues. Ces endroits sont choisis par l'utilisateur (cf. Figure III-4) ou bien par défaut sous forme d'une matrice 5x5 (cf. Figure II-18 du Chapitre II) avant l'acquisition simultanée de l'image topographique et des courbes spectroscopiques correspondantes. Une fois la position de ces points choisie le balayage est lancé. Après l'enregistrement des images et des courbes $I(V_t)$, un profil de hauteur est effectué en chaque point en jaune afin de déterminer avec précision l'endroit où la courbe spectroscopique est mesurée. A titre d'exemple, le profil de hauteur de la Figure III-5 mesuré le long du tiret en vert de la Figure III-4(a) montre que l'endroit marqué par la lettre V sur l'image topographique correspond à un grain du film passif. La courbe spectroscopique obtenue au point désigné par la lettre V est donc mesurée sur un grain du film passif.

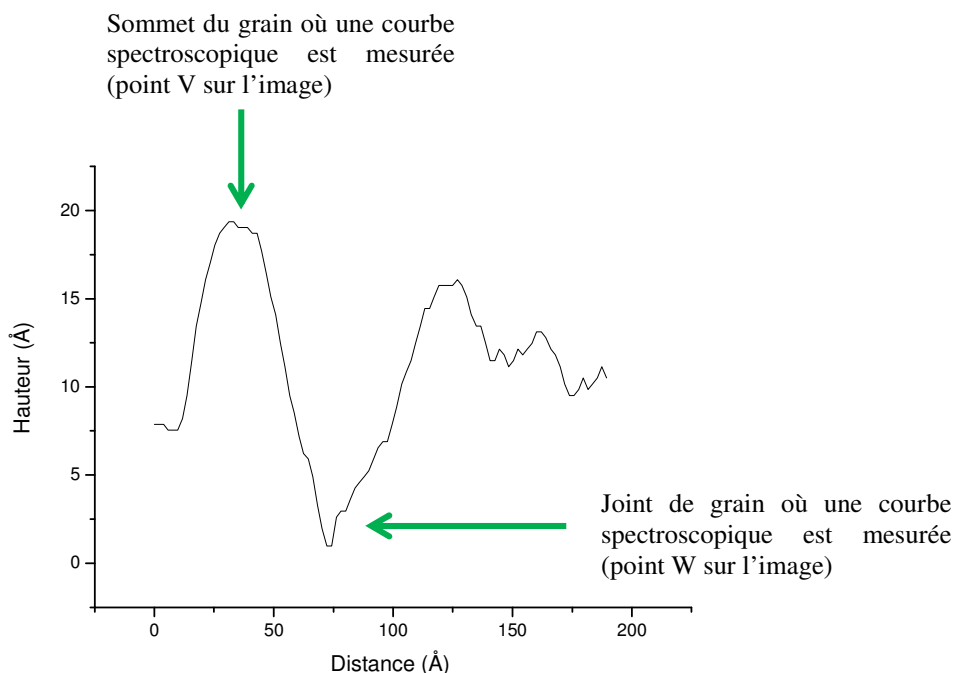


Figure III-5 : Profil de hauteur mesuré le long du tiret en vert sur la Figure III-4(a).

De même ce profil de hauteur montre que le point marqué par la lettre W sur l'image correspond à un joint de grain du film passif. Par conséquent, la courbe spectroscopique obtenue au point désigné par la lettre W est une courbe mesurée sur un joint de grains.

En analysant de cette manière les points en jaune des différentes images topographiques enregistrées il est possible de trier les mesures spectroscopiques réalisées sur les grains et celles réalisées sur les joints de grains.

III.A.2.2 Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film passif formé à $E_s = 815$ mV

Les courbes $I(V_t)$ sont obtenues avec la boucle d'asservissement désactivée. Un délai de 20 ms entre la désactivation de la boucle d'asservissement et le début de la rampe de tension est appliqué afin de stabiliser la position de la pointe, puis le courant tunnel est mesuré pendant qu'une rampe de tension (Bias) entre -1,5 et 1,5 V est appliquée. La durée de la rampe est 100 ms. La durée totale de désactivation de l'asservissement à chaque fois que la pointe atteint un des points en jaune de l'image topographique est suffisamment court ($100 + 20 = 120$ ms) pour avoir une dérive de la pointe négligeable pendant la mesure.

Les courbes $I(V_t)$ sont triées par la méthode décrite au Paragraphe III.A.2.1. Sur cet échantillon, 251 courbes spectroscopiques ont été mesurées sur les grains de la couche passive alors que seulement 55 courbes ont été mesurées sur les joints de grains. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface occupée par les joints de grains ne couvre qu'une faible fraction de la surface totale du film occupée essentiellement par les grains. Par conséquent, la probabilité d'obtenir une mesure spectroscopique sur un joint de grains est plus faible que la probabilité de l'obtenir sur un grain.

Afin de minimiser le bruit et d'améliorer le rapport signal/bruit il est souvent utile de moyenner l'ensemble de courbes $I(V_t)$ obtenues en des points équivalents (par exemple grains) [Cobley, 2006 ; Grober, 2008 ; Shantyr, 2004]. Pour cela les 251 courbes mesurées sur les grains sont moyennées à l'aide du logiciel de traitement des données Origin 7.0. De même, les 55 courbes mesurées sur les joints de grains sont également moyennées. Les courbes moyennes $I(V_t)$ obtenues après ce traitement sont présentées à la Figure III-6.

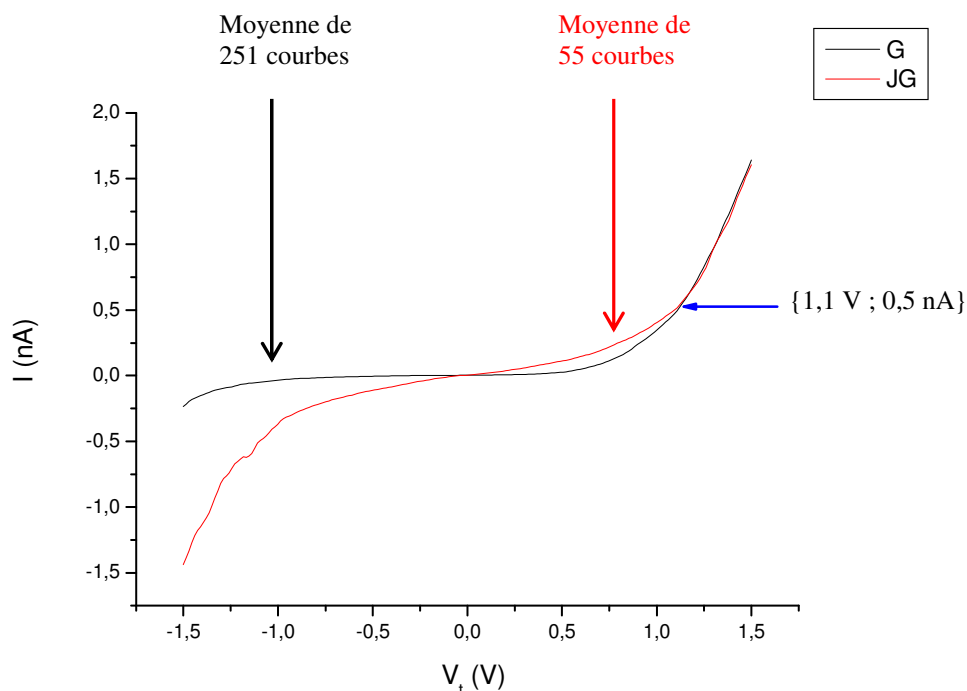


Figure III-6 : Courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur le film passif formé par polarisation anodique à $E_s = 815$ mV pendant 5 heures en milieu acide ($0,05$ M H_2SO_4 + $0,095$ M $NaOH$, $pH=2,3$) sur $Ni(111)$. La courbe noire est la moyenne de 251 courbes spectroscopiques mesurées sur les grains (G) du film passif. La courbe rouge est la moyenne de 55 courbes mesurées sur les joints de grains (JG). La rampe de tension (Bias) est appliquée entre $-1,5$ et $1,5$ V. Le point de consigne est $\{1,1$ V ; $0,5$ nA $\}$.

Les deux courbes moyennes $I(V_t)$ passent par le point de consigne $\{V_0 ; I_0\} = \{1,1$ V ; $0,5$ nA $\}$. Ceci est attendu et montre qu'il y a une bonne stabilité durant les mesures spectroscopiques. En effet, durant le balayage en mode courant constant (enregistrement des images) la distance pointe-échantillon est ajustée par la boucle d'asservissement afin de conserver le courant tunnel constant (dans ce cas à $0,5$ nA pour $V_t = 1,1$ V). Lorsque la pointe atteint un point en jaune (cf. Figure III-4), la boucle d'asservissement est désactivée et la position de la pointe est figée en (x, y, z) . Par conséquent la distance pointe-échantillon pendant l'acquisition de la courbe spectroscopique $I(V_t)$ en un point donné de l'image topographique est en principe identique à la distance ajustée en ce point durant le balayage mais peut dériver. Comme le courant tunnel dépend de la tension de polarisation V_t et de la distance de séparation pointe-échantillon, sa valeur au point de consigne V_0 permet de s'assurer de l'absence d'une dérive significative de la distance pointe-échantillon si elle est égale à I_0 .

La Figure III-6 montre que les courbes $I(V_t)$ ont une allure différente suivant qu'elles sont mesurées sur les sites granulaires ou sur les sites inter-granulaires (joints de grains) du film passif, révélant ainsi une différence entre les propriétés électroniques de ces sites.

La courbe $I(V_t)$ moyenne obtenue sur les grains du film passif (cf. courbe en noir de la Figure III-6) montre une asymétrie prononcée par rapport à l'origine. En effet le courant tunnel croît plus rapidement lorsque l'échantillon est polarisé positivement (bias positif) que lorsqu'il est polarisé négativement (bias négatif). Cette allure asymétrique de la courbe obtenue sur les grains du film passif est en plein accord avec les mesures STS effectuées sur des îlots d'oxyde de nickel NiO(001) d'épaisseur de 2 ou 3 monocouches déposés sur un substrat d'argent orienté (001) [Sebastien, 1999 ; Grober, 2008].

La courbe $I(V_t)$ moyenne obtenue sur les joints de grains du film passif (courbe en rouge de la Figure III-6) montre une allure beaucoup moins asymétrique que celle observée sur les grains du film. Le courant tunnel mesuré pour des bias positifs n'est que légèrement supérieur à celui mesuré pour des bias équivalents mais négatifs (par exemple le courant tunnel mesuré à $V_t = 1,2$ V est un peu plus élevé que celui mesuré à $V_t = -1,2$ V).

De plus, les courbes $I(V_t)$ moyennes montrent que le courant tunnel est plus élevé sur les joints de grains pour des bias négatifs. Lorsque le bias devient positif le courant sur les joints reste supérieur à celui qui est mesuré sur les grains du film passif jusqu'au 1,1 V. Au-delà de 1,1 V les deux courbes se superposent. L'allure de ces courbes et les valeurs du courant tunnel semble suggérer au premier abord que la densité d'états est plus importante aux joints de grains entre - 1,5 et 1,1 V. Cependant cette suggestion ne peut être correcte que si les mesures spectroscopiques sont réalisées à une même distance de séparation pointe-échantillon sur les grains et sur les joints de grains. Si cette distance varie, l'effet de distance va interférer avec l'effet électronique. Dans ce cas, les courbes $I(V_t)$ ne reflètent pas directement les propriétés électroniques des grains et des joints de grains. Ce point est discuté plus en détail ci-après sur la base des courbes de conductance différentielle normalisée extraites à partir des courbes moyennes $I(V_t)$.

III.A.2.3 Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film passif formé à $E_s = 815$ mV

Les courbes de conductance différentielle (dI/dV_t) sont obtenues par dérivation numérique des courbes $I(V_t)$ moyennes, préalablement lissées à l'aide du logiciel de traitement des données Origin 7.0 afin de minimiser le bruit. Ensuite les courbes (dI/dV_t) sont normalisées en les divisant numériquement par la quantité (I/V_t) . Ce calcul permet d'obtenir la grandeur sans dimension $(dI/dV_t)/(I/V_t)$, soit la conductance différentielle normalisée qui est proportionnelle à la densité locale d'états [Feenstra, 1987 ; Lang 1986 ; Stroscio, 1986].

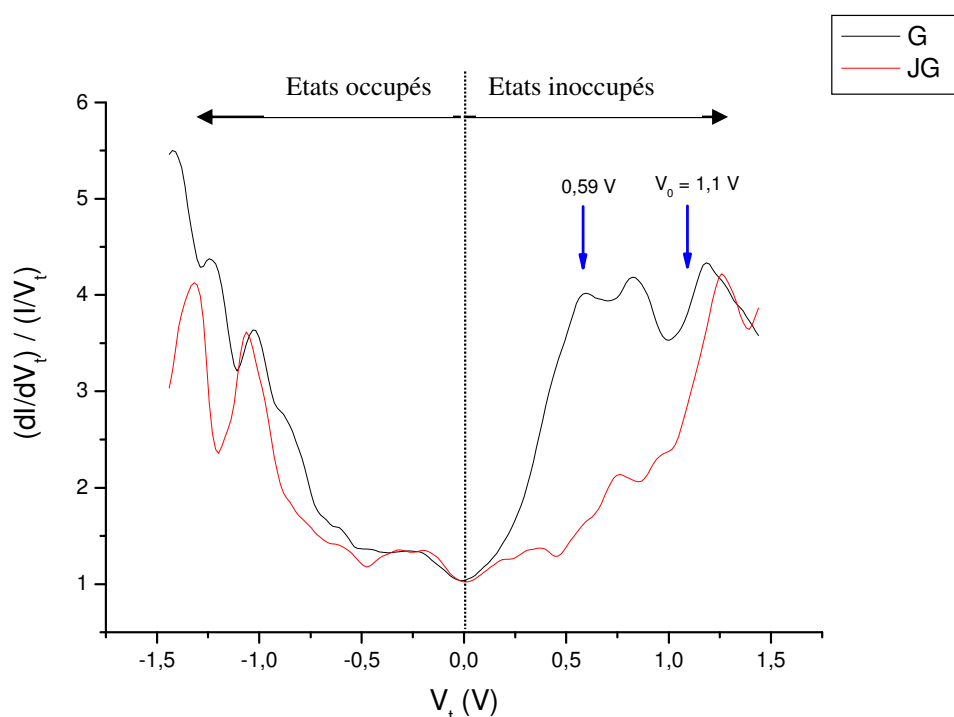


Figure III-7 : Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes de la Figure III-6. La courbe en noir correspond aux grains du film passif et la courbe en rouge correspond aux joints de grains du film. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 Volt. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs.

Les spectres de conductance différentielle normalisée sont présentés sur la Figure III-7. Ils montrent que la densité locale d'états inoccupés (sondée pour des bias positifs) est nettement plus importante sur les grains du film passif qu'aux joints de grains. En effet, cette densité augmente sur les grains à partir de 0,2 V et devient prononcée entre 0,5 et 1,5 V. Aux joints de grains, la densité d'états inoccupés augmente entre 0,5 et 1,2 V mais reste inférieure à celle déterminée sur les grains du film. Au-delà de 1,2 V, les spectres de conductance

différentielle se superposent. Ces spectres de conductance différentielle normalisée montrent également que la densité locale d'états occupés (sondée pour des bias négatifs) est peu différente, bien que légèrement supérieure aux grains qu'aux joints de grains. Ainsi la différence majeure entre les deux courbes apparaît entre 0,2 et 1,2 V et correspond à une forte diminution de la densité des états inoccupés au niveau des joints de grains du film passif.

Cette observation peut paraître en contradiction avec les courbes $I(V_t)$ (cf. Figure III-6) qui montrent un courant tunnel plus élevé sur les joints de grains entre -1,5 et 1,2 V. Elle s'explique par la sensibilité des courbes $I(V_t)$ à la distance de séparation pointe-échantillon. En effet les paramètres de stabilisation de l'image topographique (I_0 et V_0 , ou coordonnées du point de consigne sur les courbes $I(V_t)$) fixent la distance en chaque point durant le balayage topographique ainsi que pendant l'acquisition du spectre $I(V_t)$ aux points sélectionnés. Le choix de V_0 est effectué d'une façon à avoir des images topographiques stables et les mieux résolues possibles. Par conséquent si la surface présente des sites non équivalents avec une densité d'états locale différente pour le bias V_0 , la distance de séparation pointe-échantillon durant l'acquisition du spectre $I(V_t)$ va être différente sur ces sites [Hamers, 1993]. La Figure III-8 illustre cet effet sur la distance de séparation pointe-échantillon.

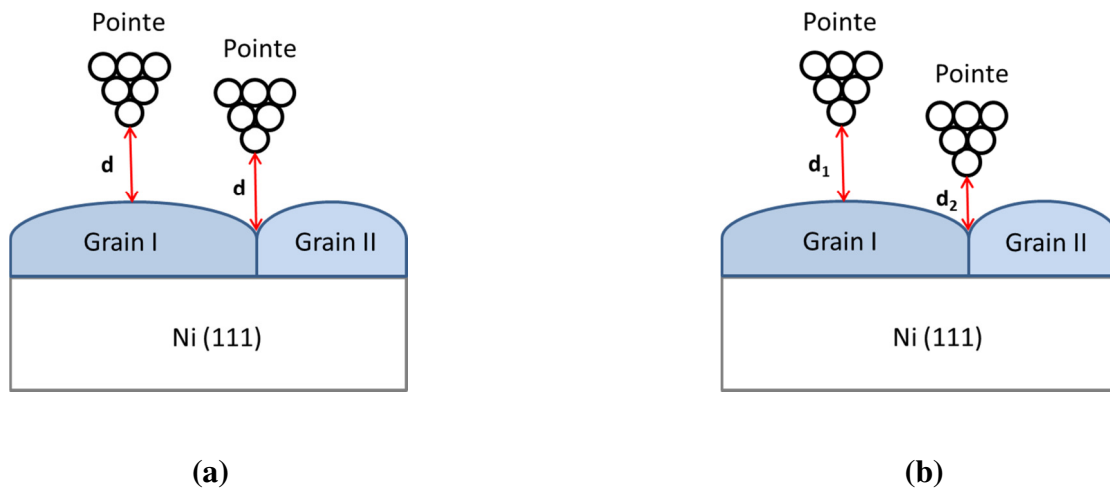


Figure III-8 : Effet de la densité d'états au bias de consigne V_0 sur la distance de séparation pointe-échantillon durant les mesures des courbes $I(V_t)$. (a) La densité d'états pour V_0 est identique aux grains et aux joints de grains du film passif. Par conséquent la distance de séparation pointe-grains et celle de séparation pointe-joints de grains est identique durant l'acquisition des courbes $I(V_t)$. (b) La densité d'états pour V_0 est plus faible aux joints de grains qu'aux grains du film passif. Par conséquent la distance de séparation pointe-grains est plus élevée que celle de séparation pointe-joints de grains durant l'acquisition des courbes $I(V_t)$.

Dans le cas présent, les images topographiques ont été enregistrées à $V_0 = 1,1$ V (cf. Figure III-4). Or, pour ce bias la densité d'états est plus faible aux joints de grains qu'aux grains du film passif (cf. Figure III-7). Par conséquent la pointe est plus proche de la surface de l'échantillon pendant l'acquisition des courbes $I(V_t)$ sur les joints de grains du film que pendant l'acquisition sur les grains (cf. Figure III-8(b)). Ceci explique pourquoi le courant tunnel mesuré aux joints est plus important dans l'intervalle de bias entre $-1,5$ et $1,1$ V (cf. Figure III-6). Ainsi seuls les spectres de conductance différentielle normalisée, qui sont indépendants de la distance à laquelle la mesure est effectuée (indépendants donc de V_0) permettent de conclure sur les différences éventuelles de densité d'états entre sites.

L'analyse des spectres de conductance différentielle normalisée montre qu'il n'y a pas de fenêtre d'énergie (bias) où la densité d'états locale s'annule. En d'autres termes, aucun gap électronique de surface n'est mesuré clairement tant sur les grains que sur les joints de grains du film passif. En revanche, il y a une fenêtre d'énergie pour laquelle la densité d'états locale devient minimale. Cette fenêtre a une largeur de $0,74 \pm 0,06$ eV (entre $-0,54 \pm 0,03$ et $0,20 \pm 0,03$ V) pour les grains du film passif et de $1,17 \pm 0,06$ eV (entre $-0,66 \pm 0,03$ et $0,51 \pm 0,03$ V) pour les joints de grains du film. Dans les deux cas, ces valeurs sont plus faibles que la largeur de la bande interdite du film passif déterminée par d'autres techniques comme la photoélectrochimie ou bien la photoluminescence (cf. Tableau I-5 du Chapitre I). Le gap déterminé par ces techniques est celui du volume ("bulk") du film passif et non pas de la surface, qui peut avoir des propriétés électroniques différentes. Cette différence entre les propriétés électroniques du bulk et celles de la surface a été déjà observée sur l'oxyde de nickel orienté (100) par des analyses EELS [Freitag, 1993 ; Gorschluter, 1994 ; Muller, 2000] et C-SPEELS [Fromme, 1997]. Ces travaux ont montré la présence d'états électroniques de surface, localisés dans le gap. Ces états attribués à Ni 3d sont inoccupés [Castell, 1997 ; Schintke, 2004] et leur présence est également confirmée par le calcul théorique de Freitag *et al* [Freitag, 1993] (cf. Tableau I-3 du Chapitre 1). Comme déjà évoqué dans le Chapitre I, Freitag *et al* ont expliqué la présence d'états électroniques de surface du fait d'une symétrie pyramide à base carrée (C_{4v}) des sites cationiques à la surface de NiO(100) inférieure à celle du volume qui est octaédrique (O_h) (Figure III-9(a)).

Le film passif formé sur Ni(111) est composé d'une couche interne de NiO orienté (111) [Magnussen, 2000 ; Maurice, 1993 ; Maurice, 1994 ; Oudar, 1979 ; Scherer, 2003 ; Zuili, 1998 ; Zuili, 2000] et d'une couche externe hydroxylée et d'épaisseur très faible variant d'une fraction de monocouche à une monocouche de $Ni(OH)_2$ [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990 ;

Marcus, 1993 ; Mitchell, 1985]. L'oxyde de nickel orienté (111) correspond à un empilement de plans constitués uniquement d'anions ou de cations. Certaines études effectuées sous vide ont conclu que le plan terminal de NiO(111) est constitué de nickel [Cappus, 1993 ; Langell, 1994 ; Langell, 1995] alors que d'autres études ont conclu que le plan terminal est constitué d'oxygène [Warren, 1994]. Ces deux terminaisons possibles sont polaires et nécessitent donc d'être stabilisées par reconstruction ou par hydroxylation [Ebensperger, 2011]. En milieu liquide la surface du film passif constitué de NiO(111) est stabilisée par terminaison par une monocouche de groupements hydroxydes (OH^-) [Bouzoubaa, 2009 ; Pineau, 2003]. Il en résulte que chaque cation Ni^{2+} du plan de la surface hydroxylée, est entouré par trois atomes d'oxygènes dans le plan du dessous et trois groupements hydroxydes (OH^-) dans le plan de dessus [Bouzoubaa, 2009 ; Pineau, 2003] modifiant ainsi la symétrie du site cationique de surface par rapport à celui du volume où chaque cation Ni^{2+} est entouré par 6 atomes d'oxygènes (Figure III-9(b)).

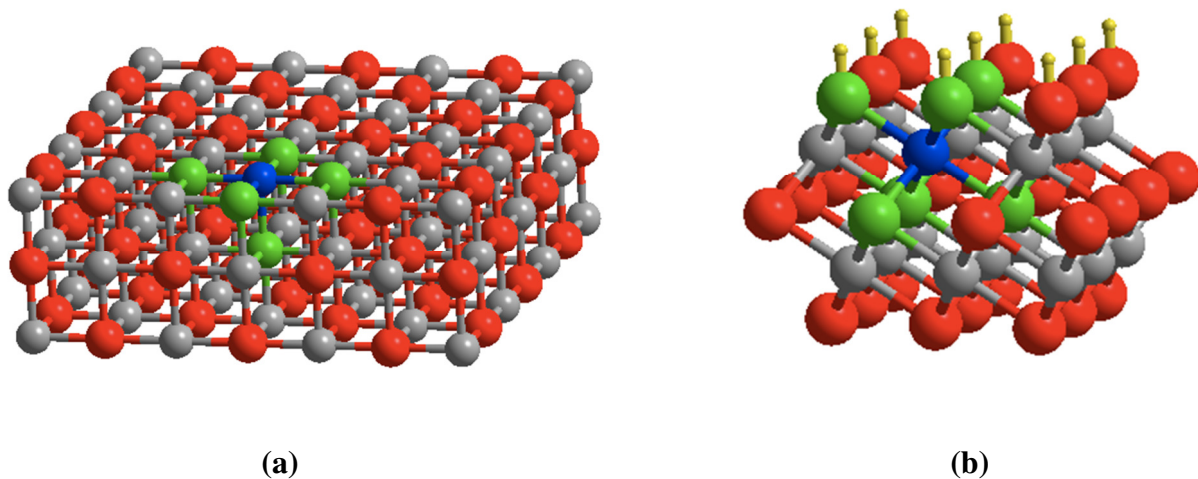


Figure III-9 : Structure de l'oxyde de nickel, NiO. (a) Surface NiO orientée selon le plan (100) et anhydre où chaque Ni^{2+} de surface est entouré par 5 ions O^{2-} (4 oxygènes situés dans le même plan et un oxygène du plan inférieur). (b) Surface NiO orientée selon le plan (111) et hydroxylée où chaque Ni^{2+} de surface est entouré par 3 O^{2-} (situés dans le plan inférieur) et trois groupements hydroxydes (OH^-) (situés dans le plan supérieur). Les ions Ni^{2+} sont en gris ou bleu et les ions O^{2-} en rouge ou vert.

Cette modification de la symétrie en surface est vraisemblablement à l'origine de l'apparition des états de surface inoccupés au-dessus du niveau de Fermi ($V_t = 0$ V). La présence de ces états explique l'obtention sur les grains du film passif d'une densité d'états prononcée entre 0,5 V et 1,5 V (courbe en noir de la Figure III-7). Le pic observé à 0,59 V est

en très bon accord avec les résultats de Binnig (cf. Figure I-9 du Chapitre I) qui a obtenu un pic intense à 0,6 V et qui s'étend jusqu'à 1,7 V [Garcia, 1986 ; Quate, 1986] sur un film mince de NiO formé sur Ni(100). Binnig a attribué ce pic aux états Ni 3d [Garcia, 1986].

Les mesures de Hufner *et al* [Hufner, 1992] effectuées par UPS montrent que le haut de la bande de valence (E_V) de l'oxyde de nickel NiO est situé à environ 0,5 eV en dessous du niveau de Fermi. Ceci est en très bon accord avec notre courbe de conductance différentielle normalisée mesurée sur les grains du film passif qui montre que la densité d'états occupés augmente à partir de $-0,54 \pm 0,03$ V. Comme le niveau de Fermi est donné par la position à 0 V en spectroscopie tunnel, nous déduisons que le haut de la bande de valence de la structure électronique des grains est situé à $0,54 \pm 0,03$ eV en dessous du niveau de Fermi. La courbe de conductance différentielle normalisée obtenue sur les joints de grains (courbe rouge de la Figure III-7) montre que la densité d'états occupés augmente à partir de $-0,66 \pm 0,03$ V et donc que le haut de la bande de valence de la structure électronique des joints de grains est déplacé de $-0,12 \pm 0,06$ eV par rapport à celui des grains.

La prise en compte des différents mécanismes tunnel qui peuvent avoir lieu entre la pointe et l'échantillon permet une exploitation plus approfondie des spectres de conductance différentielle normalisée. Dans le cas d'un semi-conducteur massif de type p et qui ne présente pas d'états de surface (cf. Figure III-10), les électrons passent des états occupés de la bande valence de l'échantillon vers les états inoccupés de la pointe métallique lorsque le bias est négatif et $V_t < E_V$ (flèche noire), et des états occupés de la pointe vers les états inoccupés de la bande de conduction de l'échantillon lorsque le bias est positif et $V_t > E_C$ (flèche orange). Pour des bias situés dans le gap électronique le transfert électronique est bloqué. La présence de courbures de bandes, non figurées ici, peut déplacer la position apparente des bords de bandes (E_V et E_C).

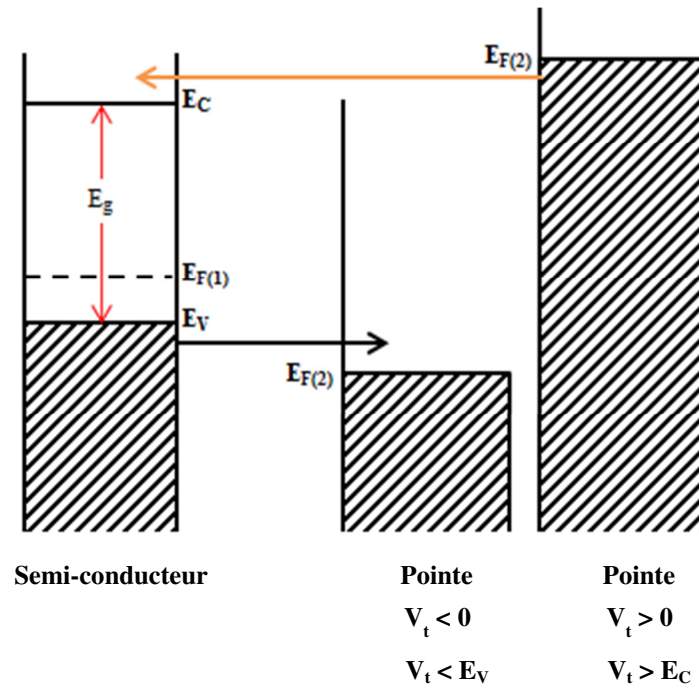


Figure III-10 : Transitions électroniques entre la pointe et un semi-conducteur massif de type p en l'absence d'états électroniques localisés en énergie dans la bande interdite (sans états de surface). E_g est la largeur du gap. $E_{F(1)}$ et $E_{F(2)}$ sont respectivement les niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon. E_V est le niveau d'énergie du bord de la bande de valence. E_C est le niveau d'énergie du bord de la bande de conduction. Les flèches indiquent le sens de transfert électronique.

Dans le cas des films passifs ultraminces formés sur des substrats métalliques et présentant des états de surface localisés en énergie dans le gap, d'autres possibilités de transfert électronique doivent être également considérées. La Figure III-11 illustre ces possibilités pour des bias situés en énergie dans le gap électronique du film passif ($E_V < V_t < E_C$)

Le film passif étant ultramince (épaisseur ~ 2 nm) et dopé, il est raisonnable de supposer que les électrons présents dans le film passif sont en équilibre thermodynamique avec ceux du substrat métallique [Hoppe, 1989]. Par conséquent le niveau de Fermi du film passif est égal à celui du métal.

Les flèches vertes illustrent le mécanisme tunnel opérant par transfert électronique direct des états occupés du substrat métallique (Ni(111)) vers les états inoccupés de la pointe lorsque le bias est négatif ($V_t < 0$) et des états occupés de la pointe vers les états inoccupés du métal lorsque le bias devient positif ($V_t > 0$). Ce mécanisme tunnel dit direct peut se produire pour des épaisseurs de films $\leq 2-3$ nm [Landolt, 1993 ; Moshtev, 1971]. Il explique pourquoi

la densité d'états mesurée sur les grains du film passif entre - 0,54 et 0,2 V et celle mesurée sur les joints de grains entre - 0,66 et 0,51 V sur les courbes de conductance différentielle normalisée sont minimales mais non nulles (cf. Figure III-7).

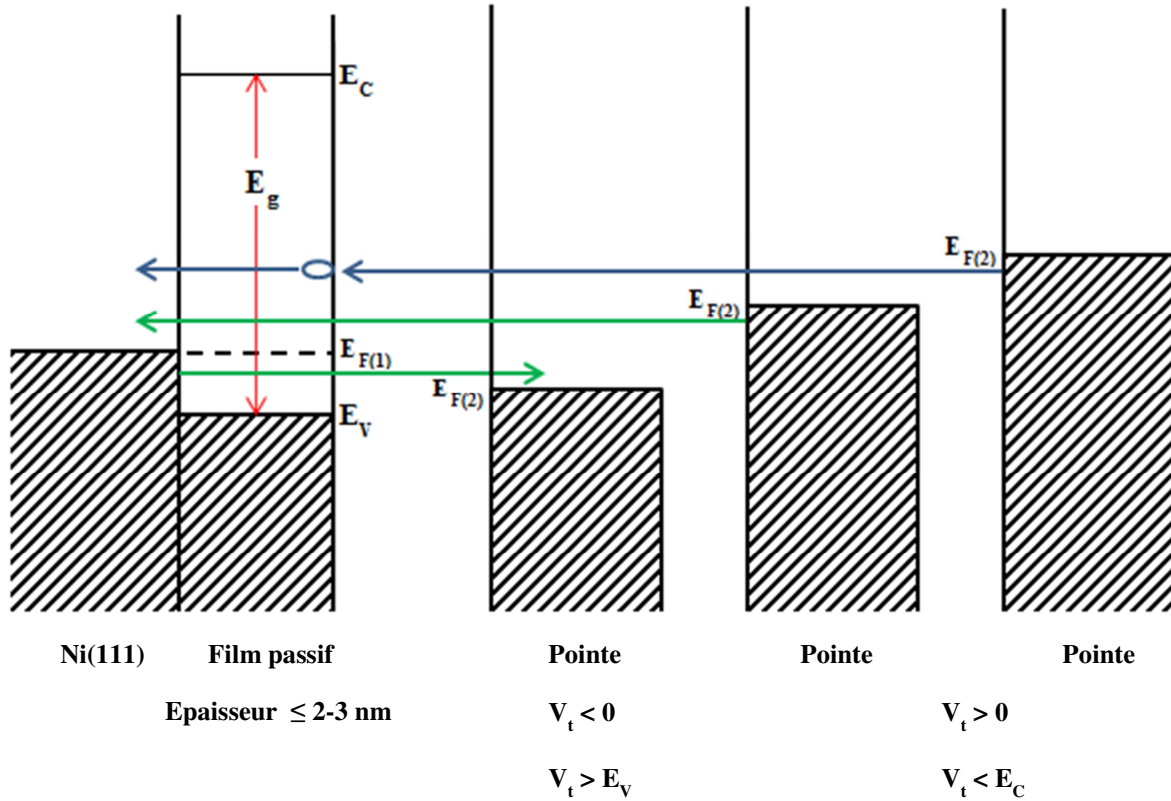


Figure III-11 : Modèle de bandes et transitions électroniques possibles entre pointe et un substrat de Ni(111) passivé lorsque le bias est situé en énergie dans le gap électronique du film passif. E_g est la largeur du gap. $E_{F(1)}$ et $E_{F(2)}$ sont respectivement les niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon. E_V est le niveau d'énergie du bord de la bande de valence. E_C est le niveau d'énergie du bord de la bande de conduction. L'ovale bleu illustre un état inoccupé de surface. Les flèches indiquent le sens de transfert électronique.

La présence d'états de surface localisés en énergie dans le gap joue un rôle très important dans le transfert électronique. Il est bien établi que les états de surface peuvent apporter une contribution au transfert électronique et donc au courant tunnel qui peut être prédominante [Dudarev, 1997]. Un état de surface inoccupé (au-dessus du niveau de Fermi) est schématisé par un ovale bleu dans le modèle de bande de la Figure III-11. Sa présence permet pour $V_t > 0$ et $V_t < E_C$ un transfert électronique des états occupés de la pointe vers cet état inoccupé (flèche bleue dirigée de la pointe vers l'ovale), puis vers les états inoccupés du métal (flèche bleue dirigée de l'ovale vers le substrat métallique). Ce mécanisme tunnel est dit indirect. Il explique pourquoi les propriétés électroniques de volume du film passif n'ont pas

été projetées à la surface de celui-ci, ou en d'autres termes pourquoi la surface du film passif ne possède pas un gap électronique équivalent à celui du bulk et qui est de l'ordre de 3,5 eV pour NiO (cf. Tableau I-5), le constituant majeur du film passif dans les conditions de passivation utilisées. Ainsi l'augmentation de la densité d'états inoccupés sur les grains observée pour $V_t > 0,2$ V (cf. Figure III-7 courbe noire) n'est pas due au fait qu'on a atteint le bord de la bande de conduction (qui doit être situé vers $V_t = 3$ V si on suppose que le gap du film est de 3,5 eV) mais bien à la présence d'états de surface inoccupés qui participent au transfert électronique selon un mécanisme indirect. Entre - 0,54 et 0,2 V la densité d'états sur les grains du film passif reste minimale du fait de l'absence d'états de surface caractéristiques des grains du film passif dans cette fenêtre d'énergie.

Aux joints de grains du film passif, l'augmentation de la densité d'états occupés observée pour $V_t < - 0,66$ V indique que le niveau d'énergie du bord de la bande de valence (E_v) est faiblement déplacé par rapport à celui mesuré sur les grains. Le déplacement en énergie de $- 0,12 \text{ eV} \pm 0,06$ du bord de la bande de valence suggère que la semi-conductivité de type p du film passif est atténuée sur les sites inter-granulaires. Le caractère semi-conducteur type p de l'oxyde de nickel NiO est attribué dans la littérature à un écart à la stoechiométrie caractérisé par un déficit en métal par rapport à l'oxygène, et donc à la présence de lacunes cationiques [Adler, 1970 ; Bonnell, 1998 ; Hufner, 1984 ; Kroger, 1968]. Par conséquent, l'atténuation du caractère semi-conducteur type p mesurée sur les joints de grains peut être liée à une diminution locale de cet écart à la stoechiométrie et donc du déficit en cations métalliques. Deux possibilités peuvent être avancées pour expliquer cet effet : (i) les lacunes cationiques (Ni^{2+}) sont moins nombreuses aux joints de grains qu'aux grains du film passif (ii) des lacunes d'oxygène sont également présentes aux joints de grains.

La première hypothèse semble pouvoir être rejetée car elle est incompatible avec la forte diminution de la densité d'états inoccupés observée entre 0,2 et 1,2 V aux joints de grains. En effet, Freitag *et al* [Freitag, 1993] ont montré par EELS et en effectuant des réactions d'adsorption de NO et de OH sur NiO(100) que les états inoccupés de surface correspondent à des sites réguliers et non pas à des sites lacunaires. Par conséquent, une diminution du nombre de sites lacunaires cationiques doit s'accompagner par une augmentation du nombre de sites réguliers et donc par une augmentation de la densité d'états inoccupés aux joints de grains du film passif, ce qui est contraire à la variation observée (cf. Figure III-7).

Par contre la deuxième hypothèse, qui suggère la présence des lacunes d'oxygène aux joints de grains du film passif est compatible avec la diminution observée de la densité d'états inoccupés. En effet, chaque lacune d'oxygène créée (enlèvement d'un atome d'oxygène neutre) laisse deux électrons. Dans le cas des oxydes fortement ionique (système non réductible) comme MgO, ces deux électrons vont rester localisés dans le site lacunaire formant ainsi des centres F^0 [Nilius, 2009 ; Pacchioni, 2000]. En revanche dans le cas des oxydes réductibles les deux électrons vont se répartir entre les cations premiers et seconds voisins [Nilius, 2009], ce qui va baisser leur degré d'oxydation. L'oxyde de nickel NiO est réductible [Ferrari, 2007], comme d'autres oxydes des métaux de transition (exemple TiO_2). Par conséquent les deux électrons résultant de la formation d'une lacune d'oxygène vont être distribués entre les cations entourant la lacune. Ces électrons vont remplir les états inoccupés entre 0,2 et 1,2 V qui sont des états Ni 3d [Castell, 1997 ; Garcia, 1986 ; Gorschluter, 1994]. Ainsi ces derniers vont devenir inaccessibles pour des bias positifs et vont donc disparaître ou être fortement atténués sur le spectre correspondant aux joints de grains (cf. Figure III-7 courbe en rouge). On notera à l'appui de cette interprétation que Gorschluter *et al* [Gorschluter, 1994] ont montré que ces états inoccupés de surface disparaissent lorsque la surface de NiO est bombardée par des ions Ar^+ qui créent préférentiellement des lacunes d'oxygène à la surface de NiO [McKay, 1985 ; Pettersson, 1994]. Par conséquent, la diminution des états inoccupés de surface entre 0,2 et 1,2 V sur les sites inter-granulaires est attribuée à la présence des lacunes d'oxygène dans ces sites.

Les diagrammes de bandes présentés sur la Figure III-12 illustrent la structure électronique de surface mesurée par spectroscopie à effet tunnel (STS) aux grains et aux joints de grains du film passif formé en milieu acide. Le gap du film est supposé avoir une largeur de 3,5 eV puisque le film est composé majoritairement d'oxyde de nickel NiO. Le domaine d'énergie sondé est de 3 V répartis symétriquement de part et d'autre du niveau de Fermi ($-1,5 < V_t < 1,5$ V). Les flèches noires illustrent le transfert électronique des états occupés de la bande de valence vers les états inoccupés de la pointe. Les flèches vertes illustrent le mécanisme de transfert tunnel direct possible entre la pointe et le substrat métallique du fait de l'épaisseur du film passif (épaisseur ~ 2 nm). Les états inoccupés de surface sont schématisés par des ovals. Ces états permettent le transfert tunnel indirect des électrons des états occupés de la pointe vers les états inoccupés du métal (illustré par des flèches en bleu). Aux joints de grains la forte diminution de la densité des états inoccupés de surface est

illustrée par un nombre d'ovale réduit dans diagramme de bande. Cette diminution est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans les sites inter-granulaires.

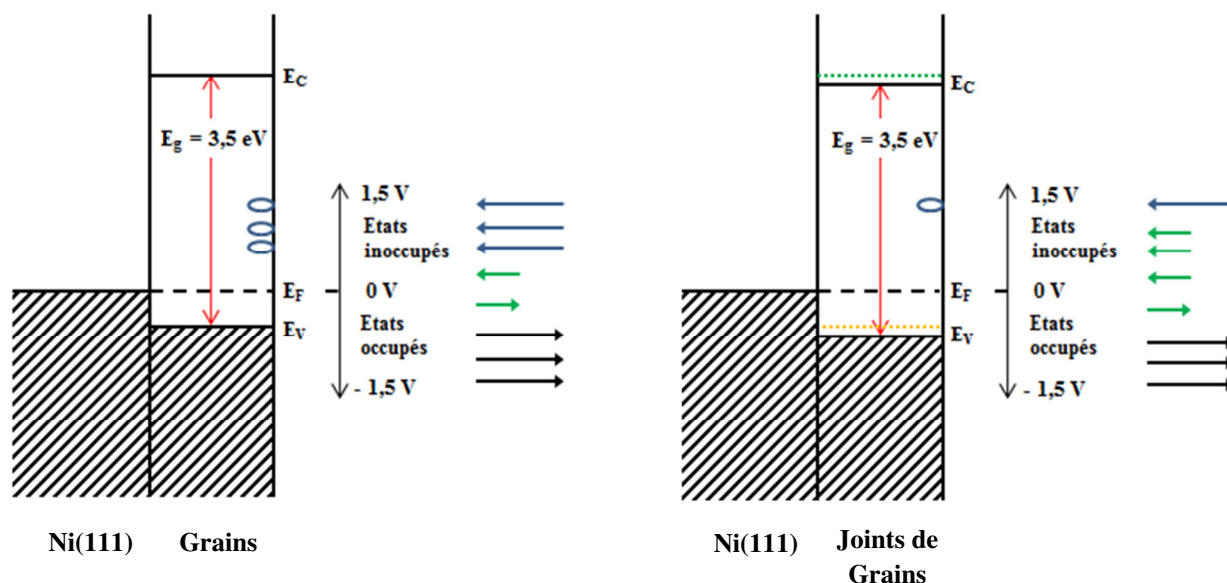


Figure III-12 : Diagrammes de bande déduits des spectres de conductance différentielle normalisée mesurés sur les grains et les joints de grains du film passif formé en milieu acide à $E_s=815$ mV sur le nickel. Les pointillés en orange et vert insérés dans le diagramme de bande des joints de grains indiquent respectivement la position de E_V et E_C aux grains du film passif.

III.B. Ni(111) passivé en milieu basique (NaOH, pH=13)

III.B.1 Préparation de la surface *in situ*

La procédure expérimentale utilisée en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH = 13) est semblable à celle qui est utilisée en milieu acide. Ainsi, le monocristal de nickel, initialement poli et recuit sous hydrogène afin d'obtenir une surface lisse à l'échelle atomique, est transféré du système de recuit à la cellule électrochimique du STM sous air (~ 5 min). La surface est alors couverte par le film d'oxyde natif décrit précédemment. Après immersion de l'échantillon le potentiel de circuit ouvert est mesuré ($E_{OCP} = -210$ mV). Puis le potentiel est cyclé afin de réduire le film natif et de déterminer le potentiel de formation de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$. Dans ce but le potentiel est balayé cathodiquement à partir du potentiel de circuit ouvert jusqu'à -1050 mV où le sens de balayage est inversé. Le balayage retour est

arrêté après le pic (a) associé à l'oxydation de Ni^0 en Ni^{2+} . Ce premier cycle obtenu sur Ni(111) dans une solution de NaOH 0,1 M est présenté sur la Figure III-13.

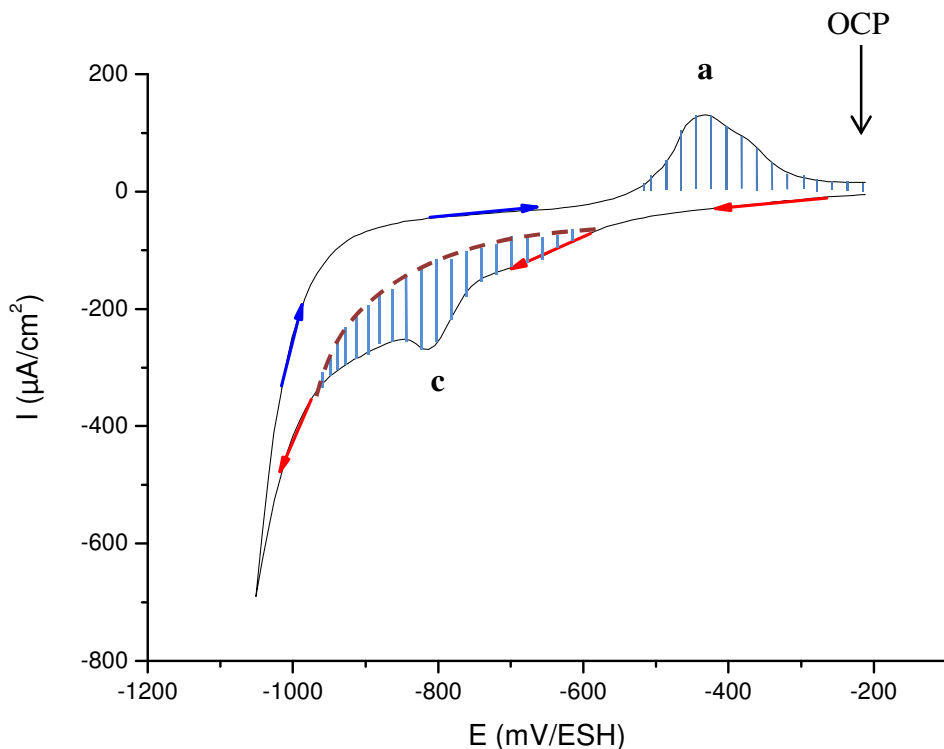


Figure III-13 : Voltamogramme obtenu en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13) sur un échantillon monocristallin Ni(111) recuit sous hydrogène et exposé 5 minutes à l'air. Le demi-cycle aller débute à partir du potentiel de circuit ouvert ($E_{\text{OCP}} = -210$ mV) et s'arrête à -1050 mV où commence le demi-cycle retour arrêté à -210 mV. La vitesse de balayage (dE/dt) est de 20 mV/s. Le pic cathodique (c) est attribué à la réduction du film natif formé lors du transfert de l'échantillon à l'air et le pic anodique (a) est attribué à la formation d'un film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Les aires hachurées sous ces pics montrent la méthode utilisée afin d'estimer les densités de charge transférées correspondantes.

Au cours du balayage cathodique un pic (c) est obtenu. Ce pic est attribué à la réduction des cations Ni^{2+} du film d'oxyde natif en Ni^0 . La densité de charge relevée sous le pic cathodique (c) est $1200 \pm 100 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. Elle est suffisante pour la réduction du film natif formé à l'air qui nécessite une densité de charge de $1120 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ (cf. Paragraphe III.A.1.2). Vers -950 mV la surface commence à se recouvrir de fines bulles d'hydrogène provenant de la réaction cathodique de réduction de l'eau.

Lors du balayage anodique un pic (a) est obtenu à $E_s = -430$ mV. La densité de charge relevée sous le pic (a) est égale à environ $920 \pm 30 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. Ce pic est attribué d'après la littérature à la formation de l'hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [Beden, 1988 ; Hahn, 1986 ;

Weininger, 1963]. Toutefois certains auteurs [Medway, 2006 ; Visscher, 1980 ; Yau, 1994] ont mentionné que ce pic contient également une contribution qui est due à l'oxydation et à la désorption d'un film d'hydrogène qui a été adsorbé durant le balayage cathodique (cycle aller). En supposant que cette contribution est négligeable et que la dissolution est très faible en milieu fortement alcalin ($\text{pH} = 13$), la charge sous le pic (a) peut être associée en totalité à la formation de l'hydroxyde de nickel. Dans ce cas, la densité de charge relevée correspond à la formation de $2,5 \pm 0,1$ monocouches équivalentes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Immédiatement après la réduction de l'oxyde natif et la détection du pic qui correspond à la formation de l'hydroxyde de nickel, un deuxième puis un troisième cycle sont effectués successivement afin de réduire le film d'hydroxyde de nickel formé. Ces deux cycles sont présentés sur la Figure III-14. Le deuxième cycle (Figure III-14(a)) débute par un balayage cathodique de $E_s = -210$ mV jusqu'à -1050 mV où le sens de balayage est inversé. Le balayage retour est arrêté à $E_s = -570$ mV, c'est-à-dire à un potentiel situé avant le pic (a) (cf. Figure III-13) afin d'éviter la formation de l'hydroxyde de nickel.

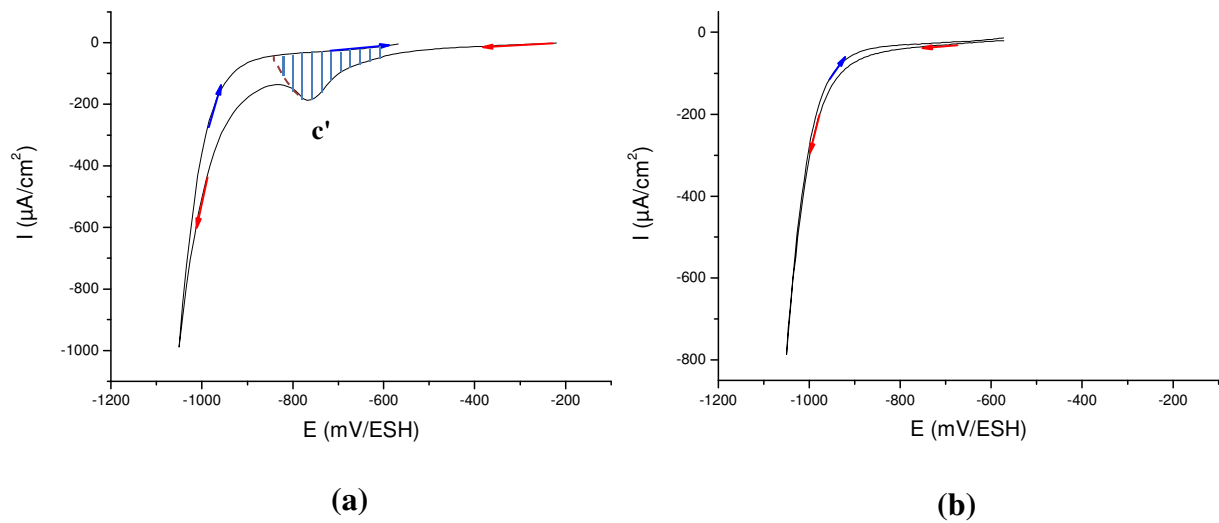


Figure III-14 : Voltamogrammes obtenus en milieu alcalin (0,1 M NaOH, $\text{pH}=13$) sur un échantillon monocristallin Ni(111) couvert par un film d'hydroxyde de nickel formé au cours du cycle de la Figure III-13. (a) Le potentiel est balayé de $E_s = -210$ mV jusqu'à -1050 mV. Le balayage retour est arrêté à $E_s = -570$ mV. Le pic (c') est attribué à la réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. (b) Le potentiel est balayé de $E_s = -570$ mV jusqu'à -1050 mV puis en retour jusqu'à $E_s = -570$ mV. La vitesse de balayage (dE/dt) est de 20 mV/s.

La densité de charge relevée sous le pic cathodique (c') est égale à $1050 \pm 50 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Elle est en bon accord avec la densité de charge relevée sous le pic (a) et est attribuée à la réduction du film de Ni(OH)_2 formé anodiquement (demi-cycle retour de la Figure III-13). La réduction complète du film suggère que l'hydroxyde de nickel formé anodiquement est sous sa forme α hydratée qui est réductible et non pas sous la forme β irréductible [Grden, 2004 ; Hahn, 1986 ; Medway, 2006]. Ceci est attendu puisque le balayage anodique du potentiel lors du premier cycle a été arrêté directement après l'obtention du pic anodique (a). Or la formation de la forme $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ nécessite des potentiels plus anodiques [Beden, 1988 ; Medway, 2006 ; Yau, 1994]. Ajoutons que le deuxième cycle de réduction a été lancé immédiatement afin d'éviter le vieillissement sous potentiel contrôlé du film d'hydroxyde $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ qui peut conduire à la transformation irréversible en $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [Hahn, 1986 ; Medway, 2006 ; Yau, 1994].

Le troisième cycle (Figure III-14(b)) débute par un balayage cathodique de $E_s = -570$ mV jusqu'à -1050 mV où le sens de balayage est inversé. Le balayage retour est arrêté à $E_s = -570$ mV. Au cours de ce cycle le pic (c') n'apparaît plus indiquant que la surface de l'échantillon a bien été réduite complètement lors du deuxième cycle. Le courant cathodique qui augmente rapidement vers -950 mV est associé à la réaction cathodique de réduction de l'eau et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène gazeux.

III.B.2 Mesures STM et STS *ex situ* de la surface passivée par saut de potentiel à $E_s = -270$ mV/ESH

III.B.2.1 Topographie de la surface passivée

Après prétraitement électrochimique selon la procédure décrite ci-dessus, la surface de l'échantillon est passivée par saut de potentiel de $E_s = -570$ mV à $E_s = -270$ mV, situé directement après le pic anodique (a) (cf. Figure III-13). Le potentiel est maintenu à $E_s = -270$ mV pendant 8 minutes. Ensuite, l'échantillon est émergé de la solution sous potentiel de passivation et rincé abondamment à l'eau ultra-pure. Enfin il est séché à l'air comprimé filtré. La surface passivée est alors analysée en utilisant la même méthodologie que celle adoptée pour l'échantillon passivé en milieu acide. Le microscope à effet tunnel est utilisé en mode topo-spectro. Durant l'acquisition de l'image topographique, des courbes spectroscopiques $I(V_t)$ sont mesurées à des endroits bien précis de l'image. La Figure III-15 montre deux images STM parmi l'ensemble de 47 images enregistrées à l'air après passivation de la surface à $E_s = -270$ mV pendant 8 minutes en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH = 13).

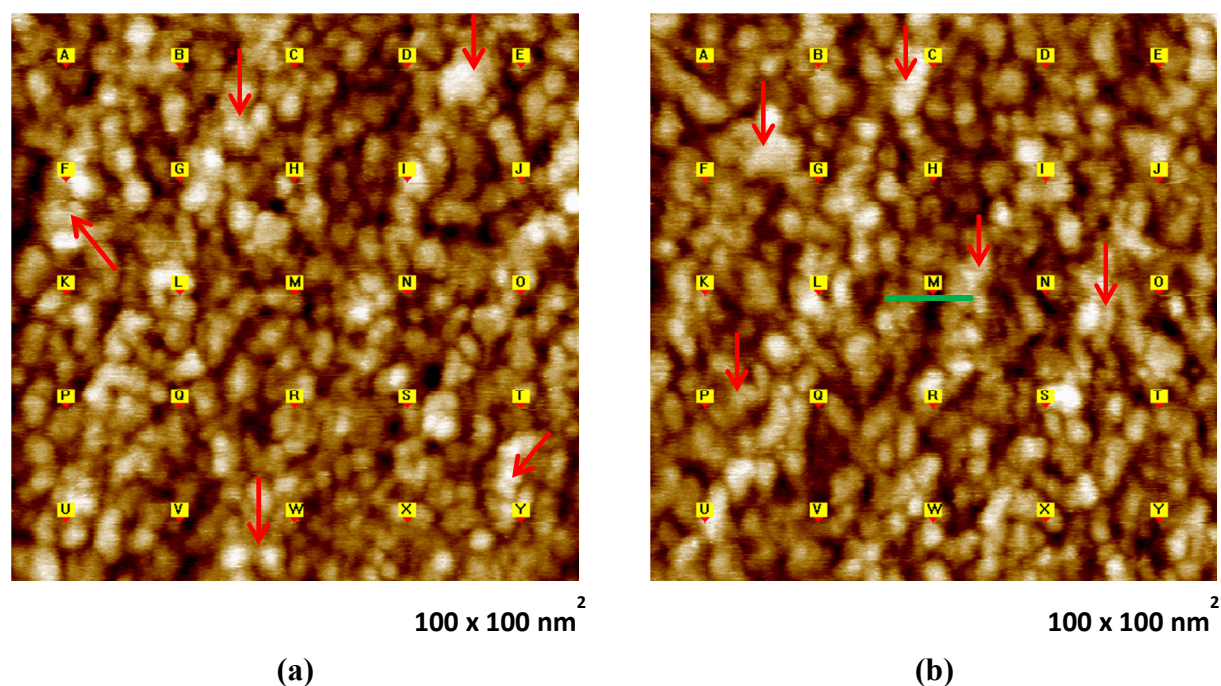


Figure III-15 : Images STM topographiques obtenues à l'air après passivation de la surface de Ni(111) dans la cellule électrochimique STM pendant 8 minutes à $E_s = -270$ mV en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13). (a) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1000$ mV, $\Delta Z = 1$ nm. (b) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1000$ mV, $\Delta Z = 1$ nm. Les 25 points en jaune (matrice 5x5) indiquent les positions où les courbes spectroscopiques sont mesurées.

Les images montrent que la morphologie du film passif formé à $E_s = -270$ mV en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13) est granulaire. Les grains et les joints de grains du film sont facilement identifiables sur ces images. De plus, les images révèlent des agrégats de grains (marqués par des flèches en rouge). Les grains ont une dimension latérale allant de 3 à 6 nm. Les agrégats ont une dimension de 10 à 13 nm suggérant un phénomène de coalescence durant la croissance du film. La densité de grains est estimée à $\sim 6,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sur la base d'une largeur moyenne des grains de 4,5 nm et en supposant une répartition homogène sur la surface. La profondeur aux joints de grains varie entre 0,3 et 0,8 nm. La largeur aux joints de grains est de 0,9 à 2 nm.

Les résultats XPS obtenus par Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990] sur nickel passivé dans des conditions très proches de celles adoptées ici (milieu fortement alcalin et un potentiel situé au commencement du domaine passif) ont montré que le film est composé essentiellement d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et a une épaisseur de $\sim 1,5$ nm. Par conséquent, on en déduit que la profondeur mesurée aux joints est compatible avec l'épaisseur de la couche passive mesurée par XPS. Elles suggèrent toutefois la présence de discontinuités locales en épaisseur correspondant aux joints de grains de la couche passive.

Comme déjà précisé, les points en jaune sur les images STM de la Figure III-14 indiquent les endroits où les courbes spectroscopiques ont été mesurées au cours du balayage. Les points ont été distribués dans ce cas sous forme d'une matrice 5 x 5 avant que le balayage soit lancé. Après l'enregistrement des images topographiques et des courbes spectroscopiques la distinction entre les courbes mesurées sur les grains et celles mesurées sur les joints de grains est effectuée en utilisant la méthode décrite au Paragraphe III.A.2.1. A titre d'exemple la Figure III-16 présente un profil de hauteur obtenu le long du tiret en vert sur la Figure III-15(b). Ce profil qui passe par le point M (jaune) montre que celui-ci est situé à un joint de grains du film passif. La courbe spectroscopique qui est mesurée en ce point est donc une mesure spectroscopique obtenue sur un site inter-granulaire.

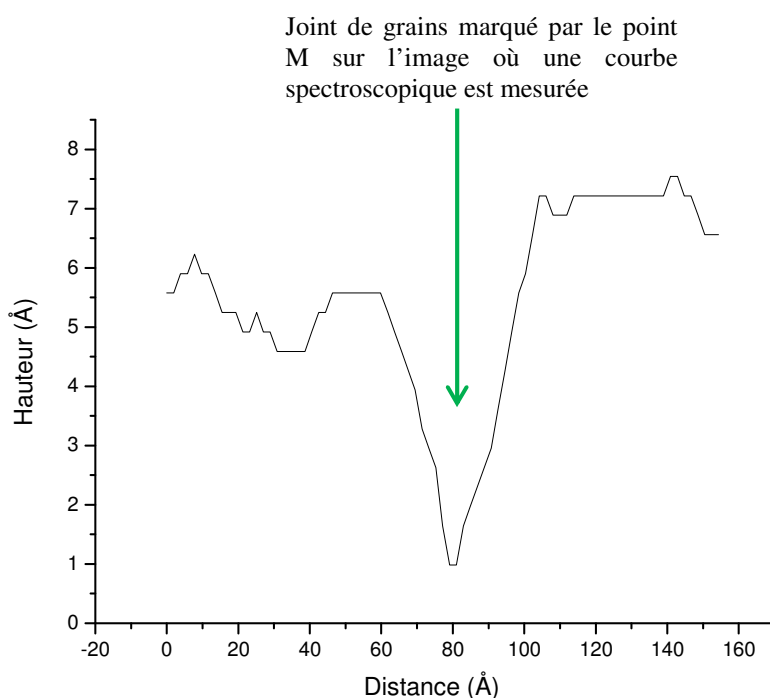


Figure III-16 : Profil de hauteur mesuré le long du tiret en vert sur la Figure III-15 (b)

III.B.2.2 Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film passif formé à $E_s = -270$ mV

L'analyse de la position des points jaunes sur les différentes images topo-spectro nous a permis de trier les courbes mesurées sur les grains du film passif, au nombre de 275, et celles mesurées sur les joints de grains, au nombre de 63. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit les 275 courbes mesurées sur les grains ont été moyennées ainsi que les 63

courbes mesurées sur les joints de grains. Les courbes $I(V_t)$ moyennes sont présentées sur la Figure III-17.

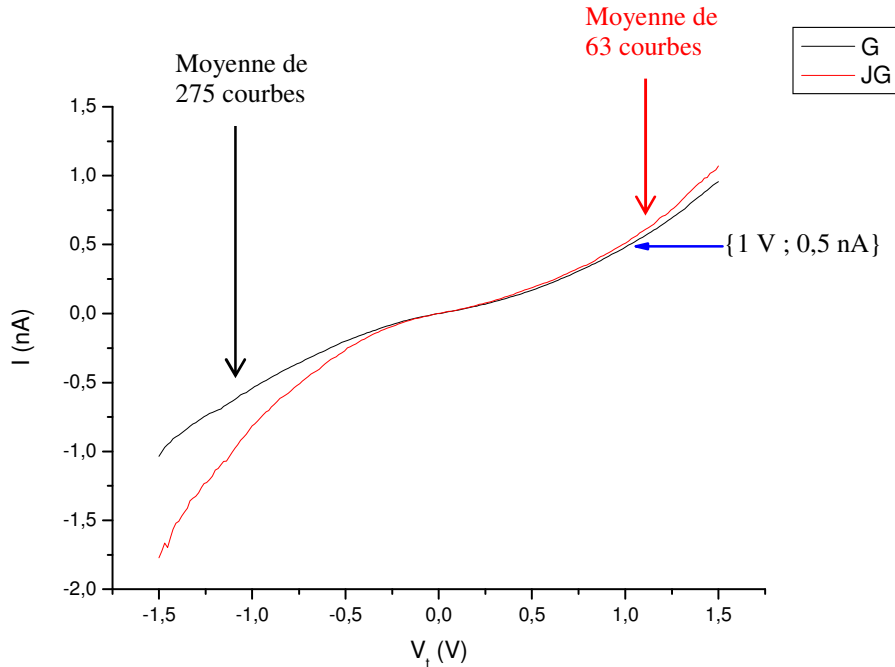


Figure III-17 : Courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur le film passif formé par polarisation anodique à $E_s = -270$ mV pendant 8 minutes en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13). La courbe noire est la moyenne de 275 courbes spectroscopiques mesurées sur les grains (G) du film passif, celle en rouge la moyenne de 63 courbes mesurées sur les joints de grains (JG). La rampe de tension (Bias) est appliquée entre - 1,5 et 1,5 V.

Les deux courbes moyennes passent par le point de consigne $\{V_0; I_0\} = \{1 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$ montrant ainsi que la distance pointe-échantillon pendant les mesures spectroscopiques est bien la distance de consigne (cf. Paragraphe III.A.2.2). La Figure III-17 montre que la courbe moyenne obtenue sur les grains du film passif diffère de celle mesurée aux joints de grains, notamment à bias négatif. En effet le courant tunnel est plus important sur les joints de grains entre $-1,5 < V_t < -0,2 \text{ V}$, la différence est moins marquée pour $V_t > 1 \text{ V}$. Pour $-0,2 < V_t < 1 \text{ V}$, les courbes $I(V_t)$ se superposent.

Toutefois, et comme discuté au Paragraphe III.A.2.2, la déduction à partir des seules courbes $I(V_t)$ que la densité d'états est plus importante dans la gamme d'énergie où les valeurs du courant tunnel sont plus élevées n'est valable que dans le seul cas où les mesures ont été réalisées à une même distance de séparation pointe-échantillon. Il est donc nécessaire d'extraire les courbes de conductance différentielle normalisée à partir des courbes $I(V_t)$

moyennes pour supprimer les effets éventuels de distance de séparation pointe-échantillon et pouvoir discuter la structure électronique.

La courbe obtenue sur les grains (courbe noire sur la Figure III-17) ne présente pas une asymétrie prononcée comme celle obtenue sur les grains du film passif formé en milieu acide (cf. courbe noire sur la Figure III-6). Elle est dans ce cas symétrique par rapport à l'origine. Ceci peut s'expliquer par le fait que la composition du film passif est très différente suivant le milieu et les conditions de passivation. En effet, le film passif formé en milieu acide est composé principalement d'oxyde de nickel, NiO , hydroxylé superficiellement alors que le film passif formé en milieu alcalin au commencement du domaine passif est composé essentiellement d'hydroxyde de nickel, Ni(OH)_2 . Toutefois la comparaison directe des courbes $I(V_t)$ sur les différents échantillons ne permet pas de valider d'éventuelles modifications de la structure électronique dues au changement de composition du film puisque l'allure des courbes dépend également de la distance pointe-échantillon à laquelle les mesures spectroscopiques sont effectuées et que celle-ci peut varier. Là encore il est plus rigoureux de comparer les courbes de conductance différentielle normalisée pour discuter d'éventuelles différences.

III.B.2.3 Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film passif formé à $E_s = -270$ mV

Les courbes de conductance différentielle normalisée sont présentées sur la Figure III-18. Elles ont été déduites de la même façon que celles décrites et discutées au Paragraphe III.A.2.3. Ces courbes indiquent que la densité d'états inoccupés sondés aux bias positifs est très peu différente entre les deux types de sites du film passif. La densité des états occupés sondés aux bias négatifs est légèrement plus élevée aux joints de grains qu'aux grains du film passif, plus particulièrement vers $V_t = -1$ V.

Remarquons que, dans le cas présent, les courbes $I(V_t)$ (Figure III-17), qui dépendent de la distance de séparation pointe-échantillon, montrent un courant tunnel plus élevé là où les courbes de conductance différentielle normalisée (Figure III-18) montrent une densité d'états plus élevée. Ceci est cohérent avec l'interprétation avancée au Paragraphe III.A.2.3 pour discuter l'effet du bias V_0 sur la distance de séparation pointe-échantillon durant l'acquisition des courbes $I(V_t)$. Les courbes de conductance différentielle normalisée (Figure III-18) montrent qu'au bias de consigne ($V_0 = 1$ V) la densité d'états inoccupés est identique aux grains et aux joints de grains du film passif (la très faible différence observée n'est pas

considérée comme significative). Par conséquent la distance de séparation pointe-grains et la distance de séparation pointe-joints de grains sont identiques durant l'acquisition des courbes $I(V_t)$. Dans ce cas l'augmentation du courant tunnel sur les courbes $I(V_t)$ traduit directement une augmentation de la densité d'états et inversement.

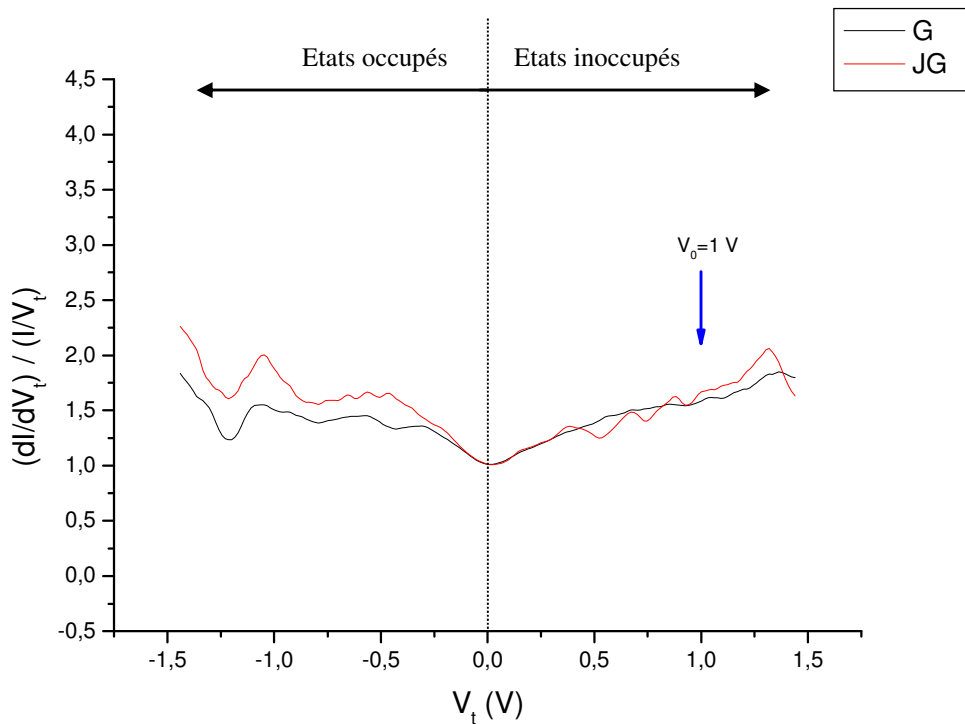


Figure III-18 : Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes présentées sur la Figure III-16. La courbe noire correspond aux grains du film passif et la courbe rouge correspond aux joints de grains du film. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position $V_t = 0$ V. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés pour des bias négatifs.

La Figure III-19 compare sur un même graphique la courbes de conductance différentielle normalisée obtenue sur les grains du film passif formé en milieu acide à $E_s = 815$ mV à celle obtenue sur les grains du film passif formé en milieu alcalin à $E_s = -270$ mV afin de discuter les modifications de structure électronique accompagnant la modification de composition du film passif.

Rappelons, en préambule de cette discussion, que les spectres tunnel sont toujours la convolution de la structure électronique de l'échantillon et de celle de la pointe. La structure électronique de la pointe est inconnue et peut changer d'une pointe à l'autre. Les courbes de conductance différentielle normalisée présentées sur la Figure III-19 ont été obtenues avec des pointes différentes (lors d'expériences différentes) et la comparaison directe entre ces courbes

est beaucoup plus délicate que celle entre les courbes obtenues lors d'une même expérience (c'est-à-dire avec la même pointe). Si l'on suppose une densité d'états identique pour $-1,5 < V_t < 1,5$ V pour les pointes utilisées, la différence entre les courbes de la Figure III-19 indique que la structure électronique de ces deux films passifs est très différente. Ceci est attendu puisque l'analyse par XPS a déjà révélé que la composition de ces deux films est nettement distincte.

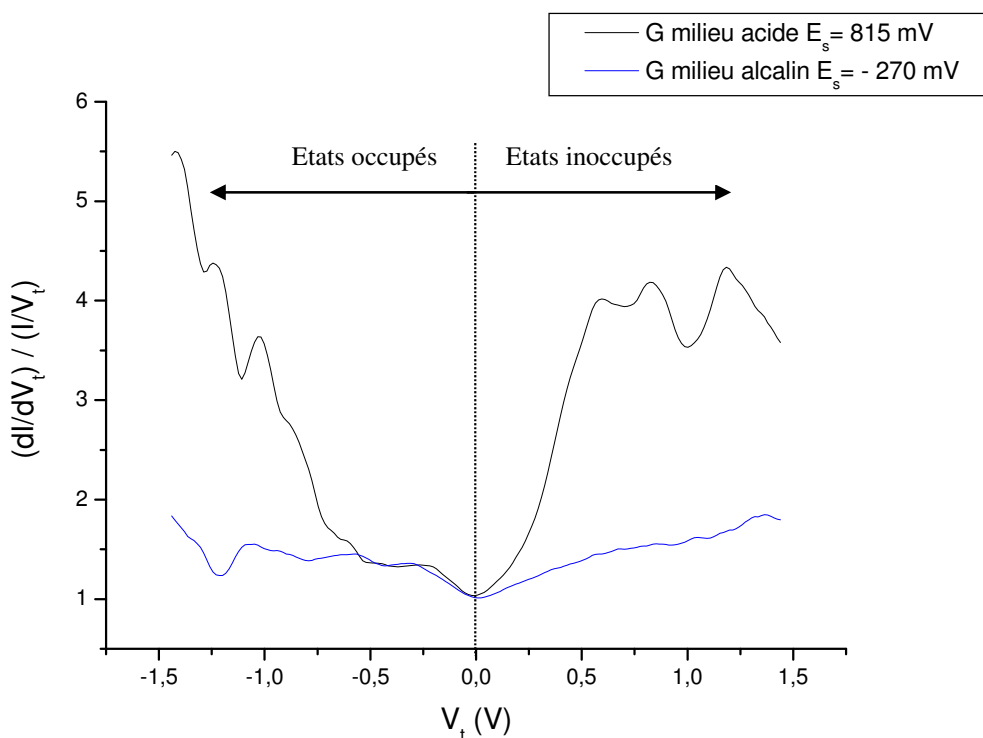


Figure III-19 : Spectres de conductance différentielle normalisée mesurés sur les grains du film passif. La courbe en noir correspond aux grains du film passif formé en milieu acide à $E_s = 815$ mV, celle en bleu correspond aux grains du film passif formé en milieu alcalin à $E_s = -270$ mV. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position $V_t = 0$ V. Les états inoccupés sont sondés aux bias positifs et les états occupés aux bias négatifs.

La courbe sur la Figure III-19 obtenue sur les grains du film passif formé en milieu alcalin à $E_s = -270$ mV montre une densité d'états inoccupés très faible par rapport à celle observée sur les grains du film passif formé en milieu acide à $E_s = 815$ mV. La densité d'états inoccupés élevée observée pour le film formé en milieu acide est due à la présence d'états de surface localisés en énergie dans le gap du film passif composé de NiO, comme discuté précédemment. Par conséquent, la faible densité d'états inoccupés observée pour le film formé en milieu alcalin indique l'absence de ces états de surface. On en déduit que ces états

de surface sont caractéristiques de l'oxyde de nickel et n'apparaissent donc sur le spectre tunnel que lorsque le film passif contient une quantité significative d'oxyde de nickel NiO. Ceci est cohérent avec le fait que le film formé en milieu alcalin à $E_s = -270$ mV est essentiellement constitué d'hydroxyde de nickel.

Par ailleurs, les courbes de conductance différentielle normalisée montrent également une densité d'états occupés nettement plus faible aux grains du film passif formés en milieu alcalin par rapport à ceux formés en milieu acide. L'augmentation de la densité d'états occupés pour $V_t < -0,54$ V observée sur les grains formés en milieu acide est due au fait que le bord de la bande de valence du film passif composé principalement de NiO est atteint. Par conséquent, la faible densité d'états occupés observée sur les grains composés essentiellement d'hydroxyde de nickel, Ni(OH)₂, suggère que le bord de la bande de valence des grains du film passif est située à des bias hors de la fenêtre d'analyse ($V_t < -1,5$ V). Autrement dit la densité d'états occupés qui reste faible aux grains du film formé en milieu alcalin suggère que l'amplitude de la rampe de bias jusqu'à $-1,5$ V en dessous du niveau de Fermi (0 V) est insuffisante pour atteindre le haut de la bande de valence du film d'hydroxyde de nickel.

Il existe très peu d'études dans la littérature sur la structure électronique de Ni(OH)₂. Les valeurs de la largeur du gap attribuées à l'hydroxyde de nickel varient entre 2,23 et 3,9 eV [Carpenter, 1989 ; Di Quarto, 2000 ; Jang, 2005 ; Piazza, 2003 ; Sunseri, 1995]. Ajoutons qu'en plus de l'incertitude sur la largeur du gap, la position du haut de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi n'est connue ni pour l'hydroxyde de nickel pur, ni pour le film passif formé dans les conditions de passivation choisies. La courbe de conductance différentielle normalisée montre une densité d'états minimale entre $-1,5$ et $1,5$ V, suggérant ainsi que la rampe du bias n'a permis d'atteindre ni le haut de la bande de valence ni le bas de la bande de conduction. De plus, l'absence d'états de surface entre $-1,5$ et $1,5$ V pour le film formé en milieu alcalin nous laisse penser que les propriétés électroniques de la surface diffèrent peu de celles du volume dans cette fenêtre d'énergie. Par conséquent, on en déduit que la largeur du gap de volume et de surface du film composé principalement d'hydroxyde de nickel est d'au moins 3 eV (de $-1,5$ à $1,5$ V) aux grains. Le fait que la densité d'états ne s'annule pas complètement dans cette fenêtre d'énergie est attribué à un mécanisme de transfert tunnel direct entre la pointe et le substrat métallique (et vice-versa) (cf. Figure III-11 flèches vertes) du fait de l'épaisseur du film de 1,5 nm d'après les mesures XPS de Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990].

Le spectre de conductance différentielle normalisée mesuré aux joints de grains du film d'hydroxyde (cf. courbe en rouge sur le Figure III-18) ne montre pas une différence marquée avec le spectre obtenu sur les grains (cf. courbe en noir sur la Figure III-18) suggérant également l'absence des états électroniques entre -1,5 et 1,5 V au niveau de ces sites. Le fait que la densité d'états ne s'annule pas complètement aux joints de grains dans cette fenêtre de bias ($\pm 1,5$ V) s'explique également par un mécanisme de transfert tunnel direct entre la pointe et le substrat métallique (et vice-versa).

Remarquons que la largeur de la fenêtre analysée (amplitude de la rampe de bias) est liée au bias V_0 choisi au départ de façon à avoir des images topographiques nettes permettant d'identifier clairement les grains et les joints de grains. En effet les bornes de la rampe de bias ne doivent pas dépasser largement V_0 sinon le pré-ampli du STM se sature en courant tunnel. Dans les deux cas décrits précédemment (Paragraphe III.A.2.2 et III.B.2.2) le bias V_0 permettant d'avoir des images nettes étant de l'ordre de 1 V il était impossible de réaliser des rampes de bias plus larges afin d'atteindre le bas de la bande de conduction pour le film passif formé en milieu acide (situé vers $V_t = 3$ V) et de déterminer le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour le film passif constitué de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Dans le troisième cas (III.B.3.2) décrit ci-dessous le bias V_0 pour lequel les images sont stables était 2 V permettant ainsi de réaliser des mesures spectroscopiques sur une fenêtre plus large entre - 2 et 2 V.

III.B.3 Mesures STM et STS *ex situ* de la surface passivée par saut de potentiel à $E_s = 340$ mV/ESH

III.B.3.1 Topographie de la surface passivée

La surface de l'échantillon monocristallin Ni(111), préparée de nouveau selon la procédure expérimentale décrite au Paragraphe III.B.1, a été passivée par saut de potentiel de $E_s = -570$ mV, où le troisième cycle de réduction est stoppé, à $E_s = 340$ mV. Ce potentiel est plus anodique que celui étudié précédemment et permet d'avoir une couche passive plus épaisse puisque l'épaisseur du film passif augmente avec le potentiel de passivation [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990]. Le potentiel est maintenu à $E_s = 340$ mV pendant 8 minutes, puis l'échantillon est émergé sous potentiel de passivation et rincé abondamment à l'eau ultra-pure. Après séchage à l'air comprimé filtré la surface de l'échantillon est analysée par microscopie à effet tunnel en mode topo-spectro.

La Figure III-20 montre deux images STM parmi l'ensemble (30 images) enregistré à l'air après passivation de la surface à $E_s = 340$ mV pendant 8 minutes en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH = 13).

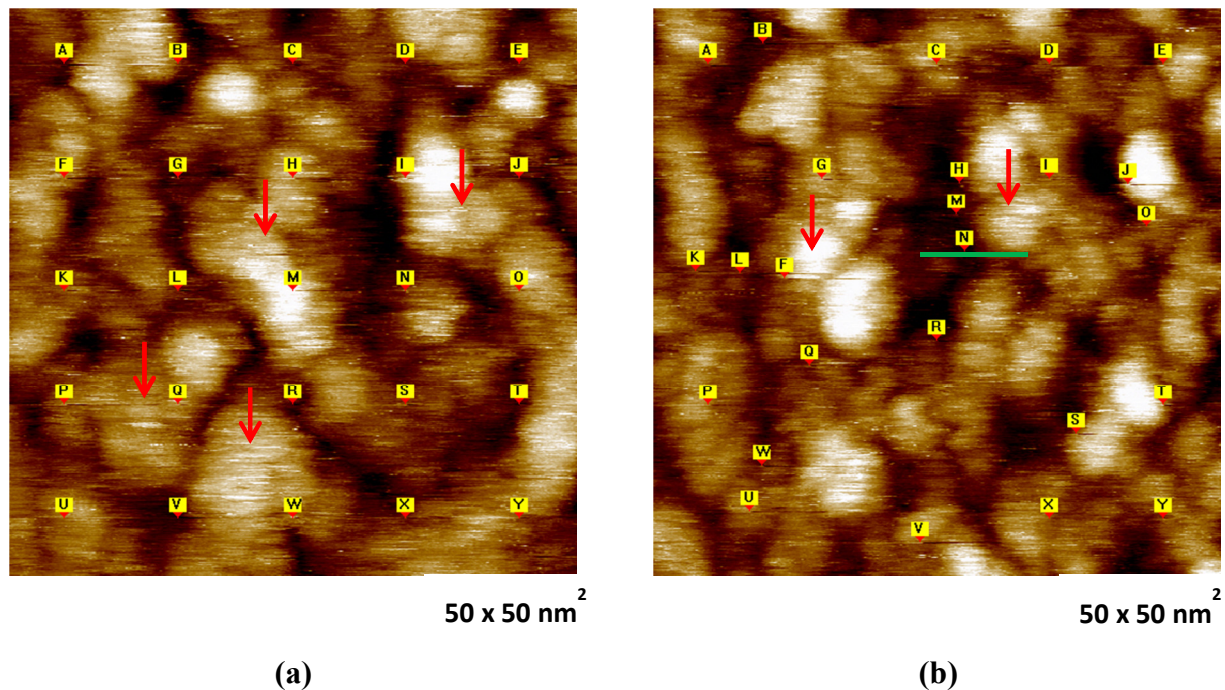


Figure III-20 : Images STM topographiques obtenues à l'air après passivation de la surface de Ni(111) dans la cellule électrochimique STM pendant 8 minutes à $E_s = 340$ mV en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13). (a) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 2000$ mV, $\Delta Z = 2$ nm. (b) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 2000$ mV, $\Delta Z = 2$ nm. Les points en jaune sur les images indiquent les positions où les courbes spectroscopiques sont mesurées.

La structure du film passif formé dans ces conditions est également une structure granulaire. Les grains ont une dimension latérale allant de 4 à 7 nm et les agrégats de grains ont une dimension latérale qui varie entre 12 et 17 nm. La densité de grains est estimée à $\sim 3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sur la base d'une largeur moyenne des grains de 6 nm et en supposant une répartition homogène sur la surface. La profondeur aux joints de grains varie entre 0,5 et 1,4 nm. La couche passive formée à ce potentiel est constituée d'une couche interne d'oxyde de nickel d'une épaisseur de 2 nm recouverte par une couche externe d'hydroxyde de nickel d'une épaisseur de 1,9 nm [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990]. L'épaisseur totale (oxyde et hydroxyde) de la couche passive est $\sim 3,9$ nm. Les profondeurs mesurées aux joints de grains sont donc compatibles avec l'épaisseur de la couche passive et suggèrent la présence dans cette dernière de discontinuités locales en épaisseur correspondant aux joints de grains. La largeur aux joints de grains est de 0,7 à 3 nm.

Les mesures spectroscopiques réalisées en différents points sur chacune des images obtenues ont été analysées individuellement en traçant un profil de hauteur afin de déterminer avec précision si la courbe est mesurée sur un grain ou un joint de grains de la couche passive. Un exemple de profil de hauteur obtenu le long du tiret en vert de la Figure III-20(b) est présenté sur la Figure III-21. Dans ce cas la courbe mesurée en N correspond clairement à un site inter-granulaire.

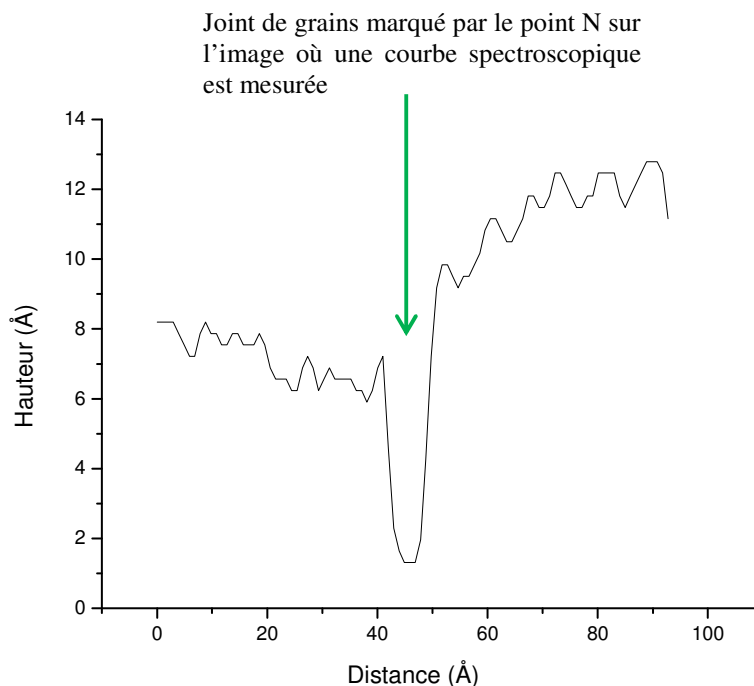


Figure III-21 : Profil de hauteur mesuré le long du tiret en vert sur la Figure III-20(b)

Les courbes mesurées sur les sites granulaires et celles mesurées sur les sites inter-granulaires sont groupées séparément afin de pouvoir distinguer les propriétés électroniques de ces sites.

III.B.3.2 Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film passif formé à $E_s = 340$ mV

L'acquisition des courbes $I(V_t)$ a été effectuée dans ce cas avec une rampe de tension appliquée (bias) allant de - 2 à + 2 V. Les courbes obtenues sur les grains sont au nombre de 347 et celles obtenues sur les joints de grains sont au nombre de 43 courbes. Comme précédemment, chaque ensemble de courbes a été moyenné. Les courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sont présentées à la Figure III-22. Nous vérifions que les courbes $I(V_t)$ moyennes passent par le point de consigne $\{V_0 ; I_0\} = \{2 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$.

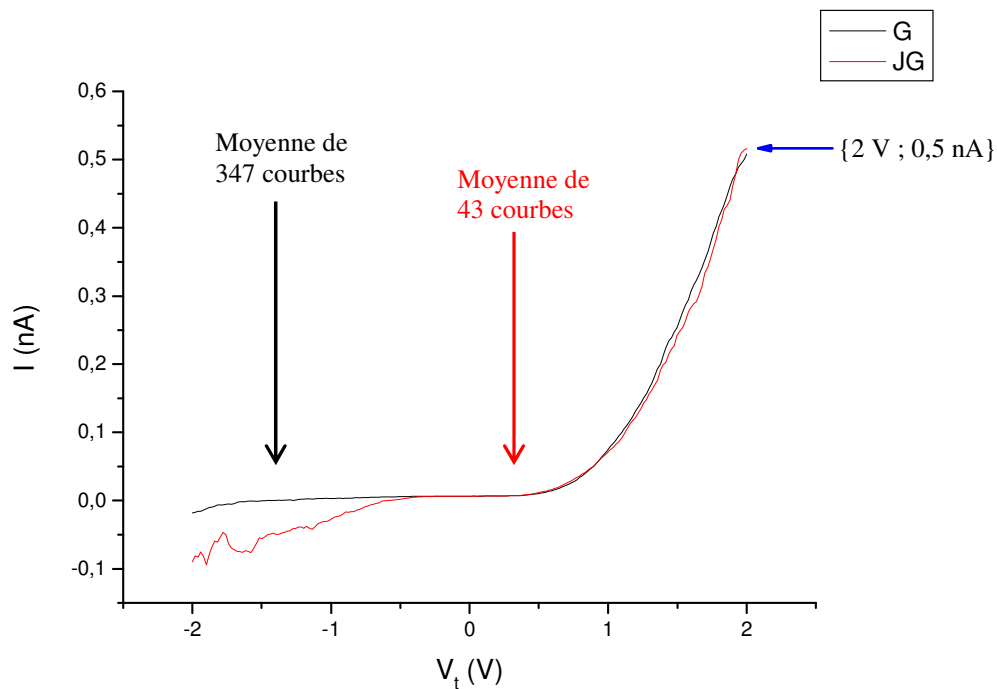


Figure III-22 : Courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur le film passif formé par polarisation anodique à $E_s = 340$ mV pendant 8 minutes en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13). La courbe en noir est la moyenne de 347 courbes spectroscopiques mesurées sur les grains (G) du film passif. La courbe en rouge est la moyenne de 43 courbes mesurées sur les joints de grains (JG). La rampe de tension (Bias) est entre -2 et 2 V. Le point de consigne est {2 V ; 0,5 nA}.

Les courbes montrent une asymétrie marquée par rapport à l'origine avec un courant tunnel plus important pour des bias positifs que pour des bias négatifs. Une telle asymétrie n'a pas été observée lorsque le film est constitué essentiellement d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (cf. courbe noire de la Figure III-17). En revanche une asymétrie marquée est observée lorsque le film passif est composé principalement de NiO (cf. courbe noire de la Figure III-6). Ainsi cette asymétrie prononcée semble être caractéristique de la présence d'oxyde de nickel en quantité significative dans le film passif. Ceci est en très bon accord avec les mesures XPS qui montrent que le film formé dans ces conditions de passivation contient effectivement une couche interne de NiO [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990].

Les courbes $I(V_t)$ sur la Figure III-22 ne montrent pas de différence significative du côté des bias positifs. En revanche, pour des bias négatifs, le courant tunnel est plus élevé sur les joints de grains du film passif que sur les grains. Ceci peut suggérer que la densité d'états occupés est plus importante sur les joints de grains du film passif à condition que les mesures aient été effectuées à une même distance de séparation pointe-échantillon (distance pointe-

grains identique à la distance pointe-joints). Comme précédemment, il est indispensable d'extraire les courbes de conductance différentielle normalisée à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes pour pouvoir supprimer l'effet de la distance et comparer les densités d'états entre sites granulaires et sites inter-granulaires.

III.B.3.3 Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film passif formé à $E_s = 340$ mV

Comme décrit précédemment, les courbes de conductance différentielle (dI/dV_t) sont obtenues par dérivation numérique des courbes $I(V_t)$ moyennes préalablement lissées. Cependant, dans le cas présent, les courbes de conductance différentielle normalisée ne peuvent être obtenues en divisant directement la dérivée (dI/dV_t) par la quantité (I/V_t) du fait de la présence d'une gamme d'énergie où le courant tunnel s'annule complètement. Dans ce cas (I/V_t) tend plus rapidement vers 0 que (dI/dV_t) [Martensson, 1989] et il est donc indispensable de remplacer la quantité (I/V_t) par la quantité $(\overline{I/V_t})$ définie au Chapitre II (Equation II-17). La constante c qui est utilisée dans ce cas pour calculer $(\overline{I/V_t})$ est égale à 0,05 et elle est identique pour les courbes obtenues sur les grains et les joints de grains afin de permettre leur comparaison directe. Les courbes de conductance différentielle normalisée obtenues de cette façon sont présentées sur la Figure III-23.

La densité des états inoccupés ne montre pas de différence significative d'après les courbes de conductance différentielle normalisée comme le suggéraient les courbes $I(V_t)$. En revanche la densité d'états occupés est bien plus importante sur les joints de grains que sur les grains confirmant l'indication donnée par les courbes $I(V_t)$. Ce bon accord entre les deux jeux de courbes résulte du fait que les distances de séparation pointe-grains et pointe-joints de grains sont identiques durant l'acquisition des courbes $I(V_t)$ (Figure III-8(a)). Il est confirmé par le fait que la densité d'états inoccupés mesurée au point de consigne ($V_0 = 2$ V) est identique aux grains et aux joints de grains. Ainsi dans ce cas, les courbes $I(V_t)$ (cf. Figure III-22) reflètent la variation locale des propriétés électroniques du film passif de la même façon que les courbes de conductance différentielle normalisée (cf. Figure III-23).

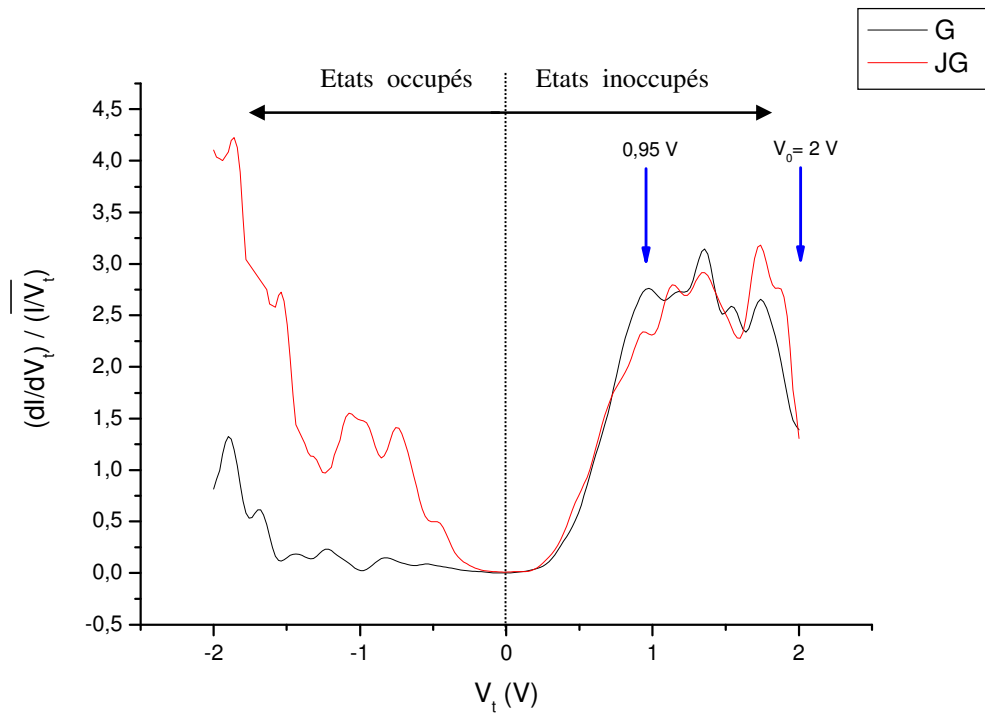


Figure III-23: Spectres de conductance différentielle normalisée calculées à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes de la Figure III-22. La courbe en noir correspond aux grains du film passif et la courbe en rouge correspond aux joints de grains du film. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position $V_t = 0$ V. Les états inoccupés des grains et joints de grains sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs.

Le spectre de conductance différentielle normalisée obtenu sur les grains du film passif (cf. courbe noire de la Figure III-23) montre clairement un gap de surface d'une largeur de $1,92 \pm 0,15$ eV (entre $-1,6 \pm 0,1$ et $0,32 \pm 0,05$ V). La courbe attribuée aux joints de grains du film passif montre elle un gap de surface plus réduit avec seulement une largeur de $0,72 \pm 0,15$ eV (entre $-0,4 \pm 0,1$ et $0,32 \pm 0,05$ V). Les spectres présentés sur les Figures III-7 et III-18 n'ont pas révélé de gap à proprement dit mais une fenêtre d'énergie pour laquelle la densité d'états est minimale, ce qui a été attribué à un mécanisme de transfert électronique direct entre la pointe et le substrat métallique (et vice-versa) possible lorsque l'épaisseur du film passif n'excède pas 2-3 nm. Dans le cas présent, l'épaisseur du film de 3,9 nm [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990], largement supérieure à 3 nm, diminue fortement la probabilité d'occurrence de ce mécanisme et permet ainsi la mesure d'un véritable gap.

A partir des mesures UPS de Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989] il est possible d'estimer à 1,7-1,8 eV la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le haut de la bande de valence (E_V) sur le film passif formé en milieu alcalin dans des conditions de passivation

proche de celles de notre étude. Par conséquent, l'augmentation de la densité d'états occupés observée sur nos spectres à partir de $-1,6 \pm 0,1$ V sur les grains (cf. courbe noire sur la Figure III-22) est en bon accord avec la valeur obtenue par UPS et indique donc que le haut de la bande de valence (E_V) de la structure électronique des sites granulaires du film passif a été atteint. Aux joints de grains, l'augmentation de la densité d'états occupés est observée à partir de $-0,4 \pm 0,1$ V (cf. courbe rouge sur la Figure III-22), ce qui peut être également expliqué par le fait qu'on a atteint le haut de la bande de valence de la structure électronique des sites inter-granulaires. Le déplacement en énergie de $+1,2 \pm 0,2$ eV du bord de la bande de valence aux joints de grains montre que la structure électronique du film passif est fortement modifiée aux joints de grains. Deux possibilités sont discutées pour expliquer ce déplacement : (i) les mesures spectroscopiques sont plus sensibles aux états occupés de la bande de valence de NiO aux joints de grains de la couche externe (ii) la concentration des lacunes cationiques (Ni^{2+}) est beaucoup plus élevée aux joints de grains de la couche externe d'hydroxyde de nickel qu'aux grains de cette dernière

La première hypothèse est issue de l'observation que l'énergie du bord de la bande de valence mesurée aux joints de grains du film passif dans le cas présent ($-0,4 \pm 0,1$ V) est très proche de celle mesurée sur les grains du film passif formé en milieu acide ($-0,54 \pm 0,03$ V) et constitué principalement de NiO (cf. Paragraphe III.A.2.3), suggérant ainsi qu'aux joints de grains de la couche externe les états occupés sondés seraient principalement les états de la bande de valence de l'oxyde de nickel. En effet, les mesures topographiques présentées au Paragraphe III.B.3.1 ont montré que la profondeur aux joints de grains varie entre 0,5 et 1,4 nm. Or, l'épaisseur équivalente de la couche externe d'hydroxyde est d'environ $\sim 1,9$ nm dans les conditions de passivation utilisées. Par conséquent les profondeurs mesurées aux joints de grains suggèrent des discontinuités locales d'épaisseur dans la couche externe d'hydroxyde et un amincissement local qui peut être celui de la couche externe uniquement. Cet amincissement serait à l'origine de l'augmentation locale de la sensibilité des mesures spectroscopiques aux états occupés de la bande de valence de NiO composant la couche interne. En revanche, le haut de la bande de valence mesuré sur les grains de la couche externe ($-1,6 \pm 0,1$ V) est très probablement celui de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$. Ceci est en accord avec le spectre mesuré sur les grains du film passif formé uniquement de $Ni(OH)_2$ (cf. courbe en noir sur la Figure III-18) et qui montre que le haut de la bande de valence de l'hydroxyde est situé à des énergies inférieures à $-1,5$ eV ($V_t < -1,5$ V). De plus, les valeurs mesurées pour les énergies du bord de la bande de valence sur les grains ($-1,6 \pm 0,1$ eV) et les

joints de grains ($- 0,4 \pm 0,1$ eV) sont en très bon accord avec le modèle de bicouche proposé par Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990]. Toutefois, l'absence de différence significative entre la densité d'états inoccupés mesurée au niveau des grains de la couche externe et celle mesurée au niveau des joints de grains de cette couche permet de rejeter cette hypothèse. En effet les états inoccupés mesurés sont dus à la présence d'oxyde de nickel NiO dans le film passif et se trouvent à l'interface oxyde/hydroxyde (voir ci-dessous). Par conséquent, l'amincissement local de la couche d'hydroxyde aux joints de grains de la couche externe devrait se traduire également par une augmentation de la sensibilité des mesures spectroscopiques à l'interface oxyde/hydroxyde et donc aux états inoccupés de NiO ce qui est incompatible avec les spectres de conductance différentielle normalisée présentés sur la Figure III-23.

La deuxième hypothèse qui permet d'expliquer ce déplacement en énergie du haut de la bande de valence est la présence d'une concentration en lacunes cationiques (Ni^{2+}) plus élevée aux joints de grains de la couche externe qu'aux grains de cette dernière. En effet la présence de lacunes cationiques va générer une semi-conductivité de type p aux joints de grains de cette couche déplaçant ainsi localement le bord de la bande de valence de la structure électronique de la couche externe vers le niveau de Fermi.

Les spectres de conductance différentielle normalisée mesurés aux grains et aux joints de grains de la couche externe du film passif (cf. Figure III-23) montrent dans les deux cas une densité d'états inoccupés importante pour $V_t \geq 0,6-0,7$ V. Ces états sont probablement dus à la présence d'oxyde de nickel, NiO, dans le film passif. En effet, ils ont été observés dans le cas du film composé principalement d'oxyde de nickel et non dans le cas du film passif composé principalement d'hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ces états attribués à la modification de la symétrie des sites cationiques à la surface de NiO hydroxylé superficiellement (cf. Paragraphe III.A.2.3), sont également mesurés dans le cas du film passif duplex suggérant qu'ils subsistent à l'interface oxyde/hydroxyde. Ceci est cohérent avec le fait que la symétrie des sites cationiques à l'interface est également modifiée par rapport à celle des sites cationiques de bulk pour NiO. Le déplacement des états inoccupés vers des énergies supérieures (le premier pic est déplacé de 0,59 (cf. Figure III-7) à 0,95 eV (cf. Figure III-23)) pour le film passif duplex pourrait être lié à la nature différente de l'interface oxyde/hydroxyde par rapport au film simple NiO terminé par une monocouche de groupements hydroxydes.

La comparaison des spectres obtenus sur le film passif simple formé en milieu acide (cf. Figure III-7) avec ceux obtenus sur le film passif duplex formé en milieu alcalin (cf. Figure III-23) révèle une autre différence frappante. Les spectres obtenus sur le film simple en milieu acide montrent une forte diminution entre 0,2 et 1,2 V des états inoccupés aux joints de grains du film passif alors que les spectres obtenus sur le film duplex ne montrent pas de différence significative pour les états inoccupés aux joints de grains. Cette observation qui peut paraître au premier abord contradictoire, s'explique en tenant compte du modèle proposé sur la Figure III-24 pour décrire le film passif duplex formé en milieu basique à $E_s = 340$ mV sur Ni(111). Ce modèle est construit sur la base de nos mesures topographiques présentées au Paragraphe III.B.3.1 et des données XPS obtenues par Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990]. Nos mesures topographiques suggèrent en effet que les joints de grains de la couche externe d'hydroxyde ne sont pas dans la continuité des joints de grains de la couche interne, auquel cas nous devrions pouvoir mesurer des profondeurs aux joints de grains de la couche externe largement supérieures à 1,9 nm. En d'autres termes les joints de grains de la couche externe ne coïncident pas avec ceux de la couche interne. Par conséquent, lorsque la mesure spectroscopique est réalisée au niveau d'un grain de la couche externe d'hydroxyde, les états inoccupés sondés peuvent être ceux des grains ou des joints de grains de la couche interne de NiO. Cependant le nombre de mesures coïncidant avec les joints de grains de la couche interne est nécessairement faible du fait de la beaucoup plus faible fraction de surface occupée par les joints de grains de la couche interne par rapport à celle occupée par les grains. Ainsi la quasi-totalité des mesures spectroscopiques effectuées aux joints de grains de la couche externe est faite à l'aplomb de grains de la couche interne, de même que la quasi-totalité des mesures effectuées aux grains de la couche externe.

Ainsi les mesures spectroscopiques groupées suivant qu'elles sont obtenues sur un site granulaire ou un site inter-granulaire de la couche externe ne permettent pas d'obtenir une information sur la structure électronique des joints de grains de la couche interne. Les états inoccupés sondés sont probablement les états de surface des grains de la couche interne, que la mesure soit réalisée sur un grain ou sur un joint de grain de la couche externe.

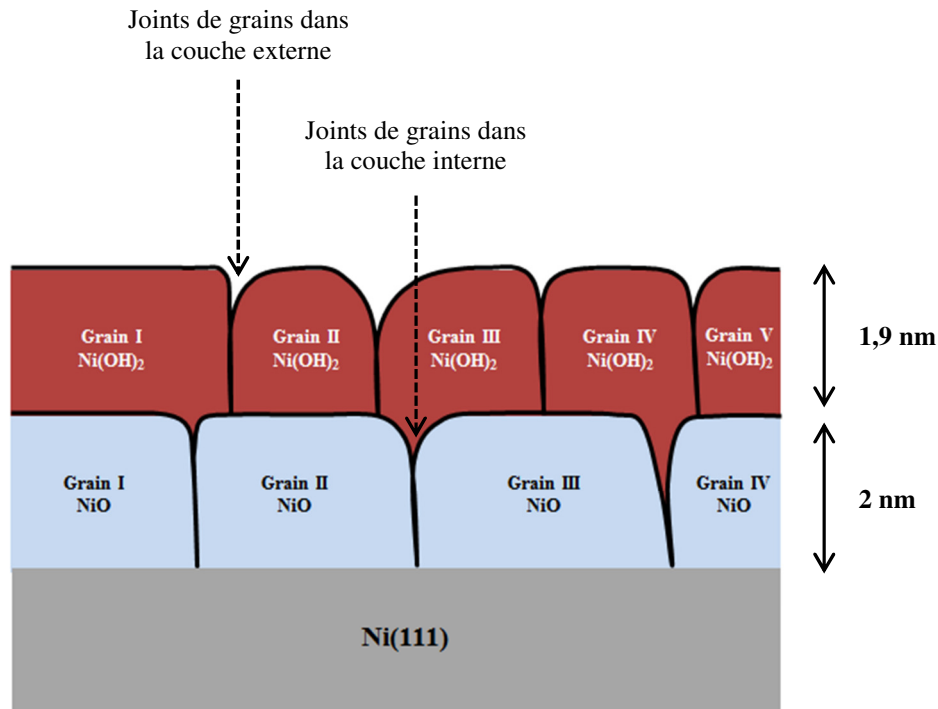


Figure III-24 : Modèle bicouche proposé à partir de nos mesures topographiques présentées au Paragraphe III.B.3 pour le film passif formé sur Ni(111) en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH=13) à $E_s = 340$ mV. Les joints de grains de la couche externe de Ni(OH)_2 ne coïncident pas avec les joints de grains de la couche interne de NiO. Les épaisseurs de la couche interne et de la couche externe sont obtenues à partir des mesures XPS de Hoppe et Strehblow [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990].

La densité d'états inoccupés mesurée aux grains de la couche externe pour $V_t \geq 1,4$ V peut être due au fait qu'on a atteint le bas de bande de conduction de la couche externe de Ni(OH)_2 . En effet, les valeurs de ~ 3 eV rapportées dans la littérature [Jang, 2005 ; Sunseri, 1995] pour la largeur de la bande interdite de la partie externe du film passif duplex impliquent que le bas de la bande de conduction soit située vers $V_t \cong 1,4 \pm 0,1$ V, c'est-à-dire à $1,4 \pm 0,1$ eV au-dessus du niveau de Fermi ($E_C = E_V + 3$ eV avec $E_V = -1,6 \pm 0,1$ V). Aux joints de grains le fait que le haut de la bande de valence (E_V) de l'hydroxyde est situé à $-0,4 \pm 0,1$ V implique que le bas de la bande de conduction soit situé vers $V_t \cong 2,6 \pm 0,1$ V.

Les diagrammes de bandes présentés sur la Figure III-25 illustrent la structure électronique de surface mesurée par spectroscopie à effet tunnel (STS) au niveau des grains et des joints de grains de la couche externe du film passif duplex. Ils tiennent compte du fait que la quasi-totalité des mesures spectroscopiques obtenues sur les grains ou les joints de grains de la couche externe est faite à l'aplomb de grains de la couche interne. Le gap de la couche interne constituée d'oxyde de nickel est supposé avoir une largeur de 3,5 eV et le gap de la

couche externe constituée d'hydroxyde de nickel est supposé avoir une largeur de 3 eV. Le domaine d'énergie sondé est de 4 V répartis symétriquement de part et d'autre du niveau de Fermi ($-2 < V_t < 2$ V).

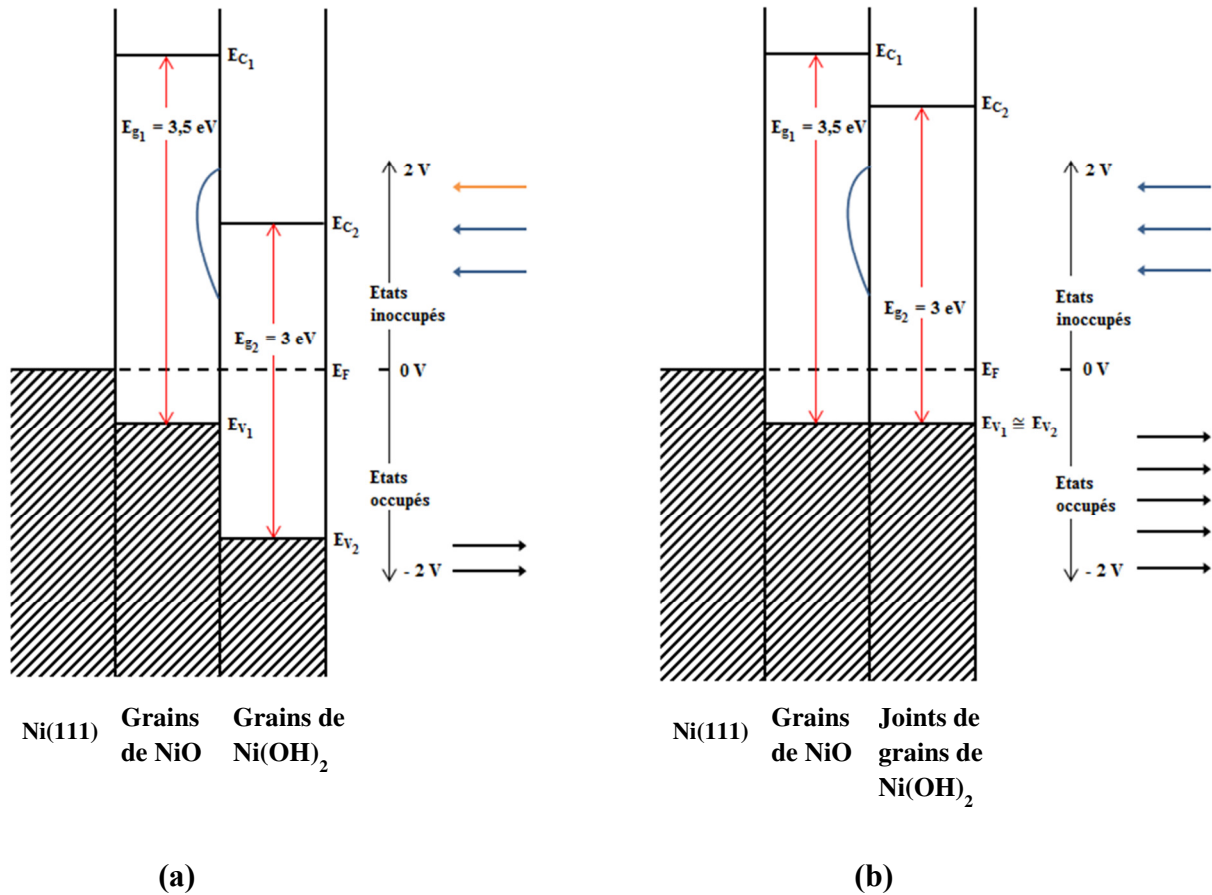


Figure III-25 : Diagrammes de bande déduits des spectres de conductance différentielle normalisée mesurés au niveau des grains et des joints de grains du film passif duplex formé en milieu basique à $E_s = 340$ mV sur le nickel. E_F est le niveau de Fermi de l'échantillon. E_g , E_V et E_C sont respectivement la largeur du gap, le niveau d'énergie du bord de la bande de valence et le niveau d'énergie du bord de la bande de conduction. Ces caractéristiques sont en indice 1 pour NiO et en indice 2 pour Ni(OH)_2 . (a) Structure électronique du film passif duplex au niveau des sites granulaires de la couche externe d'hydroxyde et à l'aplomb des grains de la couche interne de NiO. (b) Structure électronique du film passif duplex au niveau des joints de grains de la couche externe d'hydroxyde et à l'aplomb des grains de la couche interne de NiO.

Le diagramme de bande déduit des mesures spectroscopiques réalisées sur les grains de la couche externe montre que certains états de surface de NiO sont situés à des énergies inférieures à E_{C2} (le bas de la bande de conduction de Ni(OH)_2) alors que d'autres sont à des énergies supérieures. Le diagramme de bande déduit des mesures spectroscopiques réalisées

sur les joints de grains de la couche externe montre que tous les états de surface de NiO sont situés à des énergies inférieures à E_{C_2} dans ce cas.

Au niveau des grains de la couche externe (cf. Figure III-25(a)) et pour $V_t \leq -1,6 \pm 0,1$ V, le courant tunnel est dû au transfert électronique des états occupés de la bande de valence de la couche d'hydroxyde vers les états inoccupés de la pointe métallique (flèches noires sur la Figure III-25(a)). Pour $-1,6 \pm 0,1 < V_t < 0,32 \pm 0,05$ V un gap de surface est clairement mesuré du fait d'une densité d'états nulle dans cette fenêtre de bias et d'un transfert tunnel direct entre la pointe et le substrat métallique (et vice-versa) bloqué par l'épaisseur du film (3,9 nm). La réaugmentation du courant tunnel pour $V_t \geq 0,32 \pm 0,05$ V est attribuée à la présence des états inoccupés de surface de NiO à l'interface oxyde/hydroxyde. Ces états schématisés par un arc en bleu permettent le transfert électronique de la pointe vers le substrat métallique selon un mécanisme dit indirect (flèches bleues). Ce transfert est possible à travers la couche d'hydroxyde du fait de sa faible épaisseur ($\sim 1,9 \text{ nm} < 2\text{-}3 \text{ nm}$). Pour $V_t \geq 1,4 \pm 0,1$ V, le courant tunnel résulte probablement du transfert électronique des états occupés de la pointe vers la bande de conduction de l'hydroxyde (flèche orange).

Au niveau des joints de grains de la couche externe (cf. Figure III-25(b)) et pour $V_t \leq -0,4 \pm 0,1$ V, le courant tunnel est dû au transfert électronique des états occupés de la bande de valence de la couche d'hydroxyde vers les états inoccupés de la pointe métallique (flèches noires). Pour $-0,4 \pm 0,1 < V_t < 0,32 \pm 0,05$ V, un gap de surface est également mesuré indiquant qu'aucun transfert électronique n'est possible dans cette fenêtre de bias. Au-delà de 0,32 V, l'augmentation de la densité d'états est due à un mécanisme de transfert tunnel indirect *via* les états électroniques de surface de NiO (flèches bleues). Le bas de la bande de conduction aux joints de grains de l'hydroxyde situé vers $V_t \cong 2,6 \pm 0,1$ V n'est pas atteint du fait que le balayage est stoppé à $V_t = 2$ V.

Remarquons enfin que les diagrammes de bande sont construits en supposant que le gap de la couche externe d'hydroxyde est de 3 eV. Toutefois le gap de cette couche peut être plus large puisque les mesures effectuées par UV sur Ni(OH)₂ indique une valeur de 3-3,5 eV [Hermet, 2011]. Dans le cas où le gap de Ni(OH)₂ serait de l'ordre de 3,5 eV, la densité d'états inoccupés mesurée au niveau des sites granulaires et inter-granulaires serait uniquement due à un mécanisme de transfert indirect des états occupés de la pointe vers les états inoccupés du substrat *via* les états de surface de NiO.

III.C. Bilan et implication sur les propriétés de résistance à la corrosion et les mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée sur le nickel

La procédure de préparation du Ni(111) adoptée dans cette thèse a permis de préparer des surfaces bien définies aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. Les images STM obtenues *in situ* en milieu acide ainsi que la charge mesurée sous le pic attribué à la réduction de l'oxyde natif montrent que la surface est réduite après prétraitement cathodique. Le prétraitement par cyclage effectué en milieu alcalin permet de réduire l'oxyde natif, de déterminer le pic associé à la formation de Ni(OH)_2 et de s'assurer que la surface est métallique avant toute passivation.

La surface a été passivée par saut de potentiel dans le domaine passif. La structure des films passifs formés est granulaire dans les conditions choisies au cours de ce chapitre. Les grains et les joints de grains sont identifiés clairement sur les images topographiques enregistrées en utilisant le microscope en mode dit Topo-Spectro combinant les mesures topographiques et spectroscopiques.

Les profondeurs aux joints de grains sont compatibles avec les épaisseurs équivalentes déterminées par XPS. Elles suggèrent la présence de discontinuités locales en épaisseur correspondant aux joints de grains.

Les mesures spectroscopiques locales combinées à l'imagerie de la surface à l'échelle nanométrique ont été réalisées pour la première fois sur des films passifs ultramincés. La détermination a posteriori des sites d'enregistrement permet de distinguer les mesures réalisées sur des sites granulaires de celles réalisées sur des sites inter-granulaires (joints de grains).

Les courbes $I(V_t)$ et les courbes de conductance différentielle normalisée montrent clairement que les propriétés électroniques des sites granulaires diffèrent de celles des sites inter-granulaires. Les courbes $I(V_t)$ dépendent de la distance de séparation pointe-échantillon et ne peuvent pas être reliées directement à la structure électronique. Par contre, les courbes de conductance différentielle normalisée sont indépendantes de cette distance et reflètent directement les propriétés électroniques locales des films passifs.

Le film passif formé en milieu acide à $E_s = 815$ mV est composé de NiO(111) hydroxylé superficiellement et a une épaisseur de 1,7-2,2 nm selon les données de la littérature. Les courbes de conductance différentielle normalisée montrent que la densité d'états inoccupés est prononcée entre 0,5 et 1,5 V sur les grains, suggérant ainsi la présence d'états de surface inoccupés Ni 3d de NiO dans cette gamme d'énergie. Aux joints de grains, cette densité augmente entre 0,5 et 1,2 V tout en restant inférieure à celle mesurée aux grains indiquant l'absence de certains des états inoccupés de surface au niveau des joints de grains du film passif. Au-delà de 1,2 V, la densité d'états inoccupés devient identique pour les deux sites (granulaire et inter-granulaire). La courbe de conductance différentielle normalisée associée aux grains montre que le haut de la bande de valence est situé à $0,54 \pm 0,03$ eV en dessous du niveau de Fermi, en très bon accord avec les mesures d'UPS effectuées sur NiO [Hufner, 1992]. Aux joints de grains, le haut de la bande de valence est situé à $0,66 \pm 0,03$ eV en dessous du niveau de Fermi. Ce déplacement qui indique l'atténuation du caractère semi-conducteur p du film passif aux joints de grains suggère la présence de lacunes d'oxygène dans les sites inter-granulaires. La présence de lacunes d'oxygène permet également d'expliquer la forte diminution de la densité des états inoccupés Ni 3d entre 0,2 et 1,2 V au niveau des joints. Par ailleurs, les courbes de conductance différentielle normalisée montrent une gamme d'énergie où la densité d'états devient minimale sans toutefois s'annuler. La largeur de cette gamme d'énergie est de l'ordre de $0,74 \pm 0,06$ eV (entre $-0,54 \pm 0,03$ et $0,20 \pm 0,03$ V) pour les grains du film passif et de $1,17 \pm 0,06$ eV (entre $-0,66 \pm 0,03$ et $0,51 \pm 0,03$ V) pour les joints de grains. La densité d'états ne s'annule pas complètement dans cette gamme d'énergie du fait d'un mécanisme de transfert tunnel direct se produisant entre le substrat métallique et la pointe (et vice-versa), possible dans le cas présent où l'épaisseur du film est inférieure à 2-3 nm.

Le film passif formé en milieu alcalin à $E_s = -270$ mV est composé essentiellement de Ni(OH)₂ et a une épaisseur de 1,5 nm au plus selon les données de la littérature. Les spectres de conductance différentielle normalisée ne montrent la présence d'états de surface inoccupés entre 0 et 1,5 eV ni aux grains du film passif, ni aux joints de grains, en accord avec l'absence d'oxyde de nickel en quantité significative dans le film passif. La faible densité d'états observée sur les spectres de conductance différentielle normalisée aussi bien aux grains qu'aux joints de grains est attribuée à un mécanisme de transfert tunnel direct entre la pointe et le substrat métallique (et vice-versa). Aucun état électronique n'est mesurée dans la fenêtre

d'énergie +/- 1,5 eV de part et d'autre du niveau de Fermi, indiquant un gap d'au moins 3 eV pour le film passif formé dans ces conditions.

Le film passif formé en milieu alcalin à $E_s = 340$ mV est un film duplex composé d'une couche interne de NiO d'épaisseur 2 nm et d'une couche externe de Ni(OH)₂ d'épaisseur 1,9 nm selon les données de la littérature [Hoppe, 1989 ; Hoppe, 1990]. Dans ce cas, l'épaisseur plus élevée du film permet de bloquer le transfert tunnel direct entre pointe et échantillon avec pour conséquence l'observation d'une fenêtre d'énergie dans laquelle la densité d'états est nulle. La courbe de conductance différentielle normalisée mesurée sur les grains du film passif montre un gap de surface d'une largeur de $1,92 \pm 0,15$ eV (entre $-1,6 \pm 0,1$ et $0,32 \pm 0,05$ V) clairement réduite aux joints de grains du film passif à $0,72 \pm 0,15$ eV (entre $-0,4 \pm 0,1$ et $0,32 \pm 0,05$ V).

La courbe de conductance différentielle normalisée associée aux grains de la couche externe de Ni(OH)₂ montre que le haut de la bande de valence est situé à $1,6 \pm 0,1$ eV en dessous du niveau de Fermi, en très bon accord avec les mesures d'UPS obtenues sur un film passif formé dans des conditions proches de celles choisies dans notre cas. Aux joints de grains de la couche d'hydroxyde externe, le haut de la bande de valence est situé à $0,4 \pm 0,1$ eV en dessous du niveau de Fermi. Ce déplacement en énergie traduit une semi-conductivité de type p aux joints de grains de la couche externe d'hydroxyde liée à la présence d'une concentration en lacunes cationiques plus élevée aux joints de grains de cette couche.

La densité d'états inoccupés est sensiblement identique entre sites granulaires et sites inter-granulaires de la couche externe. De plus, les spectres de conductance différentielle normalisée montrent une densité d'états inoccupés prononcée pour $V_t \geq 0,6-0,7$ V. Cette densité d'états est attribuée à la présence de NiO en quantité significative dans le film passif et plus particulièrement à la modification de la symétrie des sites cationiques situés à l'interface oxyde/hydroxyde par rapport aux sites cationiques du volume de NiO. Ces états sont déplacés vers des énergies supérieures par rapport à ceux mesurés sur les grains du film passif constitué de NiO hydroxylé seulement en surface, suggérant que ce déplacement est dû à la présence d'une couche d'hydroxyde tridimensionnelle couvrant la couche de NiO. L'absence de différence significative entre sites granulaires et sites inter-granulaires de la couche externe est expliquée par le fait que les mesures spectroscopiques locales et moyennées sur les grains ou les joints de grains de la couche externe ne permettent pas de discriminer grains et joints de grains de la couche interne du fait de l'absence de coïncidence

entre les joints de grains des deux couches. Ainsi, les mesures spectroscopiques aux bias positifs reflètent la densité d'états inoccupés des grains de la couche interne, indépendamment du site de mesure sur la couche externe. Pour $V_t \cong 1,4 \pm 0,1$ V, le bas de la bande de conduction de la couche d'hydroxyde est probablement atteint au niveau des sites granulaires. Au niveau des sites inter-granulaires, le bas de la bande de conduction ne serait atteint que vers $V_t \cong 2,6 \pm 0,1$ V.

Ces résultats impliquent que les joints de grains du film passif sont des sites privilégiés où des attaques locales de la surface peuvent se produire. En effet nos mesures spectroscopiques locales sur le film passif formé en milieu acide ont montré qu'aux joints de grains des lacunes d'oxygènes viennent s'ajouter aux lacunes cationiques qui sont les défauts ponctuels prépondérants aussi bien aux grains qu'aux joints de grains du film passif. La présence de ces lacunes d'oxygène dans les sites inter-granulaires implique que le transport de matière à travers le film passif y est plus rapide. Ceci est cohérent avec le fait que les joints de grains constituent des courts-circuits de diffusion facilitant la diffusion ionique à travers les couches d'oxydes [Atkinson, 1978 ; Singh Raman, 1992 ; Smeltzer, 1975] et en particulier avec la prédiction de Cathcart *et al* [Cathcart, 1969] d'un coefficient de diffusion aux joints de grains (D_{gb}) supérieur à celui du volume (D_v) pour le film d'oxyde formé sur un substrat de Ni(111). On peut donc s'attendre à ce que la pénétration dans le film passif des ions agressifs, comme par exemple les chlorures, à partir de l'interface film / solution vers l'interface métal / film se fasse préférentiellement aux joints des grains du fait de la présence de ces lacunes d'oxygène, conduisant ainsi à une rupture locale de la passivité. Cette suggestion est cohérente avec les résultats expérimentaux de Maurice *et al* [Maurice, 2007] obtenus par AFM *ex situ* sur un monocristal de Ni(111) pré-passivé en milieu acide en l'absence de chlorures puis exposé aux ions Cl^- par addition de NaCl, qui montrent que l'initiation des piqûres est localisée aux joints de grains du film passif. De plus, cette suggestion est également cohérente avec le mécanisme de rupture locale de la passivité qui a été avancé par Marcus *et al* [Marcus, 2008] et qui propose que la pénétration et la diffusion des chlorures se fait préférentiellement *via* les sites inter-granulaires.

Les mesures topographiques obtenues sur le film duplex formé en milieu basique montrent que les joints de grains de la couche externe ne coïncident pas avec ceux de la couche interne. De plus, les mesures spectroscopiques ne traduisent pas la présence préférentielle de lacunes d'oxygène aux joints de grains de la couche d'hydroxyde. Ceci suggère que la pénétration des chlorures et leur diffusion vers l'interface métal / film pourrait

être inhibée voire bloquée par la couche externe du film duplex. Toutefois un mécanisme d'adsorption par substitution des ions hydroxydes par des ions chlorures pourrait conduire à la formation de complexes chlorurés (Ni(OH)Cl et NiCl_2) se détachant de la surface et passant en solution [Bouzoubaa, 2008 ; Bouzoubaa, 2009] amorçant ainsi l'amincissement de la couche externe et l'élargissement de ses joints de grains et conduisant à la formation de pores dans cette couche. Par ce biais les chlorures pourraient accéder à la couche interne pour y pénétrer préférentiellement aux joints de grains du fait de la présence de lacunes d'oxygène dans ces sites inter-granulaires selon le même mécanisme que celui évoqué précédemment pour les films formés en milieu acide. A notre connaissance aucune étude expérimentale d'exposition d'un film passif duplex à des ions chlorures qui permettrait une meilleure compréhension de la rupture de la passivité d'un tel film à l'échelle de sa nanostructure n'a été effectuée à ce jour.

Remarquons que les mécanismes proposés ici afin d'expliquer la rupture de la passivité de la couche passive par des ions chlorures considèrent des films passifs formés préalablement en absence des chlorures puis exposés à ces ions agressifs. Une passivation en présence d'ions chlorures pourrait conduire à des films passifs possédant une composition une structure, et des propriétés électroniques différentes de celles des films formés dans un milieu ne contenant pas de chlorures [Marcus, 1993].

Chapitre IV :

Etude *in situ* par microscopie à effet tunnel de la nanostructure de la couche passive formée sur acier inoxydable

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est d'étudier les modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) d'une surface monocristalline de Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par un film d'oxyde natif. Nous présentons dans un premier temps les mesures topographiques effectuées par deux techniques d'imagerie différentes (*ex situ* STM et *ex situ* AFM) sur le film natif formé après exposition à l'air du monocristal, puis les mesures topographiques effectuées par STM *in situ* sous contrôle du potentiel électrochimique (EC-STM) sur les films obtenus après polarisation de la surface à différents potentiels dans le domaine pré-passif ou passif. L'effet du potentiel de polarisation ainsi que l'effet du temps de vieillissement sur la nanostructure et la cristallisation du film seront discutés en comparant les différents films formés.

IV.A. Topographie de la surface de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par le film d'oxyde natif

La topographie, observée par STM *ex situ*, de la surface de l'échantillon monocristallin d'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) (at%) après recuit sous hydrogène et exposition à l'air est présentée sur la Figure IV-I. Elle est caractérisée par une succession de marches et de terrasses et par des zones claires et sombres distribuées de manière non ordonnée sur les terrasses. De plus, des zones de couleur intermédiaire sont facilement identifiables sur les terrasses.

Des terrasses étendues, qui peuvent atteindre 1040 nm de largeur, alternent avec des régions où des terrasses plus étroites, 15 à 60 nm de large, se succèdent (cf. Figure IV-1(a)). La hauteur des marches séparant les terrasses varie entre 0,7 et 1,1 nm. Compte tenu de la distance réticulaire de 0,18 nm séparant deux plans successifs d'orientation (100) de l'alliage, les marches mesurées sont de hauteur multi-atomique (4 à 6 plans atomiques). Cette

topographie en marches et terrasses est celle du substrat. Elle résulte de la désorientation résiduelle de la surface d'environ $0,42^\circ$ par rapport à l'orientation cristallographique (100).

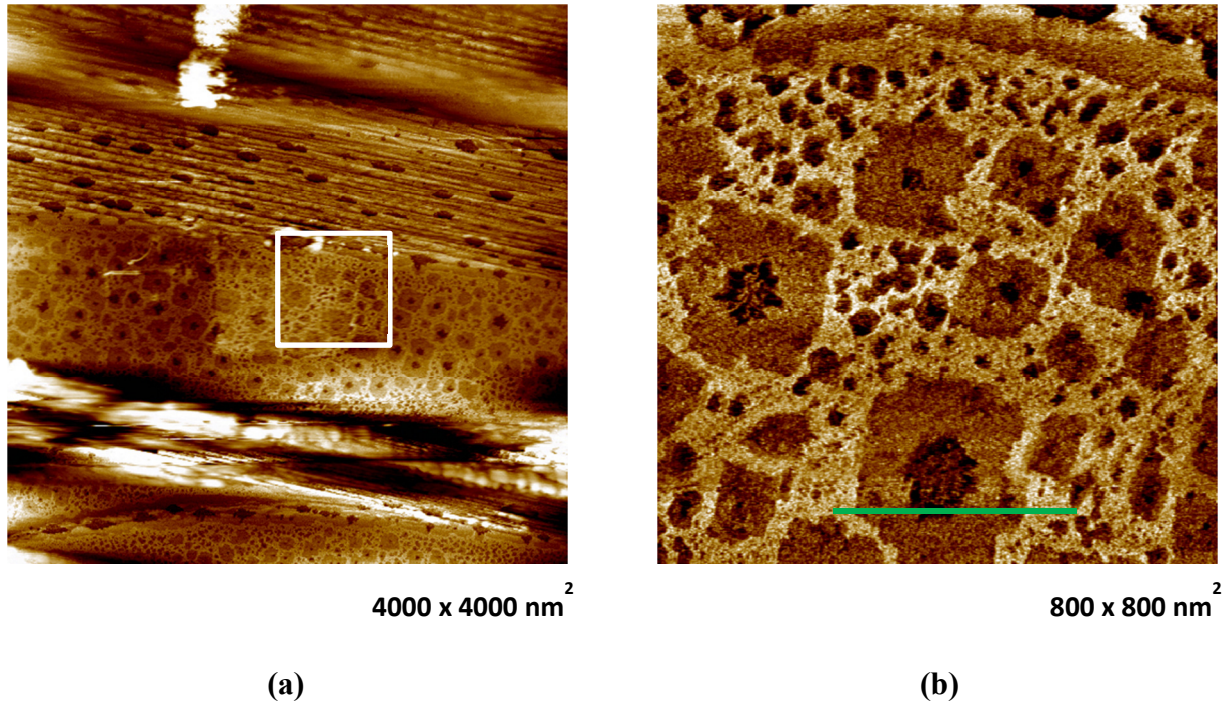


Figure IV-1 : Images STM topographiques de la surface monocristalline de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) couverte d'oxyde natif formé lors de l'exposition à l'air de l'échantillon après recuit sous hydrogène à 900 °C. (a) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1,5$ V, $\Delta Z = 4$ nm. (b) $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1,5$ V, $\Delta Z = 1,5$ nm. L'image (b) correspond à un zoom réalisé dans la zone marquée sur l'image (a).

Les zones claires, intermédiaires et sombres sont agrandies sur l'image présentée en Figure IV-1(b). Deux hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer la présence de ces zones : la première est qu'elles reflètent la présence de trois niveaux topographiques dans le film d'oxyde : un niveau haut (clair), un niveau intermédiaire (marron) et un niveau bas (sombre). Le Tableau IV-1 compile les valeurs de différence de hauteur mesurées entre ces zones. La deuxième hypothèse est que le film natif contient trois zones qui possèdent une densité d'états (ρ) à $V_t = 1,5$ V qui varie et décroît dans l'ordre : ρ (zones claires) $>$ ρ (zones intermédiaires) $>$ ρ (zones sombres). Dans ce cas, les différences de hauteur observées entre les zones seraient apparentes et ne reflèteraient pas la topographie du film natif.

Film étudié	Différences de hauteur (nm)			Taille des grains (nm)
	hauts - Intermédiaires	Intermédiaires - bas	hauts - bas	
Film natif (STM) (terrasses larges)	0,23-0,56	0,40-0,76	0,75-1,3	4,6-7
Film natif (AFM) (terrasses larges)	0,22-0,54	0,41-0,73	0,69-1,1	
Film natif (STM) (terrasses étroites)	0,23-0,69	0,46-0,85	0,76-1,25	4,6-7
Film pré-passif ($E_s = -57$ mV ; $t = 59-119$ min)	0,24-0,75	0,67-2,5	1,27-3,2	4,5-7,2
Film passif ($E_s = 350$ mV ; $t = 94$ min)	0,32-1,7	0,51-0,92	1,14-2,3	4,6-14,1
Film passif ($E_s = 500$ mV ; $t = 175$ min)	0,64-1,54	0,42-0,88	1,52-2,3	4,2-14
Film passif ($E_s = 500$ mV ; $t = 257$ min)	1,1-2,79	0,80-2,2	2,1-4,6	4,2-16
Film passif ($E_s = 700$ mV ; $t = 146$ min) (terrasses et marches)	0,75-1,8	0,46-0,97	1,5-2,3	4,3-14,4
Film passif ($E_s = 700$ mV ; $t = 146$ min) (sans marche)	0,2-0,46	0,37-0,72	0,59-1,5	3,9-8,3

Tableau IV-1 : Caractéristiques morphologiques des différents films étudiés. Les différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques de chacun de ces films sont indiquées ainsi que la taille latérale des grains.

Afin de trancher entre ces deux hypothèses nous avons complété ces mesures STM par des mesures AFM et par des mesures STS. Les images AFM obtenues en mode contact intermittent (tapping mode) sont présentées sur la Figure IV-2. Les mesures STS sont présentées au Chapitre V.

Nous retrouvons sur les images AFM des terrasses étendues (570 à 670 nm de large) alternant avec des régions présentant des successions de terrasses étroites (15 à 85 nm) ainsi que la présence de zones claires, intermédiaires et sombres distribuées de manière non ordonnée sur les terrasses. La persistance de ces zones sur les images AFM, indépendantes de la densité d'états du film natif, permet de les attribuer sans ambiguïté à la présence de trois niveaux topographiques.

La hauteur des marches séparant les terrasses varie entre 0,25 et 1,3 nm en bon accord avec les mesures STM. Compte tenu de la distance réticulaire entre les plans (100) de l'alliage (0,18 nm), la présence de marches multi-atomiques est confirmée. A partir du nombre de terrasses coupant la diagonale de l'image présentée sur la Figure IV-2(a) et de la hauteur moyenne des marches, on déduit un angle moyen de désorientation de la surface de $0,46^\circ$ par rapport au plan (100) des terrasses.

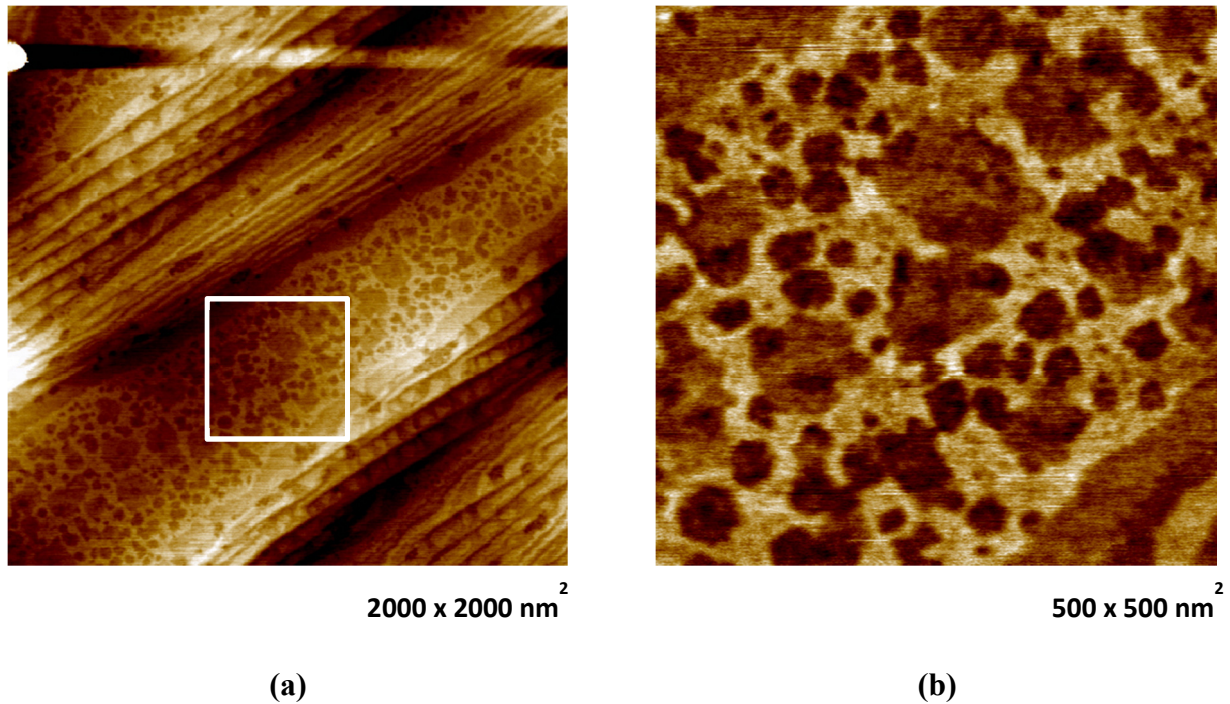


Figure IV-2 : Images AFM topographiques de la surface monocristalline de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) couverte d'oxyde natif formé lors de l'exposition à l'air de l'échantillon après recuit sous hydrogène à 900 °C. (a) $\Delta Z = 5$ nm. (b) $\Delta Z = 1,5$ nm. L'image (b) correspond à un zoom réalisé dans le carré blanc sur l'image (a)

Les valeurs des différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques relevées à partir des images AFM sont compilées dans le Tableau IV-1. Elles sont presque identiques à celles relevées à partir des mesures STM. Selon les données XPS [Maurice, 1998], l'épaisseur de la couche d'oxyde natif formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) est de 1,8 à 2 nm (cf. Tableau I-9). Cette valeur représente une épaisseur équivalente moyenne et la topographie observée peut donc être interprétée par une dispersion locale en épaisseur de la couche d'oxyde natif. Les parties les plus minces de la couche correspondent aux niveaux bas (sombres) dans les images STM et AFM alors que les parties les plus épaisses correspondent aux niveaux hauts (clairs) sur les images. A l'aide du logiciel de traitement d'image WSxM, on peut estimer à partir des images STM et AFM (Figure IV-1(b) et Figure IV-2(b)) obtenues sur des terrasses larges que respectivement 59%, 36,5% et 4,5% de la surface sont couverts par les niveaux

topographiques intermédiaire, haut (clair) et bas (sombre). En tenant compte de ces valeurs et des différences de hauteur moyennes entre les trois niveaux topographiques ($0,35 \pm 0,1$ nm entre les niveaux clairs et intermédiaires, $0,60 \pm 0,1$ nm entre les niveaux intermédiaires et sombres et $1 \pm 0,1$ nm entre les niveaux hauts et bas), il est possible de construire un modèle représentatif de la topographie de l'oxyde natif formé sur les terrasses larges. La Figure IV-3 présente le modèle établi pour une épaisseur moyenne de la couche d'oxyde de 2 nm.

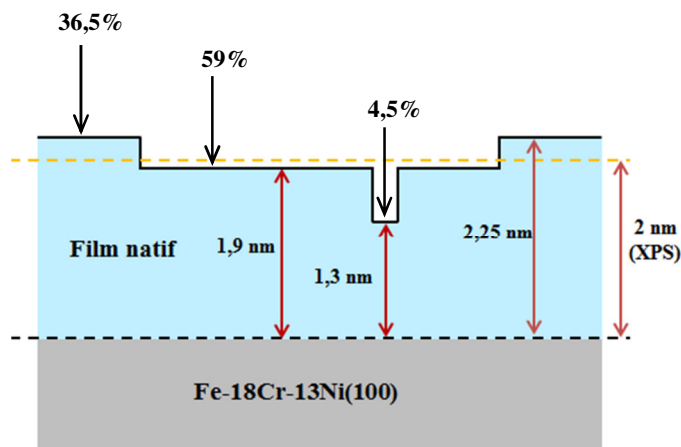


Figure IV-3 : Modèle représentatif de la dispersion locale en épaisseur de la couche d'oxyde natif formé sur les terrasses larges (100) de l'alliage. L'épaisseur de la couche d'oxyde au niveau topographique haut est supérieure à l'épaisseur équivalente moyenne déterminée par XPS. En revanche les épaisseurs des niveaux topographiques intermédiaire et bas sont inférieures à l'épaisseur équivalente.

Les terrasses étroites du substrat présentent également trois niveaux topographiques mais avec des taux de couverture différents de ceux trouvés sur les terrasses larges. La Figure IV-4(a) montre une image STM mesurée sur les terrasses étroites. Nous trouvons des différences de hauteur moyennes entre les trois niveaux topographiques quasi identiques à celles trouvées sur les terrasses larges (cf. Tableau IV-1). Toutefois le niveau topographique haut (clair) couvre une fraction de surface plus grande que le niveau intermédiaire. L'estimation des fractions de surface couverte par chacun des trois niveaux topographiques à partir de l'image IV-4(a) donne en effet respectivement 60%, 36,5%, et 3,5% pour les niveaux topographiques haut, intermédiaire et bas. Le modèle représentatif de la topographie de l'oxyde natif formé sur les terrasses étroites établi à partir de ces valeurs et pour une épaisseur moyenne de la couche de 2 nm est présenté sur la Figure IV-4(b). Il montre que la formation d'un film d'oxyde natif localement plus épais prédomine sur les terrasses étroites.

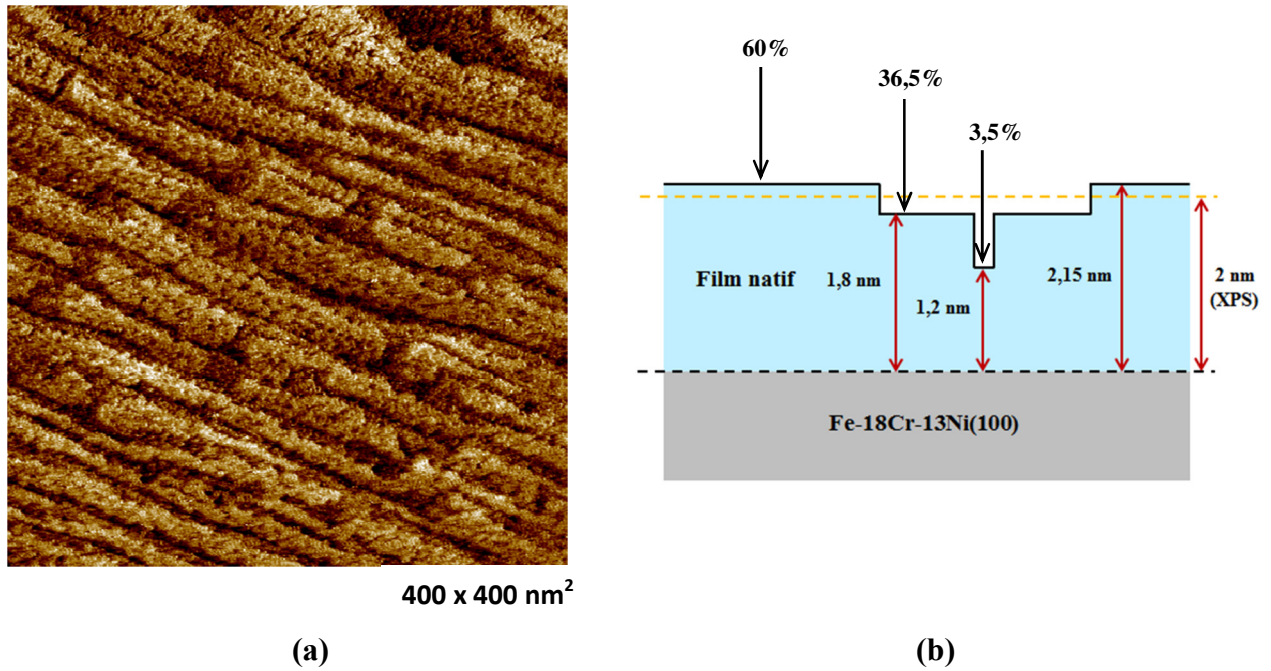


Figure IV-4 : Topographie de l'oxyde natif sur les terrasses étroites de la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100). (a) Image STM topographique. $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 2$ V, $\Delta Z = 2$ nm. (b) Modèle représentatif de la dispersion locale en épaisseur de la couche d'oxyde natif.

Cette différence de fraction de surface couverte par les parties les plus épaisses du film d'oxyde natif entre terrasses larges et terrasses étroites suggère que le mécanisme de croissance du film n'est pas homogène sur la totalité de la surface métallique et est influencé par la présence des marches. L'analyse des images présentées sur les Figures IV-1(b) et IV-2(b) montre que les niveaux bas et intermédiaires sur les terrasses larges correspondent à des plages de forme quasi circulaire pour les premiers et plus carrée pour les seconds. Les dimensions latérales de ces plages varient de 13 à 214 nm. Les plages associées au niveau intermédiaire semblent donc trop larges pour pouvoir croître sur les terrasses étroites dont la largeur varie de 24 à 54 nm (cf. Figure IV-4(a)) et leur croissance latérale semble ainsi interrompue par la présence des marches. Sur les terrasses étroites les plages hautes sont étendues dans le sens de la longueur des terrasses sur des distances qui varient entre 75 et 296 nm, la largeur allant de 10 à 46 nm. Les discontinuités, pour la plupart circulaires, ont des dimensions latérales qui varient de 2,2 à 4,9 nm. On trouve également des discontinuités plus étendues mais dont les dimensions, longueur et largeur qui varient respectivement de 10 à 39 nm et de 20 à 37 nm semblent limitées par la croissance latérale préférentielle des plages hautes. Une compréhension plus approfondie de ces différences nécessiterait une étude spécifique et détaillée de la croissance du film natif qui n'a pas été réalisée au cours de cette

thèse. Une telle étude pourrait être effectuée par microscopie à effet tunnel sous ultravide et exposition contrôlée à l'oxygène ou à l'air reconstitué.

La Figure IV-5 présente une vue agrandie extraite par zoom numérique de l'image présentée sur la Figure IV-1(b) et un profil de hauteur réalisé sur cette vue. Ces données mettent en évidence la morphologie nanogranulaire du film natif.

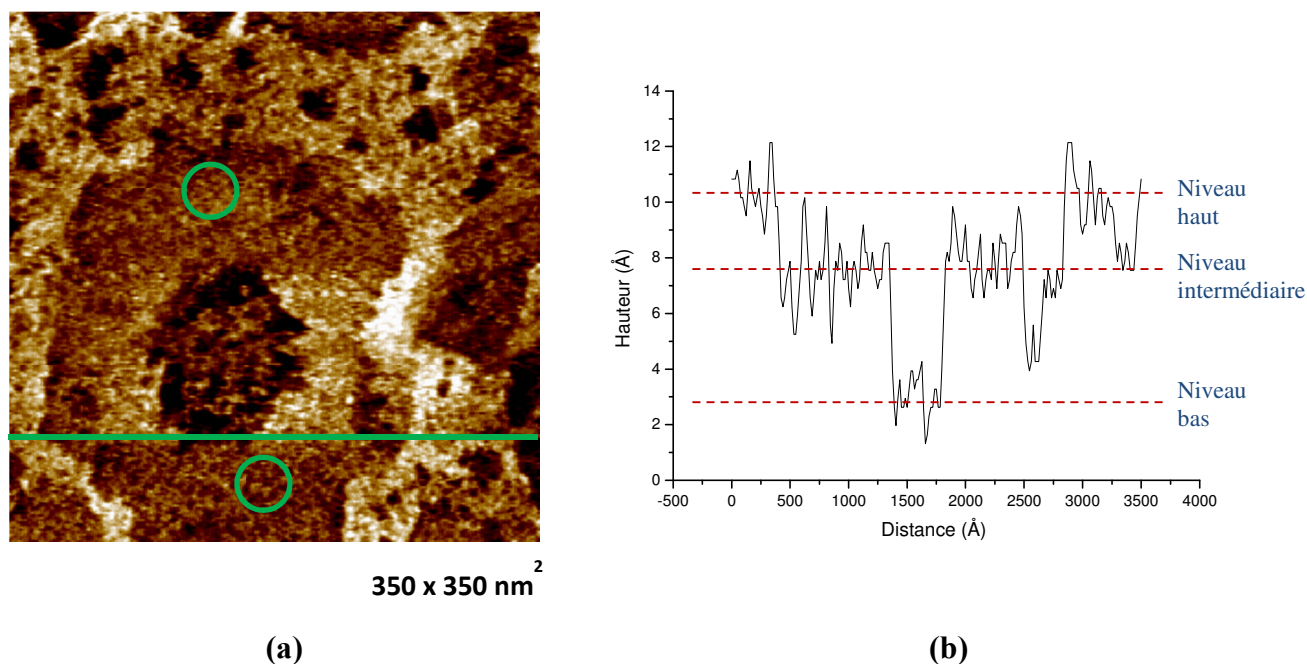


Figure IV-5 : Image (a) et profil de hauteur (b) extraits de l'image STM de la Figure IV-1(b). Le profil montre les trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que les corrugations sur ces trois niveaux qui sont dues à la morphologie nanogranulaire du film natif. Des exemples de grains d'oxyde sont marqués par des cercles verts sur l'image (a).

En effet, chaque niveau topographique laisse apparaître des grains dont les dimensions latérales varient de 4,6 à 7 nm (cf. Tableau IV-1). La profondeur mesurée aux joints de grains varie de 0,13 nm à 0,46 nm. Ces grains sont également discernables sur les images AFM (Figure IV-2 (b)) où chaque niveau topographique n'est pas totalement homogène et laisse apparaître des corrugations. Toutefois l'image STM permet de mieux résoudre ces détails nanostructuraux de la couche d'oxyde natif. Ces grains résultent de la formation de la couche d'oxyde natif par un phénomène de germination et croissance.

Par ailleurs, aucun réseau cristallin n'a pu être mesuré sur cette surface suggérant ainsi que le film d'oxyde natif est désordonné.

IV.B. Etude électrochimique en milieu H_2SO_4 0,5 M

IV.B.1 Essais de réduction de l'oxyde natif

L'échantillon Fe-18Cr-13Ni(100) présente en surface un film d'oxyde natif formé lors de l'exposition à l'air. La formation de ce dernier est inévitable puisque l'étape de transfert de l'échantillon du système de recuit à la cellule électrochimique du STM se fait à l'air. Réduire cet oxyde par traitement électrochimique permettrait d'obtenir une surface métallique avant passivation, étape nécessaire pour l'étude des modifications induites par la transition active/passive. La Figure IV-6 montre une tentative de traitement cathodique par un cycle de réduction effectué après introduction de l'échantillon dans la cellule électrochimique.

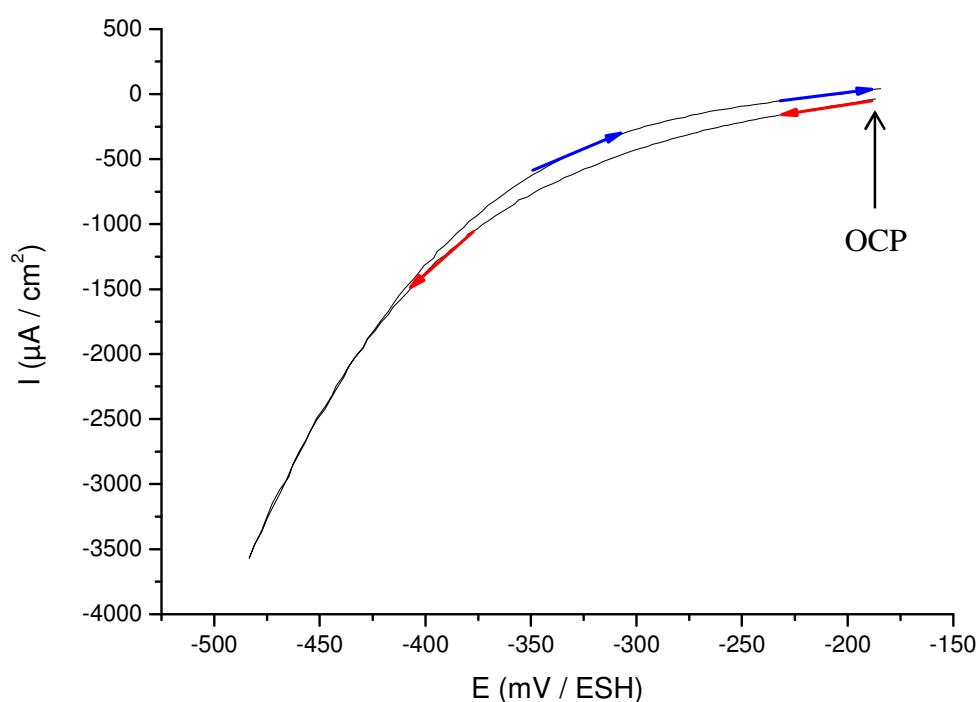


Figure IV-6 : Voltamogramme obtenu en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , $\text{pH}=0,3$) sur un échantillon monocristallin de Fe-18Cr-13Ni(100) recuit sous hydrogène et exposé ~ 5 minutes à l'air. Le demi-cycle aller débute au potentiel de circuit ouvert ($E_{\text{OCP}} = -187$ mV) et s'arrête à -480 mV. Le demi-cycle retour est stoppé à -184 mV. La vitesse de balayage (dE/dt) est de 20 mV/s.

Le cycle a été effectué par balayage cathodique du potentiel de circuit ouvert ($E_{\text{OCP}} = -187$ mV) jusqu'à -480 mV où le sens de balayage a été inversé. Le balayage anodique (retour) a été arrêté à $E_s = -184$ mV. Le courant cathodique observé est dû à la réduction des protons (H^+) qui se produit avant la réduction de l'oxyde natif constitué essentiellement d'un mélange d'ions Fe(III) et Cr(III) (cf. Tableau I-9 et Tableau I-10). La formation abondante de

bulles d'hydrogène sur la surface affecte les mesures EC-STM et empêche d'effectuer des images *in situ* après un tel traitement (les bulles de gaz viennent se fixer entre pointe et surface). En outre, ces bulles s'accumulent à la surface de la pseudo-référence en platine et le potentiel de l'échantillon devient incontrôlable. L'adjonction à la cellule électrochimique STM (cf. Figure II-15(a)) d'un réservoir secondaire accolé au réservoir principal permettrait d'isoler la référence pendant le traitement cathodique. Toutefois la réalisation d'une telle cellule n'a pas été effectuée au cours de cette thèse puisque la difficulté à réduire le film d'oxyde natif n'est pas due uniquement à la cellule électrochimique STM utilisée mais également à la nature de l'oxyde mixte très stable formé en surface. En effet, l'étude de Oblonsky *et al* [Oblonsky, 1998] réalisée par XANES *in situ* (X-ray absorption near edge spectroscopy) sur des alliages Fe-yCr avec un pourcentage atomique de chrome dans l'alliage variant de 8,5 à 23% a montré clairement que la réduction cathodique de l'oxyde natif en milieu acide (pH = 4,5) à un potentiel de - 1,2 V/ ESM est incomplète. De plus, l'étude de Schmuki *et al* [Schmuki, 1998] réalisée par la même technique sur des mélanges d'oxydes Fe₂O₃ et Cr₂O₃ déposées par pulvérisation et avec une teneur en Cr₂O₃ allant de 10 à 90% a montré qu'une composition intermédiaire en Cr₂O₃, équivalente à celle du film natif dans notre cas (de l'ordre de 30% voir Tableau I-9) permet de stabiliser le film contre la dissolution générée par polarisation cathodique. Ajoutons que les études antérieures réalisées sur le chrome [Maurice, 1994b ; Zuili, 1999] ont montré que les conditions de traitement cathodique nécessaire à la réduction de l'oxyde natif induisent la destruction de la topographie en marches et terrasses du substrat. Par conséquent, l'étude de la germination de la couche d'oxyde par EC-STM à haute résolution sur une surface d'acier inoxydable réduite s'avère impossible dans ces conditions. Nous avons donc abandonné tout prétraitement cathodique. L'étude de la passivation présentée par la suite consiste donc à caractériser *in situ* les modifications structurales induites par saut de potentiel dans le domaine passif et liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif.

IV.B.2 Comportement potentiodynamique

La Figure IV-7 montre la courbe de polarisation enregistrée sur le monocristal Fe-18Cr-13Ni(100) dans H₂SO₄ 0,5 M (pH=0,3). L'échantillon est initialement poli et recuit sous hydrogène, puis transféré dans la cellule électrochimique du STM. L'exposition à l'air lors du transfert dure environ 5 minutes. La courbe est réalisée par balayage du potentiel de - 250 mV jusqu'à 1150 mV avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

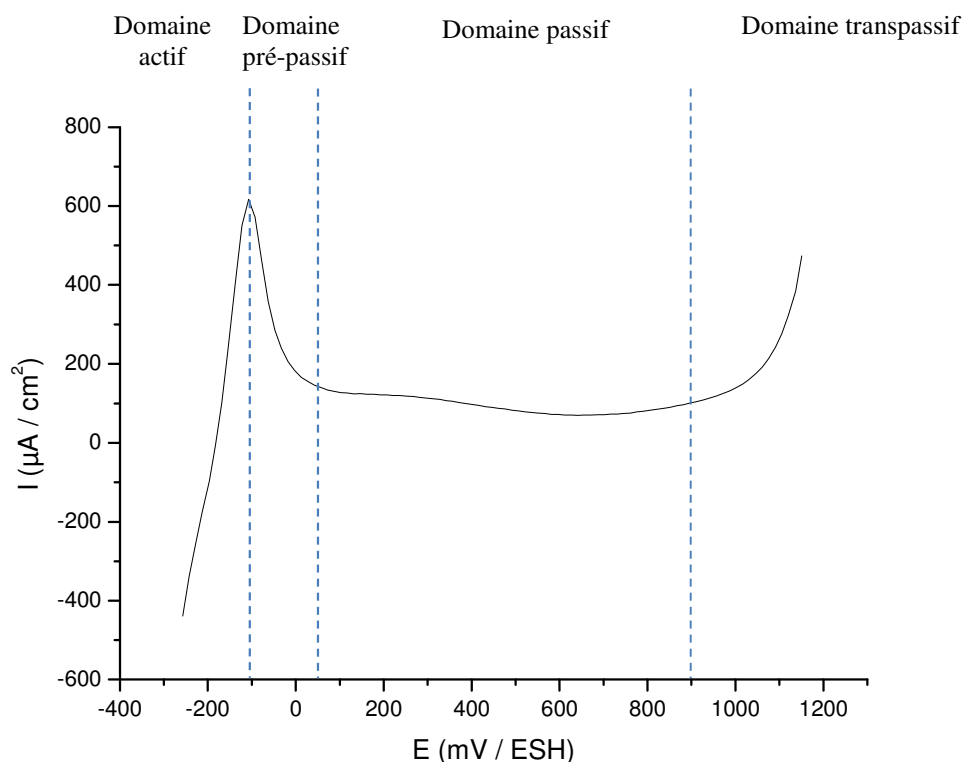


Figure IV-7 : Courbe de polarisation enregistrée sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH=0,3) dans la cellule électrochimique du STM. La vitesse de balayage (dE/dt) est de 20 mV/s. La courbe comporte quatre domaines : le domaine actif, le domaine pré-passif, le domaine passif et le domaine transpassif.

La courbe I-E montre que le pic d'activité correspondant au maximum de la dissolution active est situé à $E_s = -107$ mV. Au-delà de ce pic la densité de courant chute dans le domaine pré-passif entre -107 et 50 mV environ puis varie peu avec le potentiel entre 50 et 900 mV indiquant ainsi que la largeur du domaine passif peut être estimée à environ 850 mV. La densité de courant relativement élevée mesurée dans le domaine passif est attribuée à la vitesse de balayage élevée avec laquelle la courbe a été enregistrée. Au-dessus de 900 mV environ, la densité du courant augmente à nouveau indiquant que le domaine transpassif est atteint. L'augmentation de la densité du courant dans le domaine transpassif est due à l'oxydation des ions Cr^{3+} (Cr_2O_3 ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$) en ions Cr^{6+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) solubles (dissolution de chrome sous forme de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [Haupt, 1995 ; Keller, 2004 ; Schmuki, 1996b]. Selon certains auteurs [Haupt, 1995 ; Keller, 2004] l'évolution de l'oxygène gazeux (oxydation de l'eau) a lieu à des potentiels anodiques supérieurs à 1800 mV.

L'étude *in situ* des modifications induites par polarisation électrochimique en milieu acide de la surface a été effectuée après un saut de potentiel à une valeur prédéterminée. Les

potentiels étudiés, - 57 mV, 350 mV, 500 mV et 700 mV ont été sélectionnés à partir de la courbe de polarisation de la Figure IV-7. Ils correspondent aux domaines pré-passif et passif.

IV.C. Topographie de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) polarisée dans le domaine pré-passif

Dans le cadre de l'étude des modifications structurales liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif, nous avons choisi d'étudier en premier lieu par STM *in situ* les modifications topographiques induites par saut de potentiel dans le domaine pré-passif. Dans ce but, l'échantillon, après recuit sous hydrogène et transfert à l'air vers la cellule EC-STM, est polarisé par un saut de potentiel de $E_s = -187$ mV, potentiel de circuit ouvert situé dans le domaine actif, à $E_s = -57$ mV ($E_s = E_{OCP} + 130$ mV), potentiel situé dans le domaine pré-passif.

Les images STM de la Figure IV-8 montrent la topographie de la surface après le saut de potentiel dans le domaine pré-passif. Les images (a) et (b) ont été obtenues pour des temps de polarisation respectifs de 59 et 119 minutes sur des zones différentes de la surface de l'échantillon.

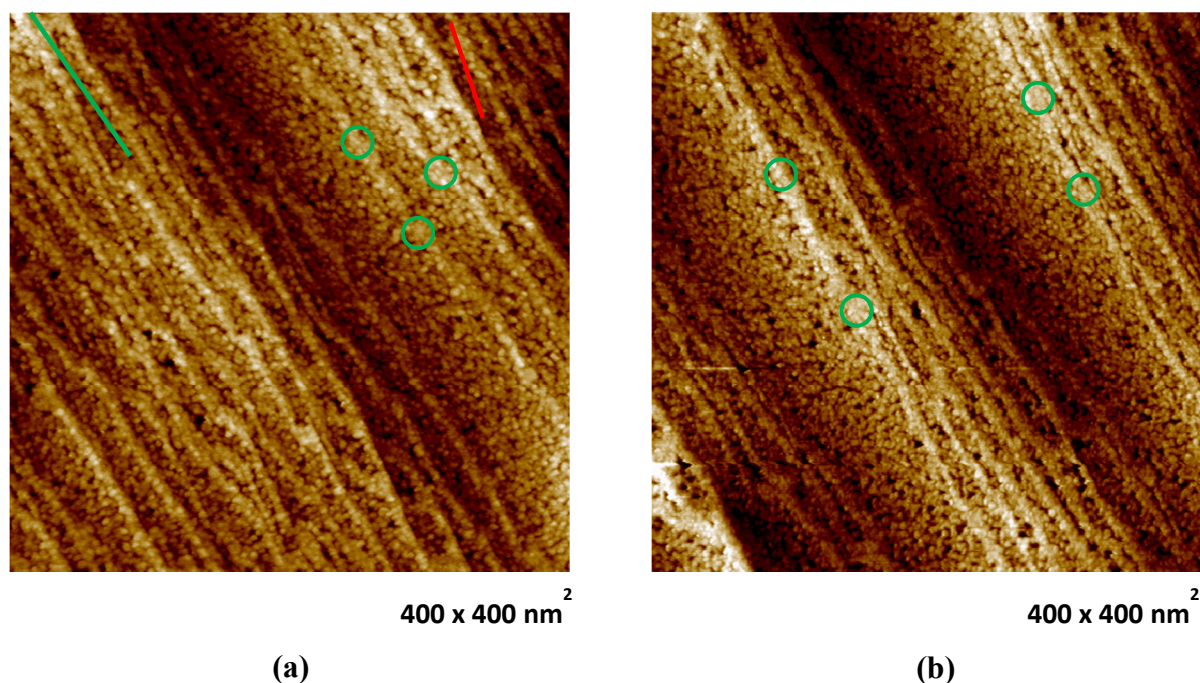


Figure IV-8 : Images topographiques EC-STM enregistrées sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) à $E_s = -57$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H₂SO₄, pH=0,3). $E_t = -437$ mV/ESH, $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 380$ mV. (a) $\Delta Z = 3$ nm, $t = 59$ min. (b) $\Delta Z = 3,5$ nm, $t = 119$ min. Des exemples de grains du film pré-passif aux bords de marches du substrat sont indiqués par des cercles verts.

Sur ces images, la surface alterne des terrasses de 57 à 91 nm de large, avec des séries de terrasses plus étroites, de 10 à 35 nm en largeur. Les marches sont multi-atomiques avec des valeurs de hauteur comprises entre 0,41 et 1,2 nm. Ainsi les résultats obtenus avant et après polarisation électrochimique montrent que la polarisation anodique de la surface dans le domaine pré-passif ne modifie pas la topographie en marches et terrasses du substrat.

L'analyse détaillée des images de la Figure IV-8 permet d'identifier trois niveaux topographiques. La Figure IV-9 montre deux profils de hauteur mesurés sur la Figure IV-8(a) qui permettent d'identifier ces niveaux. Les valeurs des différences de hauteur mesurées entre ces niveaux sont compilées dans Tableau IV-1. Elles sont plus élevées que celles mesurées sur le film d'oxyde natif ce qui semble pouvoir être attribué à un effet combiné de la dissolution du film natif riche en fer (70% Fe_2O_3) et de la formation d'une couche externe d'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [Maurice, 1998].

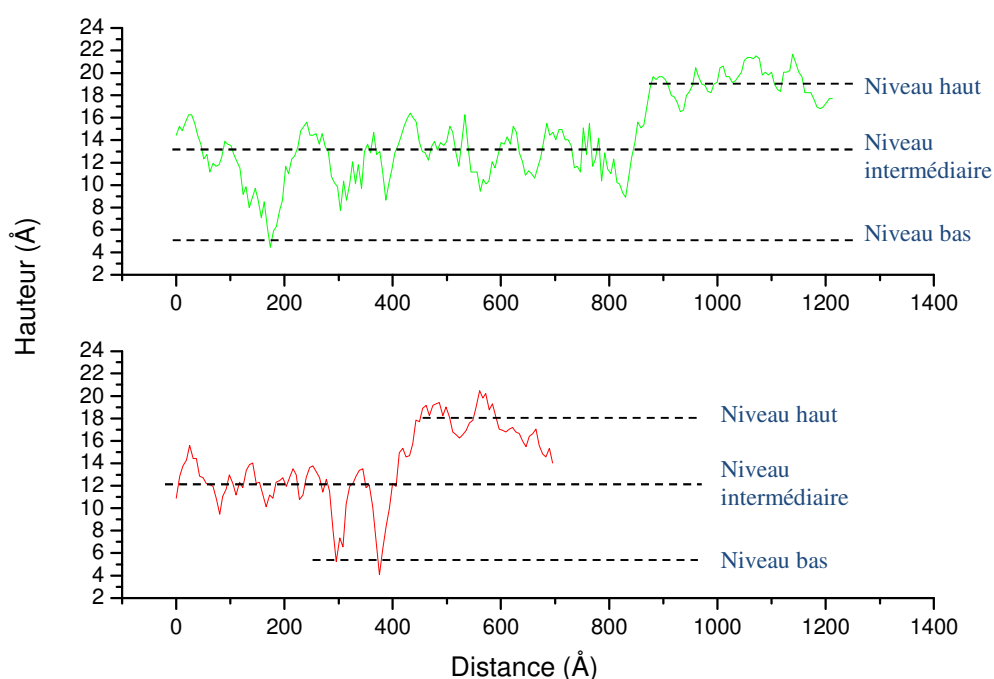


Figure IV-9 : Profils de hauteur mesurés le long des lignes de mêmes couleurs sur la Figure IV-8(a). Les profils montrent trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que les corrugations sur les niveaux topographiques haut et intermédiaire dues à la morphologie nanogranulaire du film pré-passif qui couvre les terrasses.

Des dépressions circulaires associées aux niveaux bas et dont le diamètre varie entre 3,3 et 6,5 nm sont identifiables sur les terrasses. La profondeur de ces dépressions varie entre 0,6 et 2,5 nm par rapport au niveau intermédiaire. Aucune donnée bibliographique de l'épaisseur du film n'a été trouvée pour ces conditions de polarisation de la surface. Toutefois, en tenant

compte du consensus sur le fait que l'épaisseur augmente avec le potentiel de polarisation de la surface [Castle, 1989 ; Goswami, 1971 ; Haupt, 1995 ; Hoppe, 1994 ; Maurice, 1996 ; Okamoto, 1973 ; Olefjord, 1985] et que l'épaisseur du film passif formé à $E_s = 500$ mV en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5M) est 2,2-2,4 nm [Maurice, 1998], il paraît logique d'admettre que l'épaisseur du film formé dont le domaine pré-passif soit plus faible que 2,2-2,4 nm. Par conséquent, la profondeur des dépressions mesurées suggère la présence de sites où une dissolution locale du film natif et de l'alliage sous-jacent a accompagné la formation du film pré-passif. Cette dissolution affecterait préférentiellement les plages topographiques basses où l'épaisseur du film d'oxyde natif est plus faible. L'absence de ces dépressions aux bords de marches suggère que la dissolution accompagnant la formation du film pré-passif y a été atténuée, voire bloquée. La formation préférentielle de la couche externe de $Cr(OH)_3$ (plus épaisse) aux bords de marches pourrait expliquer cet effet local.

L'aspect nanogranulaire des terrasses et des bords de marches est clairement identifiable sur les images topographiques de la Figure IV-8 et confirmé par les profils de hauteurs présentés sur la Figure IV-9. Les terrasses et les bords de marches sont uniformément couverts de grains dont les dimensions latérales varient de 4,5 à 7,2 nm (cf. Tableau IV-1). La taille de ces grains est très proche de celle mesurée pour les grains du film natif indiquant l'absence de croissance latérale après polarisation dans le domaine pré-passif.

L'aspect nanogranulaire du film formé après polarisation dans le domaine pré-passif est plus prononcé que celui du film natif. Ceci résulte du fait que la profondeur des joints de grains du film pré-passif varie entre 0,29 et 0,89 nm sur les terrasses alors qu'elle varie de 0,13 à 0,46 nm pour le film natif. Cette morphologie mieux marquée est attribuée à la croissance de la couche externe d'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$ induite par polarisation dans le domaine pré-passif. Cette interprétation est cohérente avec les mesures XPS qui ont montré que l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$ se trouve en quantité infime dans le film natif (épaisseur équivalente de la couche d'hydroxyde $< 0,1$ nm pour le film natif [Maurice, 1998]) alors qu'il est un constituant majeur des films formés sur les aciers inoxydables en milieu acide après polarisation de la surface dans le domaine pré-passif [Keller, 2004]. Par ailleurs, la profondeur des joints de grains du film pré-passif formé aux bords de marches du substrat varie entre 0,04 et 0,33 nm et leur largeur entre 0,60 et 1,2 nm contre respectivement 0,29-0,89 nm et 1,56-2,3 nm sur les terrasses de la surface pré-passivée. La comparaison de ces valeurs indique que les grains du film pré-passif formé aux bords de marches du substrat (indiqués par des cercles verts sur la Figure IV-8) sont plus jointifs que les grains du film sur

les terrasses, ce qui est compatible avec une croissance préférentielle de la couche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aux bords de marches.

Une autre différence frappante avec la topographie du film natif est le fait qu'après polarisation dans le domaine pré-passif les niveaux hauts sont préférentiellement localisés le long des bords de marches pour y former des rubans décoratifs alors que les niveaux intermédiaires prédominent largement sur les terrasses. Ainsi ces niveaux plus hauts observés après polarisation électrochimique semblent bien correspondre à des zones locales de croissance préférentielle de la couche d'hydroxyde de chrome. L'épaississement local de la couche par croissance préférentielle d'hydroxyde de chrome aux bords de marches est probablement dû à deux phénomènes : un enrichissement en Cr^{3+} du fait d'une dissolution sélective des ions fer plus marquée aux bords de marches et une réaction de ces ions Cr^{3+} avec les molécules d'eau (hydroxylation) conduisant à des zones où la couche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est plus épaisse. Cette interprétation est cohérente avec le fait bien établi dans la littérature que la polarisation anodique en milieu acide des aciers inoxydables ferritiques ou austénitiques conduit à un enrichissement en Cr(III) du fait de la dissolution sélective des ions de fer [Asami, 1978 ; Calinski, 1989 ; Castle, 1989 ; Hara, 1991 ; Kirchheim, 1989 ; Marcus, 1988 ; Maurice, 1996 ; Mischler, 1988 ; Olefjord, 1983 ; Yang, 1994 ; Yang, 1994b]. Nos mesures montrent que ce phénomène se produit préférentiellement aux bords de marches du substrat dans le domaine pré-passif.

Enfin les images EC-STM effectuées dans le domaine pré-passif après environ 150 minutes de polarisation n'ont pas permis d'observer un réseau atomique. Le film n'est donc pas cristallin dans ces conditions. La formation d'un film amorphe à ce potentiel n'est pas très étonnante si l'on considère que la couche externe du film est constitué de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et que ce dernier possède une structure polymère hydraté comparable à un gel qui forme avec l'eau des réseaux de molécules liées [Brooks, 1986].

IV.D. Topographie *in situ* de la surface de Fe-18Cr-13Ni(100) polarisée dans le domaine passif

Après l'étude des modifications nanostructurales dans le domaine pré-passif, nous nous sommes intéressés aux modifications induites par polarisation électrochimique de la surface à des potentiels plus élevés et situés dans le domaine passif. La procédure expérimentale adoptée pour la formation et l'étude *in situ* des couches passives est identique à celle décrite

précédemment, seul le potentiel de polarisation change. Comme le film passif formé sur l'acier inoxydable n'est pas réductible, il est nécessaire de préparer à nouveau la surface de l'échantillon avant chaque expérience.

IV.D.1 Passivation de la surface à $E_s = 350$ mV

La Figure IV-10 présente la topographie superficielle après un saut de potentiel à $E_s = 350$ mV. Les images (a) et (b) confirment que la polarisation anodique ne modifie pas la topographie en marche et terrasses du substrat. De plus, elles permettent de confirmer la présence de trois niveaux topographiques. Le coin supérieur droit de la Figure IV-10 (a) permet d'identifier l'aspect nanogranulaire de la couche passive. La partie inférieure de l'image correspond à une région présentant une succession de marches et terrasses. Les terrasses très étroites de cette partie de l'image sont mal résolues. Cependant il est toujours possible de constater que les niveaux topographiques hauts (clairs) sont préférentiellement localisés le long des bords de marches. L'image (b) de la Figure IV-10, obtenue sur une autre zone de la surface et pour un temps de polarisation plus long que celui de l'image (a), est mieux résolue. Par conséquent, l'aspect nanogranulaire de la couche passive ainsi que la présence de trois niveaux topographiques sont mieux définis sur cette image.

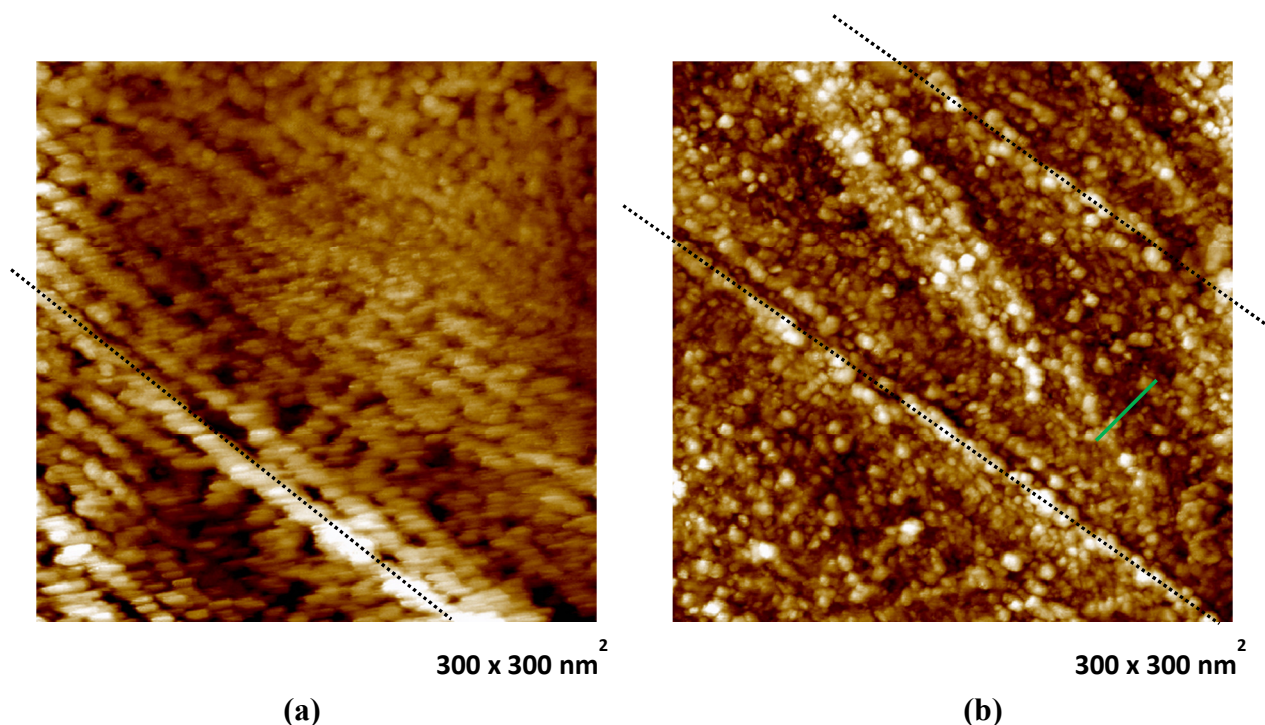


Figure IV-10 : Images topographiques EC-STM enregistrées sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) à $E_s = 350$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3). $E_t = -450$ mV/ESH, $I_t = 1$ nA, $V_t = 800$ mV, $\Delta Z = 3$ nm. (a) $t = 66$ min. (b) $t = 94$ min. Les lignes pointillées indiquent la position et la direction des bords de marches.

Les terrasses ainsi que les bords de marches sont uniformément couverts par des grains d'oxyde / hydroxyde dont les dimensions latérales varient de 4,6 à 14,1 nm (cf. Tableau IV-1). La profondeur aux joints de grains varie de 0,32 nm à 0,98 nm. La présence des grains de plus grande taille que pour le film natif et le film formé dans le domaine pré-passif suggère que la croissance des grains a eu lieu après passivation de la surface. Cette croissance est probablement due à un phénomène de coalescence engendré par la passivation et le vieillissement sous potentiel contrôlé de la surface. Les grains de plus grande taille sont localisés préférentiellement le long des bords de marches (la direction des bords de marches est indiquée par les lignes pointillées sur les images de la Figure IV-10)*.

Comme déjà discuté pour le film pré-passif, les bords de marches où est concentré le niveau topographique haut (clair) sont probablement des zones préférentiellement enrichies en Cr^{3+} après dissolution sélective du fer. Ainsi la croissance préférentielle des grains observée aux bords de marches à $E_s = 350$ mV indique que la coalescence de la couche d'oxyde est plus marquée dans les zones préférentiellement enrichies en Cr(III).

Le profil de hauteur obtenu le long du tiret vert sur la Figure IV-10(b) est présenté sur la Figure IV-11. Il montre clairement les trois niveaux topographiques du film passif. Les valeurs des différences de hauteur entre les niveaux obtenues à partir de profils de hauteur mesurés sur la Figure IV-10(b) sont compilées dans le Tableau IV-1.

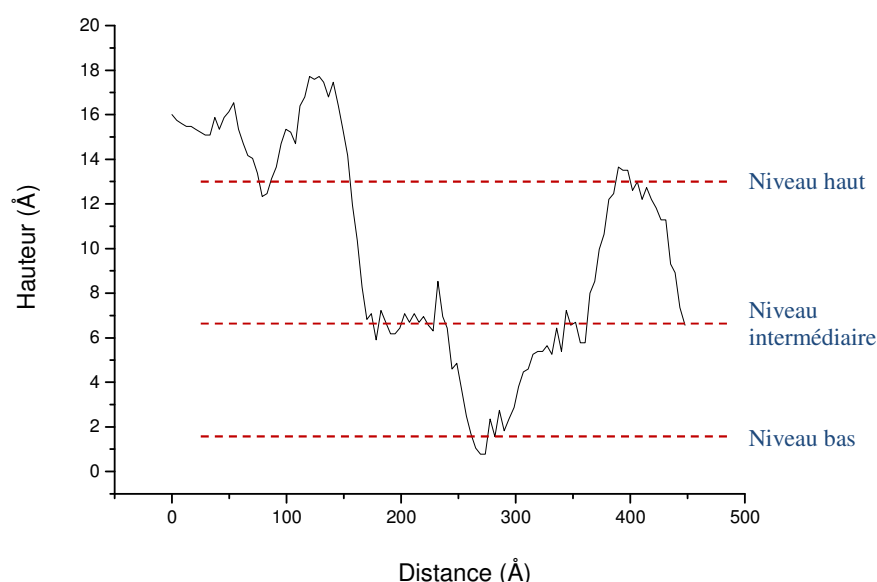


Figure IV-11 : Profil de hauteur mesuré le long du tiret en vert sur la Figure IV-10(b)

* Certains bords de marches ne sont pas orientés selon la direction des lignes tracées sur les images. Ceci pourrait être dû à une désorientation de la surface du substrat variant localement.

La comparaison de ces valeurs avec celles mesurées pour le film pré-passif indique que le niveau haut (clair) est plus élevé par rapport au niveau intermédiaire pour le film passif que pour le film pré-passif. Ceci est compatible avec la croissance préférentielle observée le long des bords de marches après passivation et conduisant à des grains de dimensions plus élevées (croissance 3D). De plus, les différences de hauteur entre les niveaux intermédiaires et bas et les niveaux hauts et bas sont plus faibles dans le cas du film passif formé à $E_s = 350$ mV que dans le cas du film pré-passif. Ceci indique que les niveaux bas sont moins profonds après passivation de la surface. Cette observation suggère que la dissolution sélective du fer du film natif et celle de l'alliage sous-jacent accompagnant la formation du film sont moins intenses après polarisation de la surface dans le domaine passif que dans le domaine pré-passif. Ceci est cohérent avec les mesures effectuées *in situ* par XANES sur le film passif formé sur un substrat de fer en milieu légèrement basique (pH=7,4 et pH =8,4) qui montrent que la dissolution des ions de Fe^{2+} diminue avec l'augmentation du potentiel de polarisation [Oblonsky, 1997]. Ainsi la dissolution localisée du film natif et de l'alliage sous-jacent semble atténuée après polarisation directe dans le domaine passif.

IV.D.2 Passivation de la surface à $E_s = 500$ mV

La Figure IV-12 montre les images de la surface obtenues pour des temps croissants de passivation au potentiel de $E_s = 500$ mV, c'est-à-dire au milieu du domaine passif. Les images (a), (b) et (c) sont obtenues respectivement 175, 178 et 257 minutes après le saut de potentiel. Ces images confirment la morphologie nanogranulaire de la couche passive. De plus, il est toujours possible d'identifier les marches et les terrasses du substrat sur ces images (la direction des bords de marches est indiquée par les lignes pointillées).

La taille des grains mesurée sur les images (a) et (b) est comprise entre 4,2 et 14 nm et la profondeur aux joints de grains varie entre 0,39 et 1,1 nm. Des grains de plus grande taille sont mesurés sur l'image (c) qui est obtenue pour un temps de polarisation plus long. La taille latérale mesurée sur cette image est comprise entre 4,2 et 16 nm et la profondeur aux joints de grains varie entre 0,42 et 1,45 nm. La présence, également à ce potentiel de passivation, de grains d'une taille supérieure à celle mesurée sur le film natif et le film pré-passif confirme la croissance des grains après polarisation de la surface dans le domaine passif. De plus la bonne résolution de l'image (c) montre clairement la formation de grappes de grains, marquées par des cercles verts sur la Figure IV-12(c), suggérant qu'avec le temps les grains coalescent entre eux pour former des agrégats et/ou des grains de taille plus importante. Outre leur croissance,

la localisation des grains de plus grande taille le long de bords de marches est également confirmée à ce potentiel. Ainsi la croissance préférentielle des grains aux bords de marches du substrat confirme que le phénomène de coalescence y est plus marqué.

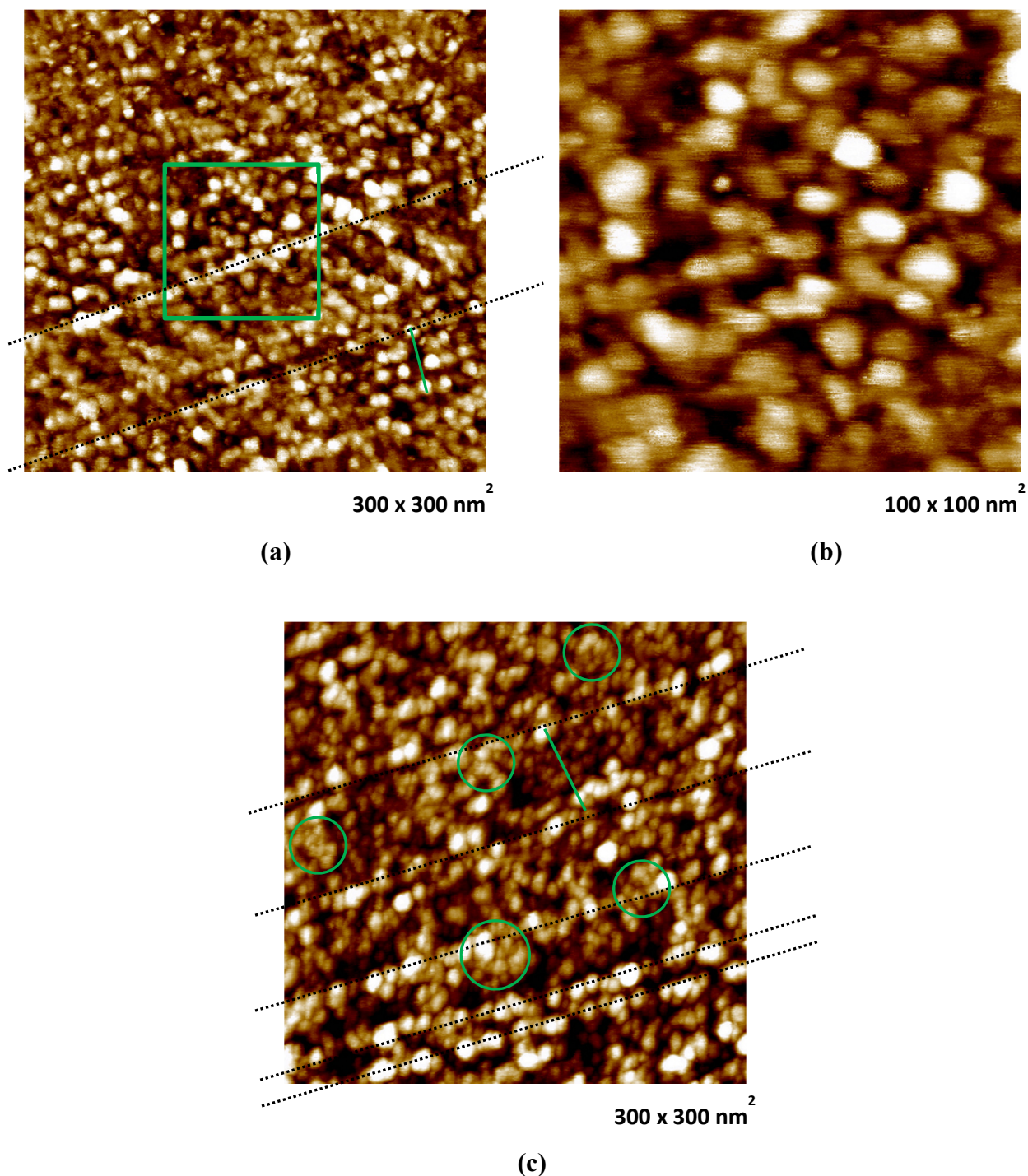


Figure IV-12 : Images topographiques EC-STM enregistrées sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) pour des temps croissants de passivation à $E_s = 500$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3). $E_t = -500$ mV/ESH, $I_t = 1$ nA, $V_t = 1000$ mV. (a) $\Delta Z = 2$ nm, $t = 175$ min. (b) $\Delta Z = 2$ nm, $t = 178$ min. (c) $\Delta Z = 5$ nm, $t = 257$ min. L'image (b) correspond à un zoom réalisé dans le cadre indiqué sur l'image (a). Les lignes pointillées indiquent la position et la direction des bords de marches.

A partir des profils de hauteur mesurés sur les images (a) et (c) de la Figure IV-12 il est également possible de discerner trois niveaux topographiques pour le film passif formé à ce potentiel. Deux profils de hauteur parmi l'ensemble tracé sont présentés sur la Figure IV-13.

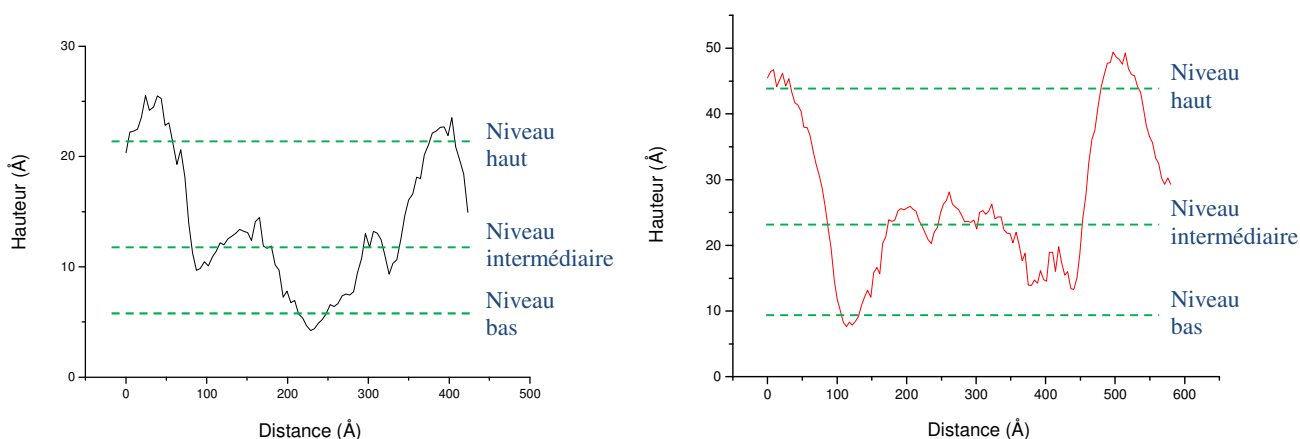


Figure IV-13 : Profils de hauteur le long des tirets verts représentés sur les images (a) et (c) de la Figure IV-12. Les profils noirs et rouges sont obtenus sur les images (a) et (c) respectivement.

Les valeurs de différence de hauteur entre les niveaux topographiques déduites de ces profils sont compilées dans le Tableau IV-1. La comparaison des valeurs obtenues sur l'image (a) avec celles mesurées sur le film pré-passif confirme que la passivation de la surface conduit à l'obtention de niveaux bas qui sont moins profonds que ceux obtenus pour le film pré-passif du fait d'une dissolution transitoire moins prononcée accompagnant la formation du film passif. De plus, le fait que le niveau clair est plus élevé que celui qui est mesuré pour le film pré-passif confirme la croissance 3D des grains.

L'ensemble des profils effectués sur l'image (c) obtenue pour un temps de polarisation plus long donnent des valeurs différentes (cf. Tableau IV-1). On constate d'une part l'augmentation avec le temps de polarisation de la différence de hauteur entre niveaux hauts (localisés préférentiellement le long des bords de marches) et niveaux intermédiaires correspondants essentiellement aux terrasses et d'autre part l'augmentation, toujours avec le temps de polarisation, des différences de hauteur entre niveaux intermédiaires et bas et niveaux hauts et bas. Deux phénomènes, éventuellement combinés, peuvent conduire à ces modifications : (i) la déshydroxylation du film par amincissement de la couche externe composée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (ii) la dissolution des ions de fer plus prononcée dans les niveaux bas

(sombres) initialement moins protecteurs que les autres niveaux (le film passif y est plus mince).

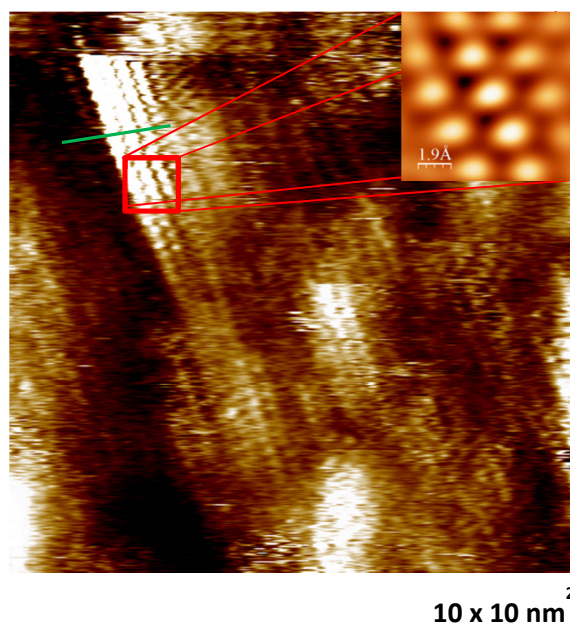
La déshydroxylation du film passif a été mise en évidence par des mesures XPS qui ont montré qu'avec le vieillissement sous potentiel contrôlé du film passif formé en milieu acide l'épaisseur de la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ diminue [Maurice, 1996 ; Maurice, 1998 ; Yang, 1994]. Cet amincissement de la couche externe, s'il se produisait préférentiellement sur les terrasses, expliquerait l'augmentation de différence de hauteur entre niveaux hauts préférentiellement associés aux bords de marches et niveaux intermédiaires correspondant essentiellement aux terrasses. Il permettrait également à la pointe STM d'accéder à des niveaux bas plus profonds que ceux mesurés pour des films dont la couche externe d'hydroxyde de chrome plus épaisse et plus homogène masque partiellement la topographie de la partie interne. Dans ce cas, les niveaux bas assez profonds seraient formés lors de la passivation et l'augmentation de leur profondeur ne serait pas due à une dissolution continue à l'état passif mais plutôt à une meilleure estimation de leur profondeur lorsque la couche externe devient moins épaisse et moins homogène. Cette explication implique que les profondeurs des niveaux bas (sombres) dans les cas précédents (film pré-passif, film passif formé à $E_s = 350$ mV et film passif formé après 175 minutes à $E_s = 500$) seraient sous-évaluées du fait d'une couche d'hydroxyde plus homogène et plus épaisse pour ces films.

La deuxième explication est également issue des mesures XPS [Maurice, 1998] qui montrent qu'avec le temps de passivation non seulement la couche externe s'amincit par déshydroxylation mais également la couche interne s'appauvrit en oxyde de fer et s'enrichit en oxyde de chrome suggérant ainsi que la dissolution des ions de fer perdure après passivation. Dans ce cas l'abaissement des niveaux bas avec le vieillissement sous polarisation résulterait également d'une dissolution locale à l'état passif de la couche d'oxyde. Couplée à la déshydroxylation de la couche externe, cette dissolution sélective de la couche interne permettrait d'expliquer l'ensemble des mesures topographiques effectuées sur l'image (c). Ajoutons que la différence de hauteur entre les niveaux intermédiaires et bas (cf. Figure IV-12(c)) est au maximum de 2,2 nm pour le film passif formé après polarisation pendant 275 minutes à $E_s = 500$ mV alors qu'elle peut atteindre des valeurs plus élevées pour le film pré-passif de l'ordre de 2,5 nm, ce qui suggère que la dissolution est moins importante pour le film passif même après vieillissement que pour le film pré-passif.

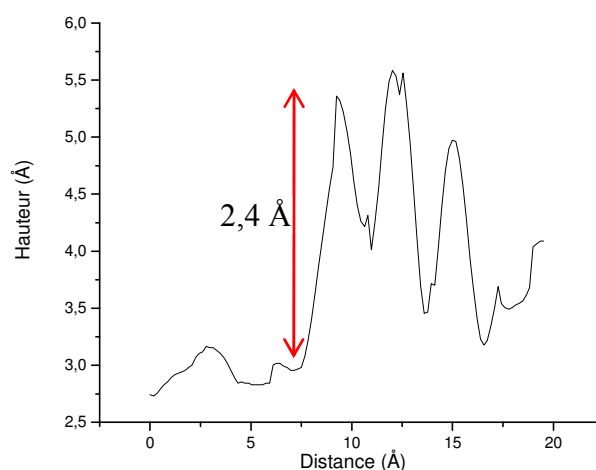
Outre l'augmentation des différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques, une augmentation de la rugosité a été également observée avec le vieillissement. En effet la rugosité de la surface, définie par le paramètre R_q (root-mean-square (rms) roughness) qui représente l'écart moyen des hauteurs par rapport au plan moyen, a été calculée à l'aide du logiciel WSxM pour les deux images topographiques (a) et (c) de la Figure IV-12 qui correspondent à la même zone d'étude suivie au cours du temps. Le calcul montre que la rugosité est respectivement 0,383 et 1,053 nm pour les images (a) et (c) obtenues pour des temps de polarisation croissants à $E_s = 500$ mV, indiquant ainsi que la rugosité de la surface augmente avec le temps de passivation. L'augmentation de la rugosité en fonction du temps se traduit par un contraste plus élevé sur la Figure IV-12 (c). Elle est compatible avec des différences de hauteur entre niveaux hauts et bas qui augmentent avec le vieillissement.

L'étude à haute résolution du film passif formé dans ces conditions de passivation montre qu'il est cristallisé. La Figure IV-14 présente une série d'images enregistrée à haute résolution à différents endroits de la surface passivée. La Figure IV-14(a) montre une topographie facettée qui peut être associée à la croissance d'une couche cristalline 3D dont le réseau est incliné par rapport à celui du substrat. L'image insérée dans le coin supérieur droit de la Figure IV-14(a), obtenue après filtrage par transformée de Fourier de la partie encadrée en rouge à l'aide du programme de traitement d'image WSxM, montre clairement le réseau de symétrie quasi hexagonale observé *in situ*. Ce réseau atomique a un paramètre de maille moyen calculé à partir de mesures effectuées sur différentes images de $0,28 \pm 0,02$ nm. L'imprécision est due à la dérive durant le balayage.

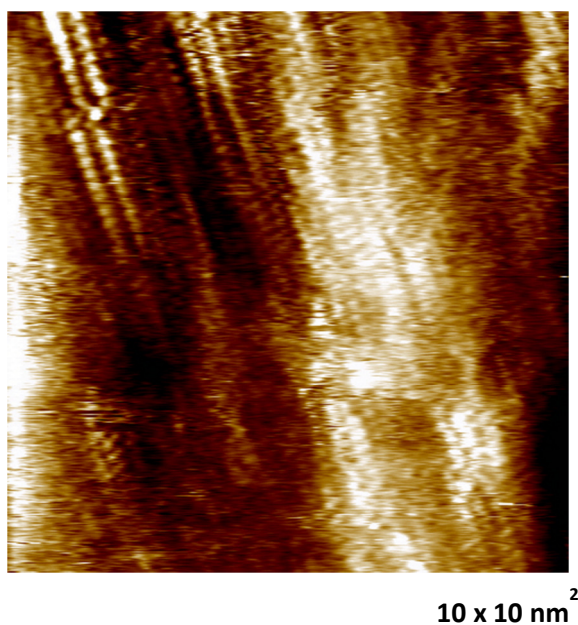
Le paramètre de maille mesuré et la symétrie du réseau sont en bon accord avec ceux des plans d'oxygène dans le plan (0001) de la structure corindon de l'oxyde de chrome (α -Cr₂O₃). En d'autres termes le réseau mesuré est en bon accord avec le sous-réseau d'oxygène de α -Cr₂O₃(0001) (distance moyenne entre atomes d'oxygène premiers voisins de 0,280 nm).



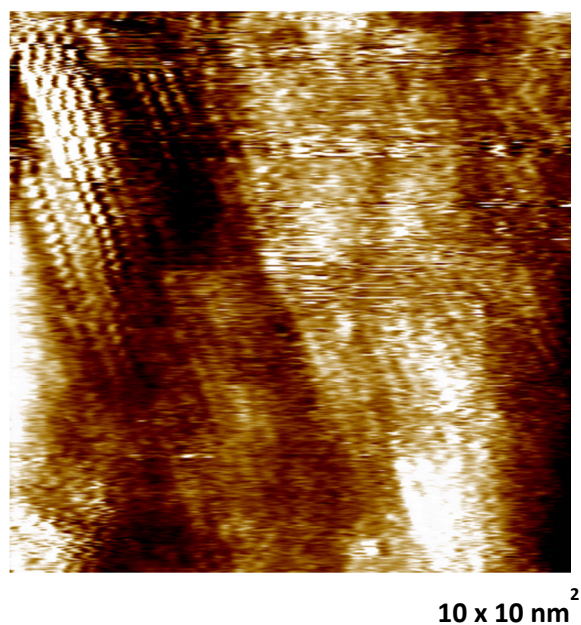
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-14 : Mesures topographiques EC-STM enregistrées à haute résolution sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée à $E_s = 500$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3). (a) (c) et (d) images topographiques enregistrées *in situ* à différents endroits de la surface et pour des temps de passivation de 218, 231 et 237 minutes respectivement. $E_t = -500$ mV/ESH, $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1000$ mV, $\Delta Z = 0,2$ nm. (b) Profil de hauteur mesuré le long du tiret en vert sur l'image (a). L'insert dans le coin supérieur droit en (a) montre le réseau hexagonal obtenu après filtrage de la partie encadrée par un carré rouge

Remarquons que du fait de l'incertitude des mesures STM, il est difficile d'attribuer de façon exclusive le réseau cristallin observé à l'oxyde de chrome. En effet le paramètre de maille mesuré est également compatible avec la structure de l'hydroxyde de chrome, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (valeur théorique en volume de 0,307 nm pour l'arrangement des atomes d'oxygène dans le plan (0001) [Zuili, 1999]) et avec la structure de l'oxyhydroxyde de chrome, CrOOH (valeur théorique en volume de 0,298 nm pour l'arrangement des atomes d'oxygène dans le plan (0001) [Zuili, 1999]). Cependant un profil de hauteur mesuré sur la Figure IV-14(a), présenté sur la Figure IV-14(b), montre que la hauteur des marches mesurée sur le réseau cristallin est de $0,24 \pm 0,01$ nm. Elle est en bon accord avec la distance réticulaire des plans (0001) de la structure $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (valeur théorique en volume de 0,226 nm) mais pas avec celle des plans (0001) de la structure $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (valeur théorique en volume de 0,487 nm) ou de la structure CrOOH (valeur théorique en volume de 0,447 nm) renforçant l'attribution ci-dessus du réseau cristallin observé *in situ* à l'oxyde de chrome. Le paramètre de maille mesuré est aussi compatible avec la valeur théorique en volume pour l'arrangement des atomes d'oxygène dans le plan (111) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,295 nm) ou bien de Fe_3O_4 (0,297 nm) [Ryan, 1995]. Toutefois le fait que le réseau cristallin n'est observé qu'après des temps de passivation assez long, supérieurs à 2-3 heures, permet d'exclure la possibilité que le réseau cristallin observé soit celui de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou de Fe_3O_4 puisque les mesures XPS effectuées par Maurice *et al* [Maurice, 1998] sur un monocristal austénitique Fe-18Cr-13Ni(100) identique à celui utilisé dans notre cas ont montré que l'oxyde de fer devient un constituant minoritaire du film passif après polarisation pendant une durée supérieure à 2 heures. De plus, ces mesures XPS obtenues sur l'alliage austénitique Fe-18Cr-13Ni(100) ainsi que d'autres mesures XPS effectuées sur des alliages ferritiques [Keller, 2004 ; Maurice, 1996 ; Yang, 1994 ; Yang, 1994b] ont montré que l'oxyhydroxyde ne constitue pas un composé majoritaire des films passifs formés dans des conditions proches de celles choisies ici, permettant ainsi d'exclure la possibilité que le réseau cristallin soit celui de l'oxyhydroxyde.

Les mesures XPS [Maurice, 1998] permettent également de lever l'ambiguïté sur l'attribution à $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ou à $\text{Cr}(\text{OH})_3$ du réseau observé. En effet elles montrent que la couche externe d'hydroxyde est présente même pour des temps de polarisation courts de l'ordre de 20 minutes et que l'augmentation du temps de passivation entraîne d'une part l'amincissement de cette couche externe et d'autre part l'épaississement de la couche interne d'oxyde et son enrichissement en $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Par conséquent, le réseau cristallin devrait être observé à des temps de polarisation courts de l'ordre de 20 minutes dans le cas où la couche externe

d'hydroxyde serait cristallisée, ce qui est contraire à nos mesures EC-STM qui montrent qu'au moins 2-3 heures de vieillissement sous polarisation sont nécessaires pour observer le réseau cristallin, indiquant ainsi que ce réseau n'est autre que celui de α -Cr₂O₃ et que le temps de 2-3 heures est le temps nécessaire pour avoir des nanocristaux d'oxyde de α -Cr₂O₃ dans la couche interne de taille suffisante pour pouvoir émerger de la couche d'hydroxyde de chrome. Cette interprétation est cohérente avec les résultats obtenus par STM *ex situ* sur Cr(110) [Maurice, 1994], sur Fe-22Cr(110) [Maurice, 1996] et sur Fe-18Cr-13Ni(100) [Maurice, 1998]. Remarquons que le réseau cristallin mesuré sur les images EC-STM présentées sur la Figure IV-14 n'est pas étendue sur la totalité de la surface. Ceci est probablement dû au fait que les zones cristallisées de la couche interne qui émergent à la surface sont séparées par des zones où la couche externe d'hydroxyde de chrome est suffisamment épaisse pour masquer la structure cristalline de la couche interne. Le modèle de la Figure IV-15 déduit de nos mesures STM *in situ* à haute résolution et des mesures XPS de Maurice *et al* [Maurice, 1998] permet d'expliquer l'observation du réseau cristallin après des temps de passivation supérieurs à 2-3 heures.

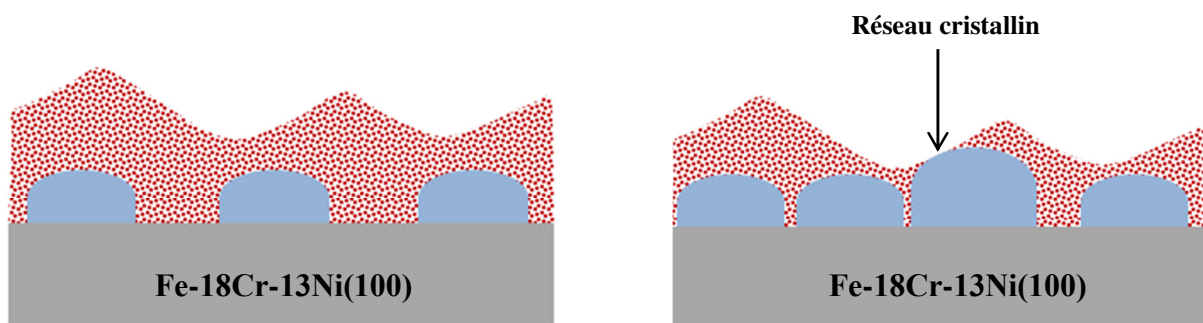


Figure IV-15 : Modèle proposé pour le film passif formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) à $E_s = 500$ mV en milieu acide (0,5 M H₂SO₄, pH= 0,3). (a) film passif après 20 minutes de passivation, constitué d'une couche externe de Cr(OH)₃ (en rouge) et d'une couche interne composée d'un mélange de Fe₂O₃ et de α -Cr₂O₃ sous forme de nanocristaux (en bleu). (b) film passif après 2-3 heures de passivation constitué d'une couche externe de Cr(OH)₃ moins épaisse et d'une couche interne plus développée et composée principalement de α -Cr₂O₃. Le réseau cristallin est observé dans les zones où la couche externe de Cr(OH)₃ est assez mince et les nanocristaux sont suffisamment développés pour pouvoir émerger.

L'ambiguïté concernant le caractère cristallin ou non du film passif formé *in situ* sur un substrat d'acier inoxydable austénitique 304 est levée par nos mesures EC-STM qui confirment la cristallisation de la couche interne du film passif. L'observation par Nanjo *et al*

[Nanjo, 1997] que le film passif fraîchement formé sur l'acier inoxydable 304 est désordonné est probablement due à la courte durée de passivation, qui était seulement 15 minutes dans cette étude. Ajoutons que les auteurs ont mentionné que ce film préalablement désordonné cristallise après 5 heures d'exposition à l'air. Or l'exposition à l'air du film passif formé sur l'acier inoxydable 304 par polarisation de la surface pendant une faible durée (20 minutes) entraîne un effet semblable à celui du vieillissement sous potentiel contrôlé ; la couche interne s'enrichit en oxyde de chrome et devient plus épaisse alors que la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ devient plus mince [Maurice, 1998], suggérant donc que la cristallisation observée par Nanjo *et al* est due à l'émergence des nanocristaux de la couche interne. Ceci renforce l'interprétation proposée ci-dessus pour expliquer l'observation *in situ* du réseau cristallin après 2-3 heures de polarisation de la surface. Notons de plus que la formation du réseau cristallin est plus rapide sur les aciers austénitiques que sur les aciers ferritiques. En effet les résultats de Maurice *et al* [Maurice, 1996] sur l'acier Fe-22Cr montrent que le film est désordonné après 2 heures de vieillissement sous polarisation et il devient cristallin après 22 heures alors que les résultats obtenus sur l'acier austénitique 304 montrent que le film est cristallin dès 2 heures de polarisation, ce qui est confirmé par nos résultats obtenus *in situ*.

IV.D.3 Passivation de la surface à $E_s = 700 \text{ mV}$

La Figure IV-16 présente les modifications topographiques observées 146 minutes (image (a) et (b)) après un saut de potentiel de $E_{\text{OCP}} = -187 \text{ mV}$, où la surface est couverte par l'oxyde natif, à $E_s = 700 \text{ mV}$, correspondant à la partie supérieure du domaine passif. Les deux images topographiques EC-STM présentées sont extraites de deux expériences différentes.

L'analyse détaillée des images révèle une topographie différente. Cette observation s'explique en tenant compte de la région analysée de la surface. En effet l'image (a) est obtenue dans une région où la surface correspond à une succession de terrasses étroites séparées par des marches (les lignes pointillées indiquent la position et la direction des bords de marches) alors que l'image (b) est obtenue dans une région qui correspond à une terrasse large (absence de bord de marche). La taille des grains mesurée sur l'image (a) varie entre 4,3 et 14,4 nm et la taille des grains mesurée sur l'image (b) varie entre 3,9 et 8,3 nm (cf. Tableau IV-1). Ces mesures confirment les résultats obtenus à des potentiels inférieurs, à savoir que la croissance des grains d'oxyde / hydroxyde est engendrée par la polarisation de la surface dans le domaine passif. De plus, les mesures montrent que les grains les plus gros sont

localisés le long des bords de marches sur l'image (a) alors que les grains sur l'image (b), exempte de bord de marche, ont une taille plus faible. Cette observation confirme l'interprétation précédente qui attribue la présence des grains les plus gros aux bords de marches à un phénomène de croissance / coalescence préférentielle sur ces sites.

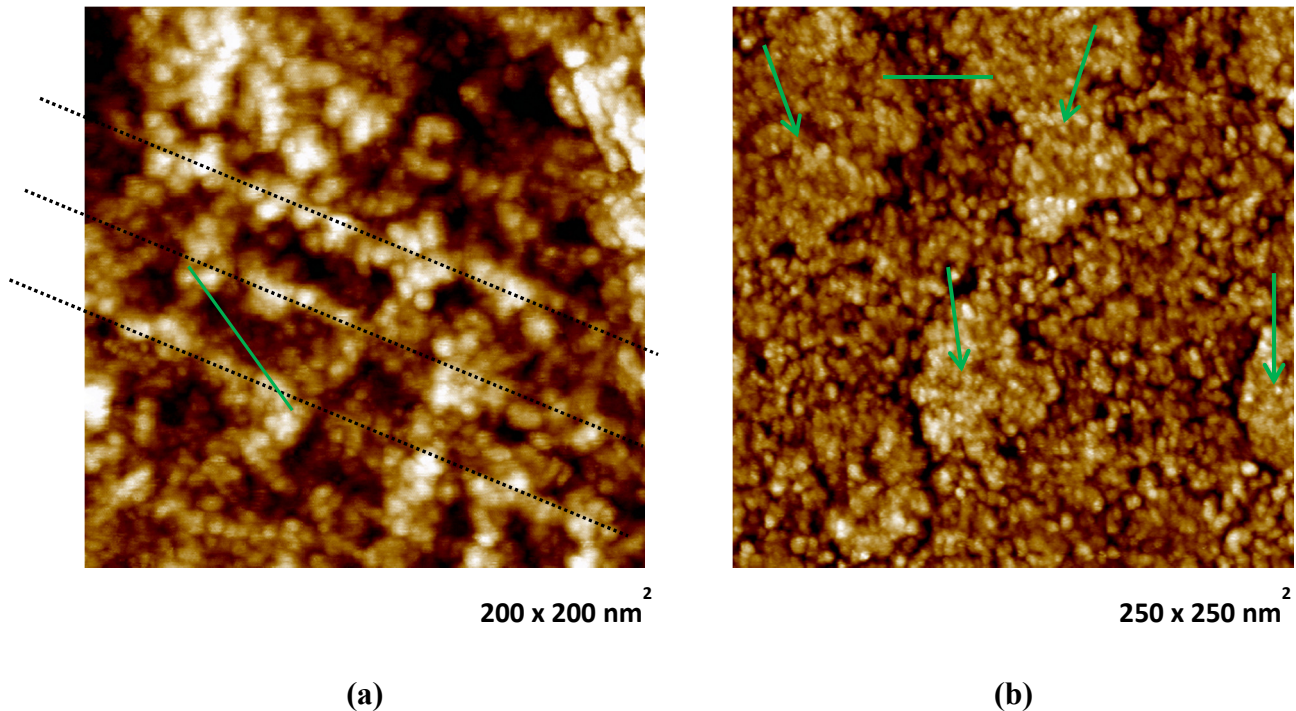


Figure IV-16 : Images topographiques EC-STM enregistrées sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) à $E_s = 700$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3). Les images (a) et (b) sont obtenues après 146 minutes de passivation lors de deux expériences différentes. (a) $E_t = -610$ mV/ESH, $I_t = 1$ nA, $V_t = 1310$ mV, $\Delta Z = 3,5$ nm, $t = 146$ min. (b) $E_t = -500$ mV/ESH, $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1200$ mV, $\Delta Z = 1,5$ nm, $t = 146$ min. Les lignes pointillées indiquent la position et la direction des bords de marches.

La comparaison de la taille des grains des films passifs formés à des potentiels de passivation croissants indique que celle-ci est indépendante du potentiel de passivation de la surface (cf. Tableau IV-1). Or, l'augmentation du potentiel de passivation devrait entraîner l'augmentation de la densité de germes, ce qui a pour effet de diminuer la taille des grains du film passif. Notre observation s'explique par le fait que la surface est initialement couverte par les grains du film natif et elle n'est donc pas une surface métallique. Par conséquent l'augmentation du potentiel n'a pas d'effet direct sur la densité des germes puisque la surface est déjà saturée en grains du film natif. On notera à l'appui de cette interprétation que Scherer *et al* [Scherer, 2003] ont montré par des mesures *in situ* de diffraction des rayons X en incidence rasante avec rayonnement synchrotron que la taille des grains du film passif formé sur un substrat de Ni(111) en milieu acide diminue uniquement lorsque la surface du substrat

passivé était préalablement métallique alors que l'augmentation du potentiel de polarisation sur une surface déjà oxydée n'a aucun effet sur la taille des grains qui reste identique.

Remarquons sur la Figure IV-16(a) que le niveau topographique haut (clair) est localisé préférentiellement le long des bords de marches en accord avec nos observations pour les potentiels inférieurs. La Figure IV-17 montre deux profils de hauteur parmi l'ensemble mesuré sur les images (a) et (b) de la Figure IV-16. Les mesures des différences de hauteur effectuées sur l'image (a) sont compilées dans le tableau IV-1. Comme expliqué précédemment la comparaison de ces valeurs avec celles obtenues pour le film pré-passif est compatible avec une croissance des grains du film passif préférentiellement localisée aux bords de marches et une dissolution des niveaux bas (sombres) plus faible pour le film passif que pour le film pré-passif.

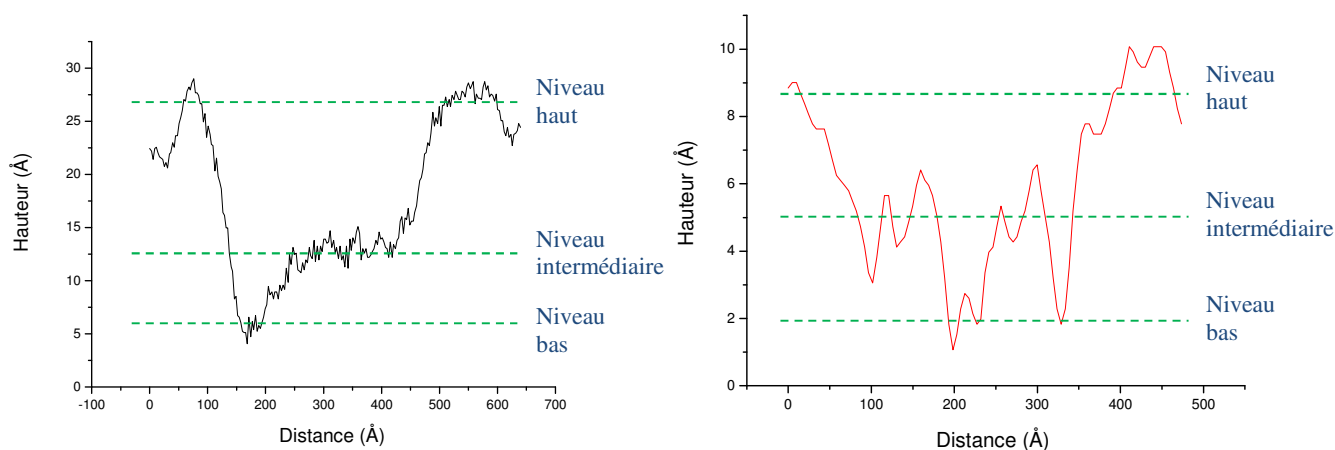


Figure IV-17 : Profils de hauteur mesurés le long des tirets verts représentés sur les images (a) et (b) de la Figure IV-16. Les profils noirs et rouges sont obtenus respectivement sur les images (a) et (b).

La Figure IV-16(b) permet également de discerner trois niveaux topographiques. Toutefois, le niveau topographique haut sur cette image exempte de marche est concentré sous forme de plages dont la longueur varie entre 70 et 101 nm et la largeur entre 40 et 81 nm. Les mesures de différence de hauteur effectuées à l'aide des profils sont compilées dans le Tableau IV-1. Les différences de hauteur entre les niveaux hauts et intermédiaires et les niveaux hauts et bas sont plus faibles que celles mesurées sur l'image (a) confirmant que la croissance (3D) est préférentiellement localisée sur les bords de marches. De plus, la différence de hauteur entre les niveaux intermédiaires et bas sur la Figure IV-16(b) est proche

de celle mesurée pour les films passifs formés à potentiels inférieurs et également proche de celle mesurée sur la Figure IV-16(a) confirmant que la dissolution est plus faible sur les sites sombres (niveaux bas) pour les films passifs que pour le film pré-passif.

Les plages correspondant aux niveaux hauts (clairs) sur la Figure IV-16(b) (marquées par des flèches vertes) sont constituées de grains séparés par des joints de grains dont la largeur et la profondeur sont beaucoup plus faibles que celles qui séparent les grains couvrant les niveaux intermédiaires. En effet, la largeur aux joints de grains sur les niveaux clairs varie entre 1 et 1,7 nm alors qu'elle varie entre 1,9 et 2,9 nm sur les niveaux intermédiaires. La profondeur aux joints de grains varie entre 0,03 et 0,21 nm sur les niveaux clairs alors qu'elle varie entre 0,31 et 0,88 nm sur les niveaux intermédiaires. De plus, la Figure IV-16(b) montre des dépressions circulaires (associées aux niveaux bas) sur les niveaux intermédiaires dont le diamètre varie entre 2,4 et 6,3 nm. La profondeur de ces dépressions varie entre 0,57 et 0,95 nm. Elles sont moins profondes que celles mesurées sur les terrasses (associées également aux niveaux intermédiaires) du film pré-passif confirmant que la dissolution sélective du fer est plus faible après polarisation de la surface dans le domaine passif que dans le domaine pré-passif. Ces dépressions sont moins nombreuses sur les niveaux clairs confirmant comme dans le cas du film pré-passif que leur formation est inhibée voire bloquée par l'épaississement local de la couche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et par le fait que les grains des niveaux hauts sont plus jointifs que ceux des niveaux intermédiaires.

La Figure IV-18 montre une image obtenue *in situ* à grande échelle à après 222 minutes de polarisation de la surface à ce même potentiel (700 mV/ESH). Cette image obtenue lors de la même expérience que celle présentée sur la Figure IV-16(b) montre les plages claires formées sur les terrasses larges. On observe dans la région constituée d'une succession de terrasses relativement étroites que le niveau topographique haut est localisé préférentiellement le long des bords de marches. Ceci confirme que la différence morphologique du film passif observée entre l'image (a) et l'image (b) de la Figure IV-16 est bien due à la topographie du substrat qui influe sur la morphologie du film passif.

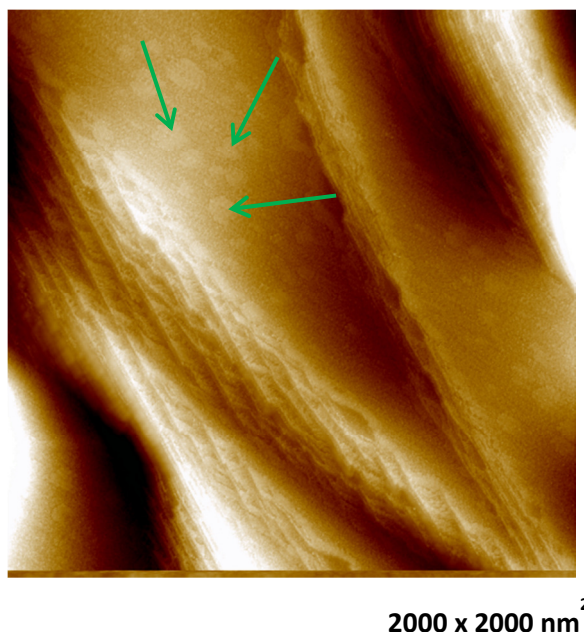


Figure IV-18 : Image topographique EC-STM enregistrée sur un échantillon de Fe-18Cr-13Ni(100) après 222 minutes de passivation à $E_s = 700$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3). $E_t = -300$ mV/ESH, $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 1000$ mV, $\Delta Z = 9$ nm, $t = 222$ min.

Le film passif formé à ce potentiel de passivation est également cristallisé. La Figure IV-19 présente une image EC-STM obtenue après 167 minutes de passivation. Le coin supérieur droit (encadré en vert) de la Figure IV-19(a) est présenté agrandi et filtré par transformée de Fourier sur la Figure IV-19(b). Il montre un réseau quasi-hexagonal de paramètre de maille $0,28 \pm 0,03$ nm compatible avec le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde de chrome $\alpha-Cr_2O_3$ orienté suivant le plan de base (0001).

L'obtention du réseau cristallin après une durée supérieure à 2 heures de polarisation à ce potentiel confirme nos observations précédentes. En effet, aucun réseau cristallin n'a pu être mesuré pour des temps courts de l'ordre de 20 minutes à $E_s = 700$ mV. Ceci est en accord avec les mesures EC-STM effectuées à haute résolution sur le film passif formé à potentiel inférieur ($E_s = 500$ mV) qui ont montré que la cristallisation du film (observation du réseau cristallin) nécessite de polariser l'échantillon pendant une durée assez longue (2-3 heures) nécessaire pour épaissir et enrichir la couche interne d'oxyde en $\alpha-Cr_2O_3$ et amincir la couche externe de $Cr(OH)_3$ amorphe (cf. Figure IV-15).

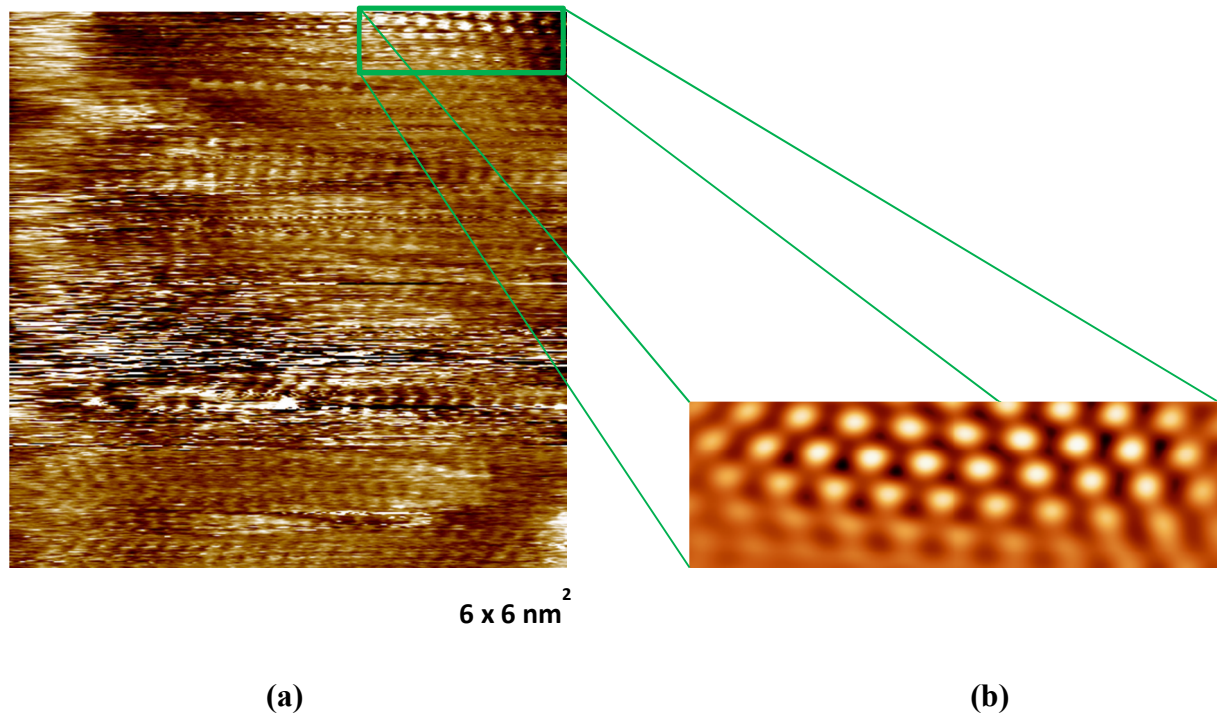


Figure IV-19 : Image topographique EC-STM enregistrée à haute résolution sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivé à $E_s = 700$ mV/ESH en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3). $E_t = -300$ mV/ESH, $I_t = 1$ nA, $V_t = 1000$ mV, $\Delta Z = 0,15$ nm, $t = 167$ min. (b) Image obtenue après filtrage de la partie encadrée en vert de l'image (a).

Ces mesures EC-STM effectuées *in situ* à haute résolution et à différents potentiels révèlent que le temps de polarisation est déterminant pour favoriser le développement de la couche interne cristalline et faire émerger des nanocristaux $\alpha-Cr_2O_3$ de la couche externe $Cr(OH)_3$ amorphe. De plus, ces mesures montrent que l'augmentation du potentiel de passivation favorise la cristallisation du film. En effet le réseau cristallin n'a pu être mesuré ni sur le film pré-passif et ni sur le film passif formé à bas potentiel $E_s = 350$ mV après un temps de polarisation d'environ 150 minutes suggérant que les films étaient non cristallisés dans ces conditions de polarisation. Les images EC-STM enregistrées montrent que les films passifs formés à $E_s = 500$ mV et à $E_s = 700$ mV sont cristallisés respectivement après ~ 200 minutes et 150 minutes de la polarisation. On peut en déduire que l'augmentation du potentiel de polarisation permet une cristallisation plus rapide du film. Dans ce cas, la polarisation du film formé à 350 mV pendant des durées supérieures à 200 minutes pourrait conduire à sa cristallisation.

IV.E. Bilan

Les mesures réalisées *ex situ* par STM et AFM sur un échantillon monocristallin de Fe-18Cr-13Ni(100) poli et recuit sous hydrogène puis transféré à l'air, mettent en évidence la topographie en marches et terrasses du substrat couvert par un film d'oxyde natif ultra-mince. De plus, ces mesures montrent la présence de niveaux topographiques hauts, intermédiaires et bas distribués de manière non ordonnée sur la surface et mettent en évidence l'hétérogénéité en épaisseur de la couche d'oxyde natif. Les variations locales observées vont de - 0,8 à + 0,25 nm par rapport à une épaisseur équivalente moyenne de 2 nm. Les fractions de surface occupées par les trois niveaux topographiques diffèrent suivant que le film est formé sur des terrasses larges ou étroites indiquant que le mécanisme de croissance du film est influencé par la présence des bords de marches du substrat. Les mesures STM à haute résolution suggèrent que le film d'oxyde natif est amorphe.

Les tentatives de réduction cathodique *in situ* du film d'oxyde natif pour obtenir une surface métallique se sont avérées inopérantes. Le film est constitué d'un mélange d'oxyde de fer (Fe(III)) et d'oxyde de chrome (Cr(III)). La présence de ce dernier dans une proportion de l'ordre de 30 % stabilise le film et empêche la réduction cathodique.

La courbe de polarisation enregistrée sur le monocristal en milieu acide (0,5 M H₂SO₄, pH = 0,3) dans la cellule électrochimique du STM a permis d'identifier quatre domaines de potentiel : le domaine actif ($E_s < -107$ mV), le domaine pré-passif ($-107 < E_s < 50$ mV), le domaine passif ($50 \leq E_s \leq 900$ mV) et le domaine transpassif ($E_s > 900$ mV). Les modifications du film d'oxyde natif ont été étudiées dans les domaines pré-passif et passif.

Les mesures réalisées par STM *in situ* sur les films obtenus après polarisation de la surface dans le domaine pré-passif ($E_s = -57$ mV) ou passif ($E_s = 350$ mV, $E_s = 500$ mV et $E_s = 700$ mV) montrent que la topographie en marches et terrasses du substrat n'est pas (ou peu) modifiée par polarisation anodique au-delà du pic d'activité. De plus, les images enregistrées *in situ* à ces différents potentiels révèlent la persistance de la morphologie nanogranulaire des films formés et de niveaux topographiques hauts, intermédiaires et bas dans les couches pré-passive et passive.

L'analyse comparative de la morphologie nanogranulaire des différents films montre que la taille des grains du film natif et du film pré-passif est inférieure à celle des films passifs indiquant que la croissance des grains est générée par la polarisation de la surface dans le

domaine passif. L'augmentation du potentiel de passivation n'entraîne pas d'augmentation de la densité des grains du fait que la surface polarisée n'est pas initialement métallique mais déjà saturée par les grains du film natif formé à l'air. Les grains les plus gros ont été observés sur les bords de marches indiquant que la croissance des grains est préférentielle sur ces sites. De même la taille des grains mesurée sur les terrasses larges est plus petite que celle obtenue sur les terrasses étroites, indiquant un effet promoteur de la proximité des bords de marches sur la croissance/coalescence des grains formés sur les terrasses. Le fait de ne pas observer des gros grains dans les régions exemptes de bord de marche permet de confirmer que la croissance des grains est plus prononcée sur ces sites. Enfin la taille des grains mesurée sur le film pré-passif ne montre pas de croissance préférentielle des grains sur les bords de marches. Cependant les grains sont plus jointifs sur ces sites que sur les terrasses suggérant que le phénomène de coalescence conduisant à la croissance des grains peut s'initier préférentiellement sur les bords de marches.

L'analyse comparative des niveaux topographiques de la couche d'oxyde montre qu'après polarisation de la surface dans le domaine pré-passif ou passif, le niveau topographique haut (clair) devient localisé préférentiellement le long des bords de marches, traduisant un épaissement local attribué à la formation préférentielle de la couche externe d'hydroxyde de chrome sur ces sites. Ainsi l'enrichissement en Cr^{3+} de la couche par dissolution sélective du fer et l'hydroxylation semble se produire préférentiellement aux bords de marches du substrat.

De façon générale les différences de hauteur entre les niveaux hauts et intermédiaires deviennent plus élevées pour les films passifs que pour les films natif et pré-passif confirmant la croissance non seulement latérale mais aussi 3D des grains sur les bords de marches dans le domaine passif. Cette croissance localisée aux bords de marches suggère que le phénomène de coalescence est plus marqué dans les zones qui sont plus riches en Cr(III) . De plus, l'augmentation des différences de hauteur entre les niveaux intermédiaires et bas et les niveaux hauts et bas après polarisation de la surface au-delà du pic d'activité suggère que la dissolution locale conduit à la formation de niveaux bas plus profonds que ceux mesurés pour le film natif. Cette dissolution qui accompagne la formation des films passifs affecterait préférentiellement les niveaux bas où le film natif est initialement plus mince et moins protecteur. Les différences de hauteur mesurées suggèrent également que la dissolution accompagnant la formation du film pré-passif est plus importante que celle accompagnant la formation des films passifs.

Les différences de hauteur entre niveaux topographiques ainsi que la rugosité de la surface augmentent également après vieillissement du film passif à $E_s = 500$ mV. Ceci est attribué à la déshydroxylation du film se produisant sur les terrasses après modification préférentielle du film aux bords de marches. La déshydroxylation de la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ éventuellement accompagnée d'une dissolution lente qui perdurerait sur les sites bas les moins protecteurs du film permet à la pointe d'accéder à des niveaux bas plus profonds que ceux mesurés avant vieillissement lorsque cette couche est plus épaisse et plus homogène.

L'étude à haute résolution montre que le film pré-passif ainsi que le film passif formé à $E_s = 350$ mV ne sont pas cristallisés après environ 150 minutes de polarisation. Les films formés à $E_s = 500$ mV et $E_s = 700$ mV présentent des zones cristallisées après respectivement 200 minutes et 150 minutes de la polarisation. Le réseau cristallin observé *in situ* est hexagonal avec un paramètre de maille de $0,28 \pm 0,02$ nm, en bon accord avec le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde de chrome, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ orienté suivant le plan de base (0001). Les zones cristallisées sont séparées par des zones non ordonnées attribuées à $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

La formation des zones cristallisées requièrent des temps de polarisation assez longs (supérieurs à 2-3 heures). Ce vieillissement est nécessaire pour que les nanocristaux de la couche interne soient suffisamment développés et la couche externe soit assez mince pour permettre l'émergence locale des nanocristaux. Outre l'effet du temps qui semble déterminant pour observer le réseau cristallin, l'effet du potentiel de passivation semble également jouer un rôle. En effet les mesures suggèrent que lorsque le potentiel augmente la cristallisation du film devient plus rapide.

Chapitre V :

Etude à l'échelle nanométrique par spectroscopie à effet tunnel des propriétés électroniques de la couche passive formée sur acier inoxydable

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est d'étudier les modifications des propriétés électroniques induites par passivation en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) d'une surface monocristalline de Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par un film d'oxyde natif. Nous présentons dans un premier temps les mesures topographiques et spectroscopiques locales réalisées simultanément sur le film d'oxyde natif, puis le même type de mesures réalisées sur deux couches passives formées par saut de potentiel à $E_s = 500$ mV pendant des temps croissants (~ 2 et 5 heures).

V.A. Mesures STM et STS *ex situ* de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par le film d'oxyde natif

V.A.1 Topographie de la surface couverte par le film d'oxyde natif

La topographie du substrat de Fe-18Cr-13Ni(100) couvert par un film d'oxyde natif a été décrite au Chapitre IV. La surface oxydée à l'air a été analysée par des mesures topographiques et spectroscopiques combinées, avec le microscope à effet tunnel en mode Topo-Spectro. La Figure V-1 présente deux images STM parmi l'ensemble (23 images) enregistré sur la surface.

L'observation détaillée de ces images obtenues en mode Topo-Spectro confirme la présence de séries de terrasses étroites, de largeur variant entre 24 et 54 nm, à la surface monocristalline de l'alliage couverte d'oxyde natif (cf. Chapitre IV). Comme déjà précisé au Chapitre III, les points en jaune sur les images STM correspondent aux endroits où les courbes spectroscopiques ont été réalisées. Ils ont été positionnés sous forme d'une matrice de 5 x 5 avant le lancement du balayage.

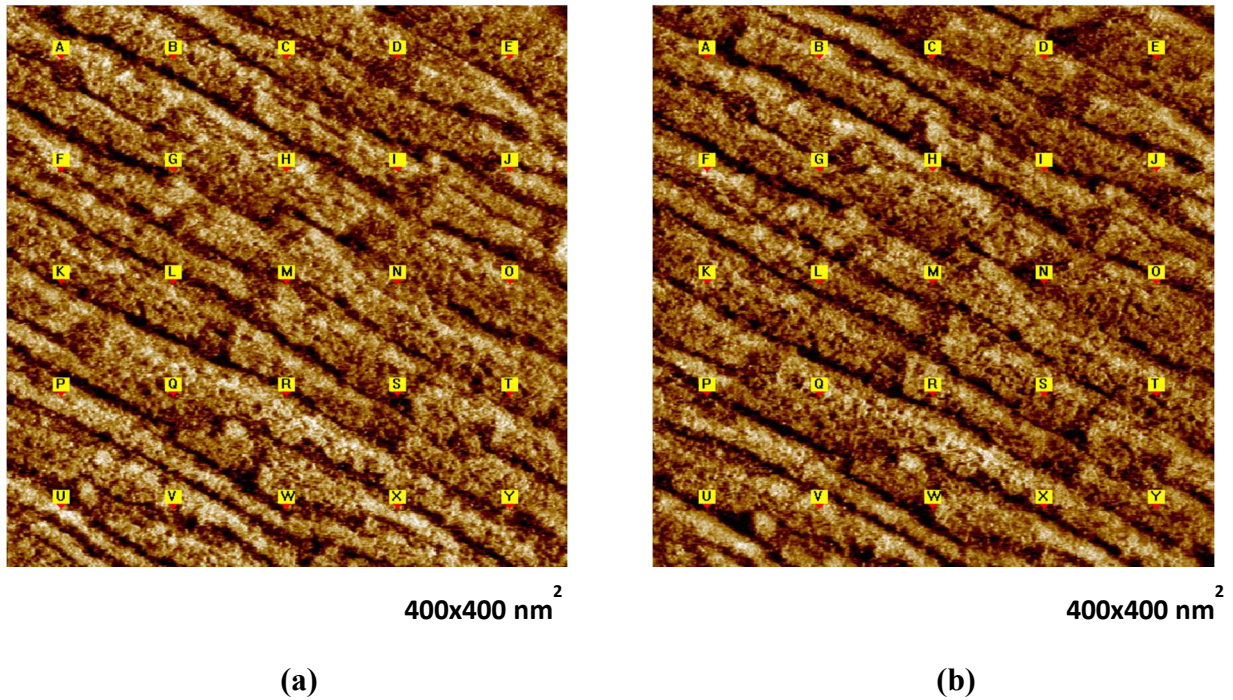


Figure V-1 : Images STM topographiques de la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100) couverte d'oxyde natif formé lors de l'exposition à l'air de l'échantillon après recuit à 900 °C. $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 2$ V, $\Delta Z = 3$ nm. Les 25 points en jaune (matrice 5x5) indiquent les positions où les courbes spectroscopiques ont été mesurées.

Après l'enregistrement des images et des courbes $I(V_t)$, il s'est avéré impossible de discriminer les mesures spectroscopiques réalisées suivant la nature granulaire ou intergranulaire des sites de mesures. Ceci est attribué au grossissement des images de la Figure V-1 qui est de 16 à 64 fois plus faible que celui des images présentées au Chapitre III (taille de 100×100 nm² ou bien de 50×50 nm²) et insuffisant pour résoudre la nanostructure granulaire. Le but de ces mesures effectuées à relativement grande échelle était de déterminer une éventuelle différence de propriétés électroniques entre les différents niveaux topographiques du film natif. Des mesures mieux résolues dans l'espace et permettant de discriminer les mesures spectroscopiques réalisées sur les grains de celles réalisées sur les joints de grains n'ont pas été réalisées au cours de ce travail. Toutefois la comparaison de l'allure des courbes obtenues sur l'alliage couvert d'oxyde natif nous a permis d'identifier deux familles différentes. Par conséquent, ces courbes ont été groupées selon leur allure.

V.A.2 Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur le film natif

Rappelons ici que les courbes $I(V_t)$ sont obtenues avec la boucle d'asservissement désactivée. Dans le cas présent un délai de 10 ms entre la désactivation de la boucle d'asservissement et le début de la rampe de tension a été imposé afin de stabiliser la position de la pointe, puis une rampe de tension a été appliquée entre - 2 et 2 V et le courant tunnel a été mesuré. La durée de la rampe est 100 ms.

L'analyse des courbes obtenues a permis d'identifier que 209 d'entre elles ont une allure qui se caractérise par un courant tunnel relativement faible aux tensions (V_t) négatives (Type 1) alors que 69 courbes ont une allure qui se caractérise par un courant tunnel plus élevé pour ces mêmes tensions (Type 2). Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, les 209 courbes de Type 1 ont été moyennées ainsi que les 69 courbes de Type 2. Les courbes $I(V_t)$ moyennes ainsi obtenues sont présentées sur la Figure V-2.

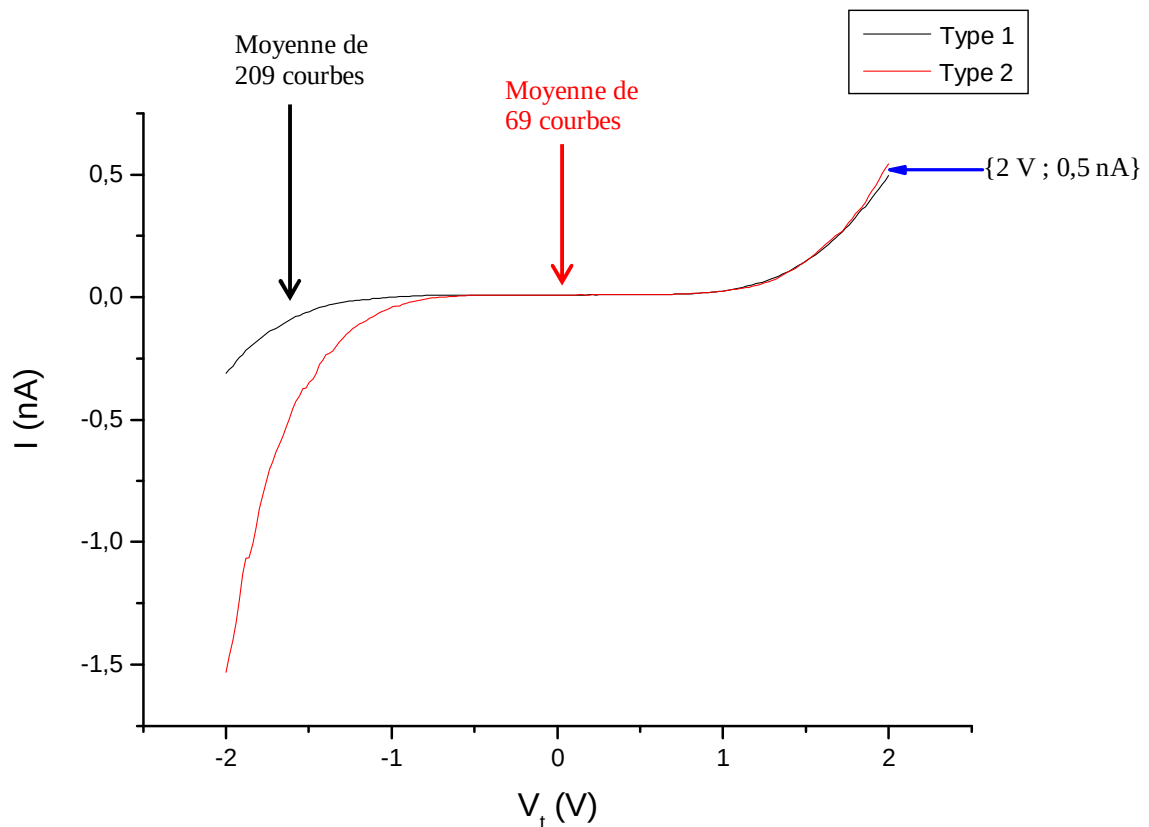


Figure V-2 : Courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur le film natif formé sur la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100). La courbe noire est la moyenne de 209 courbes spectroscopiques d'allure de Type 1. La courbe rouge est la moyenne de 69 courbes d'allure de Type 2. La rampe de tension (V_t) est appliquée entre - 2 et 2 V. Le point de consigne est {2 V ; 0,5 nA}.

Les courbes $I(V_t)$ moyennes passent par le point de consigne $\{V_0 ; I_0\} = \{2 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$ comme il se doit. La courbe de Type 1 montre une faible asymétrie par rapport à l'origine avec un courant tunnel qui croît plus rapidement pour des tensions (V_t) positives que pour des tensions négatives. La courbe de Type 2 montre une asymétrie plus prononcée par rapport à l'origine avec un courant tunnel qui croît beaucoup plus rapidement (en valeur absolue) pour des tensions négatives. La présence de ces deux types de courbes suggère que le film natif n'est pas électroniquement homogène. Le fait que les deux types de courbes se différencient essentiellement pour les tensions (bias) négatives pourrait être une indication que la surface du film natif présente des sites locaux non équivalents ayant une densité d'états occupés différente. Toutefois ceci doit être confirmé par les courbes de conductance différentielle normalisée qui, comme nous l'avons vu précédemment, sont indépendantes de la distance de séparation pointe-échantillon.

V.A.3 Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film natif

Tous les spectres présentés dans ce chapitre ont été obtenus de la manière décrite au Paragraphe III.B.3.3. La constante c utilisée pour calculer la quantité $(\overline{I}/V_t)$ est égale à 0,02.

Les spectres de conductance différentielle normalisée obtenues sur le film natif sont présentés sur la Figure V-3. Ces spectres montrent que la densité d'états inoccupés mesurée aux bias positifs n'est pas significativement différente entre les sites de Type 1 et les sites de Type 2. En revanche, les spectres confirment que la densité d'états occupés est bien plus élevée sur les sites de Type 2.

Le spectre de conductance différentielle normalisée de Type 1 (cf. courbe noire de la Figure V-3) montre un gap de surface d'une largeur de $1,10 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,58 \pm 0,05$ et $0,52 \pm 0,05 \text{ V}$). Le spectre de Type 2 montre également un gap de surface mais d'une largeur de $0,91 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,39 \pm 0,05$ et $0,52 \pm 0,05 \text{ V}$). En conséquence la largeur du gap de surface est légèrement plus faible sur les sites de Type 2 que sur les sites de Type 1.

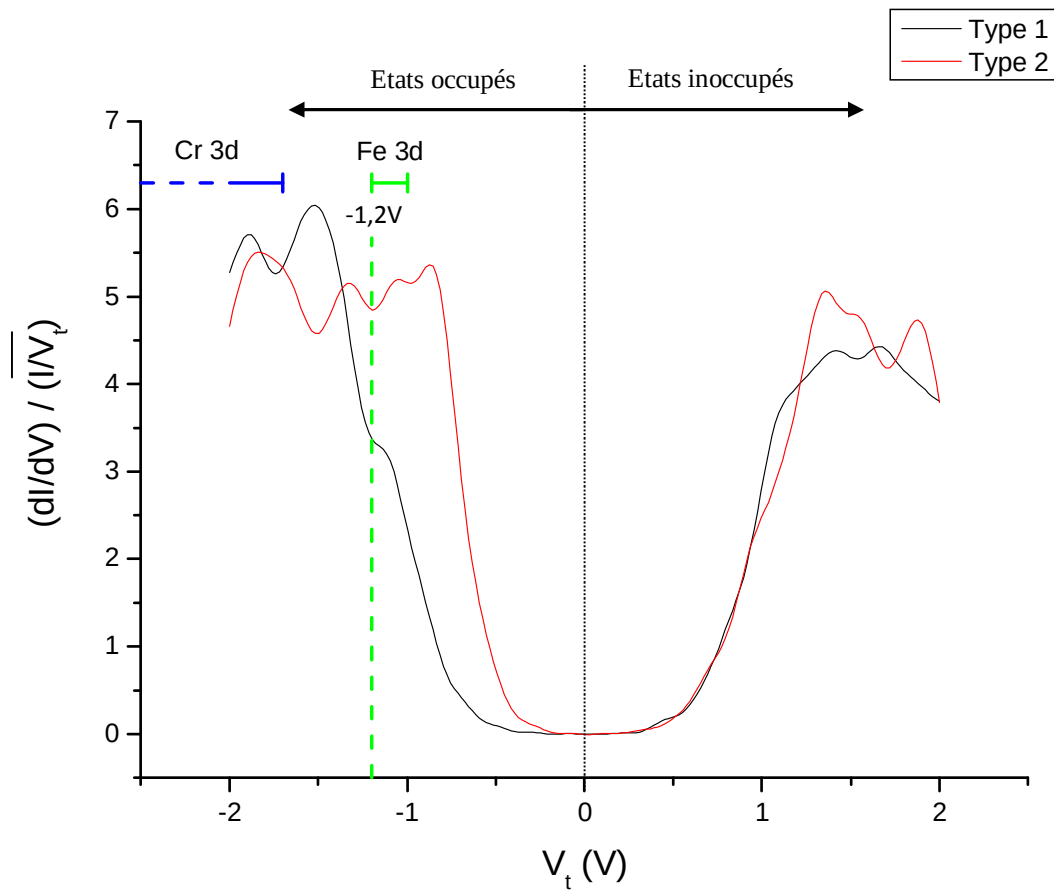


Figure V-3 : Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes de la Figure V-2. La courbe en noir correspond à l'allure de Type 1 et la courbe en rouge correspond à l'allure de Type 2. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 Volt. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs. Les traits en vert et en bleu indiquent les domaines dans lesquels se situent respectivement les valeurs publiées pour l'état Fe 3d (caractéristique des ions Fe^{2+}) et l'état Cr 3d (caractéristique de Cr_2O_3).

Les mesures XPS obtenues sur le film natif formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) ont montré que le film a une épaisseur de ~ 2 nm et qu'il est composé principalement d'un mélange d'oxyde de Fe(III) ($\sim 70\%$) et de Cr(III) ($\sim 30\%$) [Maurice, 1998]. La largeur du gap pour l'oxyde de Fe(III) (Fe_2O_3) varie entre 1,6 et 2,2 eV selon les auteurs [Grau-Crespo, 2010 ; Kennedy, 1978 ; Litter, 1992 ; Serbinov, 1988 ; Stimming, 1979]. Celle pour l'oxyde de Cr (III) (Cr_2O_3) varie entre 3,3 et 3,7 eV [Carmezim, 2002 ; Di Quarto, 1990 ; Sunseri, 1990 ; Tsuchiya, 2002 ; Young, 1987]. L'oxyde natif étant mixte il nous semble logique que sa largeur de gap soit différente de celle des oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , et intermédiaire entre les valeurs de 1,6 et 3,7 eV. Les valeurs mesurées sur les spectres sont toutefois plus faibles, ce qui peut apparaitre contradictoire avec l'hypothèse évoquée ci-dessus mais peut s'expliquer par la présence d'états localisés en énergie dans la bande interdite réduisant ainsi la largeur mesurée. Notons que la présence d'états localisés dans le gap a été déjà évoquée pour les

films passifs formés sur acier inoxydable [Schmuki, 1992] et pour des films de Cr_2O_3 déposés par pulvérisation [Virtanen, 1995]. Ces deux études seront discutées plus loin dans ce chapitre. Plusieurs causes à la présence d'états électroniques dans le gap ont été suggérées dans la littérature [Dean, 1989 ; Schmuki, 1992 ; Stimming, 1987 ; Virtanen, 1995] : (i) La structure non ordonnée (amorphe) du film, (ii) l'écart à la stœchiométrie (non-stœchiométrie) des composés constituant le film et (iii) l'inhomogénéité de la structure locale du film.

Nos mesures STM effectuées à haute résolution sur le film natif pour lequel aucun réseau cristallin n'a pu être mesuré sont compatibles avec l'hypothèse que la présence d'états électroniques dans le gap puisse résulter d'une structure amorphe du film. La présence des ions Fe^{2+} dans le film est également responsable des états localisés en énergie dans le gap (voir ci-dessous et Paragraphe V.B.2.3). De plus, la non-stœchiométrie des constituants du film natif ne peut pas être exclue comme étant également une source d'états électroniques dans le gap. Notons également que Preisinger *et al* [Preisinger, 2005] ont réalisé des mesures STS sur des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les auteurs ont déduit des courbes $I(V_t)$ mesurées sur ces nanoparticules un gap de surface de $1,3 \pm 0,2$ eV inférieur au gap du volume de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~ 2 eV). Cette largeur du gap de surface est assez proche de celle déterminée sur nos spectres. Ceci est cohérent avec le fait que le film natif formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) est riche en Fe_2O_3 ($\sim 70\%$) [Maurice, 1998].

La différence observée essentiellement aux bias négatifs ($V_t < 0$) entre les spectres de conductance différentielle normalisée de Type 1 et de Type 2 peut être due à une variation locale de la composition du film. En effet les mesures XPS réalisées sur des films natifs formés sur des substrats d'acier inoxydable (304 et 316) ont montré que le fer ne se trouve pas uniquement sous forme Fe(III) mais aussi sous forme Fe(II) [Abreu, 2002 ; Abreu, 2004]. L'étude de la bande de valence de la magnétite (Fe_3O_4) montre un état électronique à ~ 1 eV (en dessous du niveau de Fermi) [Asami, 1977]. Cet état qui est probablement un état mixte Fe3d-O2p a été également observé par Lad *et al* [Lad, 1989] mais à $\sim 1,2$ eV (en dessous du niveau de Fermi) sur des monocristaux $\text{Fe}_x\text{O}(110)$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$. Ces auteurs n'ayant pas observé d'état à $\sim 1,2$ eV sur un monocristal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(10\bar{1}2)$, ils en ont conclu qu'il est caractéristique des ions Fe^{2+} . Ainsi la densité d'états plus prononcée entre ~ -1 et $-1,2$ V sur le spectre de Type 2 que sur le spectre de Type 1 (cf. Figure V-3) suggère que les zones locales où les courbes de Type 2 ont été obtenues sont enrichies en Fe^{2+} . Le fait que FeO n'est thermodynamiquement stable qu'à des températures supérieures à 570°C [Bénard, 1962] permet d'exclure sa présence dans le film natif formé à température ambiante. Par conséquent

les ions de Fe^{2+} sont probablement présents dans une matrice Fe_3O_4 . Ajoutons qu'il est également possible que ces ions Fe^{2+} soient présents dans le film sous forme de spinelle Fe-Cr (cf. Tableau I-12) ou bien piégés dans l'oxyde de Cr(III) [Keller, 2004]. Toutefois aucune donnée bibliographique de la bande de valence pour ces deux dernières possibilités n'a été trouvée.

La présence d'une densité d'états occupés prononcée entre $\sim -1,7$ et -2 V sur les deux spectres semble caractéristique de l'état Cr 3d dans Cr_2O_3 . En effet, différents auteurs situent l'état Cr 3d de Cr_2O_3 entre 1,7 et 3 eV en dessous du niveau de Fermi (1,7 eV [Komeda, 1988], 2eV [Asami, 1977], 2,3 eV [Howng, 1980 ; Werfel, 1983], 3 eV [Li, 1992]). Par conséquent la densité d'état sur les spectres de la Figure V-3 entre $-1,7$ et -2 V est cohérente avec les mesures XPS qui montrent que le film natif est constitué d'environ 30% de Cr_2O_3 [Maurice, 1998]. Notons que l'état Fe 3d de Fe_2O_3 est situé entre 2,5 et 3,1 eV en dessous du niveau de Fermi selon les auteurs (2,5 eV [Fujimori, 1986], 3,1 eV [Asami, 1977 ; Lad, 1989]). Cet état est à l'extérieur de la fenêtre analysée dans ce travail et ne sera donc pas discuté.

L'augmentation de la densité d'états inoccupés observée sur les deux spectres pour des bias $V_t \geq 0,52 \pm 0,05$ V est probablement due au fait qu'on a atteint le bas de la bande de conduction du film natif. Il est bien établi dans la littérature que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont des semi-conducteurs de type n [Cornell, 2003]. Par conséquent le niveau de Fermi doit être plus proche du bas de la bande de conduction (E_C) que du haut de bande de valence (E_V). Kennedy *et al* [Kennedy, 1978b] ont estimé que le bas de bande de conduction de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (gap de $\sim 2,2$ eV) est situé à 0,3 eV au-dessus du niveau de Fermi. Par conséquent l'augmentation de la densité d'états inoccupés pour $V_t \geq 0,52 \pm 0,05$ V peut être due au fait qu'on a atteint le bas de la bande de conduction du film natif riche en oxyde de Fe(III) (70 % Fe_2O_3). L'absence d'une densité d'états pour $V_t \cong 0,3$ V (densité d'états nulle à ce bias) est probablement due à la présence dans le film natif de l'oxyde de Cr(III) qui déplace le bas de la bande de conduction du film natif vers une énergie supérieure ($E_C \cong 0,52 \pm 0,05$ eV) à celle de l'oxyde de Fe(III) pur ($E_C = 0,3$ eV). En effet Cr_2O_3 est, selon certains auteurs, un semi-conducteur de type p [Carmezim, 2002 ; Crawford, 1964 ; Footner, 1967]. Cette semi-conductivité de type p est liée à la présence des lacunes cationiques [Footner, 1967 ; Young, 1987]. Par conséquent le niveau de Fermi (E_F) de Cr_2O_3 va être plus proche du haut de la bande valence (E_V) que du bas de la bande de conduction (E_C). Cependant la semi-conductivité de Cr_2O_3 peut changer et devenir de type n pour deux raisons : (i) les défauts ponctuels majoritaires de Cr_2O_3 sont des

interstitiels de chrome [Young, 1987], (ii) le Cr_2O_3 est dopé par des ions de Fe^{2+} [Carmezim, 2002 ; Montemor, 1999]. En outre, Footner *et al* [Footner, 1967] ont montré que la semi-conductivité d'un mélange d'oxydes de Cr_2O_3 et de Fe_2O_3 est de type n lorsque la teneur en mole de Fe_2O_3 dans le mélange est supérieure à 4%. En tenant compte de cette étude et de la composition du film natif ($\sim 70\%$ Fe_2O_3 et $\sim 30\%$ Cr_2O_3), on peut déduire que la semi-conductivité du film natif va être de type n. Ceci renforce donc l'idée que le bas de la bande conduction de ce film natif ne doit pas être très loin de celui de Fe_2O_3 pur qui est également un semi-conducteur type n. Le positionnement de E_C du film natif vers $V_t = 0,52 \pm 0,05$ V nous semble donc cohérent avec les données de la littérature.

Enfin, il faut remarquer que les deux types de courbes ont été obtenus indifféremment des niveaux topographiques haut, bas ou intermédiaire mesurés sur les terrasses (chaque niveau topographique présente les deux types de courbes). Ainsi l'hétérogénéité électronique observée est présente sur chaque niveau topographique et est donc indépendante de l'hétérogénéité en épaisseur de celui-ci. Par ailleurs, le fait que les images STM ont été obtenues sur le film natif avec un bias $V_t = 2$ V (cf. Chapitre IV) et que les spectres de conductance différentielle normalisée (cf. Figure V.3) n'indiquent aucune différence de densité d'états à ce bias, permet de confirmer que les différences de hauteur mesurées entre les trois niveaux du film natif sont bien dû à la topographie et non pas à un effet électronique. Ceci conforte l'interprétation donnée au Chapitre IV sur la base des données AFM.

V.B. Mesures STM et STS *ex situ* de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée en milieu acide H_2SO_4 0,5 M

V.B.1 Après deux heures de passivation à $E_s = 500$ mV/ESH

V.B.1.1 Topographie de la surface passivée

Après polissage et recuit, la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100) est passivée en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH = 0,3) par saut de potentiel de $E_s = -187$ mV (potentiel du circuit ouvert) à $E_s = 500$ mV (milieu du domaine passif). Le potentiel est maintenu pendant ~ 2 heures, puis l'échantillon est émergé sous potentiel de passivation et rincé à l'eau ultra-pure. Enfin il est séché à l'air comprimé filtré. La surface est analysée *ex situ* par STM/STS en mode Topo-Spectro. La Figure V-4 montre deux images STM parmi l'ensemble de 35 images enregistrées à l'air.

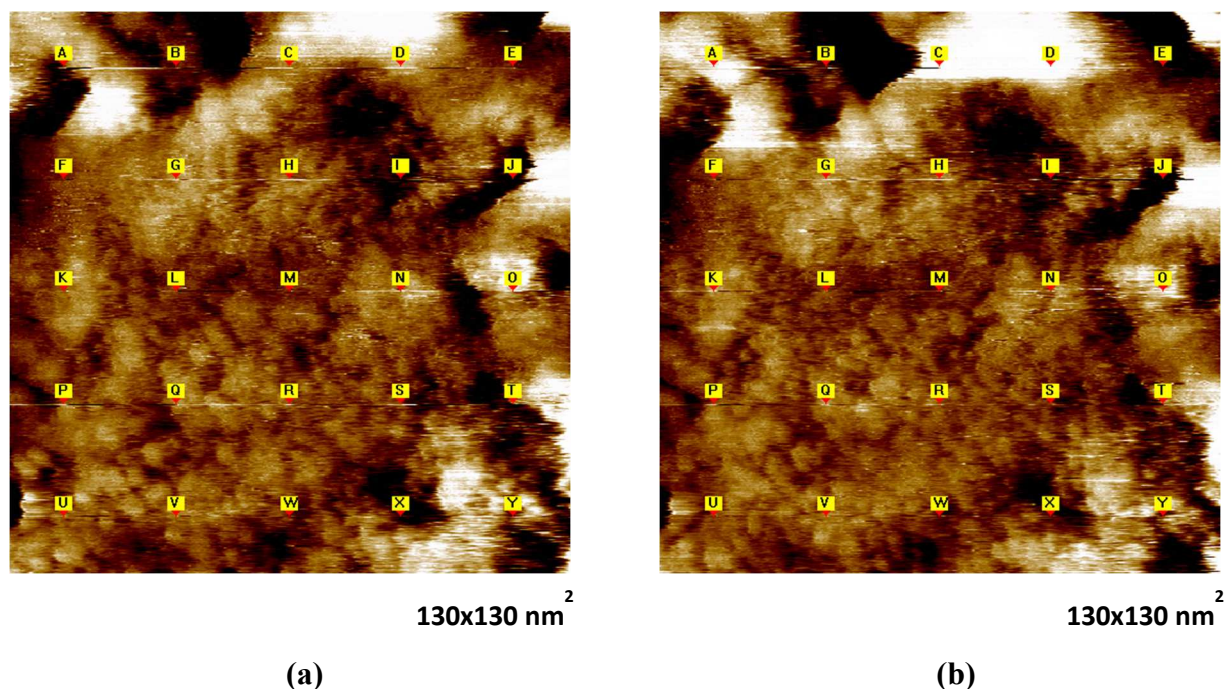


Figure V-4 : Images STM topographiques obtenues à l'air après passivation de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) dans la cellule électrochimique STM pendant ~ 2 heures à $E_s = 500$ mV en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH=0,3). $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 2500$ mV, $\Delta Z = 3$ nm. Les 25 points en jaune indiquent les positions où les courbes spectroscopiques ont été mesurées.

Les images de la Figure V-4 obtenues *ex situ* ne montrent pas une morphologie nanogranulaire aussi bien définie que celle observée *in situ* à ce même potentiel de passivation (cf. Figure IV-12). La présence de trois niveaux topographiques y est moins évidente. Ceci est attribué au fait que la qualité des images mesurées *ex situ* en utilisant le mode Topo-Spectro est moins bonne que celle des images obtenues *in situ* en utilisant le mode topographique. Les modifications morphologiques du film passif induites par son exposition à l'air peuvent également avoir un rôle. En effet, les mesures XPS obtenues sur le film passif formé sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) après deux heures de polarisation à $E_s = 500$ mV en milieu acide (0,5 M H_2SO_4) [Maurice, 1998] ont montré que la composition du film est modifiée une fois qu'il est exposé à l'air. L'exposition à l'air entraîne une déshydroxylation de la couche externe de $Cr(OH)_3$ qui s'amincit ainsi que l'épaississement de la couche interne et son enrichissement en Cr_2O_3 . Bien qu'il soit possible d'identifier des nanograins dans certaines régions des images de la Figure V-4, la qualité de ces dernières reste insuffisante pour déterminer sans ambiguïté si parmi les courbes mesurées certaines ont été obtenues aux joints de grains du film. La comparaison des courbes $I(V_t)$ mesurées sur le film passif montre là encore qu'elles se distinguent par deux types d'allures. Par conséquent les courbes obtenues sur les différentes images ont été groupées selon leur allure.

V.B.1.2 Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur la couche passive

Les courbes spectroscopiques $I(V_t)$ ont été réalisées de la même manière que celle décrite au Paragraphe V.A.1 mais la rampe de tension appliquée est plus large dans ce cas. Elle va de -2,5 à 2,5 V. Comme dans le cas de l'oxyde natif, la comparaison de l'allure des courbes montre qu'elles se différencient essentiellement aux tensions (bias) négatives. Les courbes de Type 2 (211 mesures) montrent un courant tunnel élevé aux bias négatifs alors que les courbes de Type 1 (287 mesures) montrent un courant tunnel beaucoup plus faible. La Figure V-5 présente les courbes moyennes obtenues pour chaque type.

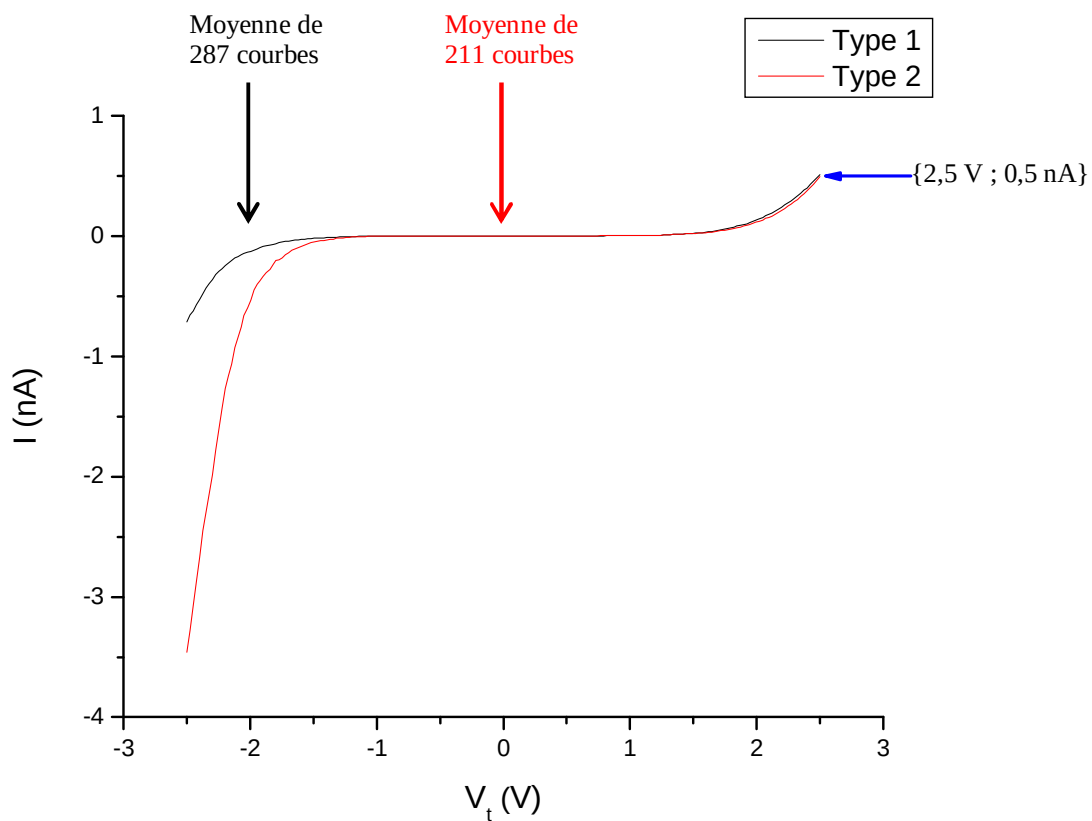


Figure V-5 : Courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur la couche passive formée sur la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100) par polarisation anodique à $E_s = 500$ mV pendant deux heures en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH=0,3). La courbe noire est la moyenne de 287 courbes spectroscopiques d'allure de Type 1. La courbe rouge est la moyenne de 211 courbes d'allure de Type 2. La rampe de tension (V_t) est appliquée entre - 2,5 et 2,5 V. Le point de consigne est {2,5 V ; 0,5 nA}.

Nous vérifions également dans ce cas que les courbes $I(V_t)$ moyennes passent par le point de consigne $\{V_0 ; I_0\} = \{2,5 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$. La courbe noire (Type 1) est légèrement asymétrique par rapport à l'origine avec un courant tunnel légèrement plus grand aux bias négatifs qu'aux bias positifs. La courbe rouge (Type 2) montre une asymétrie prononcée par rapport à l'origine avec un courant tunnel beaucoup plus important aux bias négatifs qu'aux bias positifs. La présence de ces deux types de courbes est attribuée à l'hétérogénéité électronique de la surface du film passif. Afin de mieux comprendre l'origine des différences entre les deux types de courbes $I(V_t)$ les courbes de conductance différentielle normalisée ont été extraites.

V.B.1.3 Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur la couche passive

Comme pour le film natif, la Figure V-6 montre qu'après passivation les spectres de conductance différentielle normalisée diffèrent essentiellement aux bias négatifs où les états occupés sont mesurés et sont identiques aux bias positifs où les états inoccupés sont mesurés. Par conséquent, la surface du film passif présente des sites électroniques locaux qui diffèrent par la densité d'états occupés. Celle-ci est plus élevée sur les sites de Type 2 que sur les sites de Type 1.

Le spectre de conductance différentielle normalisée de Type 1 (cf. courbe noire de la Figure V-6) montre un gap de surface d'une largeur de $1,85 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,93 \pm 0,05$ et $0,92 \pm 0,05 \text{ V}$). La largeur du gap de surface est légèrement plus faible sur les sites de Type 2 (cf. courbe rouge de la Figure V-6) et vaut $1,74 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,82 \pm 0,05$ et $0,92 \pm 0,05 \text{ V}$). La comparaison de ces valeurs avec celles mesurées sur le film natif montre que la largeur du gap de surface est plus élevée sur les deux types de sites (Type 1 et Type 2) après passivation. L'augmentation résulte d'un élargissement de part et d'autre du niveau de Fermi.

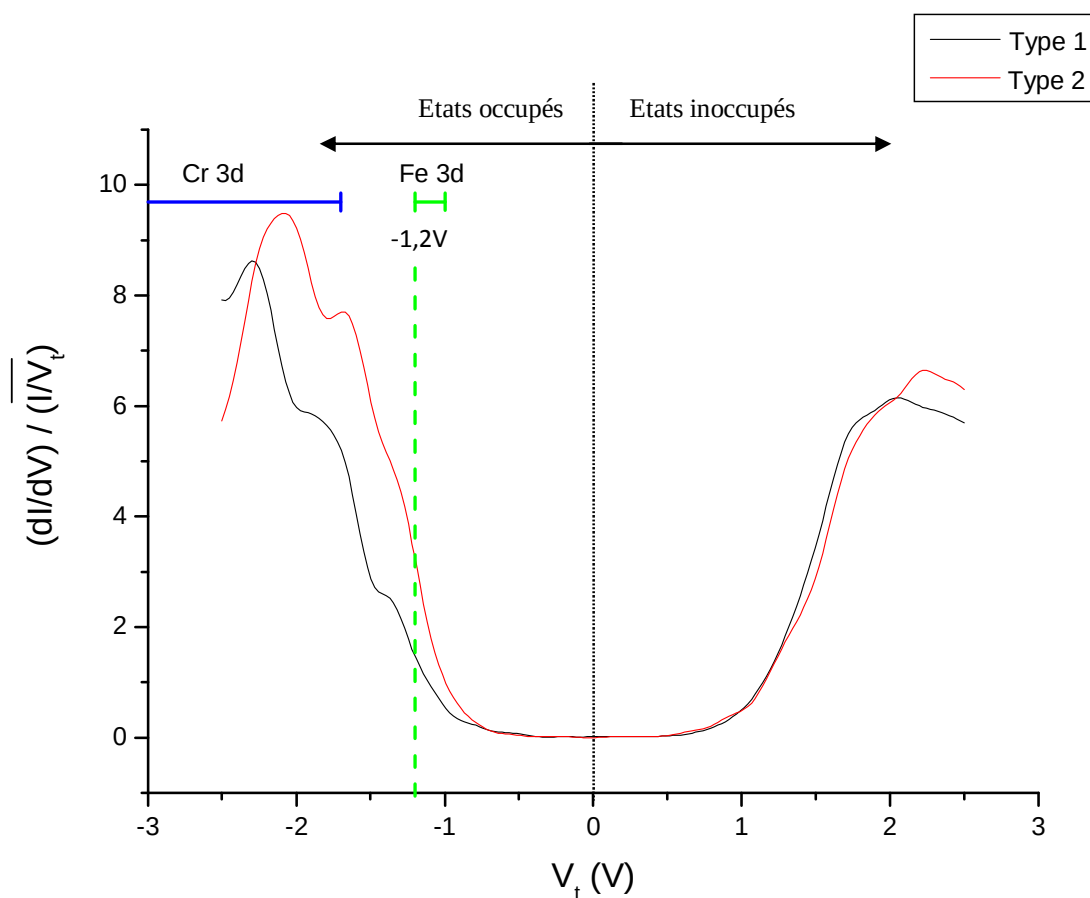


Figure V-6 : Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes de la Figure V-5. La courbe en noir correspond à l'allure de Type 1 et la courbe en rouge correspond à l'allure de Type 2. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 Volt. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs. Les traits en vert et en bleu indiquent les domaines dans lesquels se situent respectivement les valeurs publiées pour l'état Fe 3d (caractéristique des ions Fe^{2+}) et l'état Cr 3d (caractéristique de Cr_2O_3 et/ou de $Cr(OH)_3$).

D'après les mesures XPS effectuées sur Fe-18Cr-13Ni(100), le film passif formé par polarisation anodique à $E_s = 500$ mV en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) est décrit par un modèle de bicouche avec une couche interne d'oxydes de Fe(III) et de Cr(III) et une couche externe constituée essentiellement de $Cr(OH)_3$ [Maurice, 1998]. La couche interne du film passif est enrichie en Cr(III) avec une teneur de 60-70%. Comme déjà précisé au Paragraphe V.A.3, la largeur du gap de l'oxyde de Fe(III) (Fe_2O_3) est de 1,6 à 2,2 eV et celle de l'oxyde de Cr (III) (Cr_2O_3) est de 3,3 à 3,7 eV. En plus de ces deux oxydes, il est également important de considérer la largeur du gap de $Cr(OH)_3$ qui est de 2,4-2,5 eV [Sunseri, 1990 ; Tsuchiya, 2002 ; Tsuchiya, 2004]. Par conséquent l'augmentation de la largeur du gap après passivation sur les deux types de sites est compatible avec à l'enrichissement en Cr(III) (sous forme de

Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) du film passif. Cependant les valeurs mesurées sur ces spectres restent toujours inférieures à celles de Cr_2O_3 et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ suggérant que certains états sont localisés en énergie dans le gap du volume réduisant ainsi la largeur de ce dernier. Outre la présence des ions Fe^{2+} dans le film induisant une densité d'états vers - 1,2 V, deux autres causes à la présence des états localisés en énergie dans le gap peuvent être suggérées : (i) la structure non ordonnée de la couche (film amorphe) et/ou (ii) l'écart à la stœchiométrie (la non-stœchiométrie) des composés qui constituent le film passif (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , et/ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$).

La première hypothèse est compatible avec nos mesures EC-STM (cf. Chapitre IV) qui indiquent la présence de zones non ordonnées attribuées à $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sur la base des mesures XPS réalisées sur ce film passif [Maurice, 1998]

La deuxième hypothèse ne doit pas être exclue. On notera à l'appui de celle-ci que l'étude par photoélectrochimie de deux films d'oxyde de chrome de semi-conductivité de type p [Virtanen, 1995] dont l'un est caractérisé par un rapport O/Cr de 1,63 (déposé par pulvérisation sous atmosphère d'argon pur) et l'autre par un rapport O/Cr de 1,78 (déposé sous atmosphère d'argon + 10% d'oxygène) a montré une largeur du gap de respectivement 2,4 et 2,7 eV. Ainsi les auteurs en ont déduit que la largeur du gap varie avec l'écart à la stœchiométrie et que la valeur de 3,5 eV qui est généralement attribuée à Cr_2O_3 n'a pas pu être obtenue du fait de l'écart à la stœchiométrie des films préparés.

La différence marquée de densité d'états occupés (pour $V_t < 0$) révélée sur les spectres de la Figure V-6 peut être expliquée, comme dans le cas de l'oxyde natif, par la variation locale de composition du film passif formé après 2 heures de polarisation à $E_s = 500$ mV. En effet la densité d'états est plus élevée vers $V_t = - 1,2$ V sur le spectre de Type 2 suggérant que les zones où ces spectres ont été obtenus sont des zones plus enrichies en Fe^{2+} . De plus la densité d'états entre - 1,7 et - 2,3 V (états Cr 3d) est également plus importante suggérant que les sites de Type 2 sont également plus riches en Cr^{3+} . En effet, en plus de l'état Cr 3d de Cr_2O_3 qui est situé entre 1,7 et 3eV, il faut tenir compte également dans le cas des films passifs de l'état Cr 3d de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ situé vers ~ 2 eV en dessous du niveau de Fermi [Asami, 1977]. La dispersion de la position de cet état pourrait être également importante, comme dans le cas de l'état Cr 3d de Cr_2O_3 , mais aucune autre étude de la bande de valence de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ n'a été trouvée. Le fait que les sites de Type 2 sont à fois plus riche en Fe^{2+} et en Cr^{3+} que les sites de Type 1 semble pouvoir être attribué à un effet protecteur de Cr_2O_3 (et/ou de $\text{Cr}(\text{OH})_3$) qui ralentirait l'oxydation des ions Fe^{2+} du film natif en Fe^{3+} et/ou leur

dissolution (en d'autres termes il y aurait piégeage de Fe^{2+} dans une matrice de Cr_2O_3 et/ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$) dans le milieu lors de la formation du film passif ou lors du vieillissement à l'état passif. On notera à l'appui de cette interprétation que Asami *et al* [Asami, 1976b] ont observé que le taux des ions de Fe^{2+} dans les films passifs formés sur des alliages Fe-Cr augmente brusquement lorsque le taux en chrome dans l'alliage métallique augmente de 10 à 13%. Or cette augmentation de la teneur en chrome dans le métal est accompagnée par une augmentation brusque de la teneur en chrome dans le film passif [Asami, 1978].

Sur les deux spectres de la Figure V-6 la densité d'états inoccupés augmente à partir de $0,92 \pm 0,05$ V. Dans le cas de l'oxyde natif l'augmentation de la densité des états inoccupés se situait à partir de $0,52 \pm 0,05$ V. Ce déplacement est sans doute lié à la modification de la composition du film après passivation, c'est-à-dire à l'enrichissement de la couche interne en Cr_2O_3 et à la formation d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La prise en considération de l'étude de Footner *et al* [Footner, 1967], qui indique que la semi-conductivité est de type n pour un mélange d'oxyde Cr_2O_3 et Fe_2O_3 ayant une teneur en mole de Fe_2O_3 supérieure à 4 %, et des mesures XPS [Maurice, 1998] qui montrent que la couche interne du film passif est constituée après 2 heures de polarisation d'environ 28-38% de Fe_2O_3 et 62-72% de Cr_2O_3 , permet de supposer que la semi-conductivité de la couche interne est probablement de type n. (Toutefois la position des bords des bandes de valence et de conduction de cette couche interne ainsi que la largeur du gap n'ont pas été déterminées). Par ailleurs les mesures de Mott-Schottky effectuées sur des film passifs formés en milieu acide (H_2SO_4 0,1 M) sur le chrome pur et sur un alliage Fe-18Cr ont montré que $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est un semi-conducteur de type n [Tsuchiya, 2004]. La position du niveau de Fermi (E_F) par rapport à l'énergie du bas de la bande conduction (E_C) de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est toujours indéterminée dans la littérature. Toutefois comme ce dernier a une semi-conductivité type n et un gap de largeur 2,4-2,5 eV, on peut déduire que la différence d'énergie ($E_C - E_F$) est inférieure à 1,2-1,25 eV. Par conséquent, l'augmentation de la densité d'états observée à partir de $0,92 \pm 0,05$ V sur nos spectres semble compatible avec le fait qu'on a atteint le bas de la bande de conduction de la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. On ne peut toutefois exclure que l'augmentation de la densité d'états inoccupés à partir de $0,92 \pm 0,05$ V soit due à des états localisés dans le gap, qui pourrait être éventuellement plus large du côté des bias positifs.

V.B.2 Après cinq heures de passivation à $E_s = 500$ mV/ESH

V.B.2.1 Topographie de la surface passivée

La surface Fe-18Cr-13Ni(100), préparée à nouveau, a été passivée et analysée de la même manière que celle décrite au Paragraphe V.B.1.1. Seul le temps de polarisation de la surface a varié. En effet le potentiel est maintenu dans le cas présent à $E_s = 500$ mV pendant environ 5 heures. La Figure V-7 montre deux images STM parmi l'ensemble de 6 images enregistrées à l'air.

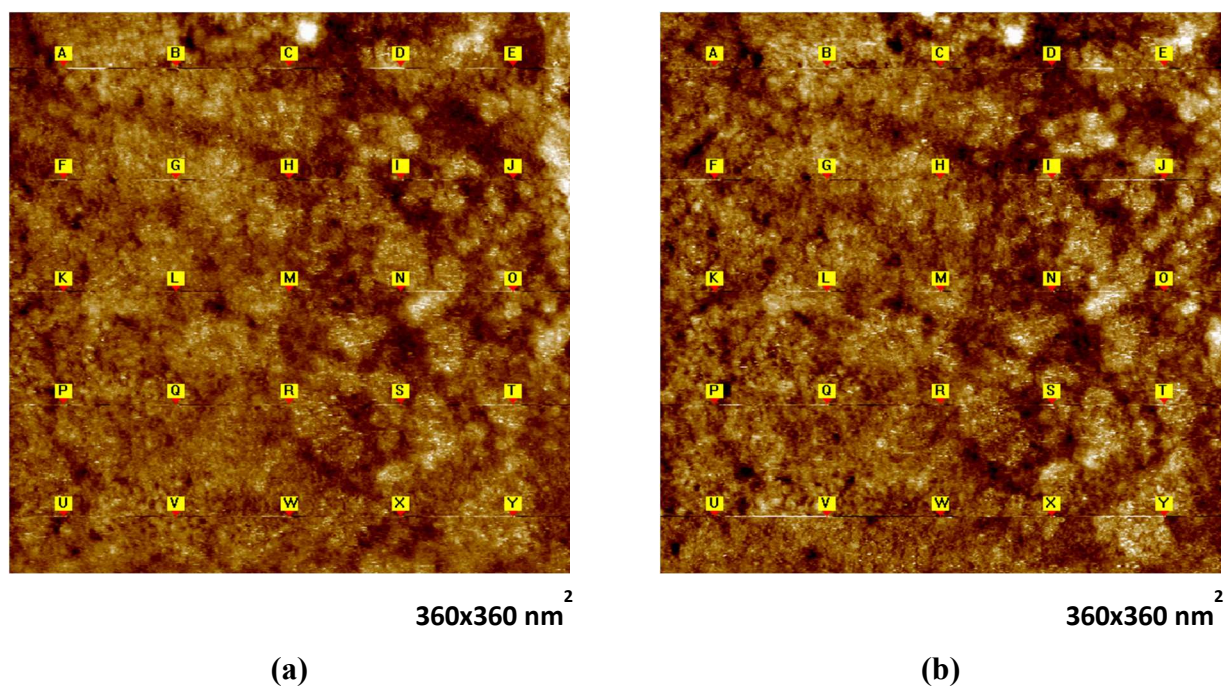


Figure V-7 : Images STM topographiques obtenues à l'air après passivation de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) dans la cellule électrochimique STM pendant ~ 5 heures à $E_s = 500$ mV en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH=0,3). $I_t = 0,5$ nA, $V_t = 2500$ mV, $\Delta Z = 2,5$ nm. Les 25 points en jaune indiquent les positions où les courbes spectroscopiques ont été mesurées.

Comme dans le cas précédent, du fait d'une résolution insuffisante les images de la Figure V-7 obtenues *ex situ* ne révèlent pas la morphologie nanogranulaire observée *in situ* (cf. Chapitre IV). De plus, on ne peut exclure un effet de la déshydroxylation de la couche externe suite à l'exposition à l'air du film passif.

La qualité des images n'ayant pas permis de trier les mesures spectroscopiques selon la nature granulaire ou inter-granulaire des sites, les courbes $I(V_t)$ obtenues ont été triées en fonction de leur allure qui est de deux types comme dans les deux cas précédents (oxyde natif et film passif formé par polarisation à $E_s = 500$ mV pendant deux heures).

V.B.2.2 Courbes spectroscopiques $I(V_t)$ obtenues sur la couche passive

L'allure des différentes courbes mesurées sur ce film passif montre qu'elles se différencient aux tensions (bias) négatives. Aux tensions négatives, les courbes de Type 1 se caractérisent ici encore par un courant tunnel plus faible que les courbes de Type 2. Les courbes de Type 1 (au nombre de 25) ont été moyennées, de même que les courbes de Type 2 (au nombre de 62). Les courbes $I(V_t)$ moyennes sont présentées sur la Figure V-8.

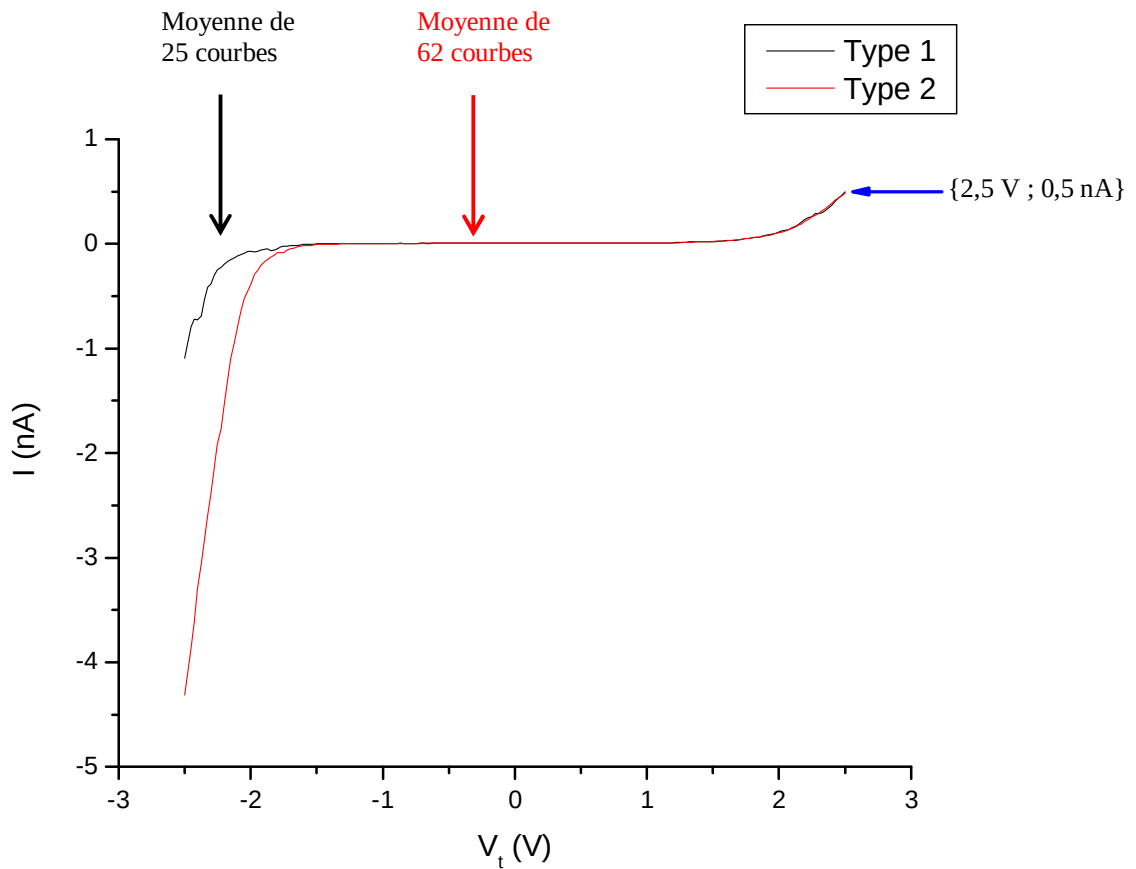


Figure V-8 : Courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur la couche passive formée sur la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100) par polarisation anodique à $E_s = 500$ mV pendant ~ 5 heures en milieu acide (0,5 M H_2SO_4 , pH=0,3). La courbe noire est la moyenne de 25 courbes spectroscopiques d'allure de Type 1. La courbe rouge est la moyenne de 62 courbes d'allure de Type 2. La rampe de tension (V_t) est appliquée entre - 2,5 et 2,5 V. Le point de consigne est $\{2,5 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$.

Les deux courbes passent par le point de consigne $\{V_0 ; I_0\} = \{2,5 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$. Leurs allures ressemblent à celles obtenues sur le film passif après deux heures de polarisation et elles peuvent être décrites de la même manière (cf. Paragraphe V.B.1.2).

La Figure V-8 montre qu'après l'augmentation du temps de passivation à $E_s = 500$ mV la différence entre les deux types de courbes aux tensions négatives subsiste, suggérant ainsi que des sites électroniques locaux non équivalents et se différenciant par leur densité d'états occupés sont toujours présents à la surface du film passif. Dans le but de vérifier ceci les courbes de conductance différentielle normalisée ont été extraites.

V.B.2.3 Courbes de conductance différentielle normalisée obtenues sur la couche passive

Les spectres de conductance différentielle normalisée sont présentés sur la Figure V-9. Ils confirment, comme dans les cas précédents (film natif et film passif formé après 2 heures), la présence de deux types de sites se différenciant par la densité d'états occupés alors que la densité d'états inoccupés est identique.

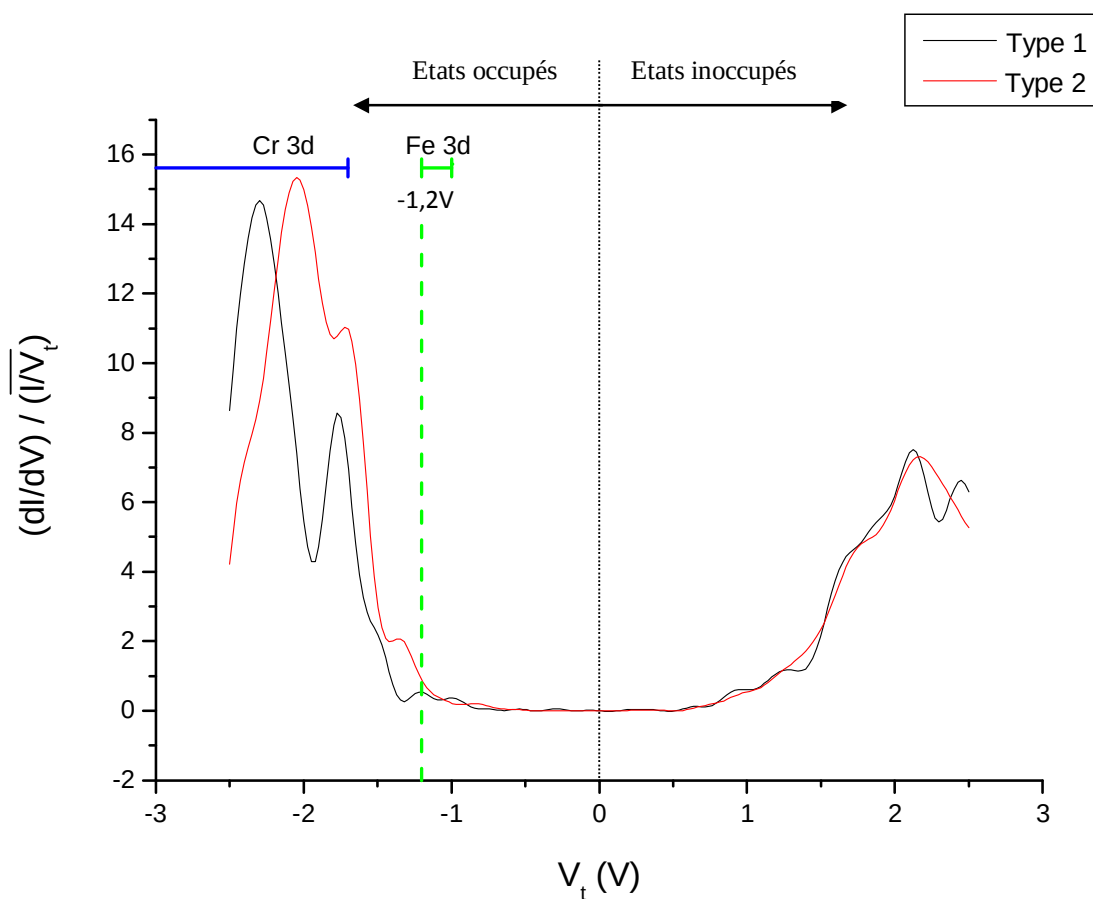


Figure V-9 : Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes $I(V_t)$ moyennes de la Figure V-8. La courbe en noir correspond à l'allure de Type 1 et la courbe en rouge correspond à l'allure de Type 2. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 Volt. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs. Les traits en vert et en bleu indiquent les domaines dans lesquels se situent respectivement les valeurs publiées pour l'état Fe 3d (caractéristique des ions Fe^{2+}) et l'état Cr 3d (caractéristique de Cr_2O_3 et/ou de $Cr(OH)_3$).

Le spectre de conductance différentielle normalisée extrait des courbes $I(V_t)$ de Type 1 (cf. courbe noire de la Figure V-9) montre un gap de surface d'une largeur de $2,28 \pm 0,10$ eV (entre $-1,33 \pm 0,03$ et $0,95 \pm 0,07$ V). Celui extrait des courbes $I(V_t)$ de Type 2 (cf. courbe rouge de la Figure V-9) montre également un gap de surface de $2,01 \pm 0,12$ eV de largeur (entre $-1,06 \pm 0,05$ et $0,95 \pm 0,07$ V). La comparaison des valeurs mesurées sur ce film passif avec celles mesurées sur le film natif confirme l'augmentation des largeurs des gaps sur les deux types de sites après passivation de la surface par élargissement aussi bien aux bias négatifs qu'aux bias positifs. Cette augmentation est compatible avec l'enrichissement en Cr(III) (sous forme de Cr_2O_3 et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$) du film passif du fait de la dissolution sélective du fer après polarisation anodique de la surface dans le domaine passif. Par ailleurs, la comparaison des largeurs des gaps mesurées sur les films passifs formés après 2 et 5 heures de polarisation à $E_s = 500$ mV montre que la largeur du gap augmente avec le vieillissement. Toutefois l'élargissement est observé seulement aux bias négatifs. La comparaison des spectres obtenus après 5 heures de polarisation à $E_s = 500$ mV avec ceux obtenus après 2 heures de polarisation (cf. Figure V-6) montre qu'avec le vieillissement la densité d'états occupés vers $-1,2$ V diminue aussi bien sur les spectres de Type 2 que sur les spectres de Type 1. Or la densité d'états vers $-1,2$ V est attribuée à l'état Fe 3d des ions Fe^{2+} . Ainsi la diminution de la densité d'états semble compatible avec la dissolution de ces ions et/ou leur oxydation en Fe^{3+} avec le vieillissement du film passif. Par conséquent on attribue l'augmentation des largeurs du gap sur les deux types de sites induite par le vieillissement à une diminution de la quantité de Fe^{2+} dans le film passif, diminution due à la dissolution et /ou à l'oxydation des ions Fe^{2+} .

Comme déjà rappelé au Chapitre IV, le vieillissement en solution et l'exposition à l'air de l'échantillon ont des effets semblables : dans les deux cas la couche interne devient plus riche en oxyde de chrome et plus épaisse alors que la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ devient plus mince [Maurice, 1998]. Or nos mesures STS ont été réalisées *ex situ* dans les 3-4 heures qui ont suivies la passivation du film. De plus, les mesures par XPS indiquent que l'effet de l'exposition à l'air est plus marqué sur les échantillons polarisés pendant des temps plus courts. Par conséquent, la composition en Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ de nos deux films passifs formés par polarisation à $E_s = 500$ mV pendant des temps croissants (2 et 5 heures) ne devrait pas être très différente. Ceci est compatible avec le fait que la largeur de gap n'a augmenté que légèrement avec le vieillissement. L'effet de ce dernier a été compensé en partie par l'exposition à l'air. La largeur du gap mesurée sur le spectre de Type 1 de la Figure V-9 est

très proche de la valeur attribuée dans la littérature à la largeur du gap de volume de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($E_g \sim 2,4\text{-}2,5$ eV) [Di Quarto ; 2000 ; Sunseri, 1990 ; Tsuchiya, 2002 ; Tsuchiya, 2004]. La prise en compte de ceci et des mesures XPS, qui montrent que le film passif formé dans nos conditions de passivation est formé d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ d'épaisseur équivalente supérieure à 1 nm après vieillissement et exposition à l'air [Maurice, 1998], suggère que la largeur du gap mesurée sur le spectre de Type 1 peut être celle de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dans ce cas, E_V et E_C de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ seraient positionnés d'après le spectre type 1 respectivement à $-1,33 \pm 0,03$ et $0,95 \pm 0,07$ V par rapport au niveau de Fermi. Le fait que le niveau de Fermi est plus proche de la position de E_C que de la position de E_V est cohérent avec le caractère semi-conducteur type n de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [Tsuchiya, 2004]. Toutefois, ceci ne permet pas d'attribuer le gap mesuré sur le spectre de Type 1 exclusivement à $\text{Cr}(\text{OH})_3$. En effet, les mesures expérimentales qui ont attribué la valeur de 2,4-2,5 eV à $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sont obtenues sur des films passifs formés sur du Cr pur [Sunseri, 1990 ; Tsuchiya, 2002] et sur des alliages Fe-Cr [Tsuchiya, 2002 ; Tsuchiya, 2004]. Or ces films sont constitués d'oxyde et d'hydroxyde et, à notre connaissance, aucune mesure expérimentale du E_g d'une couche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pure n'a été effectuée à ce jour. (D'après l'équation semi-empirique de Di Quarto la valeur du gap de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ serait 2,4 eV [Di Quarto ; 2000]). Selon d'autres auteurs [Virtanen, 1995], la valeur de 2,4-2,5 eV n'est pas due à la présence de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à la surface de l'oxyde de chrome mais plutôt à la présence d'états localisés en énergie dans le gap. En effet Virtanen *et al* ont déduit des mesures de photoélectrochimie réalisées sur des films d'oxyde de chrome déposés par pulvérisation et polarisés par la suite dans deux milieux dont l'un est très acide (H_2SO_4 , 1 M) et l'autre très basique (NaOH , 1M) que la largeur du gap est indépendante du pH et donc de la quantité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans le film (supposée être plus importante en milieu basique qu'en milieu acide). D'autre part, ces auteurs ont montré dans cette même étude que les valeurs de gap des films d'oxyde de chrome varient entre 2,4 et 2,7 eV et dépendent des écarts à la stœchiométrie (cf. Paragraphe V.B.1.3). Sur cette base, il semble logique de penser que la largeur du gap de notre film passif composé d'une couche interne constitué principalement de Cr_2O_3 ($\sim 70\%$) et d'une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ doit être supérieure à la valeur mesurée et que c'est la présence d'états localisés dans le gap de volume du film qui réduit sa largeur à seulement $2,28 \pm 0,10$ eV. On notera ici que cette largeur est cohérente avec la largeur du gap mesuré sur des films passifs formés sur des alliages Fe-Cr et aciers inoxydables (cf. Tableau I-13).

En résumé, deux possibilités entre lesquelles il est difficile de trancher peuvent être à l'origine du gap mesuré sur le spectre de Type 1 : (i) le gap mesuré est celui du volume de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ projeté sur la surface du film passif du fait de l'absence d'états localisés entre $-1,33 \pm 0,03$ et $0,95 \pm 0,07$ V, (ii) la largeur du gap mesuré est inférieure à celle du volume du film qui devrait être intermédiaire entre celle de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et Cr_2O_3 ($2,4-2,5 \text{ eV} < E_g < 3,3-3,7$) mais est réduite par la présence d'états localisés. Le fait que la largeur du gap mesuré sur le spectre de Type 2 est inférieure à celle mesurée sur le spectre de Type 1 est attribué à la présence d'une concentration en Fe^{2+} plus élevée sur les sites de Type 2 induisant une densité d'états vers $-1,2$ V ($-1,3$ V) et réduisant ainsi le gap du côté des bias négatifs.

La différence marquée de la densité des états occupés entre les spectres de conductance différentielle normalisée de la Figure V-9 s'explique, comme dans le cas du film formé après deux heures de passivation, par la variation locale de la composition du film passif formé après 5 heures de polarisation à $E_s = 500$ mV. La présence d'une concentration en Fe^{2+} plus élevée sur les sites de Type 2 que sur les sites de Type 1 est à l'origine de la variation de la densité d'états vers $-1,2$ V. La concentration en Fe^{2+} est probablement plus élevée là où la concentration en Cr^{3+} est également plus élevée (la densité d'états entre $-1,7$ et $-2,2$ V est plus élevée sur les sites de Type 2 que sur les sites de Type 1), impliquant la présence de Fe^{2+} dans une matrice de Cr_2O_3 ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Pour les états inoccupés, aucune différence significative de densité entre les spectres de Type 1 et de Type 2 n'est observée et l'augmentation de la densité d'états se produit à partir de $0,95 \pm 0,07$ V. Cette valeur est identique à celle mesurée sur le film passif formé après deux heures de polarisation ($0,92 \pm 0,05$ V). Ainsi l'augmentation dans le cas présent de la densité d'états inoccupés peut s'expliquer de la même manière que dans le cas film passif formé après deux heures (cf. Paragraphe V.B.1.3).

V.C. Bilan

Des mesures spectroscopiques locales combinées à l'imagerie de la surface à l'échelle nanométrique ont été réalisées par STM/STS sur le film d'oxyde natif formé sur la surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni(100) et sur deux couches passives formées en milieu acide (H_2SO_4 , 0,5 M) par saut de potentiel à $E_s = 500$ mV pendant des temps croissants (2 et 5 heures). Les courbes $I(V_t)$ obtenues sur chacun de ces films indiquent la présence d'une hétérogénéité électronique à leur surface. La résolution des images enregistrées en mode Topo-Spectro ainsi que leur qualité n'ont pas permis de discriminer les mesures spectroscopiques réalisées suivant la nature granulaire ou inter-granulaire des sites étudiés. Toutefois la comparaison des courbes mesurées sur ces films a permis d'identifier deux familles de courbes qui se différencient par leur allure du côté des bias négatifs (états électroniques occupés). La présence des deux familles de courbes sur chacun de ces films suggère la présence de deux types de sites (Type 1 et Type 2) qui se différencient par leur densité d'états occupés. Ceci est confirmé par les spectres de conductance différentielle normalisée extraits des courbes $I(V_t)$ moyennes obtenues sur chaque type de site.

Les spectres obtenus sur le film natif ainsi que ceux obtenus sur les deux films passifs montrent clairement une bande interdite (gap). Les valeurs de largeur du gap (E_g) mesurées sur ces films sont compilées dans le Tableau V-1.

Film étudié	Type 1	Type 2
Film natif	$E_g = 1,10 \pm 0,10$ eV (entre - 0,58 $\pm$ 0,05 et 0,52 $\pm$ 0,05 V)	$E_g = 0,91 \pm 0,10$ eV (entre - 0,39 $\pm$ 0,05 et 0,52 $\pm$ 0,05 V)
Film passif ($E_s = 500$ mV ; t = 2 h)	$E_g = 1,85 \pm 0,10$ eV (entre - 0,93 $\pm$ 0,05 et 0,92 $\pm$ 0,05 V)	$E_g = 1,74 \pm 0,10$ eV (entre - 0,82 $\pm$ 0,05 et 0,92 $\pm$ 0,05 V)
Film passif ($E_s = 500$ mV ; t = 5 h)	$E_g = 2,28 \pm 0,10$ eV (entre - 1,33 $\pm$ 0,03 et 0,95 $\pm$ 0,07 V)	$E_g = 2,01 \pm 0,12$ eV (entre - 1,06 $\pm$ 0,05 et 0,95 $\pm$ 0,07 V)

Tableau V-1 : Valeurs de largeur de la bande d'énergie interdite (E_g) mesurées sur les deux types de spectres (Type 1 et Type 2) des films étudiés.

Sur le film d'oxyde natif, la valeur E_g mesurée sur les sites de Type 1 ainsi que celle mesurée sur les sites de Type 2 (cf. Tableau V-1) sont inférieures aux valeurs attribuées dans la littérature à Fe_2O_3 ($E_g = 1,6\text{-}2,2$ eV), le constituant majoritaire du film natif ($\sim 70\%$), et à Cr_2O_3 ($E_g = 3,3\text{-}3,7$ eV), le constituant minoritaire ($\sim 30\%$). Les faibles valeurs obtenues sur

nos spectres sont attribuées à la présence d'états électroniques localisés en énergie dans le gap et qui en réduisent ainsi la largeur. L'origine de ces états est probablement la structure amorphe du film confirmé par nos mesures STM effectuées à haute résolution (cf. chapitre IV) et la présence d'ions Fe^{2+} dans le film. La non-stœchiométrie des constituants du film natif n'est toutefois pas exclue.

La différence entre site de Type 1 et site de Type 2 observée essentiellement aux bias négatifs est attribuée à la variation de la composition locale du film. La présence d'une densité d'états plus élevée entre - 1 et - 1,2 V suggère que les sites de Type 2 contiennent plus de Fe^{2+} . L'augmentation de la densité d'états inoccupés à partir de $0,52 \pm 0,05$ eV sur les deux types de sites du film natif est probablement due au fait qu'on a atteint le bas de la bande de conduction.

La comparaison de la largeur du gap mesuré (sur les deux types de sites) entre films passifs et film natif montre une augmentation nette des valeurs de E_g après passivation de la surface. Ceci est compatible avec l'enrichissement en Cr(III) des films passifs. Toutefois les largeurs mesurées restent en très grande majorité inférieures à celles des constituants principaux de ces films (Cr_2O_3 ($E_g = 3,3\text{-}3,7$ eV) et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($E_g = 2,4\text{-}2,5$ eV) indiquant la présence d'états localisés en énergie dans le gap et réduisant sa largeur. Outre la présence des ions Fe^{2+} , la structure non ordonnée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ déduite de nos mesures STM à haute résolution et/ou la non-stœchiométrie des constituants du film sont des origines possibles pour la présence de ces états.

L'hétérogénéité électronique entre les sites de Type 1 et de Type 2 est due également aux états occupés pour les films passifs. Elle est attribuée à la variation locale de la composition du film passif et à son enrichissement plus prononcée à la fois en Fe^{2+} et en Cr^{3+} sur les sites de Type 2 que sur les sites de Type 1. Cet enrichissement combiné est dû probablement à un effet protecteur de Cr_2O_3 et/ou de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ralentissant l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} et/ou leur dissolution dans le milieu lors de la formation de la couche passive ou lors du vieillissement à l'état passif. L'augmentation de la densité d'états inoccupés à partir de $\sim 0,92$ eV sur les deux types de sites des films passifs est attribué au fait qu'on atteint le bas de la bande de conduction de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La présence d'états inoccupés localisés dans le gap du film passif et augmentant la densité d'états inoccupés à partir de $\sim 0,92$ eV n'est toutefois pas exclue.

La comparaison des valeurs de E_g obtenues sur le film passif formé après 5 heures de polarisation à $E_s = 500$ mV avec celles obtenues après 2 heures de polarisation à ce même potentiel montre que la largeur du gap sur les deux sites a augmenté avec le vieillissement. Cette augmentation résulte d'un élargissement uniquement du côté des états occupés. Elle s'accompagne d'une diminution de la densité d'états occupés vers $-1,2$ V sur les deux types de sites. Ceci est attribué à la diminution de la quantité des ions Fe^{2+} avec le vieillissement sur les deux types de sites (Type 1 et Type 2). La quantité des ions Fe^{2+} reste cependant plus élevée sur les sites les plus riches en Cr^{3+} (densité des états Cr 3d plus élevée). Cette corrélation implique que les ions Fe^{2+} , dont la concentration diminue avec le vieillissement, sont préférentiellement piégés dans les sites enrichis en Cr^{3+} .

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier la relation entre nanostructure et propriétés électroniques locales de films passifs ultra-minces formés sur le nickel pur et un sur acier inoxydable FeCrNi. Dans ce but la spectroscopie tunnel à balayage (STS), combinant mesures locales de spectroscopie tunnel (TS) et imagerie de surface par microscopie à effet tunnel (STM), a été appliquée pour la première fois à l'étude de tels systèmes.

L'étude des films passifs ultra-minces formés à la surface orientée (111) du nickel a été réalisée dans différentes conditions de pH et potentiel. Pour chacun des films formés, la bonne qualité des images topographiques enregistrées en utilisant le microscope en mode dit « Topo-Spectro » a permis de distinguer les mesures spectroscopiques réalisées sur des sites granulaires de celles réalisées sur des sites inter-granulaires (joints de grains).

Pour le film passif formé en milieu acide à $E_s = 815$ mV, composé de NiO(111) hydroxylé superficiellement, le déplacement de $-0,12 \pm 0,06$ eV (à $-0,66 \pm 0,03$ eV en dessous du niveau de Fermi) du haut de la bande de valence a été observé aux joints de grains. Il indique l'atténuation du caractère semi-conducteur de type p du film passif, attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans les sites inter-granulaires. La présence de lacunes d'oxygène explique également la forte diminution de la densité des états inoccupés Ni 3d de NiO observée entre 0,2 et 1,2 eV dans les joints de grains. Une fenêtre d'énergie où la densité d'états devient minimale sans toutefois s'annuler est mesurée sur les deux types de sites du film. Elle est attribuée à un mécanisme de transfert tunnel direct se produisant entre le substrat métallique et la pointe à travers le film passif ultramince (1,7-2,2 nm). La largeur de cette fenêtre d'énergie est de $0,74 \pm 0,06$ eV sur les grains et $1,17 \pm 0,06$ eV aux joints de grains.

Pour le film passif formé en milieu alcalin à $E_s = -270$ mV, composé essentiellement de Ni(OH)₂, la densité d'états reste très faible sur les deux types de sites (grains et joints de grains) dans une fenêtre d'énergie de $\pm 1,5$ eV par rapport au niveau de Fermi, en accord avec un gap d'au moins 3 eV pour le film passif formé dans ces conditions. Cette faible densité d'états est attribuée à un mécanisme de transfert tunnel direct entre la pointe et le substrat métallique à travers le film d'une épaisseur de 1,5 nm. L'absence d'états de surface inoccupés entre 0 et 1,5 eV sur les deux types de site du film passif est en accord avec l'absence d'oxyde NiO en quantité significative dans ce film passif.

Pour le film passif duplex formé en milieu alcalin à $E_s = 340$ mV, composé d'une couche interne de NiO d'épaisseur 2 nm et d'une couche externe de Ni(OH)₂ d'épaisseur 1,9 nm, le transfert tunnel direct entre pointe et échantillon est bloqué par l'épaisseur totale du film (3,9 nm). La densité d'états mesurée indique un gap de surface d'une largeur de $1,92 \pm 0,15$ eV, clairement réduit aux joints de grains ($0,72 \pm 0,15$ eV) du fait du déplacement de $+1,2 \pm 0,2$ eV du haut de la bande de valence. Ce déplacement traduit une semi-conductivité de type p liée à une concentration en lacunes cationiques plus élevée aux joints de grains de la couche externe d'hydroxyde. La densité d'états inoccupés est sensiblement identique entre sites granulaires et sites inter-granulaires de la couche externe. Elle est prononcée à partir de 0,6-0,7 V et attribuée à la présence de NiO en quantité significative dans le film passif. L'absence de différence significative entre sites granulaires et sites inter-granulaires de la couche externe est expliquée par le fait que les mesures spectroscopiques moyennées reflètent la densité d'états inoccupés des grains de la couche interne, indépendamment du site de mesure sur la couche externe.

L'étude sur acier inoxydable a porté tout d'abord sur la caractérisation des modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide d'un alliage Fe-18Cr-13Ni monocristallin orienté (100), couvert par le film d'oxyde natif formé à l'air. Les mesures réalisées *ex situ* par STM et AFM sur l'échantillon poli, recuit sous hydrogène puis transféré à l'air, ont permis de mettre en évidence la présence de trois niveaux topographiques distribués de manière non ordonnée sur les terrasses du substrat et attribués à l'hétérogénéité en épaisseur de la couche ultramince d'oxyde natif. Les variations locales observées vont de - 0,8 à + 0,25 nm par rapport à une épaisseur équivalente moyenne de 2 nm. Les fractions de surface occupées par les trois niveaux topographiques diffèrent sur des terrasses larges ou étroites, indiquant que le mécanisme de croissance du film est influencé par la présence des bords de marches du substrat.

Les mesures STM réalisées *in situ* montrent que la topographie en marches et terrasses du substrat n'est pas (ou peu) modifiée par polarisation anodique dans le domaine pré-passif ou passif et révèlent la persistance des trois niveaux topographiques et de la morphologie nanogranulaire des films formés. Les dimensions latérales des grains ainsi que les différences entre niveaux topographiques hauts et intermédiaires sont plus élevées pour les films passifs que pour les films natif et pré-passif indiquant la croissance non seulement latérale mais aussi 3D des grains. Cette croissance est préférentielle aux bords de marches du substrat, où

l'enrichissement en Cr^{3+} de la couche d'oxyde par dissolution sélective du fer et son hydroxylation se produisent préférentiellement.

L'augmentation du potentiel de passivation n'entraîne pas d'augmentation de la densité des grains du fait que la surface polarisée n'est pas initialement métallique mais déjà saturée par les grains du film natif formé à l'air. De plus, l'augmentation des différences de hauteur entre niveaux intermédiaires et bas après polarisation de la surface au-delà du pic d'activité suggère que la dissolution locale accompagnant la formation du film passif se produit préférentiellement là où le film natif est initialement plus mince et moins protecteur. La dissolution locale accompagnant la formation du film pré-passif semble plus importante que celle accompagnant la formation des films passifs. Les différences entre niveaux topographiques ainsi que la rugosité de la surface augmentent également après vieillissement du film passif à $E_s = 500 \text{ mV}$. La déshydroxylation de la couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ éventuellement accompagnée d'une dissolution lente perdurant sur les sites les moins épais et protecteurs du film permettrait à la pointe d'accéder à des niveaux plus profonds que ceux mesurés avant vieillissement lorsque cette couche est plus épaisse et plus homogène.

L'étude à haute résolution montre que le film pré-passif ainsi que le film passif formé à $E_s = 350 \text{ mV}$ ne sont pas cristallisés après environ 150 minutes de polarisation. Les films formés à $E_s = 500 \text{ mV}$ et $E_s = 700 \text{ mV}$ présentent des zones cristallisées après respectivement 200 minutes et 150 minutes de la polarisation. Le réseau cristallin observé *in situ* est hexagonal avec un paramètre de maille de $0,28 \pm 0,02 \text{ nm}$, en bon accord avec le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde de chrome $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ orienté suivant le plan de base (0001). Les zones cristallisées sont séparées par des zones non ordonnées attribuées à $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La formation des zones cristallisées nécessite des temps de polarisation assez longs (supérieurs à 2-3 heures). La cristallisation devient plus rapide avec l'augmentation du potentiel.

L'étude nanostructurale topographique des films passifs formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni orienté selon le plan (100) a été complétée par des mesures spectroscopiques de même type que celles effectuées sur le nickel pur. La résolution et la qualité des images obtenues en mode dit « Topo-Spectro » n'a pas permis dans ce cas de distinguer les propriétés électroniques des sites granulaires et inter-granulaires. Toutefois la présence de deux familles de courbes sur chacun des films étudiés montre la présence de deux types de sites (Type 1 et Type 2) présentant une hétérogénéité due aux états occupés et indépendante des niveaux topographiques du film.

Pour le film d'oxyde natif, la largeur du gap mesuré est $1,10 \pm 0,10$ eV sur les sites de Type 1 et $0,91 \pm 0,10$ eV sur les sites de Type 2. Elle est réduite par rapport à celle des constituants du film (Fe_2O_3 et Cr_2O_3) probablement du fait de la présence d'états localisés en énergie dans le gap associés à la structure amorphe du film et à la présence des ions Fe^{2+} dans sa composition. La non-stœchiométrie des constituants du film ne peut pas être exclue comme étant également une source d'états électroniques dans le gap. La densité d'états occupés plus élevée mesurée entre -1 et -1,5 eV sous le niveau de Fermi est attribuée à une concentration plus élevée des sites de Type 2 en ions Fe^{2+} . Le bas de la bande de conduction du film natif est situé à $0,52 \pm 0,05$ eV.

Après passivation à $E_s = 500$ mV, les largeurs de gap augmentent sur les deux types de sites en accord avec l'enrichissement en Cr(III) du film passif. Après deux heures de passivation, la largeur du gap est de $1,85 \pm 0,1$ eV sur les sites de Type 1 et de $1,74 \pm 0,1$ eV sur les sites de Type 2. La présence d'états localisés en énergie dans le gap et réduisant sa largeur subsiste sur les deux types de sites du fait de la structure non ordonnée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, et de la présence des ions Fe^{2+} dans le film. La non-stœchiométrie des constituants du film (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$) n'est toutefois pas exclue comme étant également une source d'états électroniques dans le gap. L'hétérogénéité électronique entre les sites de Type 1 et de Type 2 est attribuée à la variation locale de la composition du film passif et à son enrichissement local à la fois en Fe^{2+} et en Cr^{3+} sur les sites de Type 2. Cet enrichissement combiné traduirait un effet inhibiteur de Cr_2O_3 et/ou de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ralentissant l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} et/ou leur dissolution dans le milieu. L'augmentation de la densité d'états occupés vers $\sim 0,92$ eV sur les deux types de sites des films passifs est attribuée au fait qu'on a atteint le bas de la bande de conduction de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La présence d'états inoccupés localisés en énergie dans le gap et augmentant la densité d'états vers $\sim 0,92$ eV n'est toutefois pas exclue. Après cinq heures de passivation, la largeur du gap est de $2,28 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV}$ sur les sites de Type 1 et de $2,01 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV}$ sur les sites de Type 2. La diminution de la densité d'états occupés vers -1,2 V traduit l'appauvrissement en ions Fe^{2+} des deux sites avec le vieillissement du film passif. La concentration en Fe^{2+} reste toutefois hétérogène localement.

Les résultats que nous présentons à l'issue de cette étude pourraient être complétés par des travaux visant à améliorer la résolution des images obtenues en mode STM/STS sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) afin de corrélérer les mesures spectroscopiques à la topographie. Des mesures STM/STS sur des films passifs formés sur des monocristaux de fer pur et de chrome pur pourraient être également effectuées afin de mieux comprendre les propriétés

électroniques locales de ces films ainsi que celles du film passif formé sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni. Par ailleurs, la méthodologie adoptée au cours de cette thèse pour étudier les propriétés électroniques locales des films passifs formés sur le nickel dans différentes conditions (pH, potentiel) pourrait être appliquée afin d'examiner à l'échelle nanométrique les modifications induites par le piégeage des chlorures dans le film passif formé sur le nickel pur. Enfin la technique STM/STS, utilisée au cours de cette thèse *ex situ*, pourrait être développée afin d'effectuer des mesures spectroscopiques locales combinées à l'imagerie *in situ*.

Références bibliographiques

- [Abrantes, 1983]_L. M. Abrantes, L. M. Peter
Transient photocurrents at passive iron electrodes
Journal of Electroanalytical Chemistry, **150**, 593-601 (1983)
- [Abreu, 2002]_C. M. Abreu, M. J. Cristobal, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez
Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels
Electrochimica Acta, **47**, 2215-2222 (2002)
- [Abreu, 2004]_C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez
High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium
Journal of Electroanalytical Chemistry, **572** 335-345 (2004)
- [Abreu, 2006]_C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez
The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels
Electrochimica Acta, **51**, 2991-3000 (2006)
- [Adler, 1970]_D. Adler, J. Feinleib
Electrical and optical properties of narrow-band materials
Physical review B, **2**, 3112-3134 (1970)
- [Akimoto, 1978]_K. Akimoto, Y. Sakisaka, M. Nishijima, M. Onchi
Electron energy-loss spectroscopy of UHV-cleaved NiO(100), CoO(100), and UHV-cracked MnO clean surfaces
Journal of Physics C, **11**, 2535-2548 (1978)
- [Anisimov, 1996]_V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada, K. Terakura
Charge-ordered insulating state of Fe₃O₄ from first-principles electronic structure calculations
Physical review B, **54**, 4387-4390 (1996)
- [Antonov, 2001]_V. N. Antonov, B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. Ya. Perlov, A. N. Yaresko
Electronic structure and magneto-optical Kerr effect of Fe₃O₄ and Mg²⁺- or Al³⁺ substituted Fe₃O₄
Physical review B, **64**, 134410 (2001)
- [Asami, 1976]_K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, S. Shimodaira
ESCA study of the passive film on an extremely corrosion-resistant amorphous iron alloy
Corrosion Science, **16**, 909-914 (1976)
- [Asami, 1976b]_K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira
An ESCA study of the Fe²⁺/Fe³⁺ ratio in passive films on iron-chromium alloys
Corrosion Science, **16**, 387-391 (1976)
- [Asami, 1977]_K. Asami et K. Hashimoto
The X-Ray photo-electron spectra of several oxides of iron and chromium
Corrosion Science, **17**, 559-570 (1977)

- [Asami, 1978]_K. Asami, K.Hashimoto, S. Shimodaira
An XPS study of the passivity of a series of iron-chromium alloys in sulphuric acid
Corrosion Science, **18**, 151-160 (1978)
- [Atkinson, 1978]_A. Atkinson et R. I. Taylor
The self-diffusion of Ni in NiO and its relevance to the oxidation of Ni
Journal of materials science, **13**, 427-432 (1978)
- [Bard, 1993]_A. J. Bard et F-R. F. Fan
Applications in electrochemistry (1993), dans : D. A Bonnell, (Ed.), *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, New York, VCH, chapitre 9, (1993)
- [Bard, 2001]_A. J. Bard et L. R. Faulkner
Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, New York, John Wiley & Sons (2001)
- [Bardeen, 1961]_J. Bardeen
Tunneling from a many-particle point of view
Physical review letters, **6**, 57-59 (1961)
- [Bardwell, 1988]_ J. A. Bardwell, B. MacDougall, M. J. Graham
Use of ¹⁸O/SIMS and electrochemical techniques to study the reduction and breakdown of passive oxide films on Iron
Journal of the Electrochemical Society, **135**, 413-418 (1988)
- [Beden, 1988]_B. Beden, A. Bewick
The anodic layer on nickel in alkaline solution: an investigation using in situ IR spectroscopy
Electrochimica Acta, **33**, 1695-1698 (1988)
- [Bénard, 1962]_J. Bénard
L'oxydation des métaux. Tome I. Processus Fondamentaux, Paris, Gauthier-Villars & C^{ie}, pp. 186-187 (1962)
- [Bhardwaj, 1991]_R. C. Bhardwaj, A. Gonzalez-Martin, J. O'M. Bockris
In situ scanning tunneling microscopy studies on passivation of polycrystalline iron in borate buffer
Journal of the Electrochemical Society, **138**, 1901-1908 (1991)
- [Biegelsen, 1987]_D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, J. C. Tramontana, et S. M. Koch
Ion milled tips for scanning tunneling microscopy
Applied physics letters, **50**, 696-698 (1987)
- [Binnig, 1982]_G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, et E. Weibel
Surface studies by scanning tunneling microscopy
Physical review letters, **49**, 57-61 (1982)
- [Binnig, 1983]_G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel
7x7Reconstruction on Si (111) Resolved in real space
Physical review letters, **50**, 120-123 (1983)
- [Binnig, 1987]_G. Binnig et H. Rohrer
Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence
Reviews of Modern Physics, **59**, 615-625 (1987)

- [Bleaney, 1984]_B. Bleaney
Microwave spectroscopy in oxford: The first decade part I: Microwave gas spectroscopy
Contemporary Physics, **25**, 315-329 (1984)
- [Bonnell, 1988]_D. A. Bonnell and D. A. Clark
Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ceramics: Silicon carbide and zinc oxide
Journal of the American ceramic society, **71**, 629-637 (1988)
- [Bonnell, 1998]_D. A. Bonnell
Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces
Progress in Surface Science, **57**, 187-252 (1998)
- [Bouyssoux, 1977]_G. Bouyssoux, M. Romand, H.D. Polaschegg, J. T. Calow
XPS and AES studies of anodic passive films grown on chromium electrodes in sulphuric acid baths
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **11**, 185-196 (1977)
- [Bouzoubaa, 2009]_A. Bouzoubaa, B. Diawara, V. Maurice, C. Minot, P. Marcus
Ab initio study of the interaction of chlorides with defect-free hydroxylated NiO surfaces
Corrosion Science, **51**, 941-948 (2009)
- [Brooks, 1986]_A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu
On the role of Cr in the passivity of stainless steel
Journal of the Electrochemical Society, **133**, 2459-2464 (1986)
- [Brown, 1990]_N. M. D. Brown et H-X. You
The observation of the structure of the natural oxide layer on a Cr(110) surface by scanning tunneling microscopy
Surface Science, **233**, 317-322 (1990)
- [Buchler, 1997]_M. Buchler, P. Schmuki, H. Bohni
Formation and dissolution of the passive film on iron studied by a light reflectance technique
Journal of the Electrochemical Society, **144**, 2307-2312 (1997)
- [Buchler, 1998]_M. Buchler, P. Schmuki, H. Bohni
Iron passivity in borate buffer. Formation of a deposit layer and Its Influence on the semiconducting properties
Journal of the Electrochemical Society, **145**, 609-614 (1998)
- [Buchler, 1998b]_M. Buchler, P. Schmuki, H. Bohni, T. Stenberg, T. Mantyla
Comparison of the semiconductive properties of sputter-deposited iron oxides with the passive film on iron
Journal of the Electrochemical Society, **145**, 378-385 (1998)
- [Cai, 2009]_T. Cai, H. Han, Y. Yu, T. Gao, J. Du, L. Hao
Study on the ground state of NiO: The LSDA (GGA) + U method
Physica B, **404**, 89-94 (2009)
- [Calinski, 1989]_C. Calinski et H-H. Strehblow
ISS depth profiles of the passive layer on Fe/Cr alloys
Journal of the Electrochemical Society, **136**, 1328-1331 (1989)

- [Cappus, 1993]_D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C. A. Ventrice Jr., K. Al-Shamery, H. Kuhlbeck, H.-J. Freund
Hydroxyl groups on oxide surfaces: NiO(100), NiO(111) and Cr₂O₃(111)
Chemical Physics, **177**, 533-546 (1993)
- [Carnezim, 2002]_M. J. Carnezim, A. M. Simoes, M. O. Figueiredo, M. Da Cunha Belo
Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel
Corrosion Science, **44**, 451-465 (2002)
- [Carpenter, 1987]_M. K. Carpenter, R. S. Conell, D. A. Corrigan
The electrochromic properties of hydrous nickel oxide
Solar Energy Materials, **16**, 333-346 (1987)
- [Carpenter, 1989]_M. K. Carpenter, et D. A. Corrigan
Photoelectrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films
Journal of the Electrochemical Society, **136**, 1022-1026 (1989)
- [Castell, 1997]_M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thornton
Atomic-resolution STM of a system with strongly correlated electrons: NiO(001) surface structure and defect sites
Physical review B, **55**, 7859-7863 (1997)
- [Castle, 1989]_J. E. Castle et J. H. Qiu
Co-ordinated study of the passivation of alloy steels by plasma source mass spectrometry and X-Ray photoelectron spectroscopy-I Characterization of the passive film
Corrosion Science, **29**, 591-603 (1989)
- [Cathcart, 1969]_J. V. Cathcart, G. F. Petersen, C. J. Sparks, Jr.
The Structure of Thin Oxide Films Formed on Nickel Crystals
Journal of the Electrochemical Society, **116**, 664-668 (1969)
- [Chainani, 1995]_A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi, S. Todo
High-resolution photoemission spectroscopy of the Verwey transition in Fe₃O₄
Physical review B, **51**, 17976-17979 (1995)
- [Chen, 1990]_C. Julian Chen
Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule
Physical review B, **42**, 8841-8857 (1990)
- [Chen, 2008]_C. Julian Chen
Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, 2nd edition, New York, Oxford University Press, (2008)
- [Cho, 2000]_E. Cho, H. Kwon, D. D. Macdonald
Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Fe-20Cr in pH 8.5 buffer solution
Electrochimica Acta, **47**, 1661-1668 (2002)
- [Chung, 2003]_O. N. Chung et S. Chung
Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of the oxide nanofilms on the stainless steel surface
Journal of Vacuum Science & Technology B, **21**, 1297-1300 (2003)

- [Cieslak, 1983]_W. R. Cieslak et D. J. Duquette
The effects of alloying on the resistance of ferritic stainless steels to localized corrosion in Cl⁻ solutions dans : M. Froment, (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors : proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*, Bombannes, France, May 30-June 3, 1983, Amsterdam, Elsevier, pp.405-411
- [Clayton, 1983]_C. R. Clayton, K. Doss, J. B. Warren
Structure and stability of the anodically formed films on 304 stainless steel in sulfuric acid dans : M. Froment, (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors : proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*, Bombannes, France, May 30-June 3, 1983, Amsterdam, Elsevier, pp.585-590
- [Cobley, 2006]_R. J. Cobley, K. S. Teng, T. G. G. Maffei, S. P. Wilks
Cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy of strain in buried heterostructure lasers
Surface Science, **600**, 2857-2859 (2006)
- [Cornell, 2003]_R. M. Cornell, U. Schwertmann
The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2nd edition, Weinheim, Wiley-VCH, pp. 116-117 (2003)
- [Cortes, 1990]_R. Cortes, M. Froment, A. Hugot-le-Goff, S. Joiret
Characterization of passive films on Ni and Ni alloys by ReFLXAFS and Raman Spectroscopy
Corrosion Science, **31**, 121-127 (1990)
- [Crawford, 1964]_J. A. Crawford et R. W. Vest
Electrical conductivity of single-crystal Cr₂O₃
Journal of applied physics, **35**, 2413-2418 (1964)
- [Da Cunha Belo, 1999]_M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira
Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements
Electrochimica Acta, **44**, 2473-2481 (1999)
- [Davenport, 1995]_A. J. Davenport et M. Sansone
High resolution in Situ XANES investigation of the nature of the passive film on Iron in a pH 8.4 borate buffer
Journal of the Electrochemical Society, **142**, 725-730 (1995)
- [Davenport, 2000]_A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, M. F. Toney
The structure of the passive film that forms on iron in aqueous environments
Journal of the Electrochemical Society, **147**, 2162-2173 (2000)
- [Dean, 1989]_M. H. Dean et U. Stimming
The electronic properties of disordered passive films
Corrosion Science, **29**, 199-211 (1989)
- [Delahaye-Vidal, 1996]_A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaiia- Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz
Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode
Solid State Ionics, **84**, 239-248 (1996)

- [Delichere, 1986]_P. Delichere, A. Hugot-Le Goff, N. Yu
Identification by In Situ Raman Spectroscopy of the films grown during the polarization of nickel in sulfuric solutions
Journal of the Electrochemical Society, **133**, 2106-2107 (1986)
- [Di Paola, 1986]_A. Di Paola, F. Di Quarto, C. Sunseri
A photoelectrochemical characterization of passive films on stainless steels
Corrosion Science, **26**, 935-948 (1986)
- [Di Paola, 1990]_A. Di Paola
Study of passive films on stainless steels by photocurrent measurements
Corrosion Science, **31**, 739-744 (1990)
- [Di Paola, 1991]_A. Di Paola, D. Shukla, U. Stimming
Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solution
Electrochimica Acta, **36**, 345-351 (1991)
- [Di Quarto, 1990]_F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri
Photocurrent spectroscopic investigation of passive films on chromium
Corrosion Science, **31**, 21-726 (1990)
- [Di Quarto, 1997]_F. Di Quarto, C. Sunseri, S. Piazza, M. C. Romano
Semiempirical correlation between optical band gap values of oxides and the difference of electronegativity of the Elements-Its Importance for a quantitative use of photocurrent spectroscopy in Corrosion Studies
Journal of Physical Chemistry B, **101**, 2519-2525 (1997)
- [Di Quarto, 2000]_F. Di Quarto, M. C. Romano, M. Santamaria, S. Piazza, and C. Sunseri
A semiempirical Correlation between the optical band gap of hydroxides and the electronegativity of Their Constituents
Russian Journal of Electrochemistry, **36**, 1203-1208 (2000)
- [Di Quarto, 2009]_F. Di Quarto, F. La Mantia, M. Santamaria
Physicochemical characterization of passive films and corrosion layers by differential admittance and photocurrent spectroscopy (2009), dans : S-I. Pyun, J-W. Lee, (Eds.), *Modern aspects of electrochemistry No.46: Progress in surface science and engineering I*, New York, Springer, chapitre 4, (2009)
- [Diawara, 2010]_B. Diawara, Y-A. Beh, P. Marcus
Nucleation and growth of oxide layers on stainless steels (Fe-Cr) using a virtual oxide layer model
Journal of Physical Chemistry C, **114**, 19299-19307 (2010)
- [Diez-Perez, 2003]_I. Diez-Perez, P. Gorostiza, F. Sanz
Direct evidence of the electronic conduction of the passive film on iron by EC-STM
Journal of the Electrochemical Society, **150**, B348-B354 (2003)
- [Dudarev, 1997]_S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton
Surface states on NiO(100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images
Physical review B, **56**, 4900-4908 (1997)

- [Dudarev, 2000]_S. L. Dudarev, L-M. Peng, S. Y. Savrasov, J-M. Zuo
Correlation effects in the ground-state charge density of Mott insulating NiO: A comparison of ab initio calculations and high-energy electron diffraction measurements
Physical review B, **61**, 2506-2512 (2000)
- [Ebensperger, 2011]_C. Ebensperger et B. Meyer
First-principles study of the reconstruction and hydroxylation of the polar NiO(111) surface
Physica status solidi B, **248**, 2229-2241 (2011)
- [Feenstra, 1985]_R. M. Feenstra et A. P. Fein
Surface morphology of GaAs(110) by scanning tunneling microscopy
Physical review B, **32**, 1394-1396 (1985)
- [Feenstra, 1987]_R. M. Feenstra, J. A. Stroscio et A. P. Fein
Tunneling spectroscopy of the Si (111)2x1 surface
Surface Science, **181**, 295-306 (1987)
- [Feenstra, 1994]_R. M. Feenstra
Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct-gap III-V semiconductors
Physical review B, **50**, 4561-4570 (1994)
- [Ferrari, 2007]_A. M. Ferrari, C. Pisani, F. Cinquini, L. Giordano, G. Pacchioni
Cationic and anionic vacancies on the NiO(100) surface: DFT+U and hybrid functional density functional theory calculations
Journal of chemical physics, **127**, 174711 (2007)
- [Finger, 1980]_L. W. Finger et R. M. Hazen
Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars
Journal of applied physics, **51**, 5362-5367 (1980)
- [Foley, 1967]_C. L. Foley, J. Kruger, C. J. Bechtoldt
Electron diffraction studies of active, passive, and transpassive oxide films formed on Iron
Journal of the Electrochemical Society, **114**, 994-1001 (1967)
- [Footner, 1967]_P. K. Footner, D. R. Holmes, D. Mortimer
Oxidation of iron-Chromium Binary alloys
Nature, **216**, 54-56 (1967)
- [Fowler, 1928]_R. H. Fowler et L. Nordheim
Electron emission in intense fields
Proceedings of the royal society of London series A, **119**, 173-181 (1928)
- [Freitag, 1993]_A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C.A. Ventrice Jr., K. Al Shamery, H. Kuhlenbeck, H-J. Freund
Electronic surface states of NiO(100)
Chemical physics letters, **210**, 10-14 (1993)
- [Fristot, 1998]_D. Fristot, S. Doyen-Lang, J. Hugel
Relation between the magnetic moment and the ionicity in NiO
Computational Materials Science, **10**, 287-291 (1998)

- [Fromme, 1996]_ B. Fromme, M. Moller, Th. Anschutz, C. Bethke, E. Kisker
Electron-Exchange Processes in the Excitations of NiO(100) Surface d States
Physical review letters, **77**, 1548-1551 (1996)
- [Fromme, 1997]_B. Fromme, C. Bethke, M. Moller, Th. Anschutz, E. Kisker
Electron-exchange processes in bulk and surface d-d excitations in transition-metal oxides
Vacuum, **48**, 225-228 (1997)
- [Fujimori, 1984]_A. Fujimori et F. Minami
Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds
Physical review B, **30**, 957-971 (1984)
- [Fujimori, 1986]_A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, S. Suga
Photoemission satellites and electronic structure of Fe₂O₃
Physical review B, **34**, 7318-7328 (1986)
- [Garcia, 1986]_R. Garcia, J. J. Saenz, and N. Garcia
Conductivity and structure of thin oxide layers grown on a metal substrate: Scanning-tunneling microscopy in NiO on Ni(100)
Physical review B, **33**, 4439-4442 (1986)
- [Garnaes 1990]_J. Garnaes, F. Kragh, K. A. Mørch et A. R. Tholen
Transmission electron microscopy of scanning tunneling tips
Journal of Vacuum Science & Technology A, **8**, 441-444 (1990)
- [Gillot, 1986]_B. Gillot et A. Rousset
Sur la relation entre la distribution des cations dans la structure spinelle et leur réactivité dans l'oxygène
Journal of Solid State Chemistry, **65**, 322-330 (1986)
- [Goodenough, 1967]_J. B. Goodenough
Narrow-band electrons in transition-metal oxides
Czechoslovak Journal of Physics B, **17**, 304-336 (1967)
- [Gordy, 1956]_W. Gordy et W. J. O. Thomas
Electronegativities of the Elements
Journal of chemical physics, **24**, 439-444 (1956)
- [Gorschluter, 1994]_A. Gorschluter et H. Merz
Localized d-d excitations in NiO(100) and CoO(100)
Physical review B, **49**, 17293-17302 (1994)
- [Goswami, 1971]_K. N. Goswami et R. W. Staehle
Growth kinetics of passive films on Fe, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni alloys
Electrochimica Acta, **16**, 1895-1907 (1971)
- [Grau-Crespo, 2010]_R. Grau-Crespo, A.Y. Al-Baitai, I. Saadoune, N. H. De Leeuw
Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation
Journal of Physics: Condensed Matter, **22**, 255401 (2010)
- [Grden, 2004]_M. Grden, K. Klimek, A. Czerwinski
A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode
Journal of solid state electrochemistry, **8**, 390-397 (2004)

- [Grober, 2008]_S. Grober, C. Hagendorf, H. Neddermeyer, W. Widdra
The growth of thin NiO films on Ag(001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy
Surface and Interface Analysis, **40**, 1741-1746 (2008)
- [Guell, 2004]_A. G. Guell, I. Diez-Perez, P. Gorostiza, et F. Sanz
Preparation of Reliable Probes for Electrochemical Tunneling Spectroscopy
Analytical Chemistry, **76**, 5218-5222 (2004)
- [Hagelin-Weaver, 2004]_H. A. E. Hagelin-Weaver, J. F. Weaver, G. B. Hoflunda, G. N. Salaita
Electron energy loss spectroscopic investigation of Ni metal and NiO before and after surface reduction by Ar+ bombardment
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **134**, 139-171 (2004)
- [Hahn, 1986]_F. Hahn, B. Beden, M. J. Croissant, C. Lamy
In situ UV Visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface
Electrochimica Acta, **31**, 335-342 (1986)
- [Hakiki, 1998]_N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simoes and M. G. S. Ferreira
Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels-Influence of the Alloying Elements
Journal of the Electrochemical Society, **145**, 3821-3829 (1998)
- [Hakiki, 2000]_N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. da Cunha Belo
Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel
Corrosion Science, **42**, 687-702 (2000)
- [Hamadou, 2007]_L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, and J-P. Petit
Characterization of Thin anodically Grown Oxide Films on AISI 304L stainless steel
Journal of the Electrochemical Society, **154**, G291-G297 (2007)
- [Hamers, 1989]_R. J. Hamers
Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope
Annual Review of Physical Chemistry, **40**, 531-559 (1989)
- [Hamers, 1993]_R. J. Hamers
Methods of tunneling spectroscopy with the STM (1993), dans : D. A Bonnell, (Ed.), *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, New York, VCH, chapitre 4, (1993)
- [Hara, 1979]_N. Hara et K. Sugimoto
The Study of the Passivation Films on Fe-Cr Alloys by Modulation Spectroscopy
Journal of the Electrochemical Society, **126**, 1328-1334 (1979)
- [Hara, 1983]_N. Hara et K. Sugimoto
Analysis of multiple layer surface films by modulated reflection spectroscopy dans : M. Froment, (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors : proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*, Bombannes, France, May 30-June 3, 1983, Amsterdam, Elsevier, pp.211-216
- [Hara, 1991]_N. Hara et K. Sugimoto
In Situ analysis of passive films on Fe-Cr-Ni alloy by Potential-Modulated UV-Visible Reflection spectroscopy
Journal of the Electrochemical Society, **138**, 1594-1599 (1991)

- [Haruyama, 1973]_S. Harutama et T. Tsuru
Changes in the conductance of passivated iron thin films during galvanostatic cathodic reduction
Corrosion Science, **13**, 275-285 (1973)
- [Hashimoto, 1979]_K. Hashimoto et K. Asami
An X-Ray photo-electron spectroscopic study of the passivity of ferritic 19Cr stainless steels in 1N HCl
Corrosion Science, **19**, 251-260 (1979)
- [Haupt, 1987]_ S. Haupt et H-H. Strehblow
Corrosion, layer formation and oxide reduction of passive iron in alkaline solution: a combined electrochemical and surface analytical study
Langmuir **3**, 873-885 (1987)
- [Haupt, 1989]_S. Haupt et H-H. Strehblow
Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers
Corrosion Science, **29**, 163-182 (1989)
- [Haupt, 1995]_S. Haupt et H-H. Strehblow
A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄
Corrosion Science, **37**, 43-54 (1995)
- [Hermet, 2011]_P. Hermet, L. Gourrier, J.-L. Bantignies, D. Ravot, T. Michel, S. Deabate, P. Boulet, F. Henn
Dielectric, magnetic, and phonon properties of nickel hydroxide
Physical review B, **84**, 235211 (2011)
- [Hirai, 2003]_N. Hirai, H. Okada, S. Hara
In-situ electrochemical atomic force microscopy with atomic resolution of Ni(110) in neutral and alkaline aqueous solutions
Materials transactions, **44**, 727-730 (2003)
- [Hoppe, 1989]_H-W. Hoppe et H-H. Strehblow
XPS and UPS examinations of the formations of passive layers on Ni in 1 M sodium hydroxide and 0.5M sulphuric acid
Surface and interface analysis, **14**, 121-131 (1989)
- [Hoppe, 1990]_H-W. Hoppe et H-H. Strehblow
XPS and UPS examinations of passive layers on Ni and Fe53Ni
Corrosion Science, **31**, 167-177 (1990)
- [Hoppe, 1994]_H-W. Hoppe, S. Haupt, H-H. Strehblow
Combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 1 M NaOH
Surface and interface analysis, **21**, 514-525 (1994)
- [Hufner, 1984]_S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, F. Hulliger
Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO
Solid State Communications, **52**, 793-796 (1984)

- [Hufner, 1984b]_S. Hufner, F. Hulliger, J. Osterwalder, T. Riesterer
On the interpretation of valence band photoemission spectra of NiO
Solid State Communications, **50**, 83-86 (1984)
- [Hufner, 1992]_S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert, H. Schmitt
The optical gap of NiO
Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, **86**, 207-215 (1992)
- [Hugel, 1996]_J. Hugel et M. Kamal
Electronic ground state of MnO, FeO, CoO and NiO within the LSDA + U approximation
Solid State Communications, **100**, 457-461 (1996)
- [Howng, 1980]_W.-Y. Howng, R. J. Thorn
Investigation of the electronic structure of $La_{1-x}(M^{2+})_xCrO_3$, Cr_2O_3 and La_2O_3 by X-ray photoelectron spectroscopy
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **41**, 75-81 (1980)
- [Ibe, 1990]_J. P. Ibe, P. P. Bey, Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. Dilella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton
On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy
Journal of Vacuum Science & Technology A, **8**, 3570-3575 (1990)
- [Itaya, 1988]_K. Itaya et E. Tomita
Scanning tunneling microscope for electrochemistry-A new concept for the in situ scanning tunneling microscope in electrolyte solutions
Surface Science, **201**, L507-L512 (1988)
- [Ivanova, 2008]_L. Ivanova, S. Borisova, H. Eisele, M. Dahne, A. Laubsch, Ph. Ebert
Surface states and origin of the Fermi level pinning on nonpolar GaN(1100) surfaces
Applied physics letters, **93**, 192110, (2008)
- [Ivanova, 2010]_L. Ivanova, H. Eisele, M. P. Vaughan, Ph. Ebert, A. Lenz, R. Timm, O. Schumann, L. Geelhaar, M. Dahne, S. Fahy, H. Riechert, E. P. O'Reilly
Direct measurement and analysis of the conduction band density of states in diluted GaAs_{1-x}N_x alloys
Physical review B, **82**, 161201 (4 pages), (2010)
- [Jang, 2005]_H. Jang, C. Park, H. Kwon
Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Ni in pH 8.5 buffer solution
Electrochimica Acta, **50**, 3503-3508 (2005)
- [Jin, 1990]_S. Jin et A. Atrens
Passive Films on Stainless Steels in Aqueous Media
Applied physics A, **50**, 287-300 (1990)
- [Kazinczi, 1998]_R. Kazinczi, E. Szocs, E. Kalman, et P. Nagy
Novel methods for preparing EC STM tips
Applied Physics A, **66**, S535-S538 (1998)
- [Keller, 2004]_P. Keller, H-H. Strehblow
XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄
Corrosion Science, **46**, 1939-1952 (2004)

- [Kennedy, 1978]_J. H. Kennedy et K. W. Frese, Jr.
Photooxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes
Journal of the Electrochemical Society, **125**, 709-714 (1978)
- [Kennedy, 1978b]_J. H. Kennedy et K-W. Frese, Jr
Flatband potentials and donor densities of polycrystalline α -Fe₂O₃ determined from Mott-Schottky Plots
Journal of the Electrochemical Society, **125**, 723-726 (1978)
- [Kirchheim, 1989]_R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stoez
The passivity of iron-chromium alloys
Corrosion Science, **29**, 899-917 (1989)
- [Kitakatsu, 1997]_N. Kitakatsu
Thèse de doctorat, Université Paris VI (1997)
- [Kitakatsu, 1998]_N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus
Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111)
Surface Science, **407**, 36-58 (1998)
- [Komeda, 1988]_T. Komeda, Y. Sakisaka, M. Onchi, H. Kato, S. Suzuki, K. Edamoto, Y. Aiura
Angle-resolved photoemission study of oxygen-adsorbed Cr(110)
Physical review B, **38**, 7345-7348 (1988)
- [Kroger, 1968]_F.A. Kroger
Point defects and phase stability of transition metal compounds
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **29**, 1889-1899 (1968)
- [Kuhlenbeck, 1991]_H. Kuhlenbeck, G. Odorfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, Th. Mull, H-J. Freund, M. Pohlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Schararfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, M. Neumann
Molecular adsorption on oxide surfaces: Electronic structure and orientation of NO on NiO(100)/Ni(100) and on NiO(100) as determined from electron spectroscopies and ab initio cluster calculations
Physical review B, **43**, 1969-1986 (1991)
- [Lad, 1989]_R. J. Lad et V. E. Henrich
Photoemission study of the valence-band electronic structure in Fe_xO, Fe₃O₄, and α -Fe₂O₃ single crystals
Physical review B, **39**, 13478-13485 (1989)
- [Landolt, 1993]_D. Landolt
Traité des matériaux. 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 233-234 (1993)
- [Lang, 1986]_N. D. Lang
Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope
Physical review B, **34**, 5947-5950 (1986)
- [Langell, 1994]_M. A. Langell, C. L. Berrie, M. H. Nassir, K. W. Wulser
Adsorption of acetic acid on hydroxylated NiO(111) thin films
Surface Science, **320**, 25-38 (1994)
- [Langell, 1995]_M. A. Langell et M. H. Nassir
Stabilization of NiO(111) Thin Films by Surface Hydroxyls
Journal of Physical Chemistry, **99**, 4162-4169 (1995)

- [Le Bihan, 1972]_S. Le Bihan et M. Figlarz
Croissance de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique
Journal of Crystal growth, **13-14**, 458-461 (1972)
- [Li, 1992]_X. Li, L. Liu, V. E. Henrich
Resonant photoemission determination of the valence electronic structure of Cr_2O_3
Solid State Communications, **84**, 1103-1106 (1992)
- [Li, 2005]_J-L. Li, G-M. Rignanese, S. G. Louie
Quasiparticle energy bands of NiO in the GW approximation
Physical review B, **71**, 193102 (2005)
- [Lichtenstein, 1998]_A. I. Lichtenstein et M. I. Katsnelson
Ab initio calculations of quasiparticle band structure in correlated systems: LDA++ approach
Physical review B, **57**, 6884-6895 (1998)
- [Lindahl, 1998]_J. Lindahl, T. Takanen, et L. Montelius
Easy and reproducible method for making sharp tips of Pt/Ir
Journal of Vacuum Science & Technology B, **16**, 3077-3081 (1998)
- [Litter, 1992]_M. Litter, M. A. Blesa
Photodissolution of iron oxides. IV. A comparative study on the photodissolution of hematite, magnetite, and maghemite in EDTA media
Canadian Journal of Chemistry, **70**, 2502-2510 (1992)
- [Lochel, 1984]_B. P. Lochel et H-H Strehblow
Breakdown of passivity of nickel by fluoride. II. Surface analytical studies
Journal of the Electrochemical Society, **131**, 713-723 (1984)
- [Lovrecek, 1972]_B. Lovrecek et J. Sefaja
Semiconducting aspects of the passive layer on chromium
Electrochimica Acta, **17**, 1151-1155 (1972)
- [MacDougall, 1974]_B. MacDougall et M. Cohen
Anodic oxidation of nickel in neutral sulfate solution
Journal of the Electrochemical Society, **121**, 1152-1159 (1974)
- [MacDougall, 1975]_B. MacDougall et M. Cohen
The effect of cathodic treatment on nickel dissolution
Journal of the Electrochemical Society, **122**, 383-385 (1975)
- [MacDougall, 1976]_B. MacDougall et M. Cohen
Anodic Oxide Films on Nickel in Acid Solutions
Journal of the Electrochemical Society, **123**, 191-197 (1976)
- [MacDougall, 1976b]_B. MacDougall et M. Cohen
Mechanism of the anodic oxidation of nickel
Journal of the Electrochemical Society, **123**, 1783-1789 (1976)

- [Maffi, 2004]_S. Maffi, B. Bozzini, A. Fanigliulo, L. Peraldo Bicelli
A photoelectrochemical and spectroscopic investigation of oxide layers on AISI 301 in sulfate solutions at different pH
Journal of Applied Electrochemistry, **34**, 71-77 (2004)
- [Magnussen, 2000]_O. M. Magnussen, J. Scherer, B. M. Ocko, R. J. Behm
In Situ X-ray Scattering Study of the Passive Film on Ni(111) in Sulfuric Acid Solution
Journal of Physical Chemistry B, **104**, 1222-1226 (2000)
- [Marcus, 1979]_P. Marcus, J. Oudar, I. Olefjord
XPS-Study of the passive film on nickel
Journal de microscopie et de spectroscopie électroniques, **4**, 63-72 (1979)
- [Marcus, 1988]_P. Marcus et I. Olefjord
A round robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys
Corrosion Science, **28**, 589-602 (1988)
- [Marcus, 1992]_P. Marcus et J.M. Grimal
The anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by ESCA
Corrosion Science, **33**, 805-814 (1992)
- [Marcus, 1993]_P. Marcus et J-M. Herbelin
The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (^{36}Cl radiotracer) methods
Corrosion Science, **34**, 1123-1145 (1993)
- [Marcus, 2008]_P. Marcus, V. Maurice, H-H. Strehblow
Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure
Corrosion Science, **50**, 2698-2704 (2008)
- [Martensson, 1989]_P. Martensson et R. M. Feenstra
Geometric and electronic structure of antimony on the GaAs (110) surface studied by scanning tunneling microscopy
Physical review B, **39**, 7744-7753 (1989)
- [Maurice, 1993]_V. Maurice, H. Talah, P. Marcus
Ex situ STM imaging with atomic resolution of Ni(111) electrodes passivated in sulfuric acid
Surface Science Letters, **284**, L431-L436 (1993)
- [Maurice, 1994]_V. Maurice, H. Talah, P. Marcus
A scanning tunneling microscopy study of the structure of thin oxide films grown on Ni(111) single crystal surfaces by anodic polarization in acid electrolyte
Surface Science, **304**, 98-108 (1994)
- [Maurice, 1994b]_V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus
XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces
Journal of the Electrochemical Society, **141**, 3016-3027 (1994)

- [Maurice, 1996]_ V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus
XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr(110) single-crystal surfaces
Journal of the Electrochemical Society, **143**, 1182-1200 (1996)
- [Maurice, 1998]_ V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus
X-Ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces
Journal of the Electrochemical Society, **145**, 909-920 (1998)
- [Maurice, 2000]_ V. Maurice, S. Cadot, P. Marcus
XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110)
Surface Science, **458**, 195-215 (2000)
- [Maurice, 2006]_ V. Maurice et P. Marcus
Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy (2006), dans P. Marcus et F. Mansfeld, (Eds.), *Analytical methods in corrosion science & engineering*, Boca Raton, CRC/Taylor & Francis pp. 133-168, (2006)
- [Maurice, 2007]_ V. Maurice, T. Nakamura, L. Klein, P. Marcus
Initial stages of localized corrosion by pitting of passivated nickel surfaces studied by STM and AFM (2007), dans R. Oltra, V. Maurice, R. Akid, P. Marcus (Eds.), *Local Probe Techniques for Corrosion Research*, EFC Publications, number 45, CRC Press, Woodhead Publishing and Maney Publishing, Cambridge, England, pp.71-83 (2007)
- [Mauvais, 1970]_ C. J. Mauvais, R. M. Latanision, A. W. Ruff, Jr.
On the anisotropy observed during the passivation of nickel monocrystals
Journal of the Electrochemical Society, **117**, 902-903 (1970)
- [McBee, 1972]_ C. L. McBee et J. Kruger
Nature of passive films on iron chromium alloys
Electrochimica Acta, **17**, 1337-1341 (1972)
- [McKay, 1985]_ J. M. McKay et V. E. Henrich
Surface electronic structure of NiO: Defect states, O₂ and H₂O interactions
Physical review B, **32**, 6764-6772 (1985)
- [Medway, 2006]_ S. L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.J. Nichols, D. Johnson
In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution
Journal of Electroanalytical Chemistry, **587**, 172-181 (2006)
- [Melendres, 1992]_ C. A. Melendres, M. Pankuch, Y. S. Li, R. L. Knight
Surface Enhanced Raman spectroelectrochemical studies of the corrosion films on iron and chromium aqueous solution environment
Electrochimica Acta, **37**, 2747-2754 (1992)
- [Metikos-Hukovic, 1987]_ M. Metikos-Hukovic et M. Ceraj-Ceric
p-Type and n-Type behavior of chromium oxide as a function of the applied potential
Journal of the Electrochemical Society, **134**, 2194-2197 (1987)
- [Michiels, 1997]_ J. J. M. Michiels, J. E. Inglesfield, C. J. Noble, V. M. Burke, P. G. Burke
Atomic Theory of Electron Energy Loss from Transition Metal Oxides
Physical review letters, **78**, 2851-2854 (1997)

- [Mischler, 1988]_S. Mischler, H. J. Mathieu, D. Landolt
Investigation of a passive film on an Iron-Chromium alloy by AES and XPS
Surface and interface analysis, **11**, 182-188 (1988)
- [Mitchell, 1985]_D. F. Mitchell, G. I. Sproule, M. J. Graham
Measurement of hydroxyl ions in thin passive oxide films using secondary ion mass spectrometry
Applications of Surface Science, **21**, 199-209 (1985)
- [Mitchell, 1986]_D. F. Mitchell et M. J. Graham
Quantitative SIMS Analysis of Hydroxyl Ion Content in Thin Oxide
Journal of the Electrochemical Society, **133**, 936-938 (1986)
- [Mithieux, 2010]_J-D. Mithieux, L. Peguet, F. Chassagne, P-O. Santacreu
Les aciers inoxydables ferritiques : une large palette de propriétés d'usage dans : INSTN-UEPTN, (Ed.),
5^{ème} colloque « Matériaux, Mécanique, Microstructure » Les aciers inoxydables, INSTN-CEA Saclay,
France 14-15 Juin 2010
- [Mito, 2009]_Y. Mito, M. Ueda, T. Ohtsuka
Photo-luminescence from passive oxide films on nickel and chromium by photo-excitation of UV light
Corrosion Science, **51**, 1540-1544 (2009)
- [Moffat, 1992]_T. P. Moffat, H. Yang, F-R. F. Fan, A. J. Bard
Electron-Transfer Reactions on Passive Chromium
Journal of the Electrochemical Society, **139**, 3158-3167 (1992)
- [Moffat, 1992b]_T. P. Moffat et R. M. Latanision
An electrochemical and X-Ray Photoelectron Spectroscopy study of the passive State of Chromium
Journal of the Electrochemical Society, **139**, 1869-1879 (1992)
- [Morales, 1994]_M. P. Morales, C. Pecharroman, T. Gonzalez Carreno, C.J. Serna
Structural characteristics of uniform γ -Fe₂O₃ particles with different axial (Length/Width) ratios
Journal of solid state Chemistry, **108**, 158-163 (1994)
- [Montemor, 1999]_M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo
The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels
Corrosion Science, **41**, 17-34 (1999)
- [Moshtev, 1971]_R. V. Moshtev
Electronic conduction of the oxide film on passive iron in neutral solutions
Electrochimica Acta, **16**, 2039-2048 (1971)
- [Muller, 2000]_F. Muller, R. de Masi, P. Steiner, D. Reinicke, M. Stadtfeld, S. Hufner
EELS investigation of thin epitaxial NiO/Ag(001) films: surface states in the multilayer, monolayer and submonolayer range
Surface Science, **459**, 161-172 (2000)
- [Murphy, 1981]_O. J. Murphy, J. O'M. Bockris, T. E. Pou, D. L. Cocke, G. Sparrow
SIMS evidence concerning water in passive layers
Journal of the Electrochemical Society, **129**, 2149-2151 (1982)

- [Nagahara, 1989]_L. A. Nagahara, T. Thundat, et S. M. Lindsay
Preparation and characterization of STM tips for electrochemical studies
Review of scientific instruments, **60**, 3128-3130 (1989)
- [Nagayama, 1962]_M. Nagayama et M. Cohen
The anodic oxidation of iron in a neutral solution. I. The nature and composition of the passive film
Journal of the Electrochemical Society, **109**, 781-790 (1962)
- [Nagayama, 1963]_M. Nagayama et M. Cohen
The anodic oxidation of iron in a neutral solution. II. Effect of ferrous ion and pH on the behavior of passive iron
Journal of the Electrochemical Society, **110**, 670-680 (1963)
- [Nakamura, 2004]_M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Ito
Surface structures at the initial stages in passive film formation on Ni(111) electrodes in acidic electrolytes
Journal of Electroanalytical Chemistry, **566**, 385-391 (2004)
- [Nanjo, 1997]_H. Nanjo, R.C. Newman, N. Sanada
Atomic images of 304 SS surface after electrochemical treatments
Applied Surface Science, **121-122**, 253-256 (1997)
- [Netzer, 1975]_F. P. Netzer et M. Prutton
LEED and electron spectroscopic observations on NiO (100)
Journal of Physics C, **8**, 2401-2412 (1975)
- [Newman, 1959]_R. Newman, et R. M. Chrenko
Optical properties of nickel oxide
Physical review B, **114**, 1507-1513 (1959)
- [Nicolaidis, 1988]_R. Nicolaidis, Y. Liang, W. E. Packard, Z.W. Fu, H. A. Blackstead, K. K. Chin, J. D. Dow, J. K. Furdyna, W. M. Hu, R. C. Jaklevic, W. J. Kaiser, A. R. Pelton, M. V. Zeller, J. Bellina, Jr
Scanning tunneling microscope tip structures
Journal of Vacuum Science & Technology A, **6**, 445-447 (1988)
- [Nilius, 2009]_N. Nilius
Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy
Surface Science Reports, **64**, 595-659 (2009)
- [Oblonsky, 1995]_L. J. Oblonsky et T. M. Devine
A Surface Enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel
Corrosion Science, **37**, 17-41 (1995)
- [Oblonsky, 1997]_L. J. Oblonsky, A. J. Davenport, M. P. Ryan, H. S. Isaacs, R. C. Newman
In situ X-Ray absorption near edge structure study of the potential dependence of the formation of the passive film on iron in borate buffer
Journal of the Electrochemical Society, **144**, 2398-2404 (1997)

- [Oblonsky, 1998]_L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, H. S. Isaacs
In situ determination of the composition of surface films formed on Fe-Cr alloys
Journal of the Electrochemical Society, **145**, 1922-1932 (1998)
- [O'Grady, 1980]_W. E. O'Grady
Mössbauer study of the passive oxide film on iron
Journal of the Electrochemical Society, **127**, 555-563 (1980)
- [Ogura, 1978]_K. Ogura et T. Majima
Formation and reduction of the passive film on iron in phosphate-borate buffer solution
Electrochimica Acta, **23**, 1361-1365 (1978)
- [Ogura, 1980]_K. Ogura et K. Sato
Cathodic dissolution of the passive film on iron. I. Kinetics and mechanism
Electrochimica Acta, **25**, 857-862 (1980)
- [Ohnishi, 1989]_S. Ohnishi et M. Tsukada
Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy
Solid state communications, **71**, 391-394 (1989)
- [Ohnishi, 1990]_S. Ohnishi et M. Tsukada
Effect of the microscopic electronic states of the tip on the scanning tunneling microscopy image
Journal of Vacuum Science & Technology A, **8**, 174-176 (1990)
- [Ohtsuka, 1978]_T. Ohtsuka, K. Schoner, K. E. Heusler
Determination of optical constants and thickness of passivating films on nickel from multiple-angle-of-incidence reflectivity measurements
Journal of Electroanalytical Chemistry, **93**, 171-182, (1978)
- [Okamoto, 1973]_G. Okamoto
Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function
Corrosion Science, **13**, 471-489 (1973)
- [Okuyama, 1985]_M. Okuyama, M. Kawakami, K. Ito
Anodic dissolution of chromium in acidic sulphate solutions
Electrochimica Acta, **30**, 757-765 (1985)
- [Olefjord, 1983]_I. Olefjord et B. Brox
Quantitative ESCA analysis of the passive state of an Fe-Cr alloy and an Fe-Cr-Mo alloy dans : M. Froment (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors : proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*, Bombannes, France, May 30-June 3, 1983, Amsterdam, Elsevier, pp.561-570
- [Olefjord, 1985]_I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam
Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA
Journal of the Electrochemical Society, **132**, 2854-2861 (1985)
- [Oliva, 1982]_P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. de Guibert
Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides
Journal of Power Sources, **8**, 229-255 (1982)

- [Olsson, 2003]_C-O. A. Olsson , D. Landolt
Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth
Electrochimica Acta, **48**, 1093-1104 (2003)
- [Ord, 1966]_ J. L. Ord et D. J. Desmet
Correlation between ellipsometric and electrical measurements on passive iron
Journal of the Electrochemical Society, **113**, 1258-1262 (1966)
- [Ord, 1976]_J. L. Ord et D. J. De Smet
The anodic oxidation of iron: overpotential analysis for a two-phase Film
Journal of the Electrochemical Society, **123**, 1876-1882 (1976)
- [Osozawa, 1966]_K. Osozawa et H-J. Engell
Anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys
Corrosion Science, **6**, 389-393 (1966)
- [Oudar, 1979]_J. Oudar et P. Marcus
Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys
Applications of Surface Science, **3**, 48-67 (1979)
- [Paatsch, 1977]_W. Paatsch
Investigation of passive electrodes using modulation spectroscopy and photopotential measurements
Journal de physique colloques, **38**, C5-151-C5-155 (1977)
- [Pacchioni, 2000]_G. Pacchioni
Ab initio theory of point defects in oxide materials: structure, properties, chemical reactivity
Solid State Sciences **2**, 161-179 (2000)
- [Park, 1997]_J-H. Park , L. H. Tjeng , J. W. Allen , P. Metcalf , C. T. Chen
Single-particle gap above the Verwey transition in Fe_3O_4
Physical review B, **55**, 12813-12817 (1997)
- [Park, 1998]_S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura
Charge-gap formation upon the Verwey transition in Fe_3O_4
Physical review B, **58**, 3717-3720 (1998)
- [Penner, 1989]_R. M. Penner, M. J. Heben et N. S. Lewis
Preparation and electrochemical characterization of Conical and Hemispherical Ultramicroelectrodes
Analytical Chemistry, **61**, 1630-1636 (1989)
- [Pettersson, 1994]_L. G. M. Pettersson, G. Pacchioni
The electronic structure of an oxygen defect in $NiO(100)$
Chemical physics letters, **219**, 107-112 (1994)
- [Piazza, 2003]_S. Piazza, M. Santamaria, C. Sunseri, F. Di Quarto
Recent advances in photocurrent spectroscopy of passive films
Electrochimica Acta, **48**, 1105-1114 (2003)
- [Pineau, 2003]_N. Pineau, C. Minot, V. Maurice, and P. Marcus
Density Functional Theory Study of the Interaction of Cl^- with Passivated Nickel Surfaces
Electrochemical and Solid-State Letters, **6**, B47-B51 (2003)

- [Powell, 1970]_R. J. Powell et W. E. Spicer
Optical properties of NiO and CoO
Physical review B, **2**, 2182-2193 (1970)
- [Preisinger, 2005]_M. Preisinger, M. Krispin, T. Rudolf, S. Horn, D. R. Strongin
Electronic structure of nanoscale iron oxide particles measured by scanning tunneling and photoelectron spectroscopies
Physical review B, **71**, 165409 (2005)
- [Prietsch, 1991]_M. Prietsch, A. Samsavar, et R. Ludeke
Structural and electronic properties of the Bi/GaP(100) interface
Physical review B, **43**, 11850-11856 (1991)
- [Quate, 1986]_C. F. Quate
Vacuum tunneling: A new technique for microscopy
Physics Today, **39**, 26-33 (1986)
- [Ramasubramanian, 1985]_N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R. D. Davidson
Analysis of passive films on stainless steel by Cyclic Voltammetry and Auger Spectroscopy
Journal of the Electrochemical Society, **132**, 793-798 (1985)
- [Rees, 2002]_E. E. Rees, M. P. Ryan, D. S. McPhail
An STM study of the nanocrystalline structure of the Passive film on Iron
Electrochemical and Solid-State Letters, **5**, B21-B23 (2002)
- [Reinert, 1995]_F. Reinert, P. Steiner, S. Hufner, H. Schmitt, J. Fink, M. Knupfer, P. Sandl, E. Bertel
Electron and hole doping in NiO
Zeitschrift, Fur Physik B, **97**, 83-93 (1995)
- [Revie, 1975]_R. W. Revie, B. G. Baker, J. O'M. Bockris
The passive film on iron: an application of Auger Electron Spectroscopy
Journal of the Electrochemical Society, **122**, 1460-1466 (1975)
- [Ryan, 1994]_M. P. Ryan, R. C. Newman, G. E. Thompson
Atomically resolved STM of Oxide film structures on Fe-Cr alloys during passivation in sulfuric acid solution
Journal of the Electrochemical Society, **141**, L164-L165 (1994)
- [Ryan, 1995]_M. R. Ryan, R. C. Newman, G. E. Thompson
An STM study of the passive film formed on iron in borate buffer solution
Journal of the Electrochemical Society, **142**, L177-L179 (1995)
- [Sacks, 2000]_W. Sacks
Tip orbitals and the atomic corrugation of metal surfaces in scanning tunneling microscopy
Physical review B, **61**, 7656-7668 (2000)
- [Sato, 1970]_N. Sato, K. Kudo, T. NODA
Single layer of the passive film on Fe
Corrosion Science, **10**, 785-794 (1970)

- [Sato, 1974]_N. Sato, T. Noda, et K. Kudo
Thickness and structure of passive films on iron in acidic and basic solution
Electrochimica Acta, **19**, 471-475 (1974)
- [Sato, 1982]_N. Sato
Anodic breakdown of passive films on metals
Journal of the Electrochemical Society, **129**, 255-260 (1982)
- [Sawatzky, 1984]_G. A. Sawatzky et J. W. Allen
Magnitude and origin of the band gap in NiO
Physical review letters, **53**, 2339-2342 (1984)
- [Scherer, 2003]_J. Scherer, B.M. Ocko, O.M. Magnussen
Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: an in situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study
Electrochimica Acta, **48**, 1169-1191 (2003)
- [Schintke, 2004]_S. Schintke et W-D Schneider
Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy
Journal of Physics: Condensed Matter, **16**, R49-R81 (2004)
- [Schmuki, 1992]_P. Schmuki et H. Bohni
Metastable Pitting and Semiconductive Properties of Passive Films
Journal of the Electrochemical Society, **139**, 1908-1913 (1992)
- [Schmuki, 1995]_P. Schmuki, M. Buchler, S. Virtanen, H. Bohni, R. Muller, L. J. Gauckler
Bulk Metal oxides as a model for the electronic properties of passive films
Journal of the Electrochemical Society, **142**, 3336-3342 (1995)
- [Schmuki, 1996]_P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport, C. M. Vitus
In situ X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopic study of the cathodic reduction of artificial iron oxide passive Films
Journal of the Electrochemical Society, **143**, 574-582 (1996)
- [Schmuki, 1996b]_P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport, C. M. Vitus
Transpassive dissolution of Cr and sputter-deposited Cr oxides studied by In situ X-Ray Near-Edge Spectroscopy
Journal of the Electrochemical Society, **143**, 3997-4005 (1996)
- [Schmuki, 1998]_P. Schmuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, A. J. Davenport, H. Bohni, T. Stenberg
Electrochemical behavior of Cr₂O₃/Fe₂O₃ artificial passive films studied by in situ XANES
Journal of the Electrochemical Society, **145**, 792-801 (1998)
- [Schmuki, 2002]_P. Schmuki
From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys
Journal of solid state electrochemistry, **6**, 145-164 (2002)
- [Schreyer, 1996]_A. Schreyer, L. Eng, H. Bohni,
In situ scanning tunneling microscope investigation of passivation and stainless steels and iron
Journal of Vacuum Science & Technology B, **14**, 1162-1166 (1996)

- [Schroeder, 1999]_V. Schroeder et T. M. Devine
Surface Enhanced Raman Spectroscopy study of the galvanostatic reduction of the passive film on iron
Journal of the Electrochemical Society, **146**, 4061-4070 (1999)
- [Schuler, 2005]_T. M. Schuler, D. L. Ederer, S. Itza-Ortiz, G. T. Woods, T. A. Callcott, J. C. Woicik
Character of the insulating state in NiO: A mixture of charge-transfer and Mott-Hubbard character
Physical review B, **71**, 115113 (2005)
- [Searson, 1988]_P. C. Searson et R. M. Latanision
Analysis of the Photoelectrochemical Response of the Passive Film on Iron in Neutral Solutions
Journal of the Electrochemical Society, **135**, 1358-1363 (1988)
- [Sebastien, 1999]_I. Sebastian, T. Bertrams, K. Meinel, H. Neddermeyer
Scanning tunnelling microscopy on the growth and structure of NiO(100) and CoO(100) thin films
Faraday Discussions, **114**, 129-140 (1999)
- [Selloni, 1985]_A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti et C. D. Chen
Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite
Physical review B, **31**, 2602-2605 (1985)
- [Seo, 1977]_M. Seo, M. Sato, J. B. Lumsden, R.W. Staehle
Auger analysis of the anodic oxide film on iron in neutral solution
Corrosion Science, **17**, 209-217 (1977)
- [Seo, 1980]_M. Seo, R. Saito, N. Sato
Ellipsometry and Auger analysis of chromium surfaces passivated in acidic and neutral aqueous solutions
Journal of the Electrochemical Society, **127**, 1909-1912 (1980)
- [Serbinov, 1988]_A. Serbinov, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist
Conductivity threshold and kinetics of the phase transition in Fe₂O₃-Fe₃O₄ thin films made by chemical vapour deposition
Journal of Materials Science, **23**, 3876-3878 (1988)
- [Seyeux, 2005]_A. Seyeux, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus
In situ scanning tunneling microscopic study of the initial stages of growth and of the structure of the passive film on Ni(111) in 1 mM NaOH(aq)
Journal of solid state electrochemistry, **9**, 337-346 (2005)
- [Seyeux, 2006]_A. Seyeux
Thèse de doctorat, Université Paris VI (2006)
- [Seyeux, 2008]_A. Seyeux, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus
Initiation of localized corrosion at the nanoscale by competitive dissolution and passivation of nickel surfaces
Electrochimica Acta, **54**, 540-544 (2008)
- [Shantyr, 2004]_ R. Shantyr, Ch. Hagendorf, H. Neddermeyer
Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies on structural and electronic properties of thin films of Co oxides and oxide precursor states on Ag(001)
Thin Solid Films, **464-465**, 65-75 (2004)

- [Shen, 1990]_Z-X. Shen, C. K. Shih, O. Jepsen, W. E. Spicer, I. Lindau, J. W. Allen
Aspects of the correlation effects, antiferromagnetic order, and translational symmetry of the electronic structure of NiO and CoO
Physical review letters, **64**, 2442-2445 (1990)
- [Sieradzki, 1986]_K. Sieradzki, R. C. Newman
A Percolation model for passivation in stainless steels
Journal of the Electrochemical Society, **133**, 1979-1980 (1986)
- [Simmons, 1963]_J. G. Simmons
Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes separated by a Thin Insulating Film
Journal of applied physics, **34**, 1793-1803 (1963)
- [Simoës, 1990]_A. M. P. Simoës, M. G. S. Ferreira, B. Rondot, M. da Cunha Belo
Study of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry
Journal of the Electrochemical Society, **137**, 82-87 (1990)
- [Singh Raman]_R. K. Singh Raman, A. S. Khanna, R. K. Tiwari, J. B. Gnanamoorthy
Influence of grain size on the oxidation resistance of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steel
Oxidation of metals, **37**, 1-12 (1992)
- [Smeltzer, 1975]_W. W. Smeltzer et D. J. Young
Oxidation properties of transition metals
Progress in Solid-State Chemistry, **10**, 17-54 (1975)
- [Sonnenfeld, 1986]_R. Sonnenfeld et P. K. Hansma
Atomic-resolution microscopy in water
Science, **232**, 211-213 (1986)
- [Sonnenfeld, 1986b]_R. Sonnenfeld et B. C. Schardt
Tunneling microscopy in an electrochemical cell: image of Ag plating
Applied physics letters, **49**, 1172-1174 (1986)
- [Stimming, 1979]_U. Stimming et J. W. Schultze
A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions
Electrochimica Acta, **24**, 859-869 (1979)
- [Stimming, 1986]_U. Stimming
Photoelectrochemical studies of passive films
Electrochimica Acta, **31**, 415-429 (1986)
- [Stimming, 1987]_U. Stimming
Tunnel Processes in photoelectrochemical reactions of passive films
Langmuir, **3**, 423-428 (1987)
- [Stroscio, 1986]_J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, et A. P. Fein
Electronic structure of the Si (111)2x1 surface by scanning-tunneling microscope
Physical review letters, **57**, 2579-2582 (1986)

- [Sunseri, 1987]_C. Sunseri, S. Piazza, A. Di Paola, F. Di Quarto
A Photocurrent Spectroscopic investigation of passive films on ferritic stainless steels
Journal of the Electrochemical Society, **134**, 2410-2416 (1987)
- [Sunseri, 1990]_C. Sunseri, S. Piazza, F. Di Quarto
Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium
Journal of the Electrochemical Society, **137**, 2411-2417 (1990)
- [Sunseri, 1995]_C. Sunseri, S. Piazza, F. Di Quarto
A photoelectrochemical study of passivating layers on nickel
Materials Science Forum, **185-188**, 435-446 (1995)
- [Suzuki, 1996]_T. Suzuki, T. Yamada, and K. Itaya
In Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy of Ni(111), Ni(100), and sulfur-modified Ni(100) in acidic solution
Journal of Physical Chemistry, **100**, 8954-8961 (1996)
- [Swanson, 1966]_L. W. Swanson et L. C. Crouser
Anomalous Total energy distribution for a tungsten field emitter
Physical review letters, **16**, 389-392 (1966)
- [Tasker, 1979]_P. W. Tasker
The stability of ionic crystal surfaces
Journal of Physics C, **12**, 4977-4984 (1979)
- [Terakura, 1984]_K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kubler
Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations
Physical review B, **30**, 4734-4747 (1984)
- [Tersoff, 1983]_J. Tersoff et D. R. Hamann
Theory and application for the scanning tunneling microscope
Physical review letters, **50**, 1998-2001 (1983)
- [Tersoff, 1985]_J. Tersoff et D. R. Hamann
Theory of the scanning tunneling microscope
Physical review B, **31**, 805-813 (1985)
- [Tersoff, 1993]_J. Tersoff
Theory of scanning tunneling microscopy (1993), dans : D. A Bonnell (Ed.), *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, New York, VCH, chapitre 3, (1993)
- [Thierry, 1988]_D. Thierry, D. Persson, and C. Leygraf, D. Delichère, S. Joiret, C. Pallotta, A. Hugot-Le Goff
In-Situ Raman Spectroscopy combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for studies of anodic corrosion film formation on Fe-Cr single crystals
Journal of the Electrochemical Society, **135**, 305-310 (1988)
- [Tiedje, 1988]_T. Tiedje, J. Varon, H. Deckman, et J. Stokes
Tip contamination effects in ambient pressure scanning tunneling microscopy imaging of graphite
Journal of Vacuum Science & Technology A, **6**, 372-375 (1988)

- [Tjernberg, 1995]_O. Tjernberg, S. Soderholm, T. Rogelet, U. O. Karlsson, M. Qvarford, I. Lindau, C-O. Alnblad, L. J. Hellbom
Angle resolved photoemission on NiO: on the nature of the valence band
Vacuum, **46**, 1215-1218 (1995)
- [Tjong, 1981]_ S. C. Tjong et E. Yeager
ESCA and SIMS studies of the passive film on iron
Journal of the Electrochemical Society, **128**, 2251-2254 (1981)
- [Toney, 1997]_M. F. Toney, A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, C. M. Vitus
Atomic structure of the passive oxide film formed on iron
Physical review letters, **79**, 4282-4285 (1997)
- [Trevor, 1989]_D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey et D. N. Loiacono
In situ scanning-tunneling-microscope observation of roughening, annealing, and dissolution of gold (111) in an electrochemical cell
Physical review letters, **62**, 929-932 (1989)
- [Tsuchiya, 2002]_H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, T. Shibata
Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution
Electrochimica Acta, **47**, 4357-4366 (2002)
- [Tsuchiya, 2004]_H. Tsuchiya, S. Fujimoto, T. Shibata
Semiconductive properties of passive films formed on Fe-18Cr in borate buffer solution
Journal of the Electrochemical Society, **151**, B39-B44 (2004)
- [Tyuliev, 1991]_G. Tyuliev et M. Sokolova
Temperature dependence of Ni^{3+} quantity in the surface layer of NiO
Applied Surface Science, **52**, 343-349 (1991)
- [Uhlig, 1979]_ H. H. Uhlig
Passivity in metals and alloys
Corrosion Science, **19**, 777-791 (1979)
- [Verwey, 1947]_ E. J. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeijn
Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. II. electronic conductivity
Journal of chemical physics, **15**, 181-187 (1947)
- [Virtanen, 1995]_S. Virtanen, P. Schmuki, H. Bohni, P. Vuoristo, T. Mantyla
Artificial Cr- and Fe-Oxide passive layers prepared by sputter deposition
Journal of the Electrochemical Society, **142**, 3067-3072 (1995)
- [Visscher, 1980]_W. Visscher, E. Barendrecht
Absorption of hydrogen in reduced nickel oxide
Journal of applied electrochemistry, **10**, 269-274 (1980)
- [Wagner, 1989]_F. T. Wagner et T. E. Moylan
Electrochemically and UHV-Grown passive layers on Ni (100): A comparison by ac impedance, XPS, LEED and HREELS
Journal of the Electrochemical Society, **136**, 2498-2506 (1989)

- [Warren, 1994]_O. L. Warren et P. A. Thiel
Structural determination of a NiO(111) film on Ni(100) by dynamical low energy electron-diffraction analysis
Journal of chemical physics, **100**, 659-663 (1994)
- [Weininger, 1963]_J. L. Weininger et M. W. Breiter
Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel
Journal of the Electrochemical Society, **110**, 484-490 (1963)
- [Weng, 1978]_S. L. Weng, E. W. Plummer et T. Gustafsson
Experimental and theoretical study of the surface resonances on the (100) faces of W and Mo
Physical review B, **18**, 1718-1740 (1978)
- [Werfel, 1983]_F. Werfel et O. Brummer
Corundum structure oxides studied by XPS
Physica Scripta, **28**, 92-96 (1983)
- [Wiesendanger, 1994]_R. Wiesendanger
Scanning probe microscopy and spectroscopy. Methods and applications, Cambridge, Cambridge university press (1994)
- [Wijesinghe, 2006]_T. L. S. L. Wijesinghe et D. J. Blackwood
Characterisation of passive films on 300 series stainless steels
Applied Surface Science, **253**, 1006-1009 (2006)
- [Wilhelm, 1981]_S. M. Wilhelm et N. Hackerman
Photoelectrochemical Characterization of the Passive Films on Iron and Nickel
Journal of the Electrochemical Society, **128**, 1668-1674 (1981)
- [Winkelmann, 1994]_F. Winkelmann, S. Wohlrab, J. Libuda, M. Baumer, D. Cappus, M. Menges, K. Al-Shamery, H. Kuhlenbeck, H-J. Freund
Adsorption on oxide surfaces: structure and dynamics
Surface Science, **307-309**, 1148-1160 (1994)
- [Wood, 1965]_G. C. Wood, I. G. Wright, J. M. Ferguson
The oxidation of Ni and Co and of Ni/Co alloys at high temperatures.
Corrosion Science, **5**, 645-661 (1965)
- [Wulser, 1992]_K. W. Wulser, B. P. Hearty, M. A. Langell
NiO(100) valence-band density of states during hydrogen reduction
Physical review B, **46**, 9724-9731 (1992)
- [Xie, 2000]_Z.-X. Xie, D.M. Kolb
Spatially confined copper dissolution by an STM tip: a new type of electrochemical reaction?
Journal of Electroanalytical Chemistry, **481**, 177-182 (2000)
- [Yang, 1994]_W. P. Yang, D. Costa, P. Marcus
Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution
Journal of the Electrochemical Society, **141**, 2669-2676 (1994)

- [Yang, 1994b]_W. P. Yang, D. Costa, P. Marcus
Chemical composition, chemical states, and resistance to localized corrosion of passive films on an Fe-17%Cr Alloy
Journal of the Electrochemical Society, **141**, 111-116 (1994)
- [Yau, 1994]_S-L. Yau, F-R. F. Fan, T. P. Moffat, A. J. Bard
In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Ni(100) in 1 M NaOH
Journal of Physical Chemistry, **98**, 5493-5499 (1994)
- [Young, 1972]_R. Young, J. Ward, et F. Scire
The Topografiner: An instrument for measuring surface microtopography
The review of scientific instruments, **43**, 999-1011 (1972)
- [Young, 1987]_E. W. A. Young, J. H. Gerretsen, J. H. W. de Wit
The oxygen partial pressure dependence of the defect structure of Chromium (III) Oxide
Journal of the Electrochemical Society, **134**, 2257-2260 (1987)
- [Zuili, 1998]_D. Zuili
Thèse de doctorat, Université Paris VI (1998)
- [Zuili, 1999]_D. Zuili, V. Maurice, P. Marcus
In situ Scanning Tunneling Microscopy study of the structure of the hydroxylated anodic oxide film formed on Cr(110) single-crystal surfaces
Journal of Physical Chemistry B, **103**, 7896-7905 (1999)
- [Zuili, 2000]_D. Zuili, V. Maurice, P. Marcus
Surface Structure of Nickel in Acid Solution Studied by In Situ Scanning Tunneling Microscopy
Journal of the Electrochemical Society, **147**, 1393-1400 (2000)

Résumé : La nanostructure et les propriétés électroniques locales de films passifs formés sur Ni(111) et Fe-18Cr-13Ni(100) ont été étudiées par microscopie à effet tunnel sous potentiel électrochimique (EC-STM) et par spectroscopie à effet tunnel combinée à l'imagerie (STM/STS). Les propriétés électroniques des sites granulaires et inter-granulaires de films passifs ultraminces formés sur le nickel dans différentes conditions de pH et potentiel ont été différenciées par STM/STS pour la première fois. Elles montrent les variations locales en lacunes anioniques ou en lacunes cationiques aux joints de grains des différentes couches passives formées. Les mesures sur l'acier inoxydable mettent en évidence l'hétérogénéité locale en épaisseur de la couche superficielle ultramince d'oxyde natif. La croissance des grains d'oxyde/hydroxyde est générée par la passivation de la surface et localisée préférentiellement sur les bords de marches du substrat. L'étude à haute résolution *in situ* montre la formation de zones cristallisées après 2-3 heures de passivation. L'étude par STM/STS du film natif et de films passifs formés à des temps de polarisation croissants montre la présence de deux types de sites ayant des propriétés électroniques différentes attribuées à la variation de la composition locale. Après passivation la largeur du gap augmente considérablement sur les deux types de sites du fait de l'enrichissement en Cr^{3+} du film passif mais l'hétérogénéité locale attribuée à la concentration en Fe^{2+} subsiste. Le vieillissement provoque des variations similaires mais atténuées.

Mots clés : Nanostructure ; propriétés électroniques locales ; nickel ; acier inoxydable ; EC-STM ; STS

Nanostructure and local electronic properties of passive films on nickel and stainless steel

Abstract: The nanostructure and local electronic properties of passive films formed on Ni(111) and Fe-18Cr-13Ni(100) have been studied by electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) and tunneling spectroscopy combined with imaging (STM/STS). The electronic properties of the granular and inter-granular sites of ultrathin passive films formed on nickel in different conditions (pH, potential) were differentiated by STM/STS for the first time. They reveal local variations in anion or cation vacancies at the grain boundaries of passive films. The measurements on stainless steel reveal local heterogeneity in thickness of the ultrathin native surface oxide layer. The growth of oxide/hydroxide grains is generated by the passivation of the surface and is preferentially localized at the step edges. The *in situ* study at high-resolution shows crystallized zones after 2-3 hours of passivation. The study by STM/STS of the native oxide film and passive films formed with increasing polarization times shows the presence of two types of sites with different electronic properties assigned to the change in local composition. After passivation the width of the gap increases significantly on both types of sites due to Cr^{3+} enrichment of the passive film but the local heterogeneity attributed to the concentration of Fe^{2+} remains. Aging induces similar variations, but these variations are attenuated.

Key words: Nanostructure; local electronic properties; nickel; stainless steel; EC-STM; STS