



HAL
open science

Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine

Yohan Parsa

► **To cite this version:**

Yohan Parsa. Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI081 . tel-02050481

HAL Id: tel-02050481

<https://theses.hal.science/tel-02050481>

Submitted on 27 Feb 2019

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Yohan PARSA

Thèse dirigée par **Laurence LATU-ROMAIN**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale IMEP2**

Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine

Thèse soutenue publiquement le **8 novembre 2018**,
devant le jury composé de :

M. Fiqiri HODAJ

Professeur – Grenoble INP, Président

M. Sébastien CHEVALIER

Professeur – Université de Bourgogne, Rapporteur

M. Éric ANDRIEU

Professeur – INP Toulouse, Rapporteur

M. Stéphane MATHIEU

Professeur – Université de Lorraine, Invité

Mme. Laurence LATU-ROMAIN

Maitre de Conférences – UGA, Directrice de thèse



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP), dirigé successivement par Michel Pons et Yannick Champion. Je leur adresse tous mes remerciements pour leur accueil et la confiance qu'ils m'ont témoignée.

J'adresse tous mes remerciements aux membres de mon jury, qui ont accepté de mobiliser leur temps pour évaluer mes travaux de thèse. Merci à Fidiri Hodaj d'avoir présider ce jury en dispensant son inestimable savoir, à Sébastien Chevalier et Éric Andrieu, rapporteurs dont le regard critique est aussi acéré dans les montagnes grenobloises que sous le soleil corse et à Stéphane Mathieu, dont les remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous de nouvelles perspectives.

Ce travail n'aurait jamais pu avoir lieu sans Laurence Latu-Romain, ma directrice de thèse. Au-delà de ta disponibilité, ta rigueur et ta méthodologie, c'est ton enthousiasme sans limite (et même pour les calculs cinétiques !) qui fut le moteur de ces trois années de thèse. A l'image de mes années de DUT, j'ai réellement apprécié ces 3 années avec toi.

Je souhaiterais également exprimer toute ma reconnaissance à Yves Wouters, qui n'a pas hésité à partager ses nombreuses connaissances, et ce avec beaucoup de pédagogie. Avec vous, j'ai développé mon esprit critique, et appris que répondre à une question par « en vérité, on n'y comprend pas grand-chose » était tout à fait acceptable.

Je tiens à remercier Maelig Ollivier, dont les conseils, suggestions et réflexions ont été d'une valeur inestimable. Grace à toi, j'ai appris une grande leçon : il ne faut jamais mettre ses doigts gras sur un échantillon.

J'exprime toute ma gratitude à Michel Vilasi, Stéphane Mathieu ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai côtoyées lors de mes visites à l'Institut Jean Lamour. Tous ont mobilisés leur temps et leurs compétences pour m'aider, et ce toujours dans la bonne humeur.

Je souhaite remercier vivement les membres de l'équipe SIR : Rafael Estevez, Muriel Braccini, Valerie Parry, Céline Pascal et Marc Mantel (pièce rapportée de PM !) pour leur sympathie et nos échanges scientifiques tout au long de cette thèse. Une pensée spéciale pour Grégory Berthomé qui, lorsqu'il n'est pas armé d'une arbalète, est toujours de bons conseils, qu'ils soient scientifiques ou personnels.

Comment ne pas oublier Jacqueline, Jean-Jacques et Alain. Toujours prêts à nous faciliter la vie pour un déplacement incertain aux USA ou des échantillons récalcitrants à la découpe, vous êtes surtout l'âme de cette équipe. Nos discussions interminables ont toujours été de francs moments de partage, de rire et d'amitié, sans prix à mes yeux.

Je remercie Gilles, pour les longues heures passées au MET et pour nos encore plus longs échanges sur notre passion commune pour la photographie.

Je tiens également à remercier Florence pour la préparation des lames FIB, mais surtout pour sa bonne humeur, sa bienveillance et sa gentillesse.

Toute ma gratitude va également à Frédéric, Stéphane, Thierry et Alexandre pour leurs expertises, toujours faites avec le sourire.

Bien évidemment, je tiens à remercier tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants que j'ai croisé tout au long de ces trois années, et qui ont fait la vie du labo telle que je l'ai connue : Milan, Audrey, Martin, Alexis, Mathias, Gabriel, Thibault, Carolina, Lucie, Alice, Simgeh, Lisa, Arthur et Galy.

Merci plus particulièrement à mes deux compères, Stéphane et Igor pour nos excursions gastronomiques, nos séances biathlon en salle de pause, nos expéditions tchèques et tous les bons moments que nous avons passé ensemble pendant ces 3 années de thèse. Votre soutien et votre amitié ont été essentiels, je n'aurais su rêver meilleurs comparses de thèse.

Je remercie tous mes amis, pour les beaux instants passés ensemble à Grenoble ou ailleurs, et qui ont suivis d'un œil bienveillant l'avancée de cette thèse pas toujours simple à suivre.

Je tiens également à remercier ma famille, pour leurs encouragements, leur écoute et leur refus de m'appeler docteur plus tôt que de raison. Il fallait bien que quelqu'un empêche ces chevilles d'enfler.

Enfin, mes derniers remerciements vont à Anaïs, source infatigable de soutien, d'amour et de rire depuis 7 ans. Et pourtant, tu sais mieux que quiconque à quel point je peux être fatigant !

*À Anaïs,
qui souris à ma bêtise depuis plus de sept ans*

« On n'a jamais fait de grande découverte sans hypothèse audacieuse »

Isaac Newton

Table des matières

LISTE DES NOTATIONS ET ACRONYMES.....	i
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	5
1. Oxydation haute température, généralités	5
1.1. Thermodynamique.....	5
1.2. Lois cinétiques.....	7
1.2.1. Loi parabolique.....	7
1.2.2. Loi linéaire.....	7
1.2.3. Loi cubique.....	8
1.2.4. Loi logarithmique.....	8
1.2.5. Evolution des lois cinétiques.....	8
1.3. Mécanisme de croissance d'un oxyde.....	9
1.3.1. Adsorption.....	10
1.3.2. Formation de la première couche d'oxyde.....	10
1.3.3. Croissance de l'oxyde.....	11
a) Nature des défauts ponctuels.....	11
b) Mécanisme de croissance.....	13
c) Identification des défauts ponctuels.....	15
1.4. Contraintes et déformations dans les systèmes métal/oxyde.....	16
1.4.1. Déformations de croissance.....	16
1.4.2. Déformations d'origines thermiques.....	17
1.4.3. Mécanisme de dégradation.....	18
2. Oxydation du Cr pur	19
2.1. Thermodynamique.....	20
2.2. Cinétique d'oxydation.....	21
2.3. Propriétés semi-conductrices.....	24
2.3.1. Energie de bande interdite.....	25
2.3.2. Type de semiconduction et défauts ponctuels.....	26
2.4. Coefficient de diffusion.....	26
2.4.1. Diffusion du chrome dans la chromine.....	27
2.4.2. Diffusion de l'oxygène dans la chromine.....	29
2.5. Contraintes et déformations dans le système Cr/Cr ₂ O ₃	31
2.5.1. Valeurs des contraintes.....	31
2.5.2. Mécanismes de dégradation.....	32
2.6. Morphologie et microstructure.....	34
2.6.1. Morphologie de Cr ₂ O ₃	34
2.6.2. Microstructure de Cr ₂ O ₃	36
3. Stratégie de recherche	37
CHAPITRE II : MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	41
1. Matériaux – Cr pur.....	41

1.1. Analyse élémentaire	41
1.2. Orientation cristalline	41
1.3. Microstructure	42
2. Oxydation en atmosphère contrôlée	44
3. Techniques de caractérisations	47
3.1. Photoélectrochimie	47
3.1.1. Principe général	47
a) <i>Structure de bandes électroniques</i>	47
b) <i>Interface semiconducteur / électrolyte à l'obscurité, circuit fermé polarisé</i>	50
c) <i>Interface semiconducteur/électrolyte sous illumination, circuit ouvert</i>	54
d) <i>Interface semiconducteur/électrolyte sous illumination, circuit fermé</i>	55
e) <i>Expression du photocourant</i>	56
3.1.2. Montage expérimental	59
a) <i>Macro-PEC</i>	61
b) <i>Meso-PEC</i>	63
c) <i>Micro-PEC</i>	64
3.2. Caractérisations microscopiques électroniques	66
3.2.1. ASTAR	66
a) <i>Diffraction des électrons - Principe général</i>	66
b) <i>Précession du faisceau d'électrons</i>	71
c) <i>Cartographie (ASTAR) d'orientation et de phase</i>	74
3.2.2. Autres techniques	76
3.3. Caractérisation structurales et physicochimiques	78
Chapitre III : Détermination et maîtrise des propriétés semiconductrices de Cr₂O₃.....	81
1. Protocole d'oxydation	81
2. Nature de l'oxyde formé	83
3. Morphologie et microstructure de l'oxyde	83
3.1. Analyse morphologique de surface	83
3.2. Analyse en coupe transverse	85
3.3. Orientation de l'oxyde	90
3.4. Résumé des caractérisations morphologiques et microstructurales	92
4. Propriétés semiconductrices.....	93
4.1. Détermination propriétés semiconductrices	93
4.2. Répartition spatiale des phases	99
5. Sens de croissance	103
5.1. Marqueur Au	103
5.2. Marqueur « naturel »	105
5.3. Identification du sens de croissance	107
6. Nature des défauts ponctuels et mécanisme de croissance	108
6.1. Oxydation à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm	109
6.1.1. Identification des défauts ponctuels	109
6.1.2. Construction d'un diagramme de Brouwer original	111
6.1.3. Mécanisme de croissance	114
6.1.4. Modèle cinétique	117
a) <i>Régime diffusionnel à un seul défaut ponctuel</i>	117

<i>b) Régime diffusionnel à deux défauts ponctuels</i>	120
6.2. Oxydation à 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm	125
6.2.1. Identification des défauts ponctuels	125
6.2.2. Proposition d'un diagramme de Brouwer	126
6.2.3. Mécanisme de croissance	128
6.3. Oxydation à 850 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm	129
6.3.1. Identification des défauts ponctuels	130
6.4. Résumé des mécanismes d'oxydation	132
CHAPITRE IV : VERS L'OBTENTION DE Cr_2O_3 STœCHIOMETRIQUE	137
1. Protocole d'oxydation	137
1.1. Synthèse de tampons $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x/\text{NiO}$	137
1.2. Calcul de $p(\text{O}_2)$ d'équilibre	140
2. Morphologie et microstructure de l'oxyde	142
2.1. Analyse morphologique de surface	142
2.2. Analyse en coupe transverse - MEB	143
2.3. Orientation de l'oxyde	145
2.4. Analyse de coupe transverse - STEM	146
3. Propriétés semiconductrices	147
3.1. Effet de la pression partielle d'oxygène $p(\text{O}_2)$	147
3.2. Effet de la température T	149
4. Conditions de formation de Cr_2O_3 stœchiométrique	151
5. Durabilité chimique de la chromine stœchiométrique	153
5.1. Protocole de réoxydation	154
5.2. Résultats du test de durabilité	154
CHAPITRE V : ETUDE DU PHENOMENE D'ECAILLAGE	159
1. Oxydation à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.	159
2. Scénarios d'écaillage	160
2.1. Lieu de l'écaillage	160
2.2. Conditions d'initiation de l'écaillage (temps/température)	161
2.3. Matrice des scénarios d'écaillage	163
3. Morphologie et microstructure de la zone écaillée	164
4. Analyse Meso-PEC	166
4.1. Zone adhérente	166
4.2. Zone écaillée	167
5. Analyse de l'écaille	168
5.1. Préparation de l'écaille	169
5.2. Analyse Macro-PEC	169
6. Analyse Micro-PEC	171
6.1. Image en photocourant	171
6.2. Image d'angle de déphasage	173
6.3. Image de qualité structurale	174
7. Scénario d'écaillage	180

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	185
Conclusion	185
Perspectives	187
BIBLIOGRAPHIE	190

Liste des notations et acronymes

Notations

α_λ	coefficient d'absorption de la lumière	E_v	energie de bande de valence
α_x	coefficient de dilatation thermique du composé x	E_x	module d'Young du composé x
ΔC	différentiel de concentration	f_{gb}	fraction surfacique de joints de grain
δ_p	profondeur de pénétration de la lumière	f_H	fréquence de hachage
$\Delta_r G$	enthalpie libre de réaction	I_{el}	courant électrolytique
ΔT	variation de température	I_{ph}	photocourant normalisé
ε	permittivité diélectrique	I_{ph}^B	photocourant brut
ε_0	permittivité diélectrique du vide	J	densité de flux du porteur
ε_x	déformation du composé x	k_0	faisceau incident
θ	angle de Bragg	k_c	constante de vitesse cubique
λ	longueur d'onde	k_d	faisceau diffracté
τ_p	durée de vie du porteur	k_{inv}	constante de vitesse inverse
φ	angle de déphasage	k_l	constante de vitesse linéaire
Φ_0	flux de photon incident	k_{log}	constante de vitesse logarithmique
Ω	volume molaire	k_p	constante de vitesse parabolique
a_x	activité du composé x	k_t	faisceau transmis
D_{app}	coefficient de diffusion apparent	L_p	longueur de diffusion des porteurs
D_b	coefficient de diffusion dans le réseau	N_d	concentration en porteurs
D_{bg}	coefficient de diffusion aux joints de grains	$p(O_2)$	pression partielle d'oxygène
d_{hkl}	distance interréticulaire	PBR	ratio de Pilling et Bedworth
D_p	coefficient de diffusion du porteur	q	charge élémentaire
E	energie	R	constante des gaz parfaits
E_A	energie du niveau donneur	s	écart à Bragg
E_a	energie d'activation	T	température
$E_{A+/A}$	energie de du couple redox A/A^+	t	temps
E_c	energie de bande de conduction	V	potentiel
E_D	energie du niveau donneur	V_{bp}	potentiel de bande plate
E_f	niveau de Fermi	W	avancement de la réaction
E_g	energie de bande interdite	W_{sc}	profondeur de la région de charge d'espace
		y	épaisseur de l'oxyde
		z	charge du défaut

Acronymes

ASTAR	outil automatisé d'indexation de phase et d'orientation cristallographique
BC	bande de conduction
BSE	électrons rétrodiffusés
BV	bande de valence
CCD	caméra à transfert de charge
DFT	théorie des fonctionnelles de la densité
DRX	diffraction des rayons X
EDX	spectroscopie des rayons X
El	électrolyte
FEG	canon à émission de champ
FIB	faisceau d'ions focalisés
iso-SC	semiconducteur « isolant »
Macro-PEC	photoélectrochimie à l'échelle macroscopique
Me	métal
MEB	microscope électronique à balayage
Meso-PEC	photoélectrochimie à l'échelle mesoscopique
MET	microscope électronique en transmission
Micro-PEC	photoélectrochimie à l'échelle microscopique
MSE	électrode au sulfate mercurique saturée
n-SC	semiconducteur de type n
p-SC	semiconducteur de type p
PBR	ratio de Pilling et Bedworth
PEC	photoélectrochimie
SC	semiconducteur
SE	électrons secondaires
STEM	microscopie électronique en transmission à balayage
UV	ultraviolet

Introduction

Introduction

Le développement durable est l'un des principaux défis de notre société du 21^{ème} siècle. S'appuyant sur les piliers sociaux, écologiques et économiques, il appelle à répondre aux besoins de la société actuelle sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs.

Face à la crise écologique et sociale qui se manifeste désormais de manière mondialisée (réchauffement climatique, raréfaction des ressources naturelles, pénuries d'eau, insécurité alimentaire, etc.), le développement durable est devenu une préoccupation mondiale, comme en témoigne les nombreux accords et sommets internationaux (Kyoto, Rio+20, Cop21, etc.). Afin de répondre à ce besoin, de nombreux défis sont à relever, parmi lesquels l'amélioration de la durabilité des matériaux tient une place importante.

Le secteur de l'énergie est particulièrement concerné par ce dernier point, où les alliages métalliques tels que les aciers inoxydables sont largement utilisés dans les systèmes de production d'énergie (centrales solaires, thermiques et nucléaires, pile à combustible, etc.). Soumis à des conditions extrêmes (haute température, environnement agressif), ces matériaux forment généralement une couche d'oxyde thermique de chrome Cr_2O_3 qui les protège de ce milieu extrême. La durabilité de ces alliages, dits chromino-formeur, dépend alors de l'intégrité chimique et mécanique de cette couche d'oxyde.

Dans le cas utopique où la couche de chromine est parfaite et ne présente aucun défauts, la protection du métal sous-jacent est assurée indéfiniment. Cependant, la situation réelle est bien différente, puisque l'oxyde de chrome est largement imparfait et présente de nombreux défauts. Parmi eux se trouvent les défauts ponctuels (atomiques), dont la nature et la concentration conditionnent directement la durabilité chimique de l'oxyde (et donc celle du métal sous-jacent). L'identification de ces défauts étant délicate, leur nature dans Cr_2O_3 est à ce jour encore mal connue et comprise. Il est néanmoins possible d'identifier en partie ces défauts grâce à la photoélectrochimie, une technique originale développée au laboratoire permettant de signer les propriétés semiconductrices d'un oxyde.

L'objectif de ces travaux de thèse est de déterminer et dans un second temps de contrôler la nature des défauts ponctuels dans la chromine en fonction des paramètres d'oxydation sélectionnés (température et pression partielle d'oxygène), afin de progresser sur la compréhension des mécanismes de formation de la couche. *In fine*, cela doit permettre de définir les conditions expérimentales permettant la croissance de la couche chromine la plus protectrice possible, afin d'optimiser la durabilité du métal sous-jacent.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres, dont une brève description est donnée ci-après :

Le **chapitre I** est consacré à la présentation de l'état de l'art. La première partie présente les notions essentielles à la compréhension de l'oxydation haute température (thermodynamique, cinétique, mécanisme de croissance et déformation des couches). La seconde partie traite plus spécifiquement de l'oxydation à haute température du chrome. Les aspects thermodynamiques et cinétiques, ainsi que les propriétés semiconductrices, de diffusion, mécaniques et morphologiques seront abordés. Enfin, la stratégie de recherche employée est exposée dans la troisième partie.

Après une brève présentation du matériau employé dans l'étude (chrome pur), le **chapitre II** fait l'objet d'une description des techniques et protocoles expérimentaux utilisés. Ainsi, le protocole d'oxydation utilisé (dispositif Rhines pack) et les moyens de caractérisation employés (MEB, MET, FIB-MEB, Raman, DRX, etc.) sont présentés. Un soin tout particulier est apporté à la description des techniques photoélectrochimiques et ASTAR, puisqu'elles ont été développées au laboratoire et constituent une grande partie des caractérisations réalisées lors de ces travaux de thèse.

La maîtrise et la détermination des propriétés semiconductrices de la chromine sont abordées dans le **chapitre III**. Après une caractérisation complète des propriétés physicochimiques et microstructurales de la couche d'oxyde, ses propriétés semiconductrices ont été étudiées. La nature des défauts ponctuels, les mécanismes de croissance de la couche ainsi que leur dépendance aux paramètres d'oxydation (température et pression partielle d'oxygène) sont mis en évidence.

Le **chapitre IV** est dédié à la croissance d'une couche de chromine ayant peu de défauts ponctuels. Dans la première partie, le protocole innovant mis en place pour faire croître cet oxyde spécifique est détaillé. La seconde partie est consacrée à la caractérisation des propriétés de cette chromine et à l'identification de ses défauts ponctuels, ainsi qu'à la détermination de ses conditions de formation. La durabilité chimique de cette chromine est évaluée dans la dernière partie.

Enfin, le **chapitre V** fait l'objet du phénomène d'écaillage de la couche de chromine. Grâce à des caractérisations microscopiques et photoélectrochimiques multi-échelles (micro-, meso- et macroscopiques), le scénario à l'origine de cet écaillage est identifié. L'accent sera mis sur les caractérisations micro-photoélectrochimiques et le traitement des images obtenues.

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Ce premier chapitre a pour objectif de donner un aperçu de l'état de l'art du comportement du chrome dans un milieu oxydant à haute température.

La première partie du chapitre présentera les grands principes régissant l'oxydation haute température d'un métal. Ainsi, les notions de thermodynamique, lois cinétiques et mécanisme de formation d'un oxyde seront abordées.

La seconde partie traitera plus spécifiquement de l'oxydation du chrome. Après une synthèse des données bibliographiques disponibles, les observations des auteurs seront confrontées. De grandes tendances, telles que l'influence des paramètres d'oxydation (température, pression d'oxygène, atmosphère, etc.) sur les propriétés de l'oxyde de chrome (semi-conduction, microstructure, contraintes, etc.) seront ainsi dégagées.

Pour finir, en s'appuyant sur les conclusions de la synthèse bibliographique, la stratégie de recherche adoptée sera présentée.

1. Oxydation haute température, généralités

Cette partie est consacrée à la description de l'oxydation haute température des matériaux métalliques. Elle a pour objectif de permettre une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu lorsque qu'un métal porté à haute température est exposé à un milieu oxydant.

1.1. Thermodynamique

La notion d'oxydation fait référence à la réaction chimique entre un métal (M) et le dioxygène gazeux (O₂) pour former un oxyde métallique (M_xO_y) tel que :



Lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé, l'enthalpie libre de la réaction à la température T est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left[\frac{(a_{M_y O_y})^{2/y}}{(a_M)^{2x/y} \cdot (P_{O_2})} \right] \quad \text{Équation I-2}$$

avec $\Delta_r G$ la variation de l'enthalpie libre du système (en J.mol⁻¹), $\Delta_r G^0$ la variation d'enthalpie libre standard (en J.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (en J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (en K), $a_{M_y O_y}$ et a_M respectivement les activités de l'oxyde et du métal et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène (en bar).

Lorsque la réaction est à l'équilibre thermodynamique, la variation d'enthalpie libre du système est nulle ($\Delta_r G = 0$). On obtient alors :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \left[\frac{(a_{M_y O_y})^{2/y}}{(a_M)^{2x/y} \cdot (P_{O_2})} \right] \quad \text{Équation I-3}$$

Si l'on pose l'hypothèse que les composés (métal et oxyde) sont des corps purs qui ne présentent pas d'écart à la stœchiométrie, leur activité est égale à 1. L'expression peut alors s'écrire :

$$\Delta_r G^0 = RT \cdot \ln P_{O_2} \quad \text{Équation I-4}$$

A partir de cette équation sont tracés les diagrammes d'Ellingham [1], qui représentent les variations des enthalpies libres standard des réactions d'oxydation des métaux purs en fonction de la température. Ces diagrammes décrivent généralement la formation d'oxydes (Figure I-1), mais ils existent également pour les sulfures, chlorures, nitrures, carbures, etc.

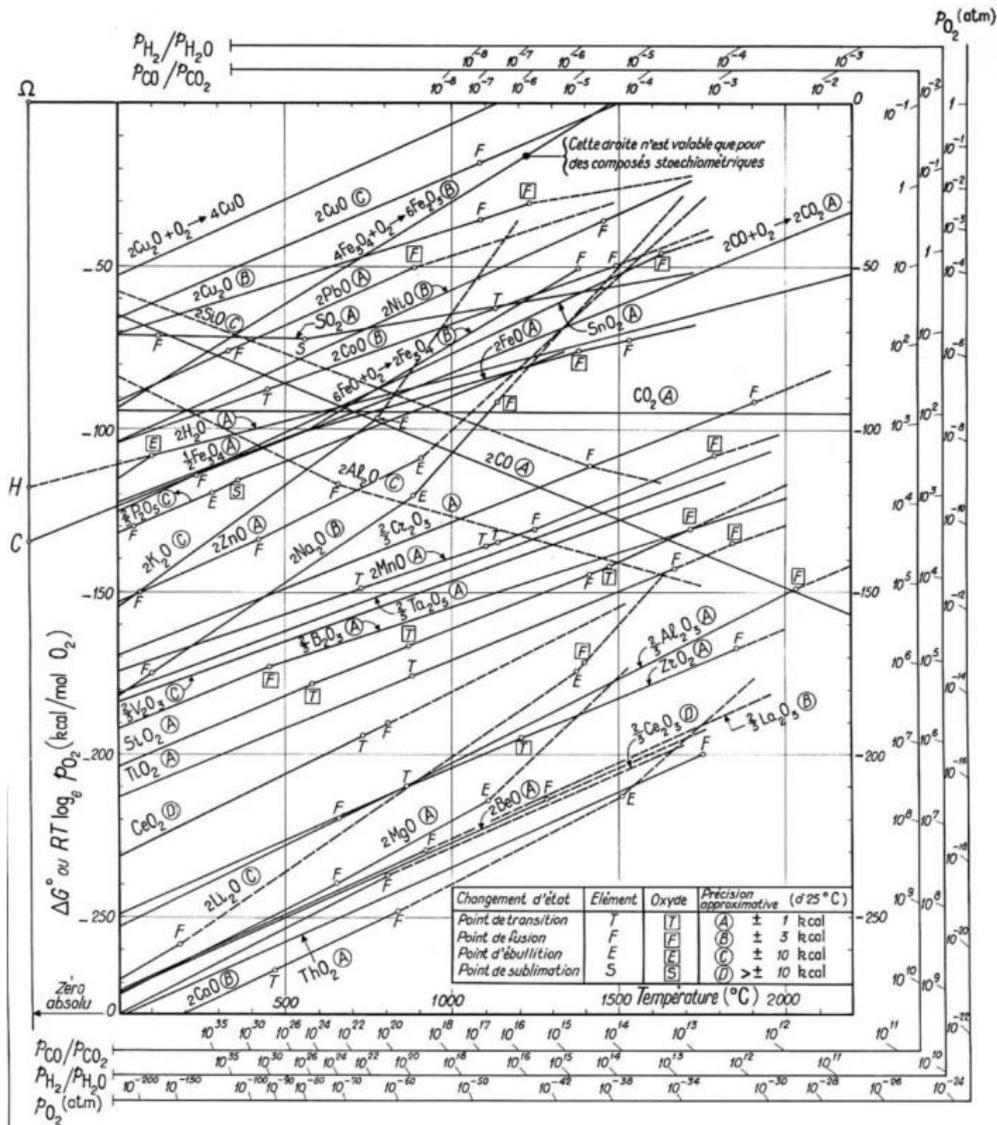


Figure I-1 : Diagramme d'Ellingham des oxydes métalliques (d'après Rist [2] et Olette [3])

Ces diagrammes permettent de comparer la stabilité relative des métaux et de leurs oxydes en fonction de la température. Par ailleurs, il est possible de déterminer, pour une température donnée, la pression d'oxygène d'équilibre d'un métal et de son oxyde. Les valeurs pour les couples métal/oxydes communément rencontrés sont données à titre d'exemple, à 900 °C, dans le Tableau I-1. De manière générale, la forme stable à pression atmosphérique est l'oxyde.

Tableau I-1 : $p(\text{O}_2)$ (en atm.) d'équilibre entre différents métaux et leur oxyde à 900 °C

Ni/NiO	Fe/FeO	Cr/Cr ₂ O ₃	Mn/MnO	Si/SiO ₂	Ti/TiO ₂	Al/Al ₂ O ₃
1,01.10 ⁻¹²	1,24.10 ⁻¹⁷	4,42.10 ⁻²⁵	2,13.10 ⁻²⁷	6,57.10 ⁻³²	2,29.10 ⁻³³	1,87.10 ⁻³⁹

Si l'approche thermodynamique permet de décrire l'équilibre métal/oxyde et de savoir si l'oxydation est possible dans des conditions données (température, pressions partielle d'oxygène), elle ne permet pas de rendre compte de la vitesse à laquelle cette réaction se déroule. Pour cette raison, il est essentiel de s'intéresser également à la cinétique d'oxydation.

1.2. Lois cinétiques

Les lois cinétiques décrivent l'évolution de l'avancement d'une réaction avec le temps. Les principales cinétiques d'oxydation sont linéaires, cubiques, logarithmiques ou paraboliques [4,5].

1.2.1. Loi parabolique

A haute température, la plupart des métaux suivent une cinétique d'oxydation dite parabolique. La vitesse de formation de l'oxyde s'exprime comme suit :

$$W^2 = k_p t \quad \text{Équation I-5}$$

avec W l'avancement de la réaction, t le temps (en s) et k_p la constante de vitesse parabolique. En fonction du paramètre choisi pour décrire l'avancement de l'oxydation (variation de masse par unité d'aire en g.m⁻², variation d'épaisseur de l'oxyde en m, etc.), la constante de vitesse s'exprime dans différentes unités (g².m⁻⁴.s⁻¹, m².s⁻¹, etc.). La cinétique parabolique est caractéristique d'un mécanisme de croissance limité par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde formée (§ 1.3.3), tel que décrit dans la théorie de l'oxydation de Wagner [6].

1.2.2. Loi linéaire

Dans certains cas, la vitesse d'oxydation reste constante dans le temps. La loi cinétique associée est dite linéaire et peut s'exprimer ainsi :

$$W = k_l t \quad \text{Équation I-6}$$

avec W l'avancement de la réaction, t le temps (en s) et k_l la constante de vitesse linéaire. Le régime linéaire s'observe lorsque l'oxydation ne permet pas de générer une couche protectrice, ou lorsque la limitation cinétique résulte d'un processus interfacial (sorption, réaction à l'interface métal/oxyde, etc.).

1.2.3. Loi cubique

L'oxydation de certains métaux (cuivre [7], nickel [8], zirconium [9]) suit une loi cubique telle que :

$$W^3 = k_c t \quad \text{Équation I-7}$$

avec W l'avancement de la réaction, t le temps (en s) et k_c la constante de vitesse cubique de la réaction. Ce régime est observé lorsque la diffusion des espèces se fait aux joints de grains de l'oxyde [10].

1.2.4. Loi logarithmique

La loi logarithmique est caractéristique des tout premiers instants de l'oxydation et des basses températures ($< 300^\circ\text{C}$). Elle peut prendre la forme d'une loi logarithmique directe :

$$W = k_{log} \log(At + 1) \quad \text{Équation I-8}$$

ou d'une loi logarithmique inverse :

$$\frac{1}{W} = B - k_{inv} \log t \quad \text{Équation I-9}$$

avec W l'avancement de la réaction, t le temps (en s), k_{log} et k_{inv} respectivement la constante de vitesse logarithmique directe et inverse, et A et B des constantes.

1.2.5. Evolution des lois cinétiques

Lorsqu'un régime cinétique est établi, il peut se maintenir tout au long de la durée de l'oxydation ou évoluer vers un nouveau régime. On observe alors une succession de régimes cinétiques, dont certains sont présentés dans la Figure I-2. On peut observer une succession de cinétiques paraboliques (Figure I-2-1), caractéristique de la formation de couches compactes qui se fissurent à partir d'une épaisseur critique. Les deux autres courbes présentent l'évolution d'un régime parabolique initial vers un régime linéaire croissant (Figure I-2-2) et décroissant (Figure I-2-3). Ces situations représentent l'évolution d'une couche compacte vers une couche poreuse (oxydation catastrophique (Figure I-2-2)) ou la prépondérance d'un phénomène d'écaillage et/ou d'évaporation (Figure I-2-3).

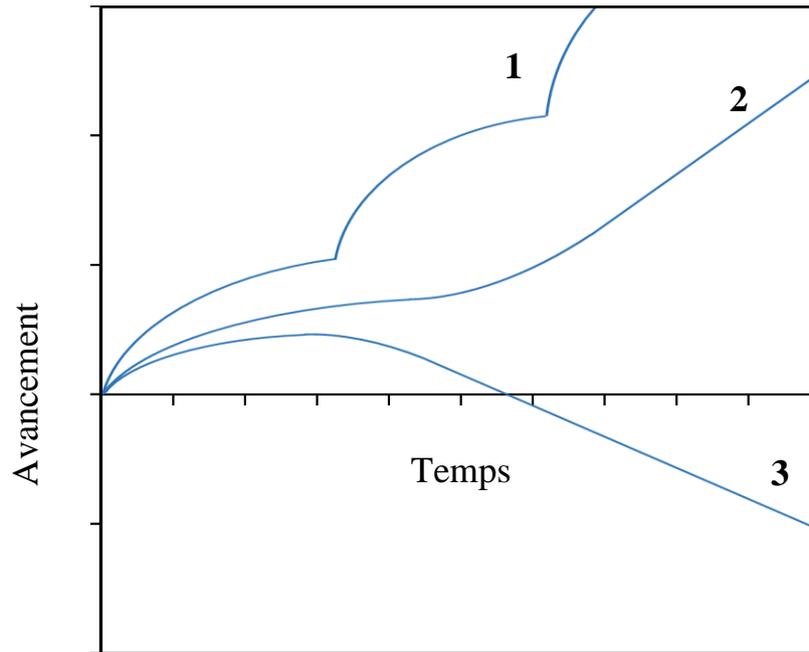


Figure I-2 : Représentation schématique de divers types de lois cinétiques observées en oxydation à haute température. Cinétiques (1) paraboliques successives (2) paraboliques puis linéaires croissantes (3) paraboliques puis linéaires décroissantes

En plus de l'évolution des lois cinétiques au cours du temps, on observe une modification de ces lois avec la température d'oxydation. La Figure I-3 illustre les régimes qui peuvent être observés pour un métal donné, en fonction de la température et de la durée d'oxydation.

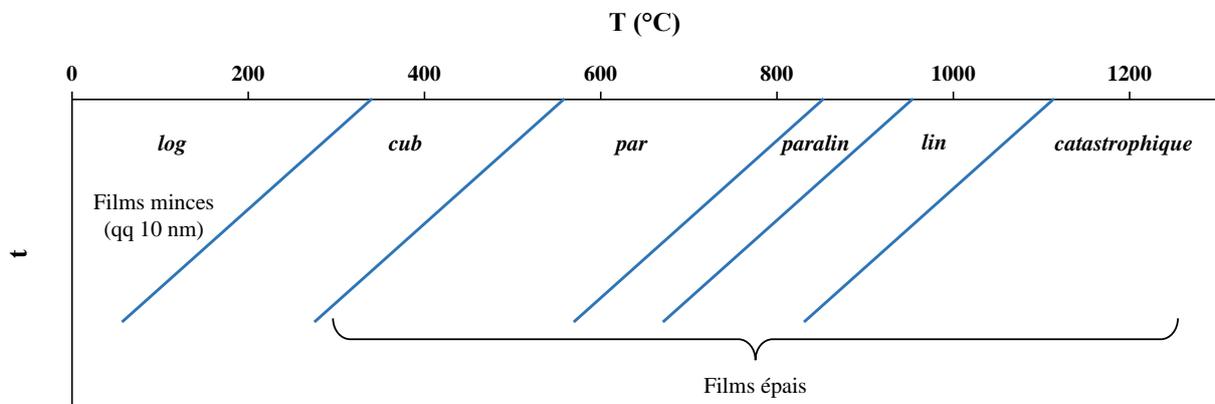


Figure I-3 : Représentation schématique de l'évolution des lois cinétiques d'oxydation en fonction de la température et de la durée d'oxydation (d'après [4])

1.3. Mécanisme de croissance d'un oxyde

Le mécanisme régissant la croissance d'un oxyde peut être décomposé en trois grandes étapes ; une étape d'adsorption, la formation de la toute première couche d'oxyde et enfin la croissance de la couche par réactions interfaciales et diffusion des espèces [11].

1.3.1. Adsorption

La surface d'un solide est une zone particulière, qui est le lieu des réactions solide-gaz [12]. Sous l'effet des forces de Van der Waals, les gaz peuvent se fixer à la surface du solide (adsorption) ou s'en détacher (désorption). Cette fixation réversible, qui constitue la première étape des réactions solide/gaz, porte le nom de physisorption (Figure I-4.a).

Les molécules physisorbées peuvent ensuite donner lieu à des échanges électroniques avec le substrat. Cette étape, appelée la chimisorption, est une véritable réaction chimique entre le métal (M) et l'oxygène, qui produit un composé nouveau (oxyde MO) à la surface du métal :



Dans le cas d'un système métal-oxygène, les électrons quittent plus ou moins complètement le métal pour participer au cortège électronique de l'oxygène, créant ainsi une liaison ionique entre le métal et l'oxygène (Figure I-4.a).

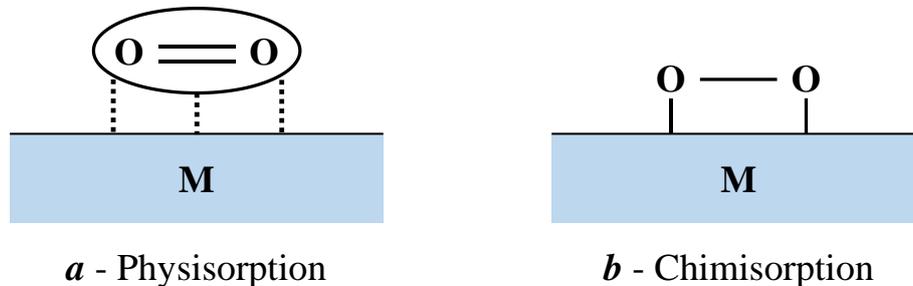


Figure I-4 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption (a) physisorption (b) chimisorption

1.3.2. Formation de la première couche d'oxyde

Une fois que les atomes d'oxygène sont chimisorbés, ils peuvent s'agencer de façon ordonnée avec ceux du métal sous-jacent. Ils créés alors des domaines plus ou moins bien cristallisés, appelés germes, composés du produit MO. Ce phénomène est appelé germination. La Figure I-5 illustre le cas fréquent de la formation d'un produit ionique.

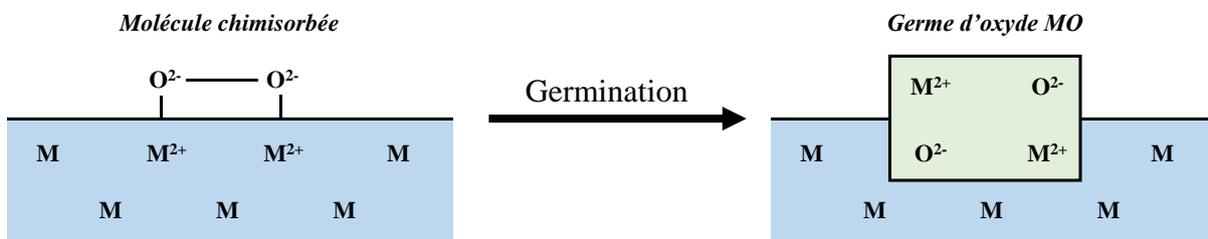


Figure I-5 : Représentation schématique du phénomène de germination

Si le produit MO est plus volumineux que le métal M, les germes couvrent progressivement la totalité de la surface par un film mince d'oxyde métallique MO. L'oxyde ainsi formé constitue une barrière partiellement étanche entre le métal et l'oxygène (Figure I-6).

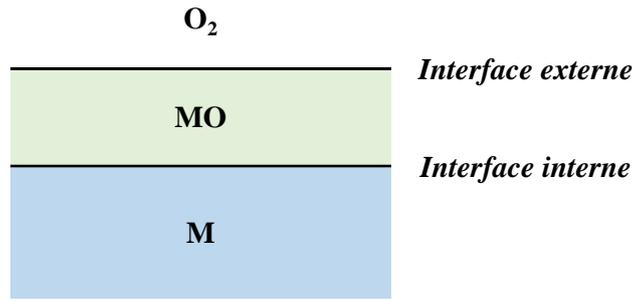


Figure I-6 : Représentation schématique du film d'oxyde MO formé à la surface du métal M

1.3.3. Croissance de l'oxyde

A ce stade, si l'on se réfère à ce qui vient d'être décrit, la réaction d'oxydation ne peut plus se produire puisque le métal (M) et l'oxygène (O_2) sont séparés par la couche d'oxyde (MO) qui joue le rôle de barrière étanche (Figure I-6). En réalité, l'oxyde MO n'est jamais parfait : il comporte des défauts ponctuels qui le rendent en quelque sorte perméable et permettent à la réaction d'oxydation de se poursuivre.

a) Nature des défauts ponctuels

Les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation d'un cristal. Ils peuvent mettre en jeu des espèces appartenant au cristal parfait (défauts intrinsèques) ou n'appartenant pas au cristal parfait (défauts extrinsèques). La Figure I-7 présente les défauts ponctuels susceptibles d'exister dans le cristal MO, avec X et Y respectivement un cation et un anion n'appartenant pas au cristal parfait.

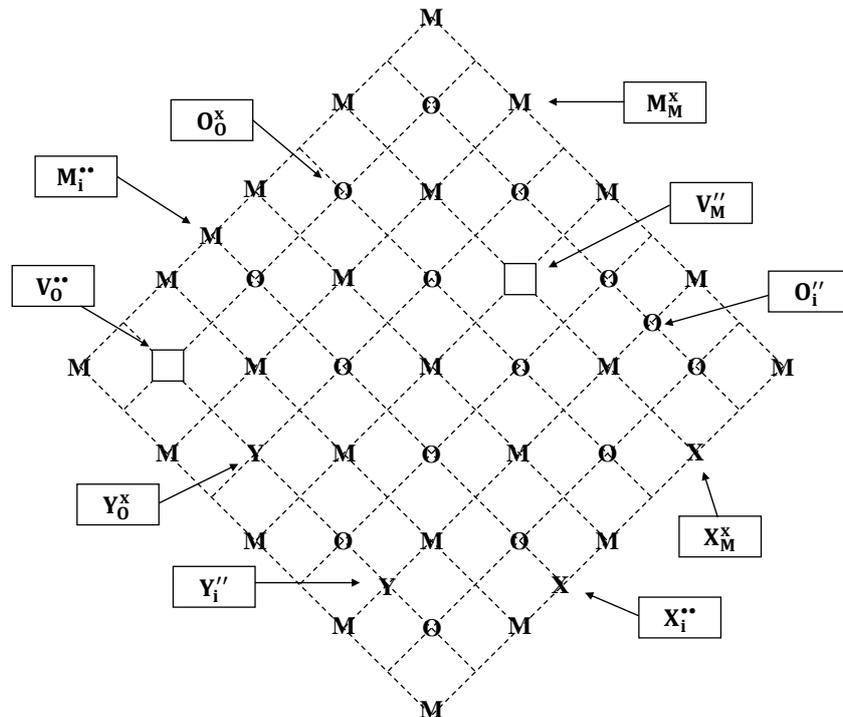


Figure I-7 : Représentation schématique des défauts ponctuels dans un oxyde MO

Cette représentation utilise la notation Kröger-Vink [13] préconisée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- **La première lettre correspond à l'espèce considérée** : M pour le métal et O pour l'oxygène, X et Y pour un cation et un anion étranger au cristal, V pour une lacune (absence d'atome).
- **L'indice indique le site du réseau occupé par l'espèce** : M pour un site du métal, O pour un site de l'oxygène, i pour un site interstitiel.
- **L'exposant indique la charge électrique du défaut** : Il s'agit de la charge relative du défaut par rapport à la charge du site normal. On note x (facultatif) pour une charge nulle, \bullet pour une charge positive et $'$ pour une charge négative.

Pour la suite de cette partie, nous ne nous intéresserons pas aux défauts extrinsèques impliquant une espèce étrangère au cristal parfait.

Les défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) sont des espèces chargées qui sont compensées par des charges négatives (électrons e') ou positives (trous h^\bullet) afin de maintenir l'électronéutralité du cristal. L'oxyde MO peut ainsi être considéré comme un semi-conducteur intrinsèque de type n ou p selon la nature des défauts :

- *Semi-conducteur de type n par cations interstitiels* : défauts = $(M_i^{\bullet\bullet} + 2e')$
- *Semi-conducteur de type n par lacunes anioniques* : défauts = $(V_O^{\bullet\bullet} + 2e')$
- *Semi-conducteur de type p par anions interstitiels* : défauts = $(O_i'' + 2h^\bullet)$
- *Semi-conducteur de type p par lacunes cationiques* : défauts = $(V_M'' + 2h^\bullet)$

Dans certains cas, les défauts ponctuels peuvent s'associer et créer des défauts de structure. C'est par exemple le cas des désordres de Frenkel [14], de Schottky et électroniques.

Dans le cas des désordres de Frenkel, un ion du sous réseau quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle (Figure I-8.a). L'équilibre de mise en place d'un tel désordre peut se formuler :



Ce type de désordre affecte majoritairement le sous-réseau des cations qui sont plus susceptibles d'occuper un site interstitiel, puisque leur rayon est généralement beaucoup plus faible que celui des anions.

Le désordre de Schottky se forme lorsque deux ions de charge opposée quittent leur site, créant des lacunes (Figure I-8.b). Ces lacunes sont formées en proportion stœchiométrique pour maintenir la charge globale neutre du cristal selon la réaction suivante :



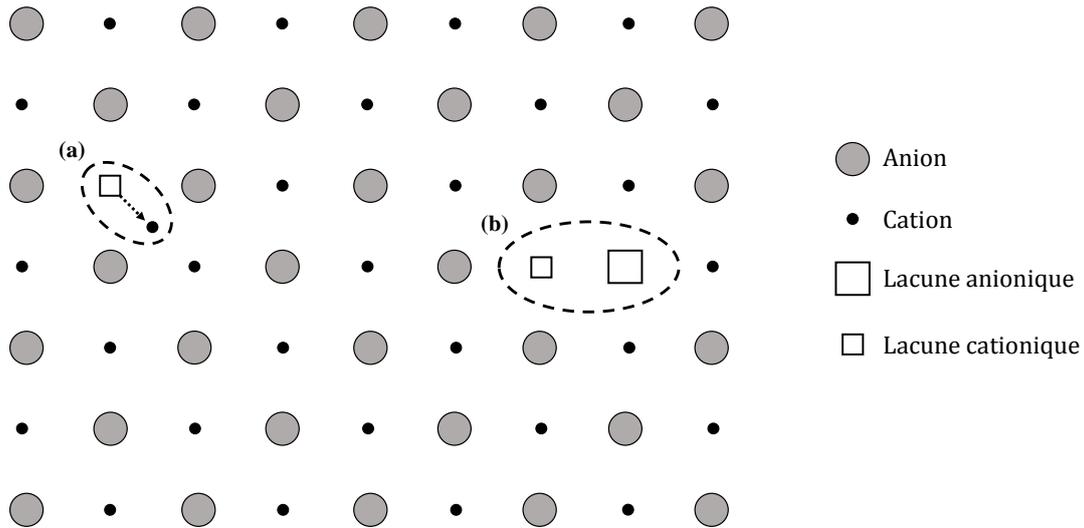


Figure I-8 : Représentation schématique des défauts de structure : (a) désordre de Frenkel (b) désordre de Schottky (d'après [4])

Enfin, le désordre électronique traduit le passage d'un électron e' de la bande de valence à la bande de conduction, s'accompagnant de la formation d'un trou h' dans la bande de valence. L'équilibre peut se formuler ainsi :



Tous ces défauts ponctuels ont un rôle essentiel dans la croissance de la couche de l'oxyde, puisqu'ils vont permettre la diffusion des espèces à travers la couche. Pour décrire le mécanisme de croissance, nous ne considérerons que les défauts intrinsèques, c'est-à-dire lacunes et interstitiels métalliques et d'oxygène, ainsi que les électrons et trous associés.

b) Mécanisme de croissance

Une fois la première couche d'oxyde formée selon le mécanisme décrit dans le paragraphe 1.3.2, la croissance se poursuit grâce à la présence de défauts ponctuels dans la couche.

Ce paragraphe est entièrement consacré à la présentation de chacune des réactions élémentaires qui se produisent lors de la croissance de la couche d'oxyde. Par soucis de simplification, nous avons fait l'hypothèse de prédominance d'un seul type de défauts dans le réseau d'oxyde. La Figure I-9 présente les étapes élémentaires mises en jeu lors de la croissance d'un oxyde MO dont les défauts majoritaires sont des interstitiels métalliques (Figure I-9.a), des lacunes métalliques (Figure I-9.b), des lacunes d'oxygène (Figure I-9.c) et des interstitiels d'oxygène (Figure I-9.d). En pratique, les interstitiels d'oxygène sont rarement pris en compte pour décrire la croissance de l'oxyde, puisque l'anion oxygène est très volumineux (140 pm) devant la taille des sites interstitiels. On notera $\langle \rangle$ les défauts dans le métal et $M_M\text{-O}$ l'oxygène adsorbé au métal de l'oxyde.

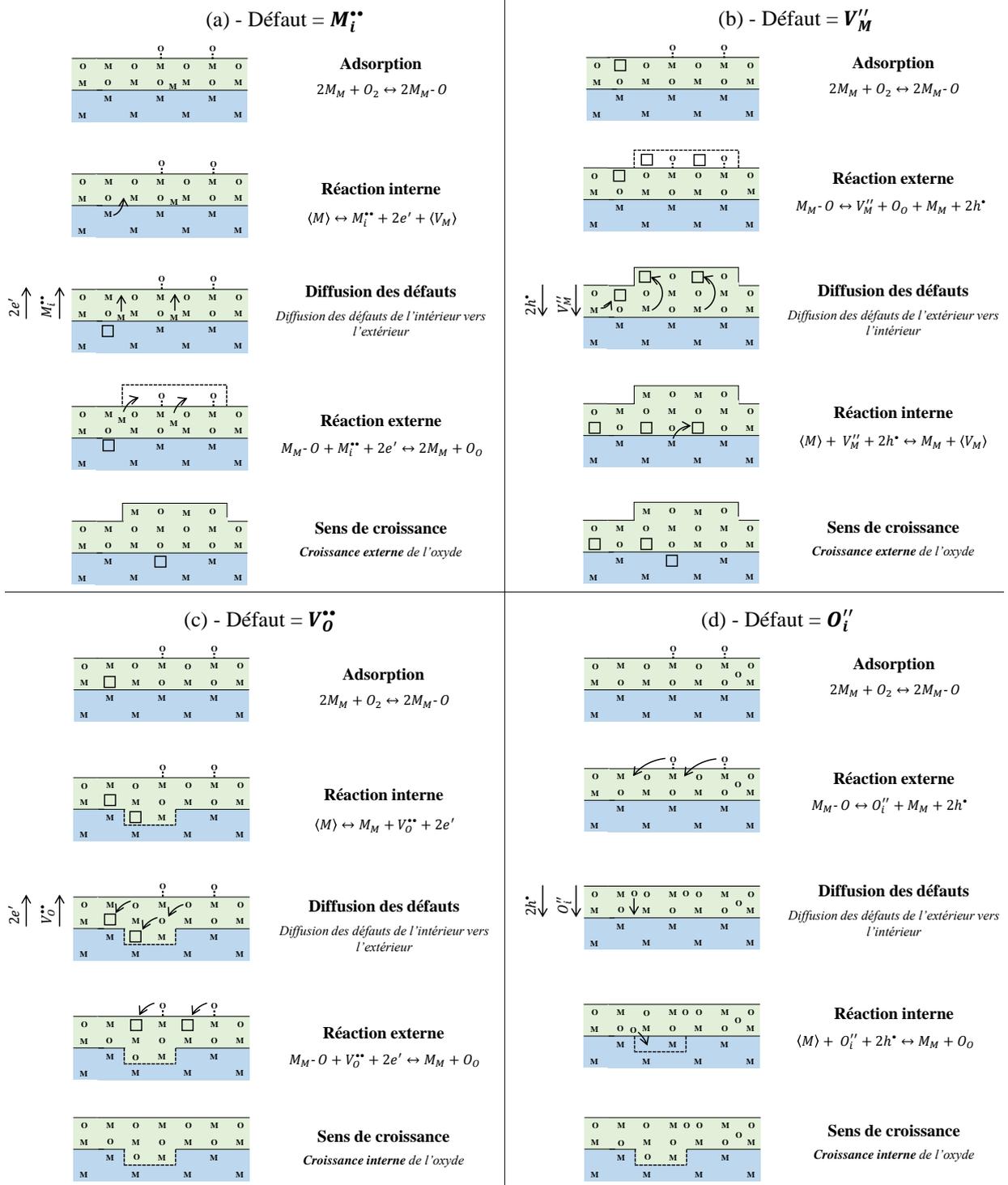


Figure I-9 : Représentation schématique du mécanisme de croissance d'un oxyde MO par (a) interstitiels métalliques (b) lacunes métalliques (c) lacunes d'oxygène (d) interstitiels d'oxygène

Pour les 4 mécanismes présentés, la première étape est toujours la sorption du gaz à la surface de l'oxyde, selon le mécanisme décrit dans le chapitre 1.3.1. L'étape suivante est la formation du défaut ponctuel, par une réaction interne (Figure I-9.a-c, défauts chargés positivement) ou une réaction externe (Figure I-9.b-d, défauts chargés négativement). Les défauts formés à l'interface interne (resp. externe) diffusent jusque l'interface externe (resp. interne) où ils sont consommés par une réaction externe (resp. interne). On notera que les réactions internes

décrivent toujours l'introduction de métal dans le réseau et les réactions externes l'introduction d'oxygène.

Ces mécanismes permettent la croissance de la couche d'oxyde, en direction de l'interface oxyde-gaz pour les défauts métalliques cationiques (Figure I-9.a-b) et de l'interface métal-oxyde pour les défauts d'oxygène anioniques (Figure I-9.c-d). Le sens de croissance de l'oxyde dépend donc de la nature des défauts ponctuels présents dans la couche.

c) Identification des défauts ponctuels

Les défauts ponctuels ont un rôle essentiel dans la croissance d'un oxyde, puisqu'ils conditionnent les mécanismes d'édification de la couche. Il y a donc un réel intérêt à identifier leur nature, afin d'améliorer la compréhension des phénomènes observés lors de l'oxydation d'un métal.

Dans la partie précédente (1.3.3.b), il a été démontré que la direction de croissance de l'oxyde dépend des défauts ponctuels présents dans la couche. Déterminer la direction de croissance d'un oxyde permet ainsi d'identifier partiellement les défauts ponctuels présents ; la croissance externe est caractéristique des défauts cationiques métalliques ($M_i^{\bullet\bullet}$ et V_M'') alors qu'une croissance interne est associée aux défauts anioniques d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$ et O_i''). La détermination du sens de croissance peut se faire par l'utilisation de marqueurs inertes (Pt, Au, Al_2O_3 , etc.) ou grâce à celle de marqueurs isotopiques, en alternant des cycles d'oxydation sous $^{16}O_2$ et $^{18}O_2$ [15].

D'autre part, il a été expliqué que la charge des défauts ponctuels (positive ou négative) est compensée par une charge électronique (électron ou trou), si bien que l'oxyde se comporte comme un semi-conducteur de type n ou p selon les défauts considérés (§ 1.3.3.a). Ainsi, les défauts à charge positive ($M_i^{\bullet\bullet}$ et $V_O^{\bullet\bullet}$) entraînent un dopage de type-n de l'oxyde et les défauts à charge négative (O_i'' et V_M'') un dopage de type-p. Déterminer la semi-conduction d'un oxyde permet donc d'identifier partiellement les défauts ponctuels qui le composent. Le type de semi-conduction d'un oxyde peut par exemple être déterminé par spectroscopie d'impédance électrochimique [16,17] ou par photoélectrochimie [18,19].

En déterminant le sens de croissance d'un oxyde ainsi que son type de semi-conduction, il est alors possible d'accéder à la nature de ses défauts ponctuels majoritaires, comme l'illustre le Tableau I-2. A titre d'exemple, NiO (bunsenite) est connu pour être un semi-conducteur de type p avec une croissance externe. Les défauts majoritaires de ce composé sont donc des lacunes métalliques [20–27].

Tableau I-2 : Identification des défauts ponctuels majoritaires par sens de croissance et type de semi-conduction de l'oxyde

	Croissance interne (anionique)	Croissance externe (cationique)
Semi-conducteur type-n	$V_O^{\bullet\bullet}$	$M_i^{\bullet\bullet}$
Semi-conducteur type-p	O_i''	V_M''

1.4. Contraintes et déformations dans les systèmes métal/oxyde

Lors du processus d'oxydation, la couche d'oxyde et le métal sous-jacent sont soumis à des déformations, qui peuvent provoquer la mise en contrainte du système. Lorsque ces contraintes deviennent trop importante, on peut observer une déformation du substrat et/ou de l'oxyde, une fissuration de la couche voire même son écaillage. Il en résulte une perte des propriétés protectrices de la couche d'oxyde, une augmentation de la cinétique d'oxydation et une diminution de la durée de vie des métaux. On distingue deux types de déformations : les déformations de croissance, qui se développent pendant la croissance isotherme de la couche et les déformations d'origines thermiques, qui résultent de la différence de dilatation (ou contraction) entre le métal et l'oxyde lors d'un changement de température.

1.4.1. Déformations de croissance

Les déformations de croissance sont celles qui se développent dans l'oxyde lors de sa croissance isotherme. Ces déformations viennent principalement de la différence de volume molaire qu'il existe entre le métal et son oxyde. Le coefficient PBR (Pilling and Bedworth Ratio [28]), défini comme le rapport entre le volume molaire équivalent de l'oxyde et du métal lui ayant donné naissance, permet de décrire ces contraintes :

$$PBR = \frac{1/x \cdot V(M_xO_y)}{V(M)} \quad \text{Équation I-14}$$

avec $V(M_aO_b)$ et $V(M)$ respectivement les volumes molaires de l'oxyde M_xO_y et du métal M , x et y les coefficients stœchiométriques du métal et de l'oxygène dans l'oxyde. Le Tableau I-3 présente les valeurs du PBR pour certains couples métal/oxyde.

Tableau I-3 : Exemples de valeurs du PBR des oxydes

Mg	Na	Al	Zr	Ni	Fe	Ti	Si	Cr	Nb
MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	NiO	FeO	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
0,8	0,97	1,28	1,56	1,65	1,7	1,73	1,9	2,07	2,7

Lorsque $PBR < 1$, l'oxyde est moins volumineux que le métal, et des contraintes de traction se développent dans la couche d'oxyde. L'oxyde n'est pas couvrant et ne protège pas le métal sous-jacent. Les alcalins et alcalino-terreux rentrent dans cette catégorie.

Lorsque $PBR > 1$, des contraintes de compression apparaissent et l'oxyde est couvrant, au moins dans les premiers stades de sa croissance. Dans la pratique, la couche d'oxyde n'est protectrice que si $1 < PBR < 1,5$. En effet, lorsque le ratio de Pilling et Bedworth est nettement supérieur à l'unité (cas du niobium par exemple [29]), les contraintes de compressions dans la couche sont telles que cette dernière se fissure ou s'écaille. L'oxyde ne protège alors plus le métal sous-jacent.

1.4.2. Déformations d'origines thermiques

Dans les applications à hautes températures, les matériaux métalliques sont généralement soumis à des variations de température plus ou moins importantes. Lors de ces fluctuations (ou cycles) thermiques, des déformations d'origines thermiques apparaissent, et peuvent entraîner la mise en place de contraintes dans le matériau. Elles sont liées à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde (Tableau I-4). De manière générale, les métaux ont un coefficient de dilatation plus élevé que les oxydes ; l'oxyde sera donc en traction lors d'une élévation de température, et en compression lors d'un refroidissement.

Tableau I-4 : Coefficients de dilatation thermique linéaire de métaux et leur oxyde à 25°C

Système	$\alpha_{\text{métal}} (.10^{-6}.K^{-1})$	$\alpha_{\text{oxyde}} (.10^{-6}.K^{-1})$	$\alpha_{\text{métal}} / \alpha_{\text{oxyde}}$
Fe/Fe ₂ O ₃	15,3	14,9	1,03
Ni/NiO	17,3	17,1	1,03
Cr/Cr ₂ O ₃	9,5	7,3	1,30
Cu/CuO	18,6	4,3	4,32
Al/Al ₂ O ₃	23,1	8,1	2,85

En supposant un comportement élastique du système métal/oxyde, il est possible de calculer l'intensité des déformations dans l'oxyde grâce à l'expression simplifiée :

$$\epsilon_{ox} = \frac{\Delta T(\alpha_{ox} - \alpha_M)}{1 + 2 \frac{E_{ox} e_{ox}}{E_M e_M}} \quad \text{Équation I-15}$$

avec ϵ_{ox} la déformation dans l'oxyde, E_{ox} et E_M les modules d'Young de l'oxyde et du métal, α_{ox} et α_M les coefficients de dilatation thermique linéaire de l'oxyde et du métal, e_{ox} et e_M les épaisseurs de l'oxyde et du métal et ΔT l'amplitude de la variation de température. Si l'on suppose que les différents termes de cette équation sont peu affectés par la température, on constate que la contrainte est proportionnelle à ΔT . La Figure I-10 illustre cette relation pour quelques oxydes, lors du refroidissement. On notera le cas inhabituel de l'oxyde de cobalt (CoO) qui se trouve en tension lors du refroidissement.

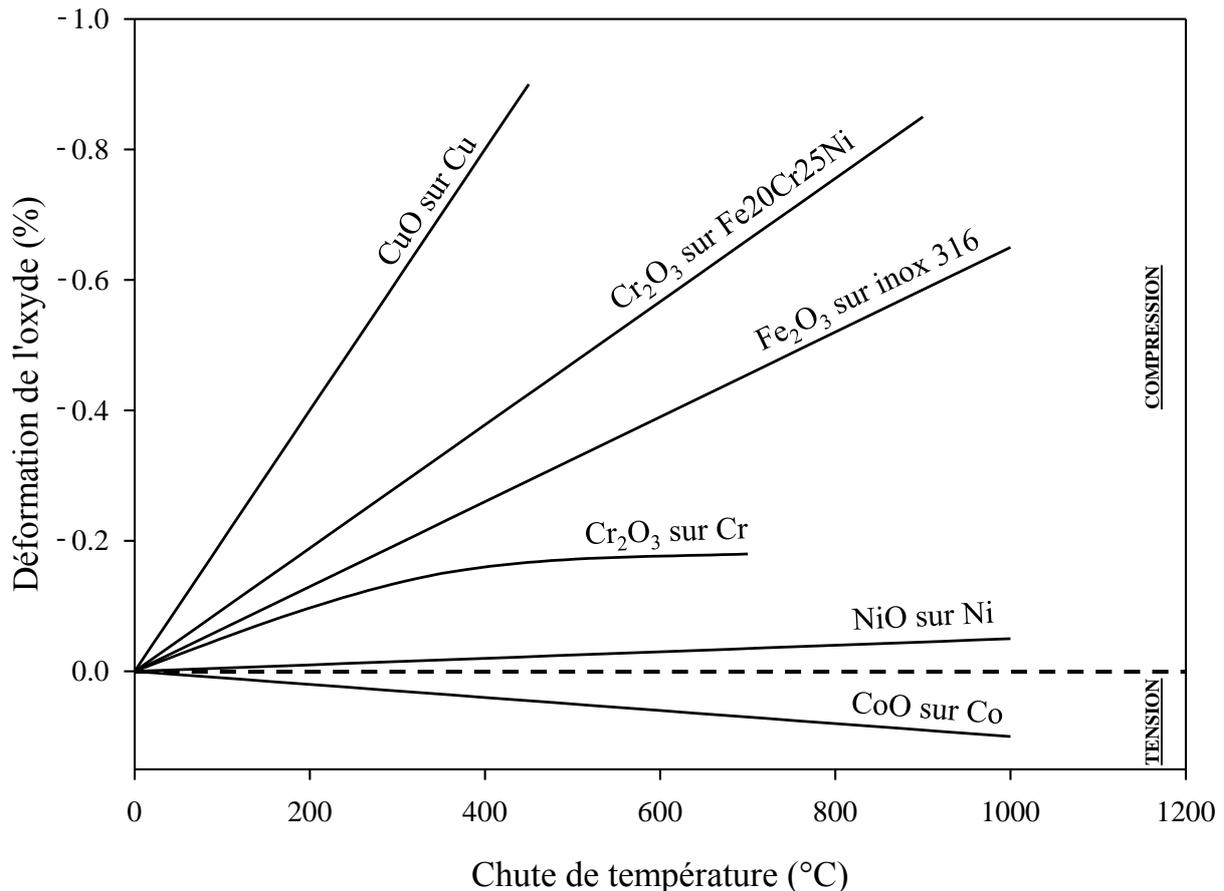


Figure I-10 : Déformation de quelques oxydes en fonction de l'abaissement de température depuis la température d'oxydation (d'après Evans [30])

1.4.3. Mécanisme de dégradation

Lorsque les contraintes (de croissance ou d'origine thermiques) deviennent trop importantes, elles sont relaxées selon différents mécanismes (déformation plastique de l'oxyde et/ou du métal, fissuration, décollement de la couche, etc.).

Dans le cas d'un oxyde en traction (élévation de température, oxydation d'une partie convexe, etc.), on observe l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde [31,32]. L'oxyde étant fragile par nature, l'apparition de ces fissures se manifeste dès que la limite d'élasticité de l'oxyde est atteinte, soit moins de 1 % de déformation, même en température.

En ce qui concerne les oxydes en compression, la dégradation conduit généralement à l'écaillage de la couche. Deux phénomènes sont nécessaires pour décrire cet écaillage : une fissuration transverse de la couche et la décohésion de l'interface métal-oxyde. On distingue ainsi deux mécanismes de dégradation, illustrés dans la Figure I-11. Dans le cas d'un oxyde à forte résistance mécanique mais ayant une faible adhérence au substrat, l'écaillage s'amorce par décohésion interfaciale (mécanisme 1). Si l'oxyde a des propriétés opposées, l'écaillage s'amorce par fissuration transverse de la couche d'oxyde (mécanisme 2).

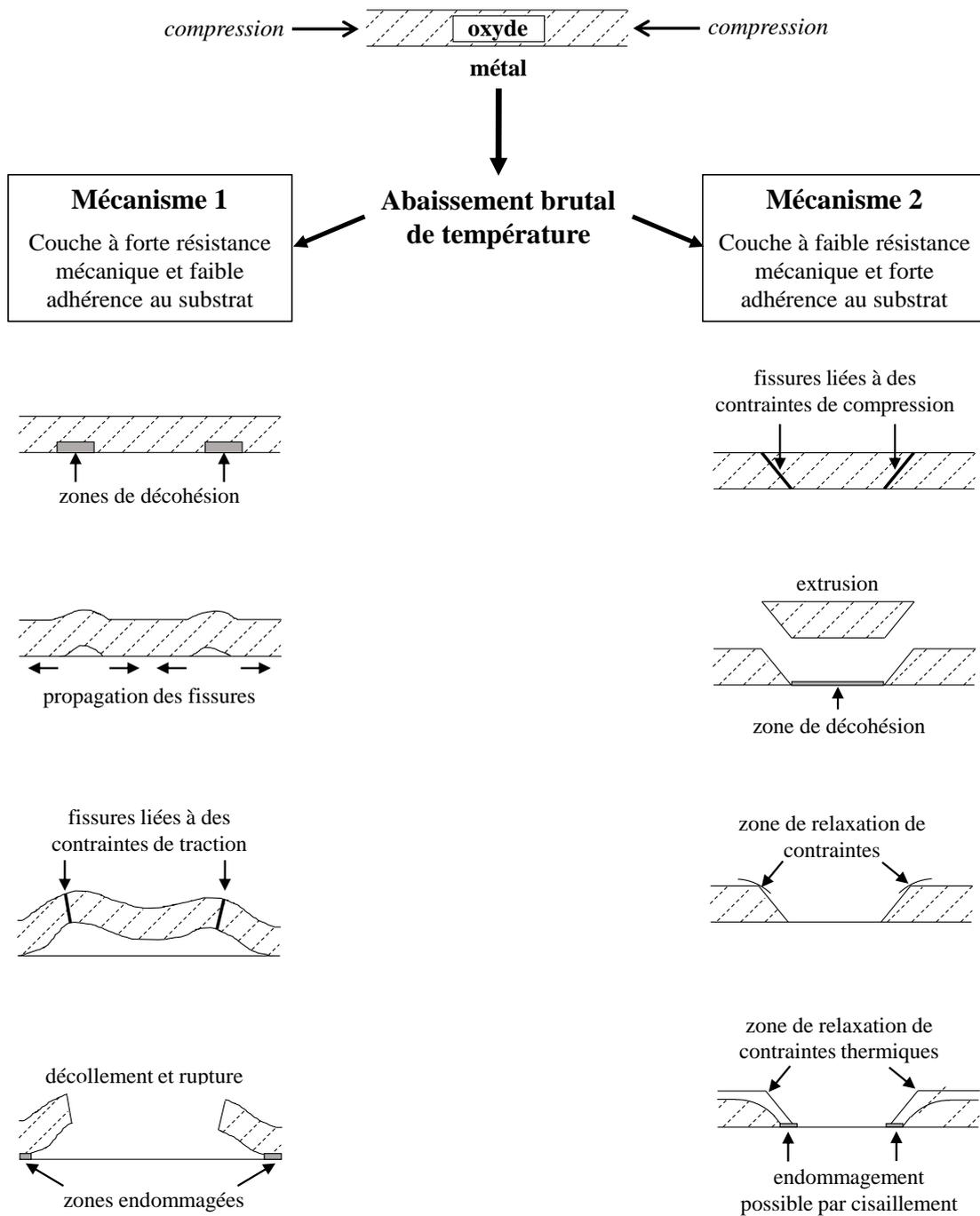


Figure I-11 : Mécanisme d'écaillage de couches d'oxyde soumises à des contraintes de compression (d'après Evans [30])

2. Oxydation du Cr pur

Cette partie est consacrée à l'oxydation haute température du chrome pur en chromine (Cr_2O_3). Les aspects thermodynamiques et cinétiques de cette réaction, ainsi que l'effet des paramètres d'oxydation (temps, température, pression d'oxygène, etc.) sur différentes propriétés de l'oxyde (semi-conduction, contraintes, morphologie, etc.) seront présentés.

2.1. Thermodynamique

L'oxydation du chrome pur conduit à la formation de chromine (Cr_2O_3), qui est l'oxyde thermodynamiquement stable à haute température [33,34] :



La chromine cristallise selon la structure eskolaite (groupe d'espace R-3c), dont la représentation est donnée dans la Figure I-12. Les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact, et les ions Cr^{3+} occupent les deux tiers des sites octaédriques.

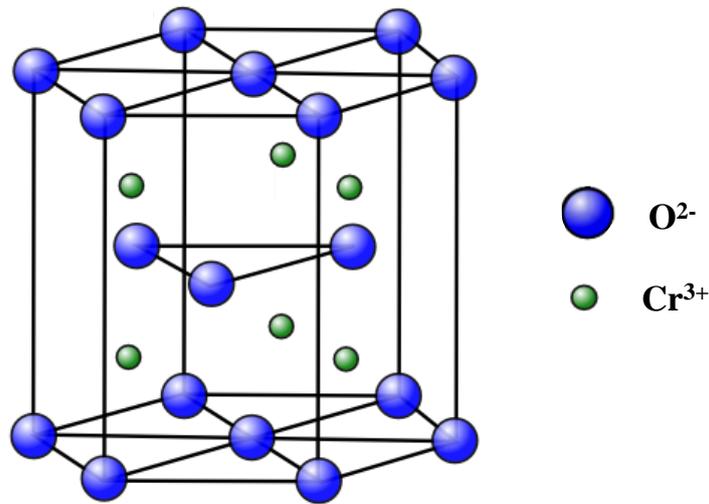


Figure I-12 : Représentation hexagonale de la structure cristalline de Cr_2O_3

À haute température, le chrome et ses oxydes sont sujets à la volatilisation. Sous air sec, les espèces à considérer sont : $\text{Cr}(g)$, $\text{CrO}(g)$, $\text{CrO}_2(g)$ et $\text{CrO}_3(g)$ selon les équations suivantes¹ :



De nombreux travaux consacrés à la volatilisation de Cr_2O_3 [35–41] ont montré que la formation de CrO_3 est la réaction de volatilisation prédominante. Graham [37], Stearns [38] et Rapp [40] ont notamment démontré que la vitesse d'évaporation de Cr_2O_3 est proportionnelle à $p(\text{O}_2)^{3/4}$, en accord avec la réaction de volatilisation en CrO_3 . Ainsi, l'évaporation de la

¹ On ne s'intéressera qu'à l'oxydation sèche, les hydroxydes de chrome ne seront donc pas considérés.

chromine est importante à des pressions partielles d'oxygène élevées, c'est-à-dire proche de la pression atmosphérique. Lillerud et Kofstad [42] ont également montré que ce phénomène de volatilisation dépend de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Équation I-22}$$

avec k la constante de vitesse d'évaporation, A le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et T la température en K. Des mesures thermogravimétriques ont permis de déterminer la valeur de l'énergie d'activation $E_a = 155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure I-13). Toutes ces études avancent cependant que la volatilisation est quasi-nulle pour des températures inférieures à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

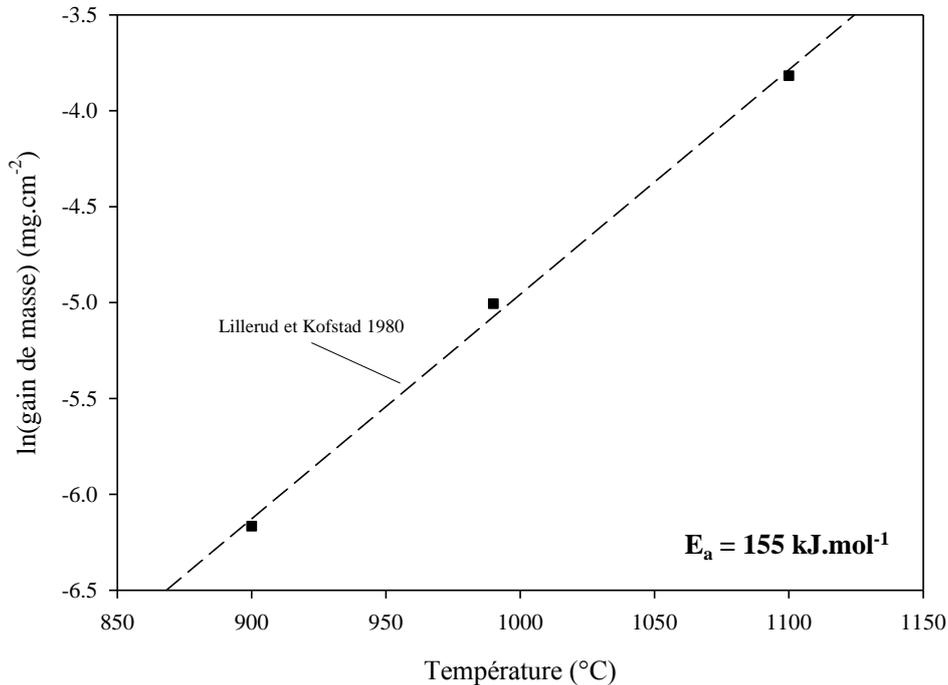


Figure I-13 : Volatilisation de CrO_3 en fonction de la température (d'après Lillerud [42])

2.2. Cinétique d'oxydation

Cette revue bibliographique se concentre sur la cinétique d'oxydation du chrome pur à haute température. Les études cinétiques qui y sont consacrées sont nombreuses [42–60], et couvrent une large gamme de températures, atmosphères et pressions partielles d'oxygène. De manière générale, la cinétique d'oxydation du Cr est parabolique, limitée par un phénomène de diffusion. Les conditions d'oxydation utilisées par les différents auteurs sont listées dans le Tableau I-5 et les valeurs de constantes parabolique k_p associées apparaissent dans la Figure I-14.

Tableau I-5 : Conditions d'oxydation utilisées par les différents auteurs pour la détermination de k_p du chrome pur

Ref	T (°C)	Atm	p(O ₂) (bar)	Remarques	k_p (10 ⁻¹² .g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
[43,44]	700 - 1000	O ₂	0,1	-	0,008 - 52
[45]	700 - 1300	Air	0,2		2 - 55800
	900 - 1250	O ₂	1		27 - 556000
[46]	825 - 1225	Air	0,2		0,02 - 20
	825 - 1325	O ₂	0,1		0,004 - 20
[47]	1000 - 1200			Electropolissage	40 - 1000
	1000 - 1200	O ₂	1	Electropolissage Attaque HCl	0,4 - 600
[48]	1125 - 1325	O ₂	0,2		1 - 1000
[49]	980 - 1200	O ₂	1	Monocristal	0,1 - 20
[42]	900 - 1075	O ₂	1		10 - 900
[50]	950	O ₂	1	Polissage mécanique	52
				Electropolissage	51
[51]	900	O ₂	1	Pas d'effet p(O ₂)	11
		CO/CO ₂	0,01		21
		H ₂ O/H ₂	10 ⁻²⁰		15
[52]	900 - 1100	H ₂ O	Inconnue	Electropolissage	15 - 150
[53]	900	O ₂	0,02	Effet vapeur	246
		O ₂ /H ₂ O			1300
[54]	900 - 1000	Air	0,2		16 - 90
[55]	900	O ₂	0,2	Effet vapeur	6
		O ₂ /H ₂ O	0,2		20
[56]	800 - 1000	O ₂	0,2	Effet air et vapeur	0,4 - 15
	800 - 1000	O ₂ humide	0,2		0,5 - 23
[57]	1000	Ar + H ₂ /H ₂ O	10 ⁻¹⁶ - 10 ⁻¹⁴		20 - 80
	1000	O ₂ humide	0,04		20
[58]	800 - 1100	Air	0,2		2 - 150
[59]	950	O ₂	0,01	Effet air et vapeur	7
		Air			258
[60]	950 - 1200	O ₂	0,2	Effet air	2 - 400
	950 - 1200	Air	0,2		150 - 10000

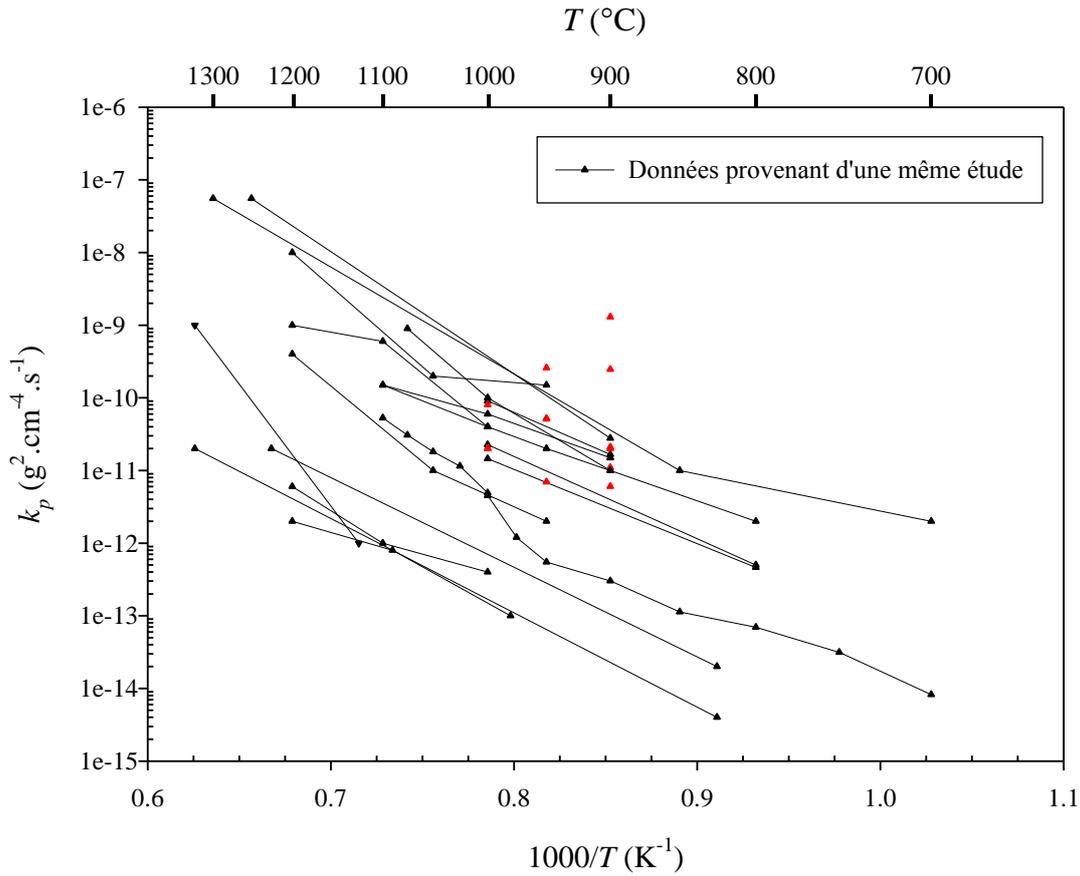


Figure I-14 : Synthèse des constantes d'oxydation paraboliques (k_p) du chrome pur disponibles dans la littérature (d'après [42–60])

Bien que les valeurs de k_p (constante d'oxydation parabolique) recensées dans la littérature présentent une importante dispersion, jusque quatre ordres de grandeur, certaines tendances peuvent être observées.

L'influence de la température est clairement visible. En effet, les cinétiques d'oxydation augmentent avec la température, suivant une loi d'Arrhenius dont il est possible de déterminer l'énergie d'activation (Tableau I-6). Si la majorité des valeurs d'énergie d'activation sont proches de 250 kJ.mol^{-1} , elles sont plus basses entre 700 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau I-6 : Energie d'activation lors de l'oxydation du chrome pur pour différentes atmosphères et températures (d'après Dorcheh [60])

Ref	T ($^\circ\text{C}$)	Atm	E_a (kJ.mol^{-1})
[44]	700 - 950	0,1 atm. O_2	156
[58]	800 - 950	Air	210
[49]	980 - 1200	1 atm. O_2	242
[44]	1025 - 1100	0,1 atm. O_2	248
[60]	950 - 1200	air	249
[42]	900 - 1075	1 atm. O_2	250

A basse température (< 600 °C), la cinétique d'oxydation du chrome n'est pas parabolique. Entre 400 et 600 °C, Alessandrini et Brusich [61] observent une cinétique linéaire, suivie de l'établissement d'un régime parabolique. Les travaux de Shanker et Holloway [62] font état d'une cinétique logarithmique, alors que Young et Cohen [63] démontrent la présence d'un régime logarithmique précédant la mise en place d'une cinétique parabolique. Ces régimes cinétiques particuliers sont le témoignage d'une oxydation limitée par un autre processus que la diffusion.

A haute température (> 1075 °C), la cinétique d'oxydation n'est pas toujours parabolique. Kofstad [34] met en évidence une cinétique qui passe d'un régime parabolique à 1000 °C à un régime linéaire à 1200 °C, ainsi qu'une cinétique caractéristique de la formation d'une couche qui se fissure (§ 1.2.5) à 1075 °C. Dans leurs travaux de 1963, Caplan *et al.* [47] reportent également une succession de régimes paraboliques à partir de 1090 °C, caractéristiques de la croissance d'une couche compacte qui se fissure.

L'effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation a été peu étudié. Si Lillerud et Kofstad [42] observent une augmentation de la cinétique d'oxydation avec la pression d'oxygène, les travaux de Polman *et al.* [51] et Hänsel *et al.* [57] ne mettent pas en évidence d'influence de l'activité d'oxygène sur le k_p . A ce stade, il n'est pas possible de conclure quant à l'effet de l'activité d'oxygène.

Des études ont été menées pour évaluer l'impact de l'atmosphère oxydante. Mougin *et al.* [55], Hultquist *et al.* [53] et Michalik *et al.* [59] rapportent tous une augmentation des cinétiques d'oxydation en présence de vapeur d'eau. Les résultats obtenus par Jacob *et al.* [56] sont moins tranchés, puisque l'augmentation de la cinétique en milieu humide est quasi nulle. Concernant la différence entre air et O₂, les conclusions sont plus aisées ; les travaux menés par Jacob *et al.* [56], Michalik *et al.* [59] et Dorcheh *et al.* [60] mentionnent tous un k_p plus important sous air que sous O₂, lié à la formation de nitrures de chrome à hautes températures (> 1000 °C).

Enfin, l'influence de la préparation de surface est plus délicate à évaluer. Alors que Shanker et Holloway [62] indiquent que électropolissage augmente le k_p par rapport à un polissage mécanique, Skeldon *et al.* [50] ne notent aucune différence entre ces deux préparations. D'après les travaux de Caplan *et al.* [47], une attaque au HCl après électropolissage permet de diminuer la constante d'oxydation parabolique d'un ordre de grandeur.

2.3. Propriétés semi-conductrices

Les propriétés semi-conductrices d'un oxyde (largeur de bande interdite et type de semi-conduction) peuvent donner des informations sur sa nature chimique et sur celle de ses défauts ponctuels majoritaires. Cette partie présente une revue bibliographique des propriétés semi-conductrice de la chromine obtenue par oxydation du chrome pur.

2.3.1. Energie de bande interdite

La largeur de bande interdite d'un solide² (gap, E_g) est définie comme l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction du système. La valeur de ce gap est notamment conditionnée par la composition chimique du solide et sa structure cristalline. L'énergie de bande interdite peut être estimée à l'aide de modélisations ou mesurée par différentes techniques.

Les valeurs de bande d'énergie interdite de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) recensées dans la littérature [64–81] sont présentées dans la Figure I-15. D'après cette synthèse bibliographique, le gap de la chromine est compris entre 2,6 et 3,8 eV, aussi bien pour les valeurs mesurées que pour les valeurs estimées par modélisation (DFT). On remarque deux familles de valeurs, l'une centrée autour de 3,0 eV et l'autre autour de 3,5 eV. Cette observation est à mettre en relation avec les résultats des mesures photoélectrochimiques [66,68,69,71–73], qui mettent régulièrement en évidence la présence d'un double gap pour la chromine (~ 3,0 et 3,5 eV, resp. pour la chromine de type n et de type p).

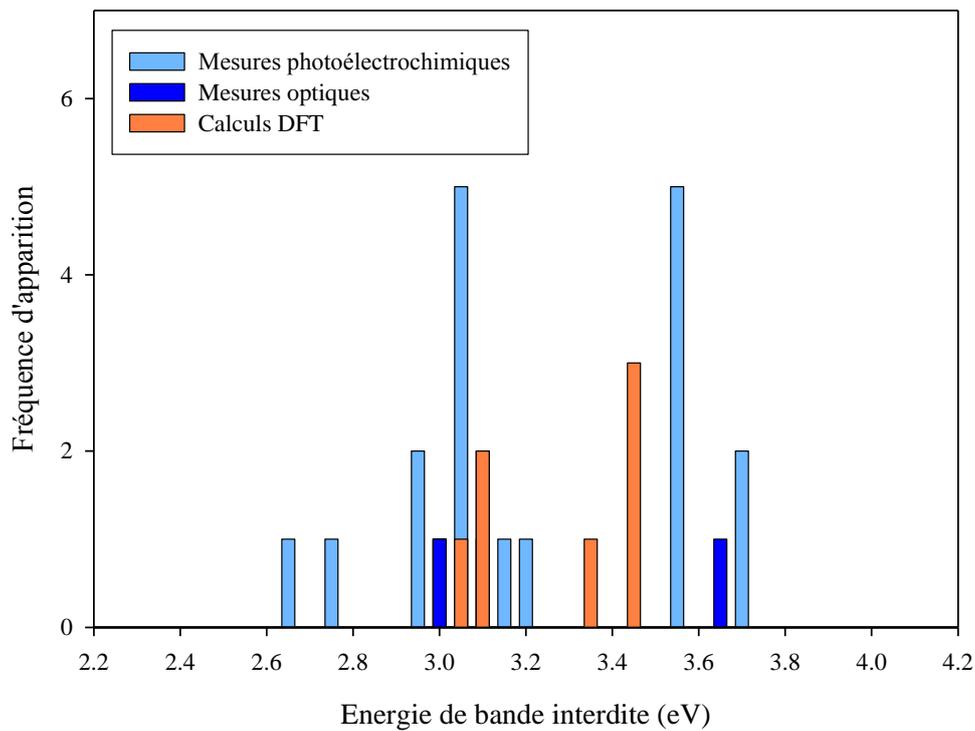


Figure I-15 : Synthèse des valeurs d'énergie de bande interdite de la chromine disponibles dans la littérature (d'après [64–81])

Bien qu'il soit communément admis que la chromine présente ce double gap, il n'est pas facile d'expliquer son origine. En effet, cette variation d'énergie de bande interdite ne peut pas être liée à un changement de structure cristalline, puisque Cr_2O_3 n'existe que sous la forme corindon. Si la présence de défauts ponctuels dans l'oxyde peut entraîner une variation du gap, celle-ci

² Par abus de langage, la largeur de bande interdite est désignée par le mot « gap », qui sera parfois utilisé dans la suite de ce manuscrit.

est de l'ordre de quelques dizaines de meV [82], loin des 0,5 eV observés pour le double gap de la chromine.

2.3.2. Type de semiconduction et défauts ponctuels

Les défauts ponctuels d'un oxyde influent directement sur son type de semi-conduction (§ 1.3.3.a), de telle sorte que la détermination de ses propriétés semi-conduction (type n, p ou isolant) permet d'obtenir une information sur la nature des défauts ponctuels majoritaires.

La chromine présente une structure électronique complexe, qui a fait l'objet de nombreuses études. A partir de mesures de conductivité électrique [83–86], il a été démontré que l'oxyde de chrome est un conducteur intrinsèque au-dessus de 1000 °C, dans une large gamme de pression partielle d'oxygène. Des mesures photoélectrochimiques [64–75,87,88] ont permis de mettre en évidence le caractère dual de la chromine, qui peut être de type n (avec $E_g \sim 3,0$ eV) et/ou p (avec $E_g \sim 3,5$ eV) en fonction des conditions d'oxydation (température, pression d'oxygène, atmosphère, etc.). Su et Simkovich [86] ont établi qu'à 1100 °C, la transition entre la chromine de type n et de type p se fait à une pression partielle d'environ 10^{-10} atm. Récemment, les travaux dans l'équipe de Latu-Romain *et al.* [89] ont également permis de situer ce basculement de semi-conduction de la chromine entre 10^{-14} et 10^{-10} atm. d'oxygène à 1050 °C (sur substrat Ni-30Cr).

Concernant la nature des défauts ponctuels dans la chromine, quelques grandes tendances peuvent être dégagées. A basse pression d'oxygène, de nombreux travaux [49,83,85,86,90–95] s'accordent à dire que les interstitiels de chrome sont les défauts prédominants, donnant lieu à une semi-conduction de type n. A hautes pressions partielles d'oxygène (proche de la pression atmosphérique), la plupart des auteurs [83,86,91,93,95–99] identifient les lacunes de chrome comme défauts majoritaire. Ce dopage par lacunes cationiques entraîne une semi-conduction de type p dans la chromine. Grâce à des simulations par DFT (Density Functional Theory), certains auteurs se sont intéressés à comparer les niveaux de stabilité de différents défauts dans la chromine [100–102]. Il a par exemple été conclu que les désordres de Schottky ($V_O^{\bullet\bullet} + V_{Cr}''$) sont énergétiquement plus stables que les Frenkel cationiques ($Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Cr}''$) [100]. Récemment, Poulain *et al* [103] ont mis en évidence, grâce à des oxydations sous ^{18}O , la présence de lacunes d'oxygène comme défauts majoritaires dans la chromine. Ces défauts ont également été observés par Ledoux *et al.* [104] lors de l'oxydation d'HR-120 (acier inoxydable austénitique).

2.4. Coefficient de diffusion

La présence de défauts ponctuels dans l'oxyde permet la diffusion des espèces (Cr et O) à travers la couche (§ 1.3.3.b). La diffusion liée à ce type de défauts est dite « dans le réseau » et le coefficient associé noté D_b . Par opposition, la diffusion peut se faire aux joints de grains ; le coefficient de diffusion sera alors noté D_{gb} . Enfin, D_{app} fait référence au coefficient de diffusion apparent, qui englobe à la fois la diffusion dans le réseau et aux joints de grains selon :

$$D_{app} = (1 - f_{gb})D_b + f_{gb}D_{gb} \quad \text{Équation I-23}$$

avec f_{gb} la fraction surfacique associée aux joints de grains. Elle dépend de la taille des grains et de la largeur des joints de grains (généralement considérée comme étant d'environ 1 nm).

Cette partie présente une revue bibliographique des valeurs des coefficients de diffusion du chrome et de l'oxygène dans la chromine obtenue par oxydation à haute température du chrome pur.

2.4.1. Diffusion du chrome dans la chromine

Le coefficient de diffusion du Cr dans la chromine a été largement étudié dans la littérature [90,98,101,105–113]. On trouve ainsi des valeurs de coefficient de diffusion apparent (D_{app}), dans le réseau (D_b) et aux joints de grains (D_{gb}). Le Tableau I-7 présente les paramètres expérimentaux (température, pression partielle d'oxygène, préparation de l'échantillon, etc.) utilisés dans les différentes études pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome dans la chromine, dont la variation avec la température est reportée sur la Figure I-16.

Tableau I-7 : Paramètres expérimentaux utilisés par les différents auteurs pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome dans Cr_2O_3

Ref	Echantillon	D	T (°C)	$p(O_2)$ (bar)	Remarques
[105]	Polycristal	D_{app}	1000 - 1350	Inconnue	$p(O_2)$ inconnue
[106]	Polycristal	D_{app}	1045 - 1500	$10^{-21} - 10^{-13}$	Pressé à chaud
			1135 - 1500	10^{-7}	Fritté
[107]	Monocristal	D_b	1300	$10^{-16} - 10^{-15}$	Atmosphère H_2/H_2O
[90]	Polycristal	D_{app}	1100 - 1300	$10^{-20} - 10^{-16}$	
[108]	Monocristal	D_b	1490 - 1570	$8.10^{-8} - 10^{-5}$	
[109]	Monocristal	D_b	1100	$5.10^{-20} - 0,2$	Joint grains bas angles
		D_{gb}			
		D_{gb}			
[110]	Polycristal	D_{app}	900 - 1025	$5.10^{-2} - 1$	d'après [114]
			1000	10^{-4}	d'après [92]
			1075 - 1200	$7.10^{-7} - 1$	d'après [91]
			980 - 1200	1	d'après [49]
[111]	Monocristal	D_b	1200 - 1450	$3.10^{-13} - 5.10^{-5}$	Atmosphère CO/CO_2
[112]	Polycristal	D_{gb}	1200 - 1300	5.10^{-5}	
[113]	Monocristal	D_b	900	0,1	
	Polycristal	D_{app}			
[98]	Polycristal	D_{gb}	800 - 900	0,1	
		D_b			
		D_{app}			
[101]	-	D_b	900	Inconnue	Calculs DFT

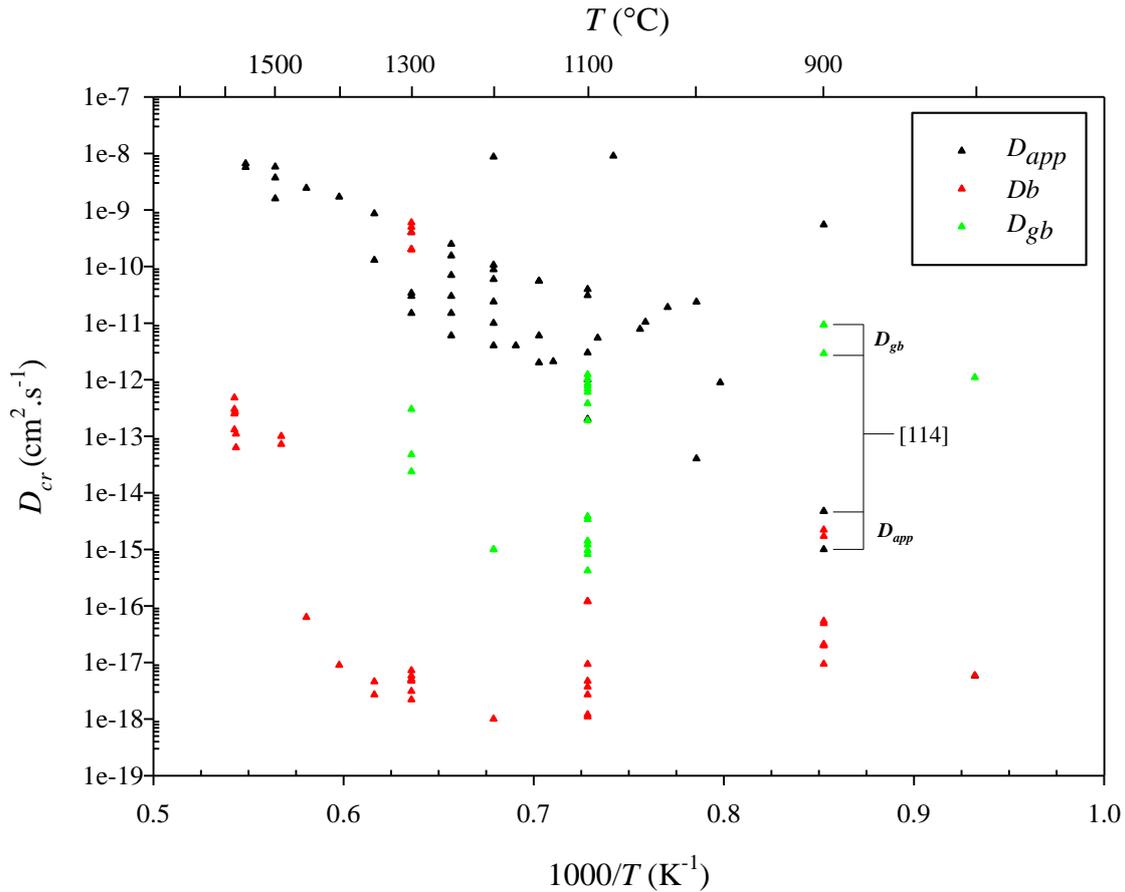


Figure I-16 : Synthèse des valeurs de coefficient de diffusion du chrome dans la chromine disponibles dans la littérature (d'après [90,98,101,105–113])

La Figure I-16 met en évidence l'augmentation du coefficient de diffusion avec la température, vraisemblablement selon une loi d'Arrhenius. La très grande disparité des valeurs de coefficient de diffusion (10 ordres de grandeur) s'explique par les différents types de diffusion mesurés. Les valeurs les plus faibles sont majoritairement celles de diffusion en volume (D_b , en rouge). La diffusion aux joints de grains (D_{gb} , en vert) est présente pour les valeurs intermédiaires alors que les coefficients de diffusion les plus importants sont obtenus par mesure de diffusion apparente (D_{app} , en noir). Si l'on pouvait s'attendre à ce que la diffusion aux joints de grains soit plus importante que la diffusion apparente, il n'est pas anormal que ce ne soit pas le cas. En effet, les résultats présentés dans cette figure sont issus d'études différentes, et ne sont pas toujours comparables. On remarque par ailleurs que lorsque les coefficients de diffusion sont issus d'une même étude [113], on retrouve bien $D_{gb} > D_{app}$.

Concernant l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la diffusion du chrome dans son oxyde, les résultats de la littérature ne sont pas unanimes. A 1300 °C pour différents rapports H_2/H_2O ($p(O_2)$ de 10^{-16} à 10^{-15} atm.), Walters et Grace [107] ont observé une augmentation du coefficient de diffusion. En accord avec ces résultats, Hoshino et Peterson [108] ont observé une dépendance en puissance $3/16$ entre le coefficient de diffusion et la pression partielle d'oxygène ($p(O_2)$ de 8.10^{-10} à 1.10^{-5} atm.). Atkinson et Taylor [109] ont étudié la diffusion du

chrome dans une large gamme de pression d'oxygène, et en ont déduit une dépendance en puissance $-3/16$ à faible activité d'oxygène ($p(\text{O}_2)$ de 10^{-20} à 10^{-15} atm.) et en puissance $3/16$ pour les plus hautes pressions (de 10^{-10} à 0,2 atm. d'oxygène). Enfin, à 1300 °C, pour des pressions d'oxygène de 10^{-13} à 10^{-5} atm., Sabioni et al. [111] n'ont pas observés de variation du coefficient de diffusion.

2.4.2. Diffusion de l'oxygène dans la chromine

Bien que moins étudiée que celle du chrome, la diffusion de l'oxygène dans la chromine a fait l'objet de travaux [98,101,112,113,115–120] visant à déterminer la valeur de son coefficient, en volume, apparent et aux joints de grains. De la même manière que pour le paragraphe précédent, le Tableau I-8 présente les conditions expérimentales des travaux traitant de ce sujet. L'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène avec la température est reportée sur la Figure I-17.

Tableau I-8 : Paramètres expérimentaux utilisés par les différents auteurs pour la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans Cr_2O_3

Ref	Echantillon	D	T (°C)	$p(\text{O}_2)$ (bar)	Remarques
[115]	Polycristal	D_{app}	1100 - 1450	0,1	
[116]	Monocristal	D_b	1050 - 1400	Inconnue	$p(\text{O}_2)$ inconnue
[117]	Polycristal	D_b	850 - 1050	Inconnue	$p(\text{O}_2)$ inconnue
		D_{gb}	850 - 1050		
[118]	Polycristal	D_{app}	1100	$5 \cdot 10^{-20}$	
[119]	Polycristal	D_b	650 - 900	Inconnue	$p(\text{O}_2)$ inconnue
		D_{gb}	650 - 900		
[120]	Monocristal	D_b	1100	$1 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-9}$	Atmosphère $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
[112]	Polycristal	D_{gb}	1100	$1 \cdot 10^{-16} - 0,2$	Atmosphère $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
[113]	Monocristal	D_b	900	0,1	
	Polycristal	D_b			
		D_{gb}			
		D_{app}			
[98]	Polycristal	D_b	800 - 900	0,1	
		D_{gb}	800 - 900		
		D_{app}	800 - 900		
[101]	Monocristal	D_b	900	-	Calculs DFT

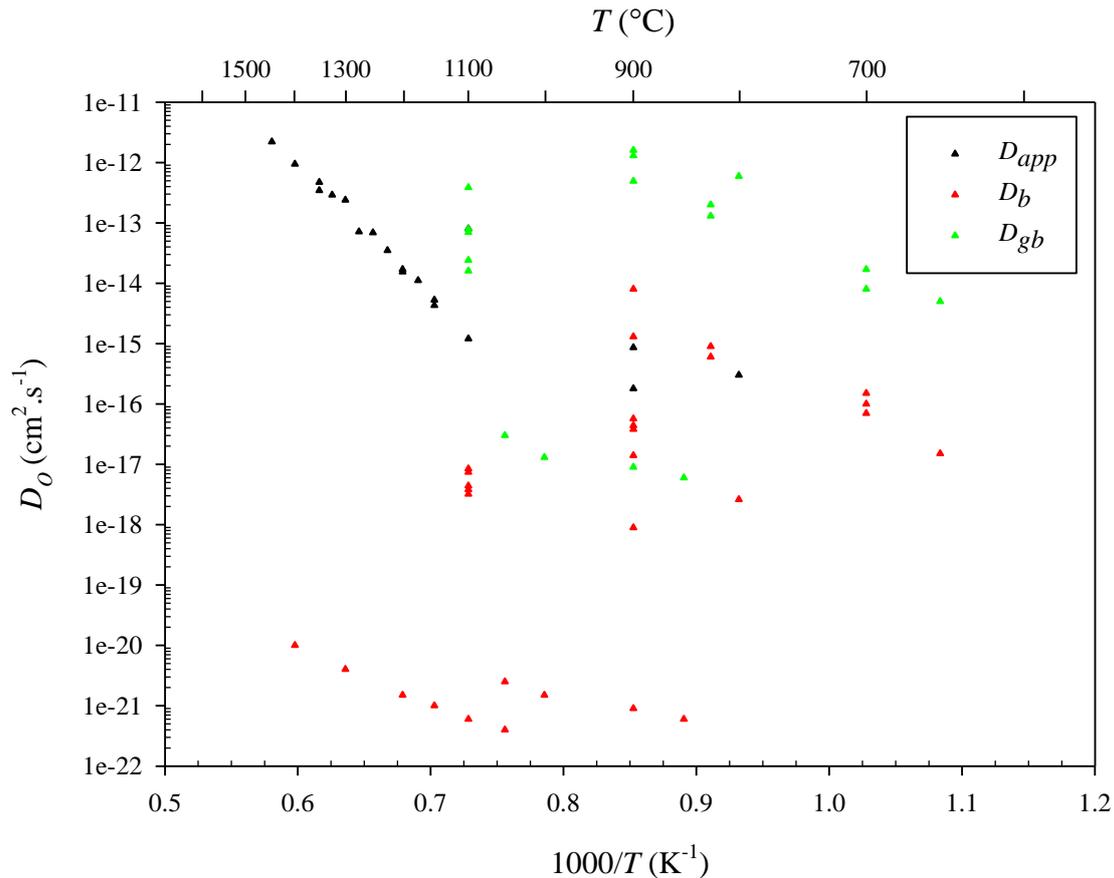


Figure I-17 : Synthèse des valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène dans la chromine disponibles dans la littérature (d'après [98,101,112,113,115–120])

Concernant la diffusion de l'oxygène, les observations sont assez similaires à celles faites dans le paragraphe précédent pour celle du Cr. Si l'augmentation du coefficient de diffusion avec la température est moins évidente, on observe toujours une forte dispersion des résultats (11 ordres de grandeurs) et la présence de deux domaines. Les faibles valeurs de diffusion correspondent plutôt à la diffusion en volume (D_B , points rouges) et les valeurs élevées à la diffusion par courts-circuits (D_{app} en noir et D_{gb} en vert).

L'effet de la pression partielle d'oxygène a été étudié par Sabioni *et al.* pour la diffusion en volume [120] et aux joints de grains [112]. A 1100 °C, les auteurs ne constatent pas de dépendance du coefficient de diffusion pour des pressions partielles d'oxygène allant de 10^{-16} à 0,2 atm.

Quelques travaux se sont attachés à comparer la diffusion du chrome et de l'oxygène dans la chromine. Les premières études [21], ont montré que la diffusion de l'oxygène était inférieure à celle du chrome de trois ordres de grandeur. Au contraire, King et Park [110,118] suggèrent que la diffusion de l'oxygène est prépondérante devant celle du chrome. Enfin Sabioni *et al.* [111,112,120] et plus tard Tsai *et al.* [98,113] ont montré que la diffusion du chrome et de l'oxygène sont du même ordre de grandeur. A ce stade, il n'est pas possible de conclure quant à la diffusion relative du chrome et de l'oxygène. Il sera simplement admis que les deux espèces

sont mobiles et que, selon les paramètres expérimentaux, la diffusion de l'une des espèces peut devenir prédominante devant l'autre.

Finalement, la conclusion que Kofstad a formulée en 1980 [85], résume parfaitement l'état actuel des connaissances sur la structure électronique de la chromine : « Available data [...] of Cr₂O₃ suggest that this oxide has a complex defect structure ».

2.5. Contraintes et déformations dans le système Cr/Cr₂O₃

Durant l'oxydation du chrome, la couche de chromine est soumise à des déformations issues de sa croissance ou de changements de température (*cf* § 1.4 - page 16) et qui peuvent générer des contraintes dans le système. Ce chapitre a pour objectif de présenter les valeurs de contraintes mesurées dans la chromine, ainsi que l'influence de ces dernières sur les mécanismes de dégradation de la couche.

2.5.1. Valeurs des contraintes

Les données de la littérature, obtenues par Raman et DRX, concernant les valeurs des contraintes dans le système Cr/Cr₂O₃ sont présentées dans le Tableau I-9. Par convention, les contraintes de traction sont positives et celles de compression négatives. Rappelons que les contraintes de croissance correspondent aux contraintes développées dans l'oxyde pendant l'oxydation et les contraintes thermiques à celles provoquées par le refroidissement du système. Les contraintes résiduelles décrivent l'état de contrainte de l'oxyde à température ambiante, après oxydation et refroidissement.

Tableau I-9 : Synthèse bibliographique des valeurs de contraintes de croissance, thermiques et résiduelles dans l'oxyde de chrome obtenu par oxydation haute température de Cr pur.

Ref	Type de mesures	Conditions d'oxydation	Contraintes de croissance (MPa)	Contraintes thermiques (MPa)	Contraintes résiduelles (MPa)
[121]	DRX	875°C, O ₂	+ 200	- 400 (calc)	- 200
[122]	Raman	800°C, O ₂	- 1680	700 (calc)	- 980
[123]	DRX	940°C, O ₂	- 353	- 881 (calc)	- 1234
[55,66,124]	Raman	750°C, O ₂	- 2600	+ 1100	- 1300
		750°C, H ₂ O	- 2500	+ 1400	- 1200
		900°C, O ₂	- 2300	+ 1100 (calc)	- 1200

D'après les données de la littérature, les contraintes résiduelles dans la couche de Cr₂O₃ formée par oxydation du chrome pur sont compressives. Elles sont de l'ordre du GPa, sauf dans les travaux de Bennet [121]. Cet état de contrainte concorde avec les valeurs du ratio de Pilling et Bedworth et des coefficients de dilatation thermiques, qui suggèrent que la chromine est en compression.

Les contraintes de croissance sont également compressives (excepté pour Bennet [121] qui trouve des contraintes de tension), en accord avec la valeur du facteur de Pilling et Bedworth (§ 1.4.1) qui prévoit la croissance d'un oxyde en compression. On note néanmoins une forte dispersion des valeurs (de 0,3 à 2,6 GPa), qui peut s'expliquer par des différences de durée d'oxydation d'une étude à l'autre (durée non précisées dans ces études).

Concernant les contraintes thermiques de refroidissement, les résultats ne sont pas unanimes. Conformément à ce que les valeurs de coefficients de dilatation thermique suggèrent (§ 1.4.2 - Tableau I-4), certains auteurs reportent des contraintes de compression. En revanche, d'autres travaux font état de contraintes de tension dans l'oxyde. Mougin [55] justifie ce comportement en tension par l'influence que peuvent avoir la température ou la pureté du chrome sur les valeurs de coefficients de dilatation thermique. Ainsi, ses travaux font état d'un comportement en compression aux premiers instants du refroidissement (900 à 750 °C) et en tension à plus basse température (< 750°C), lié à la variation en température du coefficient de dilatation thermique du chrome.

Les travaux de thèse de J. Mougin menés dans notre équipe [55] suggèrent également que les valeurs de contraintes sont peu sensibles à l'utilisation d'atmosphères humides, quelle que soit la pression partielle employée.

2.5.2. Mécanismes de dégradation

Lorsqu'un système métal/oxyde est soumis à des contraintes, il va chercher, par différents mécanismes (§ 1.4.3), à relaxer l'énergie emmagasinée. Cette relaxation peut entraîner un endommagement irréversible de la couche d'oxyde. Dans le cas de l'oxydation thermique du chrome, on peut distinguer deux modes de relaxation de contraintes :

1) Sous l'effet de contraintes de compression, la couche d'oxyde peut se déformer à chaud (fluage), entraînant la formation d'une couche d'oxyde cloquée et très convoluée, qui n'adhère plus au substrat métallique (Figure I-18 – Zone 1). Ce phénomène a été observé à de nombreuses reprises, dans une large gamme de températures (700 – 1100 °C) [42,47,49–51,53–55,59,60,125,126].

2) Lorsque la relaxation par fluage n'est pas possible ou pas suffisante, on observe une relaxation des contraintes par écaillage (Figure I-18 – Zone 2). Ce phénomène se déroule généralement en association à celui de cloquage [50,53–55,126]. La présence d'une nouvelle couche d'oxyde dans ces zones écaillées est le témoignage d'un phénomène de recroissance, qui traduit d'un écaillage à une température suffisamment élevée pour permettre l'oxydation.

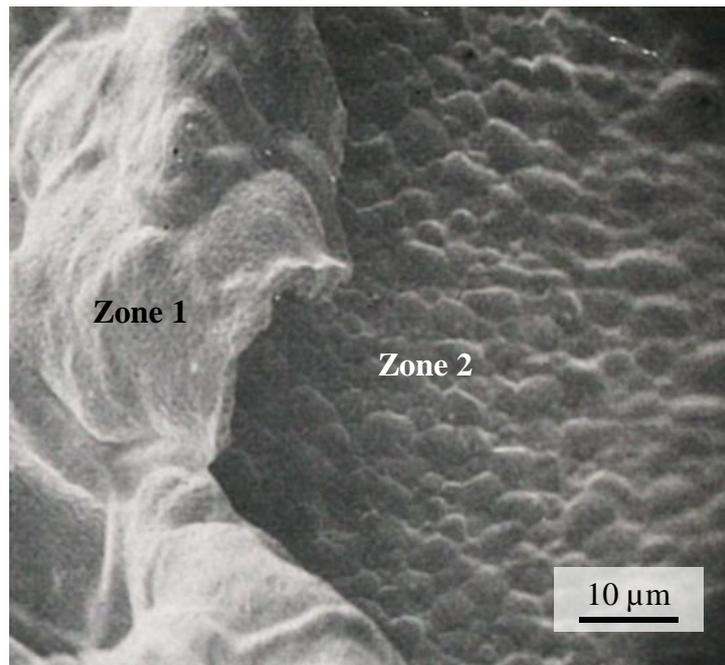


Figure I-18 : Image MEB de l'oxyde formé par l'oxydation de chrome pur à 1000 °C sous air pendant 25 h (d'après [126]) (zone 1) dégradation de l'oxyde par cloquage (zone 2) par écaillage

De nombreux auteurs [42,47,49–51,53–55,59,60,125,126] mettent également en évidence une forte porosité à l'interface métal/oxyde. Ce phénomène est directement lié à la faible adhérence de la chromine sur le chrome, et laisse présager d'un futur endommagement de la couche par l'un des mécanismes décrit précédemment.

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante est reconnue pour améliorer l'adhérence de l'oxyde, comme le rapportent les travaux de Michalik *et al.* [125] et de Mougin *et al.* [55]. Ils suggèrent que la vapeur d'eau favorise une croissance interne de l'oxyde, limitant la formation de pores à l'interface métal/oxyde, permettant ainsi d'améliorer l'adhérence de la chromine.

L'effet de la pression partielle d'oxygène est plus délicat à déterminer. Lillerud et Kofstad [42] observent une augmentation de la déformabilité plastique de l'oxyde à basse pression d'oxygène alors que les travaux de Mougin *et al.* [55] font état d'une augmentation du phénomène d'écaillage. Enfin, Michalik *et al.* [125] mettent en évidence une amélioration de l'adhérence de la chromine à basse $p(\text{O}_2)$.

Les travaux de Mougin *et al.* [55] rapportent également une augmentation du taux d'écaillage avec l'épaisseur de l'oxyde, en accord avec les travaux de Lillerud et Kofstad [42] qui observent le même phénomène pour leurs durées d'oxydation les plus importantes (donc épaisseurs d'oxyde importantes). Lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente, les contraintes de compression s'intensifient, favorisant ainsi le phénomène d'écaillage.

Enfin, l'effet de la rugosité a été évalué dans l'équipe pendant la thèse de Mougin [55]. Dans ses travaux, il a été mis en évidence qu'une forte rugosité (polissage 240 SiC) favorisait

l'écaillage. Ces observations sont toutefois à prendre avec précautions, compte tenu du débat existant quant à l'effet bénéfique ou néfaste de la rugosité sur l'adhérence d'un film. En effet, certains auteurs avancent qu'une forte rugosité favorise l'ancrage mécanique de la couche [127,128], alors que d'autres affirment qu'elle génère localement de fortes contraintes qui peuvent provoquer un écaillage prématuré [129,130].

2.6. Morphologie et microstructure

La littérature sur l'oxydation d'alliage chromino-formeurs étant très vaste, cette partie ne traitera que de la morphologie et de la microstructure de la chromine obtenue par oxydation thermique du chrome pur.

2.6.1. Morphologie de Cr_2O_3

Outre l'aspect convolué et/ou écaillé de l'oxyde décrit plus haut, les morphologies de l'oxyde thermique de chrome recensées dans la littérature sont multiples. Ainsi, certains auteurs [42,51,55,85,131] observent un oxyde composé de grains facettés (Figure I-19.a) et/ou d'aspect vermiculaire [42,51,55,85] (Figure I-19.b). Polman *et al.* [51] et Mougin [55] suggèrent que la présence de vapeur d'eau dans le milieu favorise la forme vermiculaire de l'oxyde.

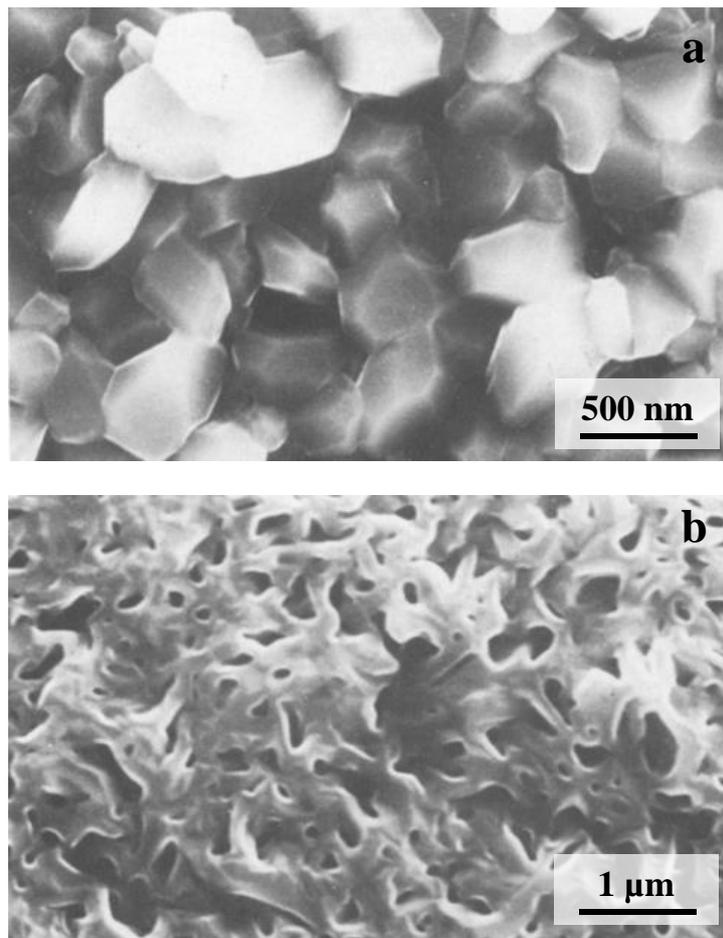


Figure I-19 : Image MEB de Cr_2O_3 formée par oxydation de Cr pur, 900°C, 15 h (d'après Polman [51]) (a) Grains facettés, O_2 (b) Morphologie vermiculaire, H_2/H_2O

De nombreux auteurs [42,51,52,55,60,92,131,132] reportent également la présence de whiskers (Figure I-20) lors d'oxydations de longues durées ou en atmosphère humide. Rapp [132] fait l'hypothèse que ces whiskers croissent par une rapide diffusion surfacique de cations chrome le long d'un tunnel centré sur une dislocation vis émergeant à la surface, associée à une faible croissance latérale par diffusion en volume (Figure I-21).

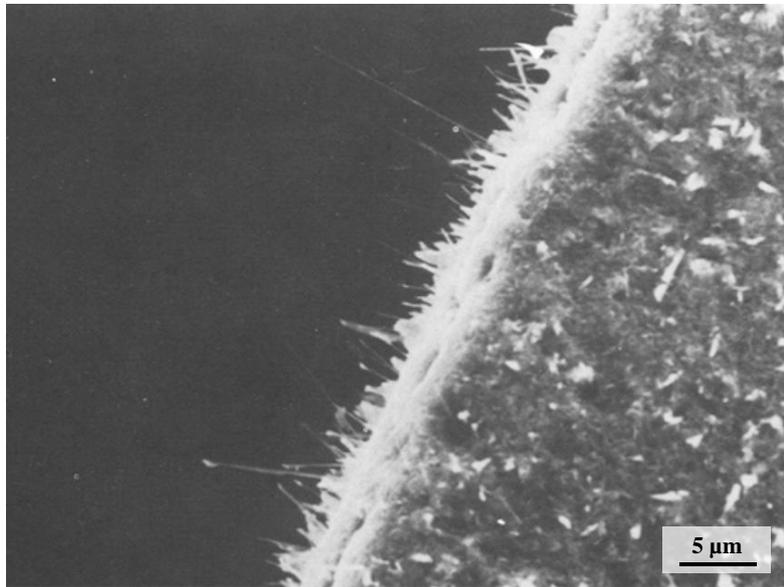


Figure I-20 : Image MEB de whiskers de Cr₂O₃ formés par oxydation de Cr pur, 900°C, 15 h, H₂/H₂O (d'après Polman [51])

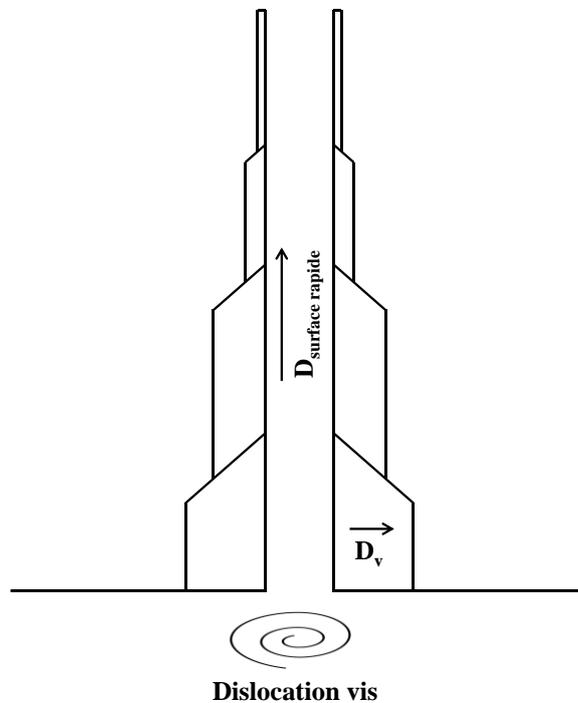


Figure I-21 : Représentation schématique du mécanisme de croissance de whiskers (d'après Rapp [132]) avec D_s la diffusion surfacique dans le tunnel et D_v la diffusion latérale en volume

2.6.2. Microstructure de Cr_2O_3

Concernant la microstructure de la chromine, les observations sont nombreuses. A 1000 °C sous CO/CO_2 , Hindam et Whittle [92,133] observent une couche de chromine composée de grains équiaxes submicroniques, dans toute l'épaisseur de l'oxyde (Figure I-22.a). Les travaux de Kofstad et Lillerud menés entre 800 et 1300 °C sous O_2 [42,85,90] font eux état d'une structure duplexe, composée de gros grains équiaxes (quelques μm de diamètre) dans la partie interne de la chromine, et de grains équiaxes plus fins ($< 1 \mu m$) dans sa partie externe (Figure I-22.b). Les études les plus récentes, menées de 900 à 950 °C sous Ar, O_2 ou H_2O [55,59,134,135], mettent cependant en évidence une autre structure duplexe, composée de grains équiaxes dans la couche interne et de grains colonnaires dans la couche externe (Figure I-22.c).

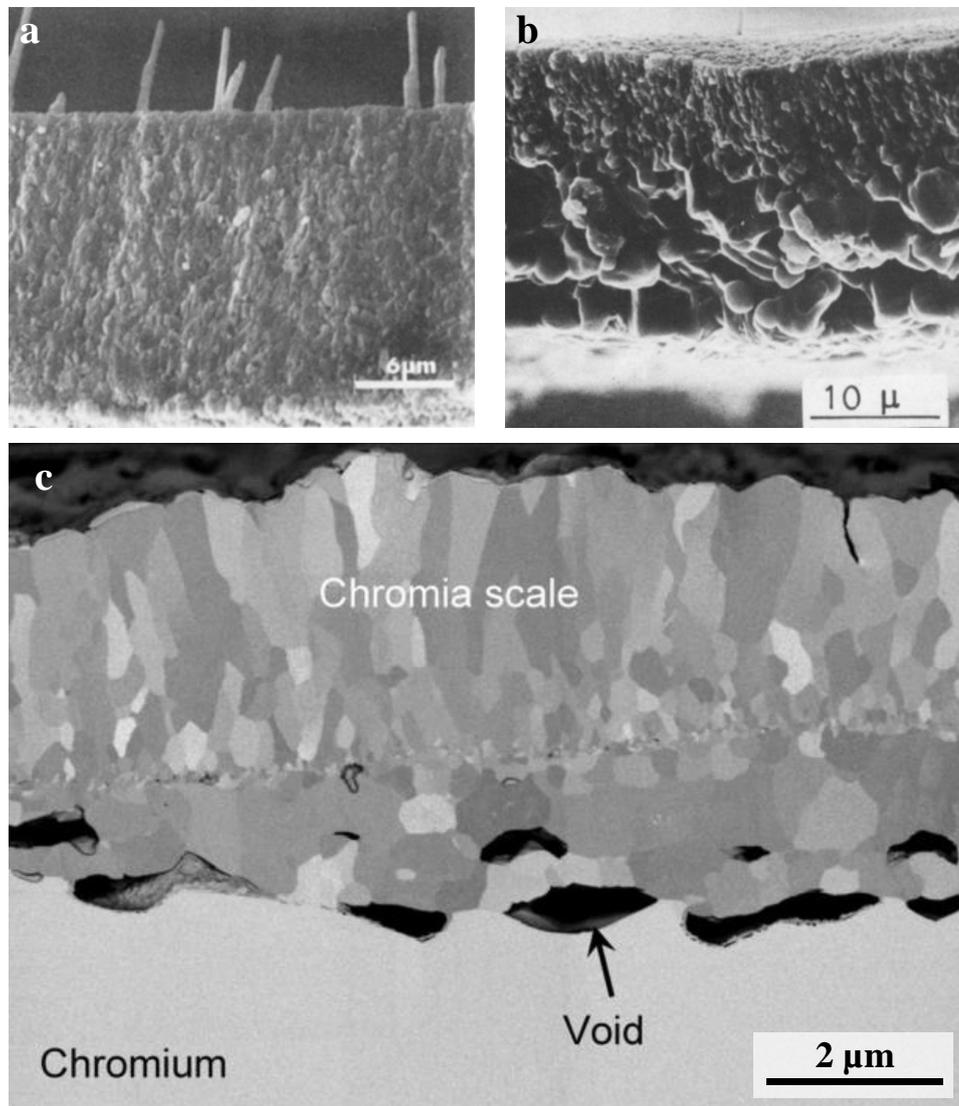


Figure I-22 : Images MEB de microstructure de Cr_2O_3 formée par oxydation de Cr pur à (a) 1000 °C, 15 h, CO/CO_2 , grains équiaxes, détecteur SE (d'après [133]) (b) 1300 °C, 12 h, O_2 , duplexe équiaxes grains grossiers / fin, détecteur SE (d'après [90]) (c) 950 °C, 24 h, Ar-1% O_2 , duplexe équiaxe/colonnaire, détecteur BSE (d'après [59])

3. Stratégie de recherche

L'étude bibliographique qui vient d'être présentée a démontré l'importance des défauts ponctuels dans le mécanisme de croissance de l'oxyde. Il a également été mis en évidence que la nature de ces défauts ponctuels et les propriétés de l'oxyde dépendent largement des conditions d'oxydation utilisées.

L'objectif de ces travaux est de mieux comprendre la structure complexe de Cr_2O_3 . On souhaite ainsi identifier et contrôler la nature des défauts ponctuels de la chromine, en faisant varier les paramètres expérimentaux d'oxydation. Dans ce but, les effets de la température d'oxydation (de 800 à 900 °C) et de la pression partielle en oxygène (de 10^{-14} à 10^{-12} atm.) seront évalués. En raison de la prépondérance du phénomène d'écaillage pour des temps d'oxydation longs (> 60 min), et de la nécessité de travailler avec des couches d'oxyde minces ($\sim 1 \mu\text{m}$) pour les caractérisations photoélectrochimiques, l'effet de la durée d'oxydation ne sera pas traité.

Un intérêt tout particulier est porté à la recherche de la formation d'une chromine stœchiométrique isolante. Dans un tel oxyde, la densité des défauts est minimale. Puisque la loi de Wagner [6] indique que la diffusion est proportionnelle à un gradient de concentration en défauts ponctuels, la diffusion dans la chromine stœchiométrique isolante doit être minimisée, ce qui devrait considérablement améliorer la durabilité chimique du chrome sous-jacent. Des travaux antérieurs menés par l'équipe [89] ont permis de montrer qu'à 1050 °C sur Ni-30Cr, cette chromine stœchiométrique se forme à une pression partielle d'oxygène comprise entre 10^{-14} et 10^{-10} atm.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériaux & techniques expérimentales

Les matériaux et techniques expérimentales utilisés seront exposés dans ce chapitre. La première partie sera dédiée à la présentation du matériau utilisé. Le montage expérimental d'oxydation sera présenté dans le second paragraphe et la dernière partie sera consacrée aux techniques de caractérisation mises en œuvre.

1. Matériaux – Cr pur

Ce paragraphe est dédié à la présentation du matériau utilisé pour cette étude : le chrome pur. L'analyse élémentaire ainsi que les propriétés cristallines et microstructurales de ce chrome sont présentées.

1.1. Analyse élémentaire

La matière première (Cr – 99,99 % poids) a été fournie par Goodfellow® (SARL, France). Les concentrations résiduelles de carbone et de soufre ont été déterminées par combustion sur analyseur LECO CS744/1. Le Tableau II-1 présente les résultats de l'analyse chimique du chrome utilisé dans ces travaux. Les taux de soufre et carbone résiduels sont très importants, en dehors des spécifications annoncées pour le Cr pur (99,99 % poids = 100 ppm de résiduels).

Tableau II-1 : Composition chimique du Cr pur Goodfellow® (en ppm massique)

Cr	C	S
Base	138 ppm	413 ppm

1.2. Orientation cristalline

Le chrome cristallise dans un système cubique centré dont le paramètre de maille mesure 2,884 Å [136]. Le diffractogramme enregistré sur le chrome utilisé dans ces travaux est présenté dans la Figure II-1. Tous les pics sont bien indexés comme appartenant au chrome. Cependant, la forte intensité du pic (222) par rapport à la référence JCPDS met en évidence une forte orientation préférentielle du chrome dans la direction $\langle 111 \rangle$.

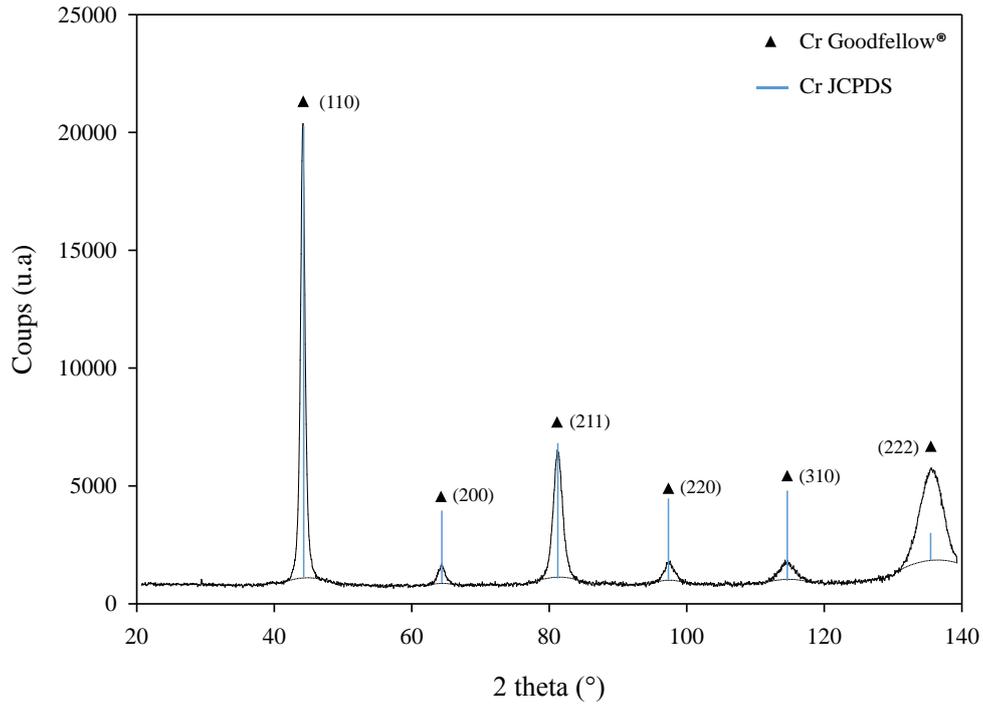


Figure II-1 : Diffractogramme du Cr pur Goodfellow®

1.3. Microstructure

L'analyse de la surface initiale du chrome est présentée dans la Figure II-2. Sur l'image optique (Figure II-2.a), on remarque la présence de domaines de quelques dizaines de microns. Les images MEB (Figure II-2.c-b) mettent en évidence un réseau de fissure, dont les dimensions et formes sont comparables aux domaines observés à l'optique.

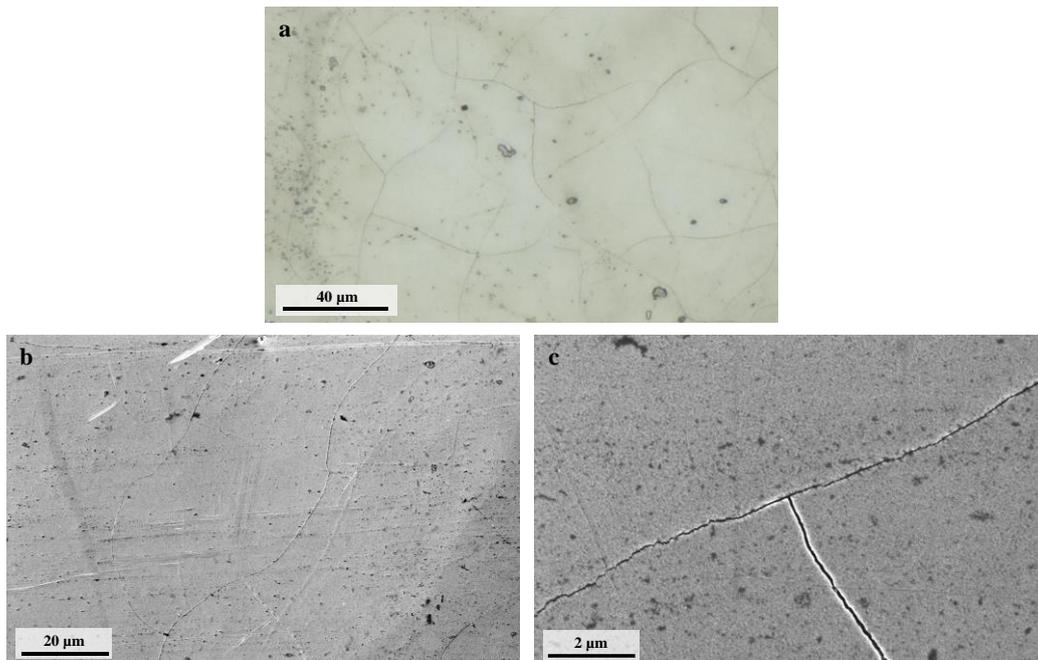


Figure II-2 : Image du réseau de fissures sur l'état de surface initial du chrome (a) image optique (b) image MEB SE faible grandissement (c) image MEB SE fort grandissement

Une coupe FIB a été réalisée afin d'évaluer la profondeur de pénétration de ces fissures. Sur la Figure II-3, on distingue nettement la présence de fissures de plusieurs microns de profondeur. Certaines de ces fissures débouchent à la surface, alors que d'autres restent localisées dans le substrat. On note également un fort écrouissage de surface, probablement lié au polissage de préparation.

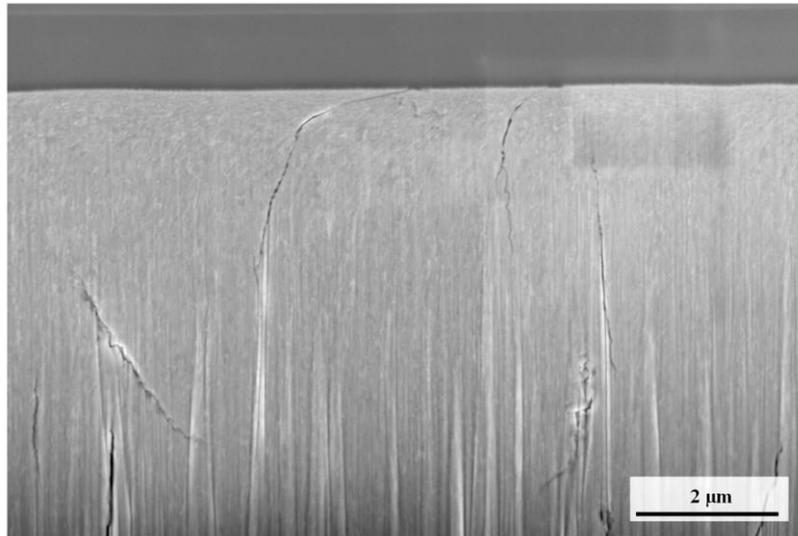


Figure II-3 : Image MEB SE, coupe FIB des fissures présentes dans le chrome pur

Afin de révéler la microstructure du chrome (taille et forme des grains), une attaque chimique à l'eau régale a été réalisée, après polissage à la pâte diamantée 1 µm. L'attaque chimique (Figure II-4) ne permet pas de mettre en évidence les grains métalliques, mais révèle de nouveau le réseau de fissures décrit précédemment.

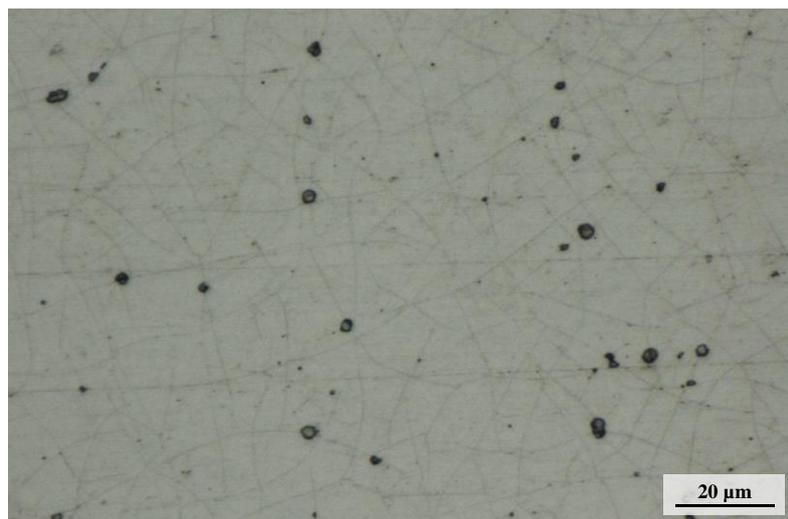


Figure II-4 : Image optique du réseau de fissures présent à la surface du chrome après attaque chimique à l'eau régale

Si la taille et la forme des grains du chrome n'ont pas pu être identifiés, l'analyse microstructurale a mis en évidence la présence d'un réseau de fissures, définissant des domaines

de quelques dizaines de microns. Cette structure particulière est probablement liée au mode d'élaboration du chrome, qui ne nous a pas été communiqué par le fournisseur de matière. A partir de nos propres recherches sur les procédés de purification du chrome, nous supposons que le chrome Goodfellow® a été obtenu par électrolyse, suivie d'un compactage à haute pression et d'un traitement thermique sous hydrogène puis sous vide [137,138].

2. Oxydation en atmosphère contrôlée

La procédure d'oxydation retenue s'appuie sur le dispositif « Rhines pack » [139], dont le montage expérimental est représenté sur la Figure II-5. L'échantillon de chrome, placé dans un creuset en alumine, est introduit dans un tube en silice en présence d'un tampon redox (mélange de poudre métal/oxyde ou oxyde 1/oxyde 2) fixant la $p(O_2)$ à l'équilibre thermodynamique. Le tube de silice est amené au vide secondaire, remplie d'argon tel que $P_{tot} = 1 \text{ atm.}$ à la température d'oxydation choisie puis scellé sous la forme d'une ampoule d'environ 40 cm^3 . Une fois l'ampoule scellée, elle est placée dans un four à moufle à la température d'oxydation désirée et trempée à l'air à la fin de son maintien isotherme.

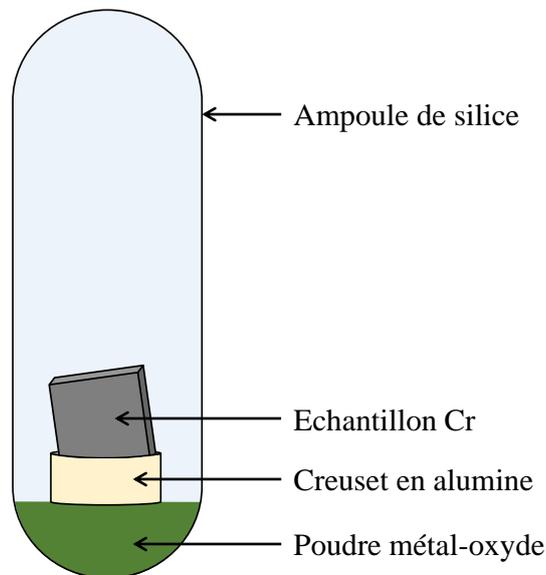


Figure II-5 : Représentation schématique du montage « Rhines pack »

Le tampon redox, composé d'un mélange de poudres³ d'un métal (M) et de son oxyde (M_xO_y) (ou de deux oxydes du même élément), permet d'imposer la pression d'oxygène dans ce réacteur fermé, selon l'équilibre thermodynamique suivant :



En considérant que l'ampoule, d'environ 40 cm^3 , a été remplie d'argon, nous pouvons faire l'hypothèse que l'ensemble de l'oxygène disponible dans le système provient de l'oxyde du

³ L'utilisation de poudres de fine granulométrie permet de maximiser la surface de contact avec le milieu gazeux, et de favoriser les échanges solide/gaz.

tampon redox. La pression partielle d'oxygène dans l'ampoule est alors fixée par l'équilibre thermodynamique du tampon métal-oxyde, et est égale à :

$$P(O_2) = \left[\frac{(a_{M_y O_y})^{2/y}}{(a_M)^{2x/y} \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T}{RT}\right)} \right] \quad \text{Équation II-2}$$

avec $\Delta_r G_T$ la variation de l'enthalpie libre du système (en $J \cdot mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T la température (en K), $a_{M_y O_y}$ et a_M respectivement les activités de l'oxyde et du métal et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène (en bar). En considérant que les activités du métal et de l'oxyde sont égales à 1, l'expression peut se simplifier :

$$P(O_2) = \exp\left(\frac{\Delta_r G_T}{RT}\right) \quad \text{Équation II-3}$$

En analysant cette formule, on constate que la pression partielle d'oxygène qui règne dans l'ampoule dépend de la température d'oxydation (T) et de la nature du tampon métal/oxyde (représentée par $\Delta_r G_T$). La Figure II-6 illustre l'influence de ces deux paramètres sur la pression partielle d'oxygène. On remarque que cette technique permet de balayer une large gamme d'activité d'oxygène, et de réaliser des oxydations à de très faibles pressions partielles d'oxygène.

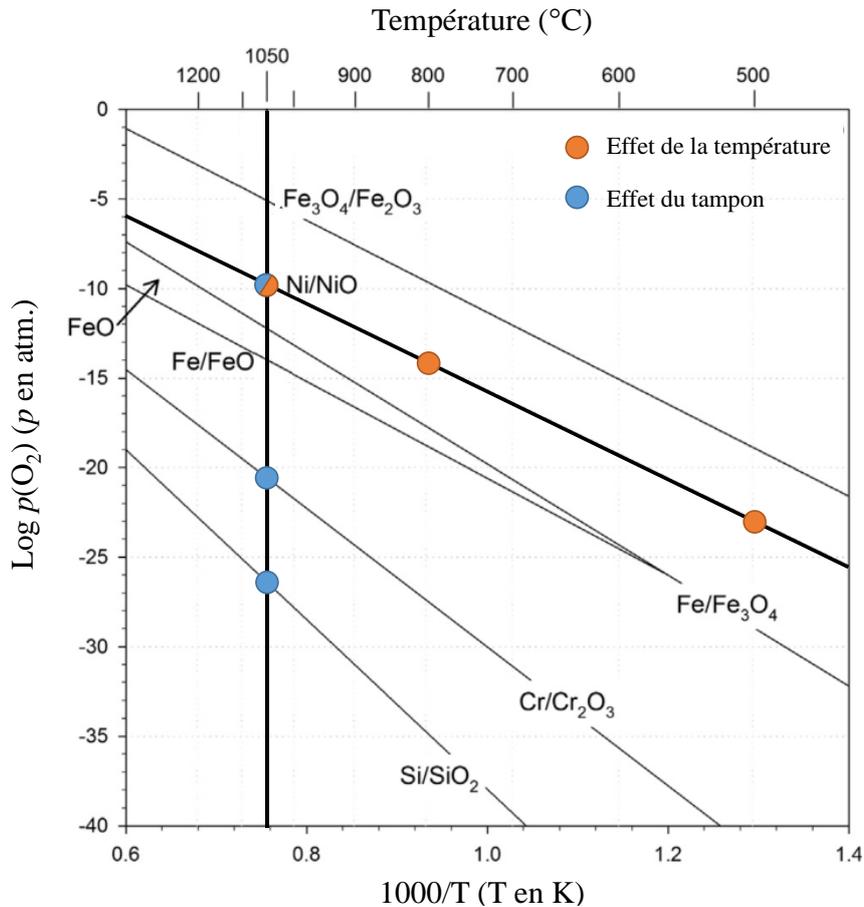


Figure II-6 : Pression partielle d'oxygène en fonction de la température pour différents couples métal/oxyde et oxyde 1/oxyde 2. Calculs à partir de Factsage – pure substance database

Après chaque essai d'oxydation en dispositif « Rhines pack », la présence des phases métal/oxyde est vérifiée par diffraction des rayons X. Cela permet de confirmer que l'équilibre thermodynamique métal/oxyde, et donc la pression partielle d'oxygène, ont été maintenus pendant toute la durée de l'oxydation.

Ce dispositif d'oxydation en réacteur fermé de faible volume (40 cm³) permet également de limiter drastiquement la volatilisation de Cr₂O₃ en CrO_{3(g)} (réaction ci-dessous), qui peut devenir importante au-delà de 1000 °C (cf Chapitre I : 2.1 - page 20).



La quantité maximale de Cr₂O₃ oxydée et sublimée en CrO_{3(g)} peut être évaluée à partir de l'enthalpie libre de réaction et de la loi des gaz parfaits, telle que présentée ci-dessous :

$$m_{\text{CrO}_3} = \frac{e^{(-\Delta_r G / RT)} V M_{\text{CrO}_3} p_{\text{O}_2}^{3/2}}{2RT} \quad \text{Équation II-5}$$

avec m_{CrO_3} la masse maximale de CrO₃ formée, $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation, R la constante des gaz parfaits, T la température, V le volume, M_{CrO_3} la masse molaire de CrO₃ et $p(\text{O}_2)$ la pressions partielle d'oxygène. Si l'on prend un volume d'ampoule de 40 cm³, une température de 1000 °C, et une pression d'oxygène maximale de 1 bar, la quantité oxydée est de l'ordre de 10⁻⁵ mg, ce qui est très faible devant les prises de masse liées à la formation de chromine (de l'ordre du mg).

Après avoir été oxydés, les échantillons de chrome ont été caractérisés, afin de déterminer la nature ainsi que les propriétés semi-conductrices et structurales de l'oxyde formé.

3. Techniques de caractérisations

Cette partie est consacrée à la présentation des techniques de caractérisations utilisées pour déterminer les propriétés de la chromine, qu'elles soient semiconductrices (photoélectrochimie), microstructurales (microscopie optique et électronique, ASTAR) ou physicochimiques (diffraction des rayons X, spectroscopie Raman).

3.1. Photoélectrochimie

La photoélectrochimie (parfois désignée par « PEC » dans ce manuscrit) est une technique qui permet de déterminer les propriétés semiconductrices des oxydes (largeur de bande interdite et type de conduction). Son principe général, ainsi que les montages expérimentaux utilisés sont présentés dans cette partie.

3.1.1. Principe général

a) Structure de bandes électroniques

Les solides peuvent être classés en trois catégories, en fonction de leurs propriétés conductrices : les conducteurs, les semiconducteurs et les isolants [140]. Ces catégories peuvent être décrites par une structure de bandes d'énergie électronique, représentée dans la Figure II-7. Les bandes de valence et de conduction sont des bandes d'énergie qui peuvent être occupées par les électrons. Elles peuvent être séparées par une bande d'énergie interdite (gap) dont la largeur est notée E_g . La répartition des électrons dans cette structure est imposée par le niveau de Fermi, E_F , qui représente la plus haute énergie que peut occuper un électron à 0 K.

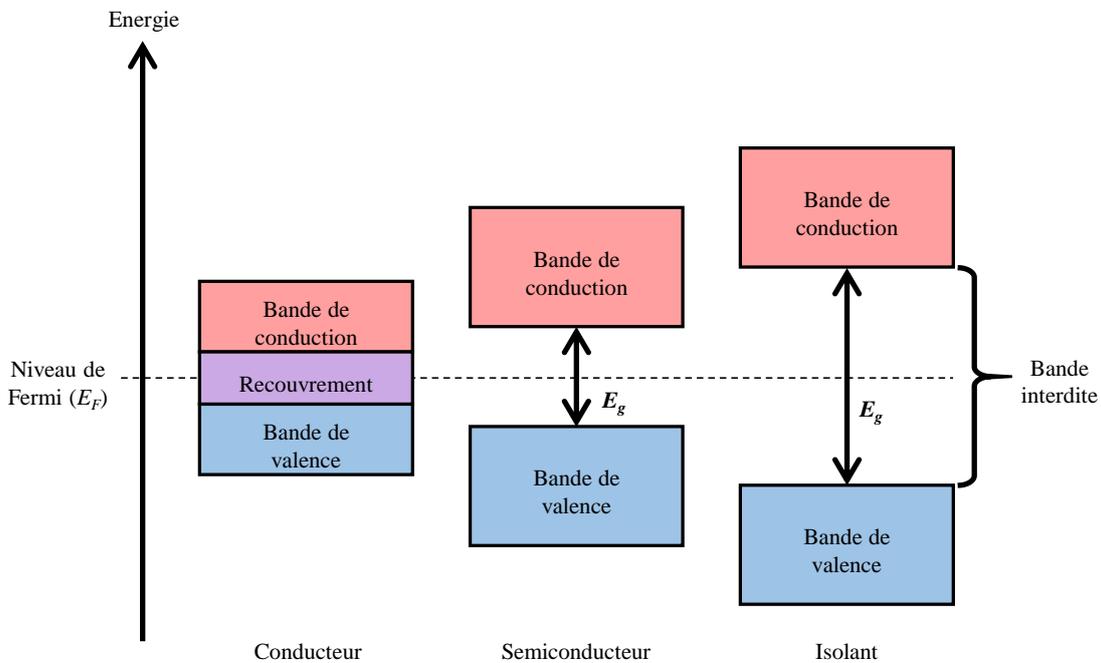


Figure II-7 : Représentation schématique des structures de bandes électroniques des conducteurs, semiconducteurs et isolants, avec E_F le niveau de Fermi et E_g la largeur de bande interdite (d'après [141])

Dans le cas des conducteurs, les bandes de conduction et de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Dans un semiconducteur comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par un gap. Sous l'effet d'un apport d'énergie (chaleur, photon) supérieur à E_g , des électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction. La distinction entre semiconducteur et isolant est uniquement liée à la largeur de cette bande interdite. Par convention, on retiendra que le matériau est qualifié d'isolant lorsque son gap est élevé ($E_g > 6 \text{ eV}$)⁴. Avec son gap compris entre 3 eV et 3,5 eV (cf Chapitre I : 2.3.1 - page 25), la chromine est donc considérée comme un semiconducteur.

Comme beaucoup d'oxyde, le gap de la chromine est dit indirect, par opposition au gap direct. Dans le cas des matériaux à gap direct, les porteurs de charge peuvent passer d'une bande à l'autre en échangeant simplement un photon, tandis que les porteurs des matériaux à gap indirect doivent interagir à la fois avec un photon et avec un phonon.

Comme expliqué dans le chapitre précédent (cf Chapitre I : 1.3.3.a - page 11), la présence de défauts ponctuels dans l'oxyde entraîne un dopage intrinsèque, qui peut être de type n ou de type p. La Figure II-8 présente l'organisation des différents niveaux d'énergie dans ces deux situations de dopage. Un semiconducteur de type n se caractérise par la présence d'un niveau donneur d'électrons E_d dans la bande interdite, proche de la bande de conduction E_c . Les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, qui peuvent passer du niveau donneur à la bande de conduction. De manière similaire, un semiconducteur de type p se caractérise par la présence d'un niveau accepteur d'électrons E_a dans la bande interdite, proche de la bande de valence E_v . Dans ce cas de figure, les porteurs de charge majoritaires sont les trous dans la bande de valence.

Le dopage de type n (resp. de type p) déplace le niveau de Fermi E_F vers les bords de la bande de conduction E_c (resp. de valence E_v).

⁴ Notons que la définition du gap dépend des communautés. Dans le domaine de la microélectronique, un matériau dont le gap est supérieur à 3,0 eV est considéré comme isolant.

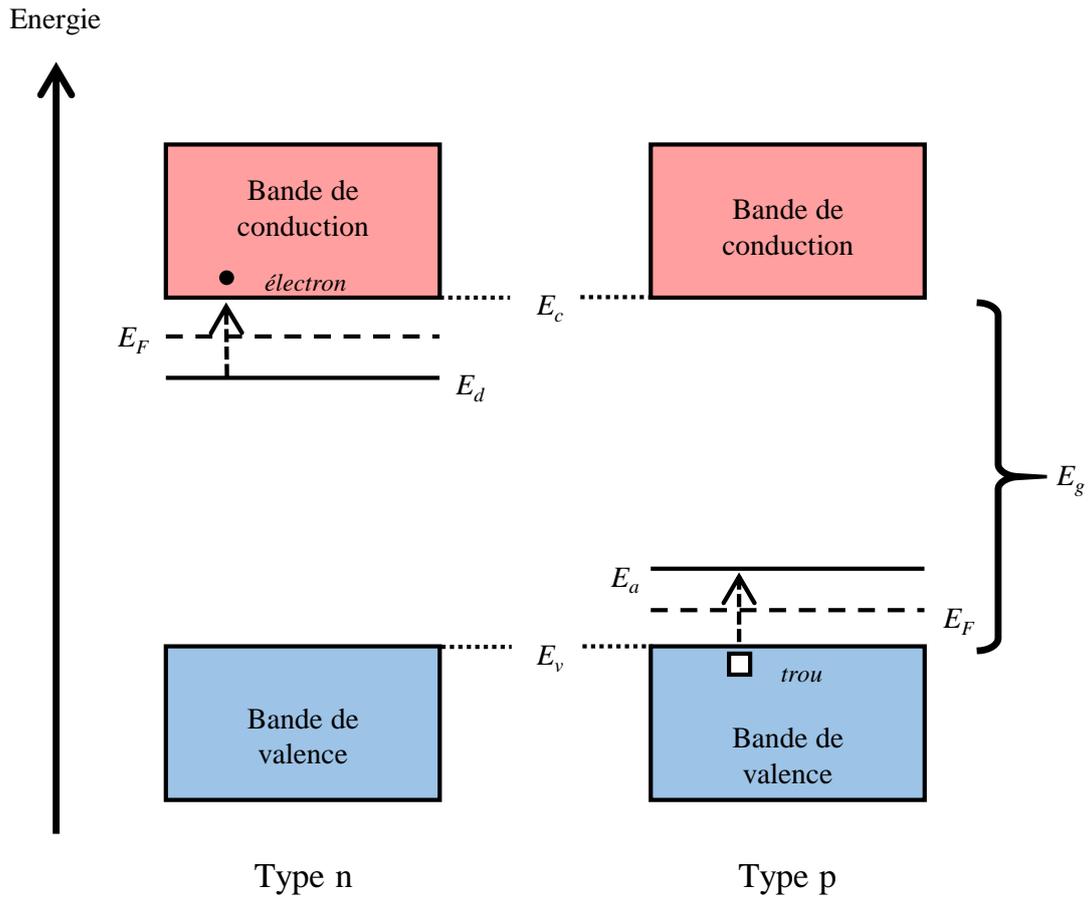


Figure II-8 : Représentation schématique des dopages de type n et p et des niveaux d'énergie associés, avec E_c le niveau énergétique de la bande de conduction, E_v le niveau énergétique de la bande de valence, E_F le niveau de Fermi, E_d le niveau donneur d'électrons et E_a le niveau accepteur d'électrons (d'après [141])

b) Interface semiconducteur / électrolyte à l'obscurité, circuit fermé polarisé

Lorsqu'un semiconducteur est plongé dans un électrolyte, la mise en équilibre se fait par égalisation de leurs niveaux de Fermi⁵, qui se produit par transfert de charge entre l'oxyde semiconducteur et l'électrolyte. Cette mise à l'équilibre peut conduire à trois situations [142–144], représentées sur la Figure II-9 pour des semiconducteurs de type n et p. Ces trois situations dépendent de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases (électrolyte et semiconducteur) avant leur mise en contact.

Lorsque le niveau de Fermi de l'électrolyte ($E_{F\ el}$) est identique à celui du semiconducteur ($E_{F\ SC}$), ce dernier est dit en situation de bande plate (Figure II-9.a). Il n'y a pas de transfert de charges entre l'électrolyte et l'oxyde semiconducteur. Si les deux niveaux de Fermi ne sont pas alignés, une courbure des bandes apparaît au voisinage de l'interface semiconducteur/électrolyte lors de leur alignement. Cette courbure des bandes entraîne soit un appauvrissement (si $E_{F\ SC} > E_{F\ el}$) soit un enrichissement (si $E_{F\ SC} < E_{F\ el}$) en porteurs majoritaires au voisinage de l'interface. Cette zone proche de l'interface, appelée région de charge d'espace (W_{SC}) contient une charge d'espace notée Q_{SC} . En situation d'appauvrissement (Figure II-9.b), la région de charge d'espace d'un semiconducteur de type n (resp. type p) est positive (resp. négative), puisque les électrons (resp. trous) y sont moins nombreux. À l'inverse, en situation d'enrichissement (Figure II-9.c), la région de charge d'espace du semiconducteur de type n (resp. type p) s'enrichit en électrons (resp. trous) et devient chargée négativement (resp. positivement).

Les situations de bandes plates, d'enrichissement et d'appauvrissement dans la région de charge d'espace peuvent également être obtenues par une polarisation adéquate du semiconducteur. En fonction du potentiel appliqué (V) par rapport au potentiel correspondant à la situation de bande plate (V_{bp}), trois situations différentes sont possibles :

- $V = V_{bp}$: situation de bandes plates quel que soit le type de semiconducteur (n ou p).
- $V > V_{bp}$: situation d'appauvrissement (resp. enrichissement) pour un semiconducteur de type n (resp. type p).
- $V < V_{bp}$: situation d'enrichissement (resp. appauvrissement) pour un semiconducteur de type n (resp. type p).

⁵ Pour la description des niveaux de Fermi des électrolytes, cf. [181]

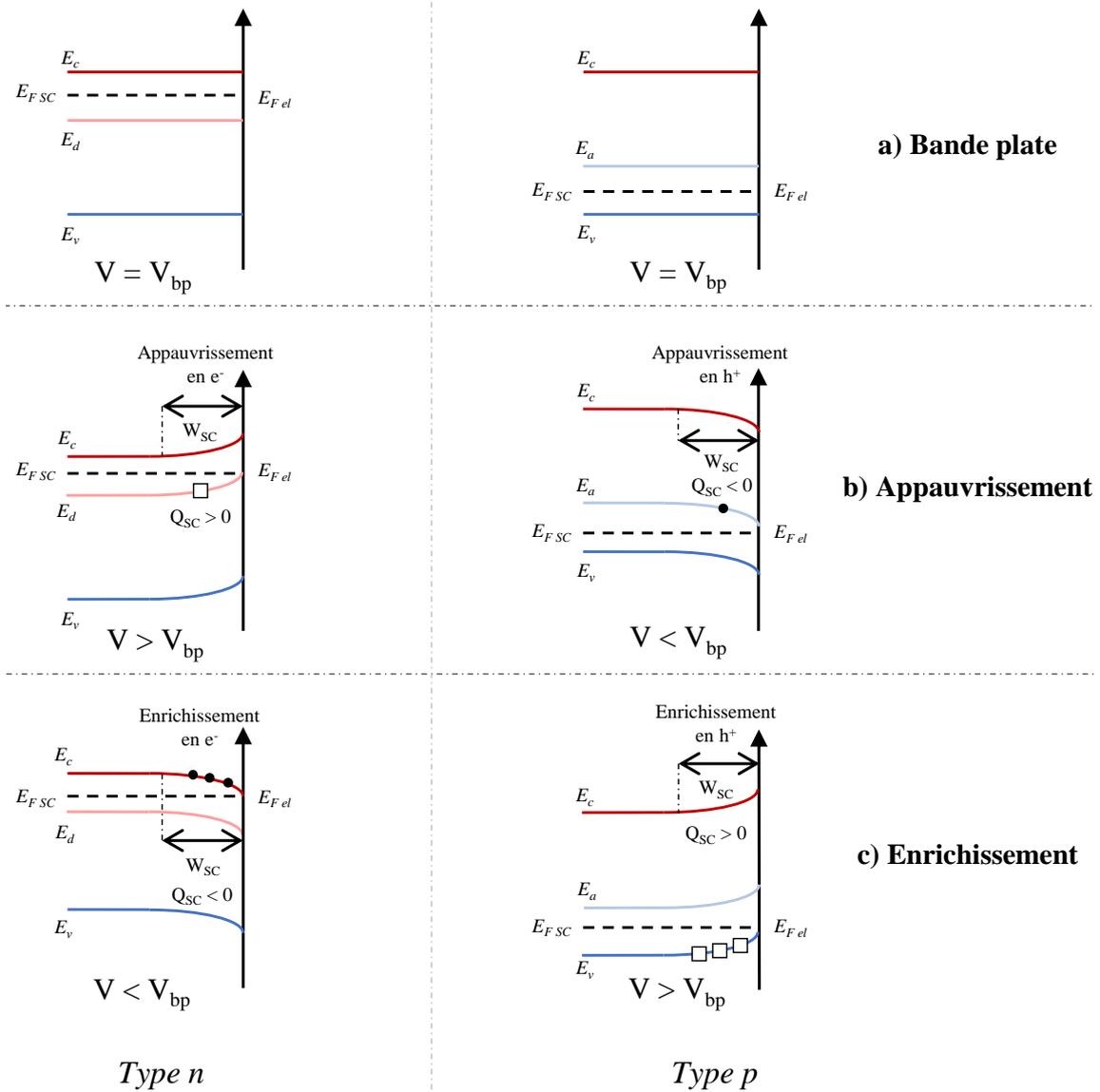
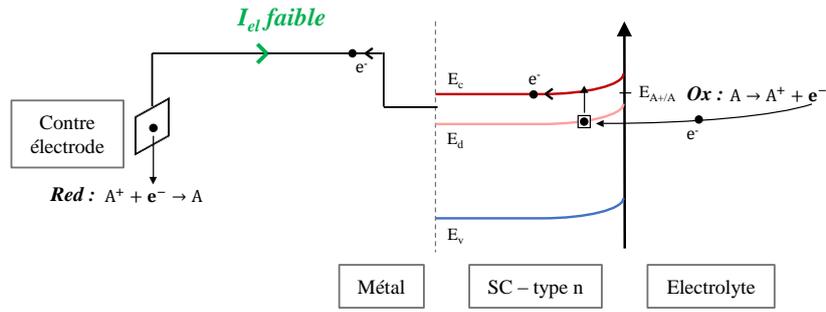


Figure II-9 : Représentation schématique de l'interface semiconducteur / électrolyte pour des semiconducteur de type n et p en situation de (a) bande plate (b) appauvrissement (c) enrichissement, avec e^- les électrons et h^+ les trous

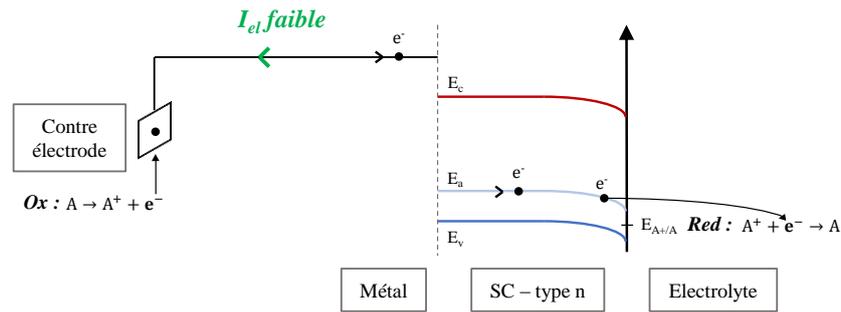
Les situations d'enrichissement et d'appauvrissement entraînent la formation d'un courant électrochimique (I_{el}) [142–144], illustré dans la Figure II-10.

En situation d'appauvrissement d'un semiconducteur de type n (Figure II-10.a), les électrons sont transmis de l'électrolyte à la bande de conduction du semiconducteur via un trou de l'état donneur d'électrons, par une réaction d'oxydation. La réaction opposée (réduction) a lieu à la contre-électrode. Pour un semiconducteur de type p en appauvrissement (Figure II-10.b), les électrons sont transmis de l'état accepteur à l'électrolyte, grâce à une réaction de réduction. La réaction opposée (oxydation) a lieu à la contre-électrode. Les deux situations d'appauvrissement mettant en jeu les porteurs minoritaires (respectivement trous et électrons pour des semiconducteur de type n et p), les courants électrochimiques associés sont relativement faibles.

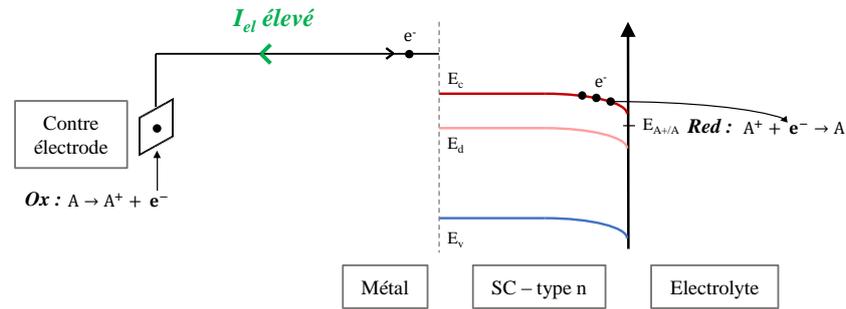
De la même manière, dans le cas d'un semiconducteur de type n (Figure II-10.c) (type p - Figure II-10.d) en situation d'enrichissement, les électrons sont transmis du semiconducteur à l'électrolyte (de l'électrolyte à l'état accepteur du semiconducteur) par une réaction de réduction (oxydation). Le transport des électrons dans le circuit et des espèces redox en phase liquide permet la réaction redox opposée à la contre électrode. Contrairement à la situation d'appauvrissement, celle d'enrichissement fait appel aux porteurs majoritaires du semiconducteur, et les courants électrochimiques associés seront beaucoup plus importants.



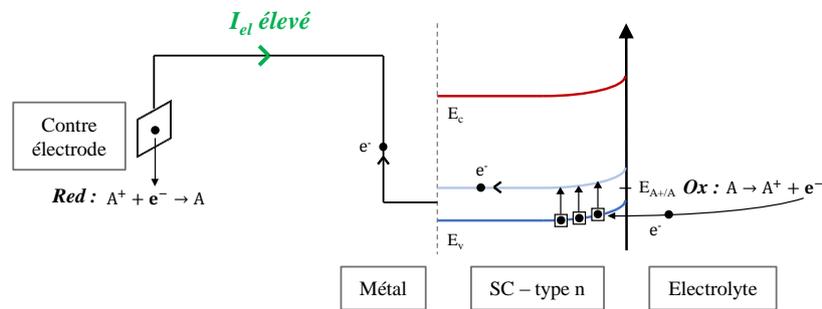
a) Type n – appauvrissement – $V > V_{bp}$



b) Type p – appauvrissement – $V < V_{bp}$



c) Type n – enrichissement – $V < V_{bp}$



d) Type p – enrichissement – $V > V_{bp}$

Figure II-10 : Représentation schématique du circuit électrochimique complet d'un semiconducteur (a) type n en appauvrissement (b) type p en appauvrissement (c) type n en enrichissement et (d) type p en enrichissement, avec A^+/A un couple oxydant/réducteur, e^- un électron et I_{el} le courant électrochimique

c) Interface semiconducteur/électrolyte sous illumination, circuit ouvert

Lorsqu'un semiconducteur est éclairé par un faisceau monochromatique ($h\nu$) d'énergie supérieure à son gap, des électrons (e^-) passent la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) en laissant des trous (h^+) dans la bande de valence. On parle de création de paires électrons-trou :



En circuit ouvert, les paires électrons-trous photogénérées dans la région de charge d'espace sont séparées par le champ électrique qui y règne [142–144]. Ces espèces migrent vers la surface ou au sein du matériau avant de se recombiner, de manière directe ou indirecte via des recombinaisons profondes, de surface ou redox (Figure II-11).

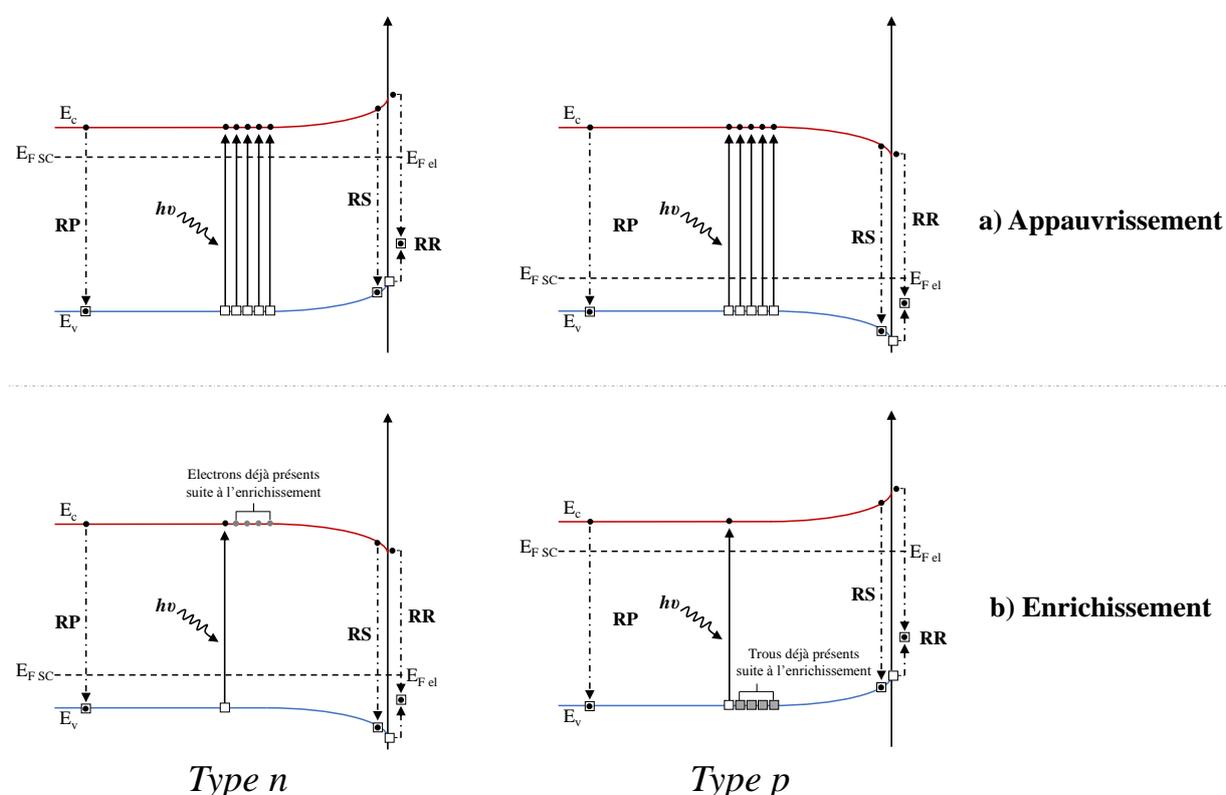


Figure II-11 : Représentation schématique d'un semiconducteur de type n ou p sous illumination en circuit ouvert en situation (a) d'appauvrissement (b) d'enrichissement et des recombinaisons associées : profondes (RP), de surface (RS) et via des espèces redox (RR)

Lorsqu'un semiconducteur de type n (resp. type p) est en situation d'enrichissement (Figure II-11.b) en porteurs majoritaires, la bande de conduction (resp. de valence) est déjà fortement occupée par ces électrons (resp. trous). Les sites disponibles étant peu nombreux, la photogénération de paires électrons-trous est difficile, et le photocourant associé (en circuit fermé) sera faible voire inexistant. A l'inverse, en situation d'appauvrissement (Figure II-11.a), les états disponibles sont plus nombreux, ce qui favorisera la photogénération de paires électrons-trous et un photocourant (en circuit fermé) plus élevé.

d) Interface semiconducteur/électrolyte sous illumination, circuit fermé

Considérons maintenant le cas d'un circuit fermé sous illumination, où le potentiel de l'électrode est contrôlé. En situation d'appauvrissement (resp. enrichissement), les porteurs majoritaires (resp. minoritaires) sont drainés au sein du matériau et les porteurs minoritaires (resp. majoritaires) vers l'interface semiconducteur/électrolyte, donnant lieu à des réactions d'oxydation ou de réduction [142–144]. Il en résulte l'apparition d'un courant, appelé photocourant (I_{ph}). La Figure II-12 présente ce photocourant (I_{ph} - en vert) pour des semiconducteurs de type n et p en situation d'enrichissement et d'appauvrissement, ainsi que le courant électrochimique (I_{el} - en noir) qui a été présenté précédemment (cf § 3.1.1.b - page 50).

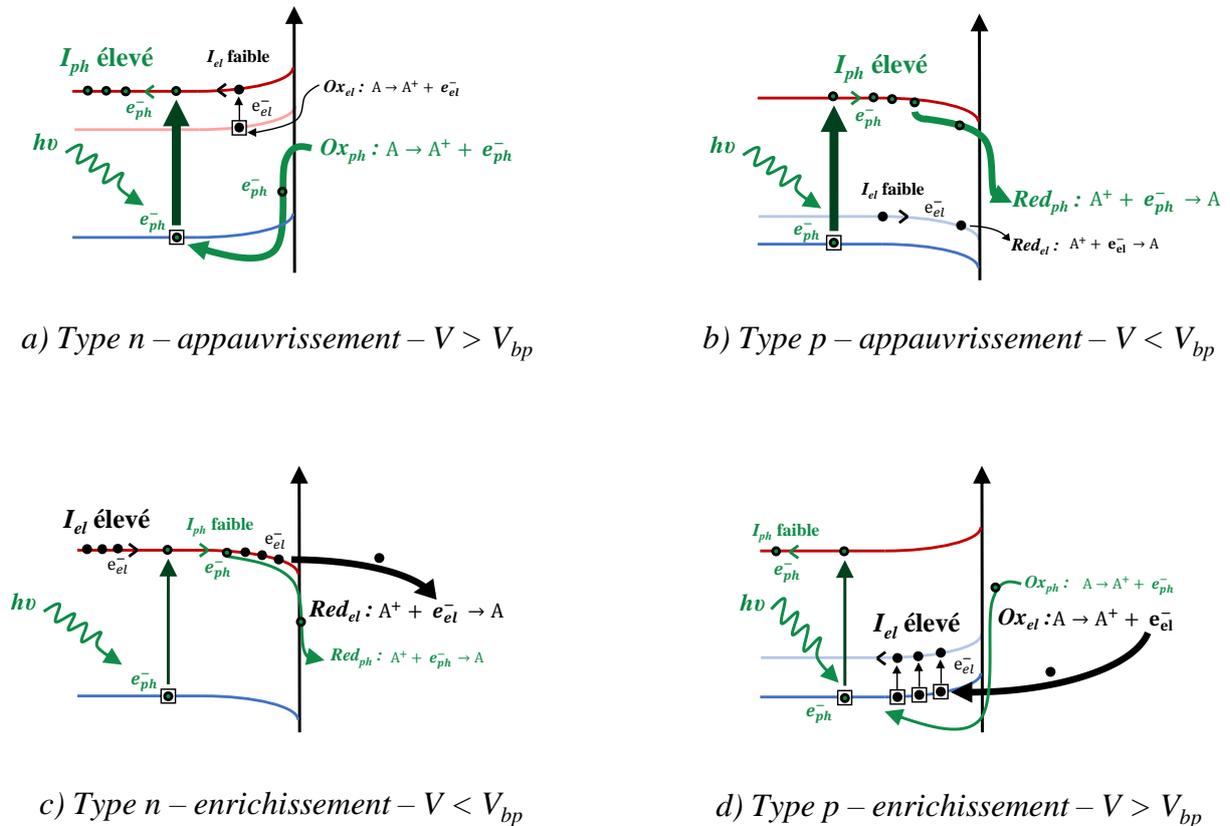


Figure II-12 : Représentation schématique d'un semiconducteur sous illumination en circuit fermé (a) type n en appauvrissement (b) type p en appauvrissement (c) type n en enrichissement (d) type p en enrichissement, avec A+/A un couple oxydant/réducteur, I_{el} et I_{ph} le courant électrochimique et le photocourant, e_{el}^- et e_{ph}^- les électrons impliqués dans le courant électrochimique et le photocourant. Les flèches représentent le mouvement des électrons

Dans les cas d'un semiconducteur de type n en situation d'appauvrissement et d'un semiconducteur de type p en enrichissement (Figure II-12.a-d), l'illumination photogénère une paire électron-trou. L'électron photogénéré est acheminé au sein du matériau, et une réaction d'oxydation dans l'électrolyte fournit un électron qui vient occuper le trou photogénéré. Ces phénomènes donnent naissance à un photocourant anodique. Dans les cas contraires (type p en appauvrissement et type n en enrichissement - Figure II-12.b-c), l'électron photogénéré est acheminé jusque la surface et est consommé par une réaction de réduction dans l'électrolyte,

généralisant un photocourant cathodique. Ces phénomènes sont représentés par les circuits verts sur la Figure II-12.

Le principe de la photoélectrochimie étant de mesurer le photocourant (I_{ph}) généré par un semiconducteur polarisé sous illumination, il est essentiel que la valeur du photocourant soit la plus importante possible, afin qu'il ne soit pas masqué par le courant électrochimique (I_{el}). Ainsi, la situation d'enrichissement (Figure II-12.c-d) n'est pas favorable à la photoélectrochimie ; le courant électrochimique élevé lié aux porteurs majoritaires (représenté en noir sur la Figure II-12, cf § 3.1.1.b - page 50) masque le photocourant, qui est lui-même faible voire nul en raison de la photogénération difficile (peu d'états disponibles, cf § 3.1.1.c - page 54). A l'inverse, la situation d'appauvrissement est intéressante pour les mesures photoélectrochimiques, puisque le courant électrochimique est minimisé et le photocourant maximisé.

Les mesures photoélectrochimiques consistent donc à plonger un semiconducteur dans un électrolyte et à le polariser de manière à le placer en situation d'appauvrissement ($V > V_{bp}$ pour type n, $V < V_{bp}$ pour type p). Le semiconducteur est ensuite illuminé (avec un faisceau lumineux d'énergie supérieure à son gap) afin de photogénérer des paires électrons-trous. Alors que les porteurs majoritaires sont évacués au sein du matériau, les porteurs minoritaires sont acheminés jusqu'à la surface et participent à une réaction redox dans l'électrolyte. Ce processus entraîne la formation d'un courant, appelé photocourant (I_{ph}), qui sera mesuré en fonction du potentiel appliqué et de l'énergie du faisceau lumineux.

e) Expression du photocourant

Le modèle proposé par Gärtner [145] et Butler [146] permet de décrire le photocourant pour une interface semiconducteur/électrolyte idéale, c'est-à-dire sans tenir compte d'éventuels phénomènes de recombinaison. Le photocourant s'exprime alors :

$$|I_{ph}| = q\Phi_0 \left\{ 1 - (e^{-\alpha_\lambda W_{sc}})(1 + \alpha_\lambda L_p)^{-1} \right\} \quad \text{Équation II-7}$$

avec I_{ph} le photocourant, q la charge élémentaire de l'électron, Φ_0 le flux de photons incident, α_λ le coefficient d'absorption de la lumière pour la longueur d'onde λ , L_p la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et W_{sc} la profondeur de la région de charge d'espace du semiconducteur de type n ou p telle que :

$$W_{sc} \text{ (type n)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_d}} \sqrt{V - V_{bp}} \quad \text{Équation II-8}$$

$$W_{sc} \text{ (type p)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_d}} \sqrt{V_{bp} - V} \quad \text{Équation II-9}$$

avec ε la permittivité diélectrique du semiconducteur, ε_0 la permittivité du vide, N_d la concentration en porteurs majoritaires, V le potentiel appliqué et V_{bp} le potentiel de bande plate du semiconducteur. Le coefficient d'absorption α_λ s'exprime :

$$\alpha_{\lambda} = A(h\nu - E_g)^n (h\nu)^{-1} = \delta_p^{-1} \quad \text{Équation II-10}$$

avec A une constante, h la constante de Planck, ν la fréquence de la lumière, E_g l'énergie de bande interdite du semiconducteur, δ_p la profondeur de pénétration de la lumière. La valeur de n dépend du type de transition bande-bande ($n = 0,5$ pour des transitions directes et $n = 2$ pour des transitions indirectes).

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires, L_p , s'exprime :

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad \text{Équation II-11}$$

avec D_p le coefficient de diffusion du porteur minoritaire et τ_p sa durée de vie.

Dans la plupart des cas, la profondeur de pénétration de la lumière δ_p est grande devant W_{SC} et L_p , et l'expression du photocourant peut-être linéarisée :

$$|I_{ph \text{ type } n}| = q\Phi_0 A (h\nu - E_g)^n (h\nu)^{-1} \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d}} \sqrt{V - V_{bp}} \quad \text{Équation II-12}$$

$$|I_{ph \text{ type } p}| = q\Phi_0 A (h\nu - E_g)^n (h\nu)^{-1} \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d}} \sqrt{V_{bp} - V} \quad \text{Équation II-13}$$

Hormis la potentiel appliqué V et l'énergie lumineuse $h\nu$, tous les paramètres de ces équations sont considérés comme constants tout au long des mesures (le cas du flux de photons incident Φ_0 est développé plus loin - cf § 3.1.2.a - page 61). La valeur du photocourant ne dépend alors que du potentiel appliqué V et de l'énergie $h\nu$ lumineuse du faisceau incident.

A potentiel appliqué V fixe, l'expression du photocourant I_{ph} peut ainsi être exprimée en fonction de l'énergie lumineuse $h\nu$ et du gap E_g :

$$(|I_{ph}| \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1 (h\nu - E_g) \quad \text{Équation II-14}$$

avec C_1 une constante. En mesurant l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse (désignée par « **courbe en énergie** » dans le reste de ce manuscrit), et en traçant $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$, il est possible, si le graphique obtenu est une droite, d'obtenir la valeur du gap E_g par extrapolation à $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = 0$. Les transitions dans les oxydes étant généralement indirectes, seule la transformée indirecte $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (désignée par « **transformée linéaire** » dans le reste du manuscrit) sera utilisée. La Figure II-13 représente la détermination du gap par l'acquisition d'une courbe en énergie (Figure II-13.a) et le tracé de sa transformée linéaire (Figure II-13.b).

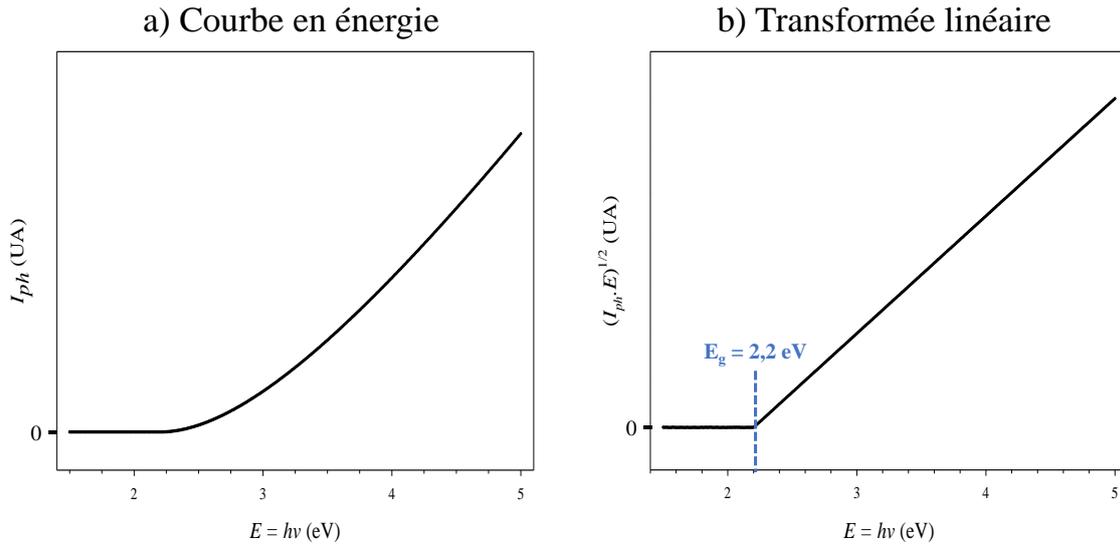


Figure II-13 : Représentation schématique de la détermination du gap par photoélectrochimie (a) courbe en énergie (b) courbe en potentiel

En lumière monochromatique, c'est-à-dire pour $h\nu$ fixe, l'expression du photocourant ne dépend que du potentiel appliqué V :

$$|I_{ph \text{ type } n}| = C_2 \sqrt{V - V_{bp}} \quad \text{Équation II-15}$$

$$|I_{ph \text{ type } p}| = C_2 \sqrt{V_{bp} - V} \quad \text{Équation II-16}$$

avec C_2 une constante. A partir de ces équations, on en déduit que la courbe $I_{ph}^2 = f(V)$ est une droite dont l'extrapolation à $I_{ph}^2 = 0$ permet de connaître la valeur de V_{bp} . Cependant, les recombinaisons négligées dans le modèle étant présentes en réalité, la linéarité de $I_{ph}^2 = f(V)$ n'est que très rarement observée expérimentalement, et la valeur de V_{bp} est généralement prise comme celle d'apparition du photocourant.

En traçant l'évolution du photocourant en fonction du potentiel appliqué $I_{ph} = f(V)$ (désignée par « **courbe en potentiel** » dans le reste du manuscrit), il est possible d'identifier le type de semiconducteur. Si I_{ph} augmente (resp. diminue) avec le potentiel appliqué V , le semiconducteur est de type n (resp. type p). La Figure II-14 présente les allures typiques des courbes en potentiel rencontrées lors de mesures photoélectrochimiques.

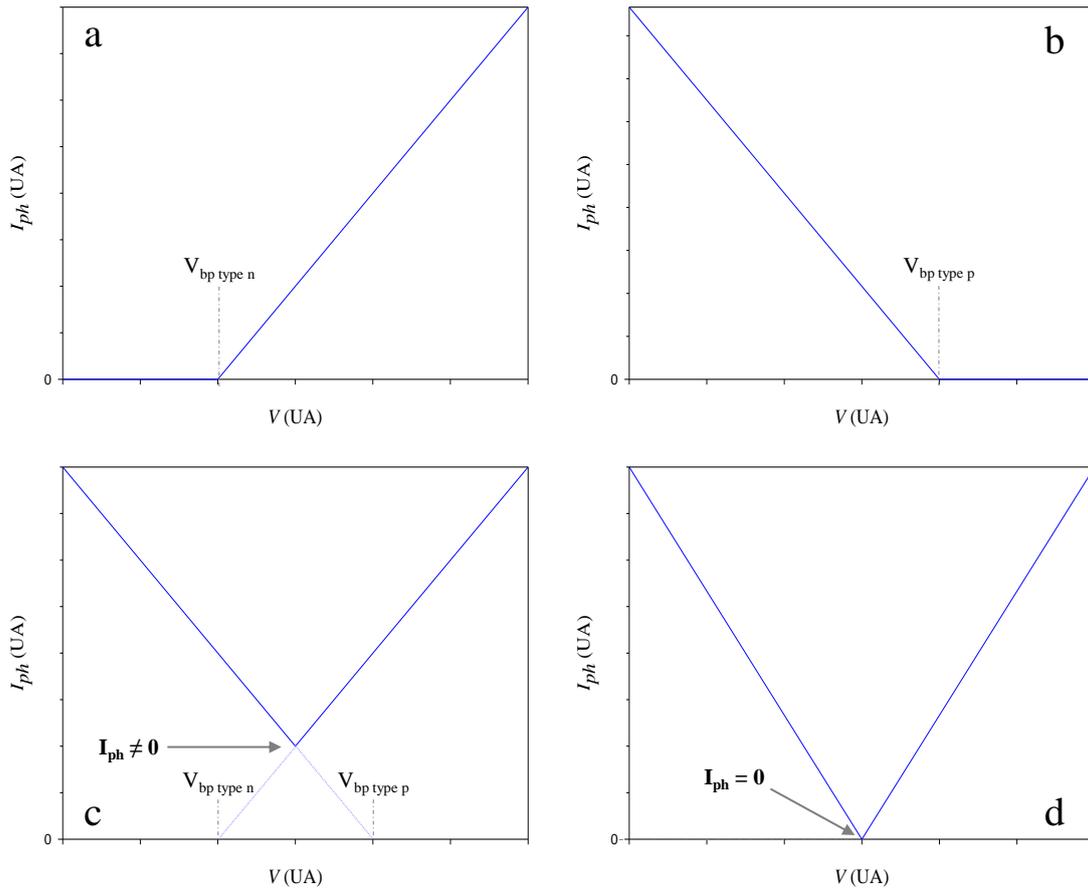


Figure II-14 : Représentation schématique de courbes en potentiels de (a) semiconducteur type n (b) semiconducteur type p (c) semiconducteurs type n et type p (d) semiconducteur intrinsèque

La Figure II-14.a (resp. Figure II-14.b) est la signature typique d'un semiconducteur de type n (resp. type p), puisque le photocourant augmente (resp. diminue) avec le potentiel dès que (resp. jusqu'à ce que) $V > V_{bp}$. La Figure II-14.c présente une allure en V dont le minimum ne passe pas par $I_{ph} = 0$. Cette allure est caractéristique d'un matériau qui présente une contribution de type n et une autre de type p, dont les potentiels de bande plate peuvent être déterminés par extrapolation de chacune des deux pentes à $I_{ph} = 0$. Enfin, la Figure II 14.d, qui a également une allure en V mais dont le minimum passe par $I_{ph} = 0$, est associée à un semiconducteur intrinsèque, c'est-à-dire dont les concentrations en électrons et trous sont égales. En photoélectrochimie, ainsi que dans la suite du manuscrit, ce matériau sera désigné comme « *isolant* ».

3.1.2. Montage expérimental

Il a été expliqué dans la partie précédente qu'un semiconducteur plongé dans un électrolyte, polarisé et illuminé par un faisceau monochromatique pouvait générer un photocourant. La variation de ce photocourant en fonction de l'énergie lumineuse permet d'identifier la valeur du gap du semiconducteur, alors que l'évolution du photocourant avec le potentiel appliqué permet de déterminer son type de semiconduction. Dans cette partie, les montages expérimentaux utilisés pour les mesures photoélectrochimiques seront présentés.

Les différentes configurations PEC développées au laboratoire utilisent toutes une base de montage commun. L'échantillon de chrome oxydé (rappelons que Cr_2O_3 se comporte comme un semiconducteur) est utilisé comme électrode de travail dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes (Figure II-15). L'aire d'oxyde exposée est un disque de 5 mm de diamètre (aire exposée d'environ $0,8 \text{ cm}^2$). La contre électrode est un carré de platine de 1 cm^2 et l'électrode de référence une électrode au sulfate mercureux (ESM ou MSE) dont le potentiel est égal à $0,650 \text{ mV/ESH}$. Ces trois électrodes sont placées dans une cellule électrochimique en quartz dont l'électrolyte est une solution aqueuse de sulfate de sodium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8$), et sont pilotées par un potentiostat (*EG&G, Princeton applied research, modèle 273A*).

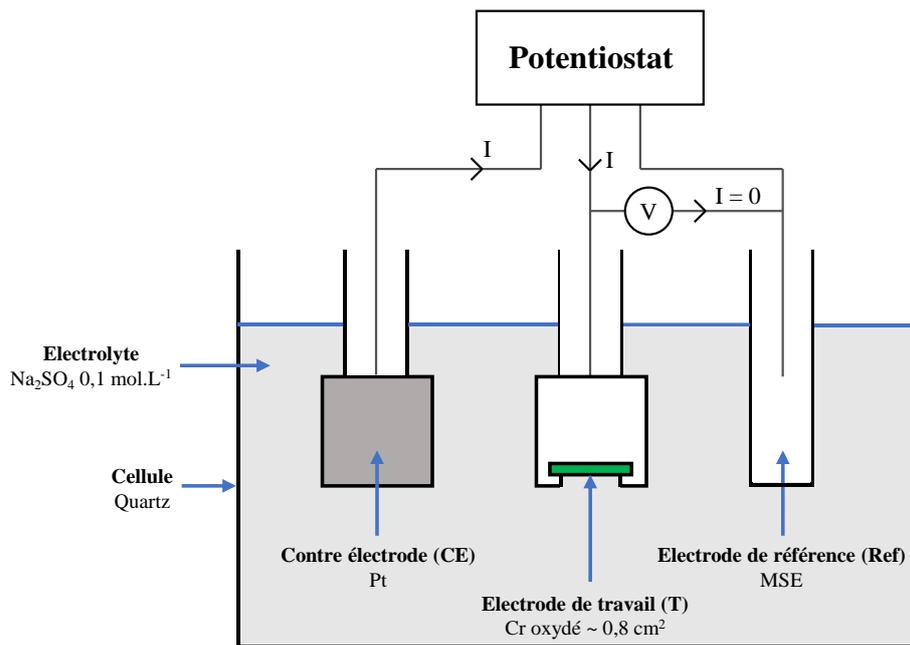


Figure II-15 : Représentation schématique de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée dans le montage de photoélectrochimie (sens du courant arbitraire)

Dans les montages PEC utilisés (Figure II-16), l'électrode de travail (l'oxyde semiconducteur) est illuminée par un faisceau monochromatique. Le photocourant généré est mesuré grâce à la technique de détection synchrone ou « Lock-in » [147]. Cette technique consiste à moduler le faisceau lumineux arrivant sur l'électrode de travail (fréquence de hachage $f_H = 15 \text{ Hz}$) à l'aide d'un hacheur mécanique (*Amatek, modèle 197*). Cette modulation du signal lumineux entraîne une modulation du photocourant à la même fréquence. La mesure de l'amplitude de ce photocourant et de son déphasage par rapport au signal lumineux est réalisée grâce à une détection synchrone (*Stanford research systems, modèle SR830 DSP*), dont le signal d'entrée est relié à la sortie courant du potentiostat. Cette procédure permet d'extraire le photocourant du courant électrochimique global⁶. Le photocourant est exprimé sous la forme d'un module,

⁶ Bien que l'on travaille de manière à maximiser le photocourant (situation d'appauvrissement du semiconducteur), celui-ci reste très faible devant le courant électrochimique. Cela justifie l'utilisation de la détection synchrone pour extraire ce faible photocourant du courant électrochimique global.

qui représente l'intensité du courant en valeur absolue, et d'un angle de déphasage φ , qui donne une indication sur le signe du photocourant : une variation de l'angle de déphasage de 180° est due à un changement de signe du photocourant, donc à un changement de type de semiconduction. Le contrôle de l'installation (source lumineuse, potentiostat et détection synchrone) est réalisé depuis un ordinateur par le biais d'un programme développé au laboratoire.

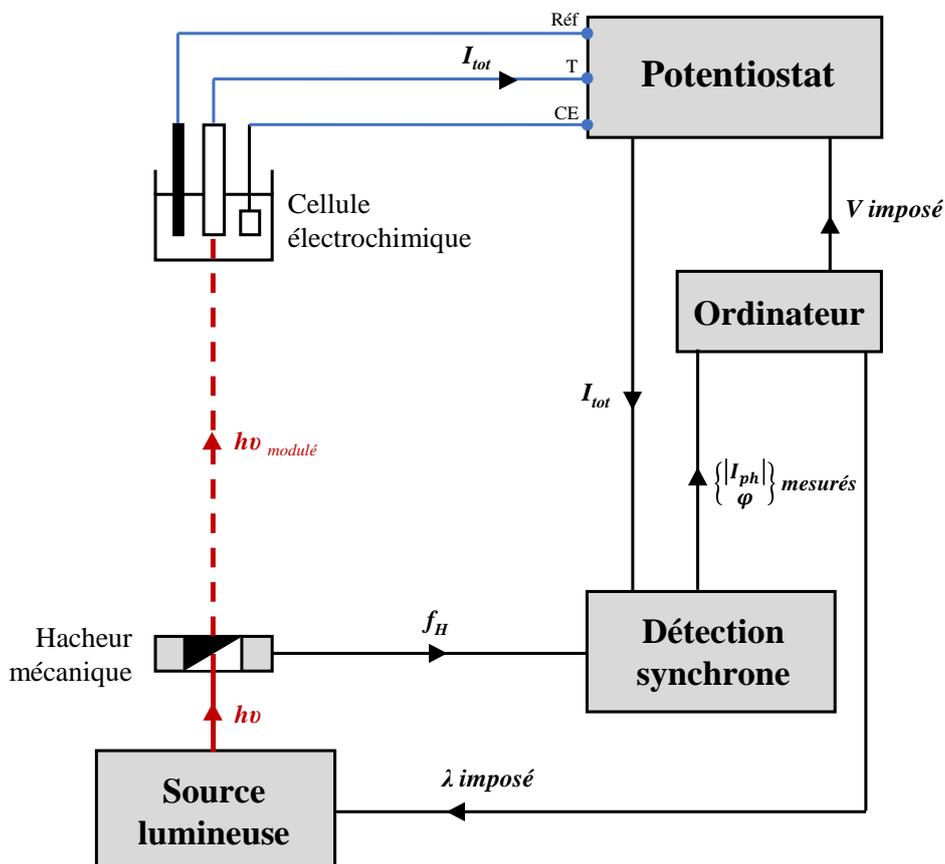


Figure II-16 : Représentation schématique du montage de photoélectrochimie, avec *Réf* l'électrode de référence, *T* l'électrode de travail, *CE* la contre électrode, λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique, $h\nu$ l'énergie du faisceau lumineux (modulé ou non), I_{tot} le courant total, V le potentiel imposé par le potentiostat, f_H la fréquence de hachage et I_{ph} le photocourant

Les mesures photoélectrochimiques peuvent être réalisées à différentes échelles ; macroscopiques, mesoscopiques ou microscopiques, qui sont toutes basées sur l'installation qui vient d'être présentée. Les paragraphes suivants décrivent ces techniques et les montages expérimentaux associés.

a) Macro-PEC

La configuration macro-PEC permet de signer les propriétés semiconductrices d'un oxyde à l'échelle macroscopique. Dans cette configuration (Figure II-17), toute la surface de l'électrode de travail ($\sim 0,8 \text{ cm}^2$) est illuminée par faisceau lumineux issu d'une lampe à arc Xénon (170W, Newport, modèle 67001) couplée à un monochromateur à réseaux (Newport, modèle 74125).

Ce couplage lampe-monochromateur permet d'obtenir une fenêtre monochromatique de l'ordre de 2 nm autour d'une valeur moyenne ajustable au nanomètre près.

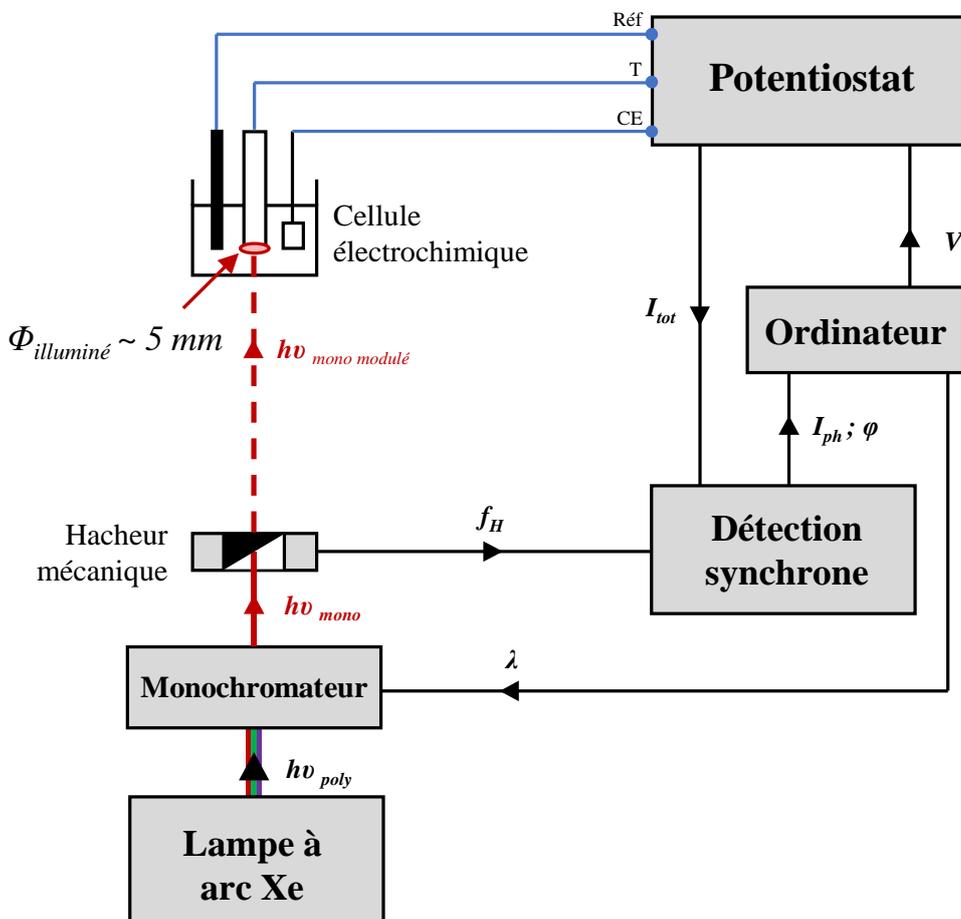


Figure II-17 : Représentation schématique du montage de Macro PEC, avec *Réf* l'électrode de référence, *T* l'électrode de travail, *CE* la contre électrode, λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique, $h\nu$ l'énergie du faisceau lumineux (polychromatique, monochromatique, modulé ou non), I_{tot} le courant total, V le potentiel imposé par le potentiostat, f_H la fréquence de hachage, I_{ph} le photocourant et Φ le diamètre de la zone illuminée

Le spectre de lampe (Figure II-18), mesuré avec une photodiode (*Newport, modèle 918D-UV-OD3*), met en évidence que le flux de photon (Φ_0) arrivant à la surface de l'oxyde dépend de la longueur considérée. L'intensité du photocourant étant proportionnelle à ce flux lumineux (cf § 3.1.1.e - page 56), il est nécessaire de normaliser la valeur du photocourant brut mesurée (I_{ph}^B) par la valeur du flux de photons (Φ_0) qui dépend de la longueur d'onde considérée. Ce photocourant normalisé est exprimé par la relation suivante :

$$I_{ph} = \frac{I_{ph}^B}{\Phi_0 (=f(h\nu))} \quad \text{Équation II-17}$$

Dans la suite du manuscrit, les valeurs de photocourant (notées I_{ph}) auront systématiquement été corrigées du flux de photon à la longueur d'onde donnée.

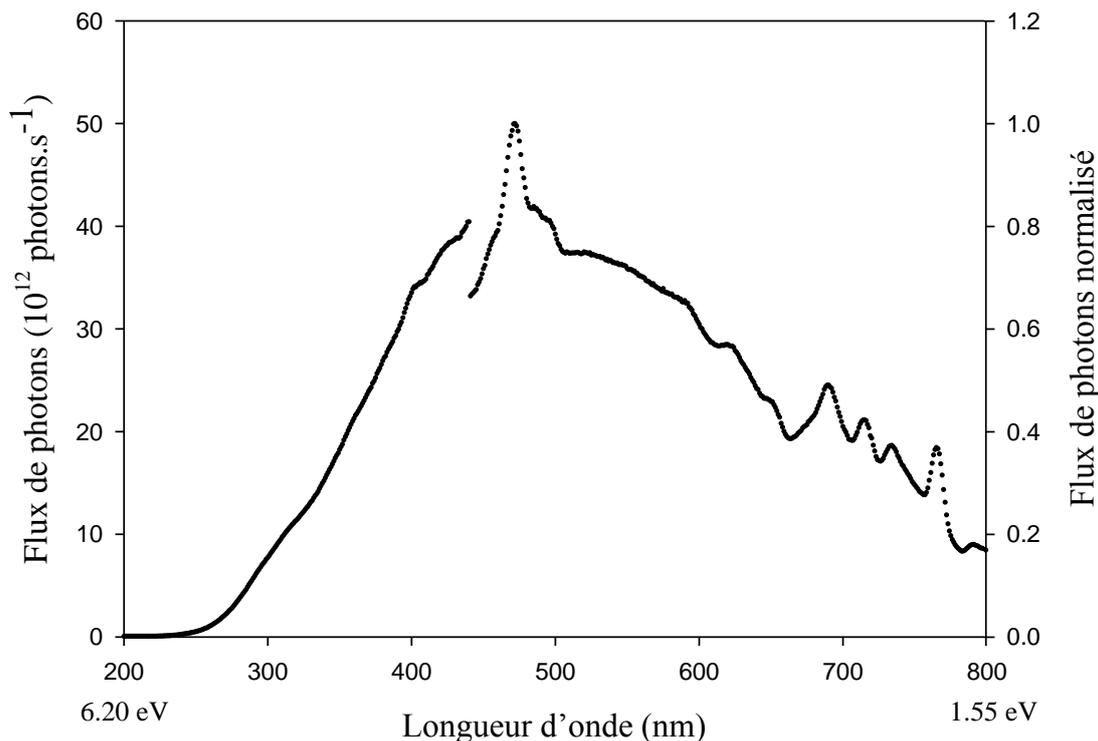


Figure II-18 : Spectre de lampe de la lampe à arc Xénon à 170 W

Le spectre de lampe montre également une discontinuité du flux lumineux à 440 nm. Ce phénomène est lié à l'introduction (ou retrait) d'un filtre sur le chemin optique du faisceau. Celui-ci a pour objectif de s'affranchir du second ordre du monochromateur à réseau, présent pour des longueurs d'ondes supérieures.

La configuration macro PEC permet ainsi d'évaluer l'effet du potentiel appliqué ainsi que celui de l'énergie lumineuse (de 200 à 800 nm, soit de 6,20 à 1,55 eV) sur le photocourant.

b) Meso-PEC

La configuration meso-PEC (Figure II-19) permet de réaliser des mesures photoélectrochimiques à une échelle plus localisée. Elle utilise un montage expérimental semblable à celui de la macro-PEC. Cette fois, la source lumineuse est focalisée à travers l'objectif d'un microscope optique inversé (*Olympus, modèle IX71*), illuminant l'échantillon sur une aire d'environ 50 μm de diamètre. Le diviseur de faisceau lumineux (*Edmund Optics Inc*) du microscope permet de positionner le faisceau lumineux focalisé sur la zone d'intérêt de l'échantillon, dont l'image optique est obtenue par une camera CCD (*ColorView*).

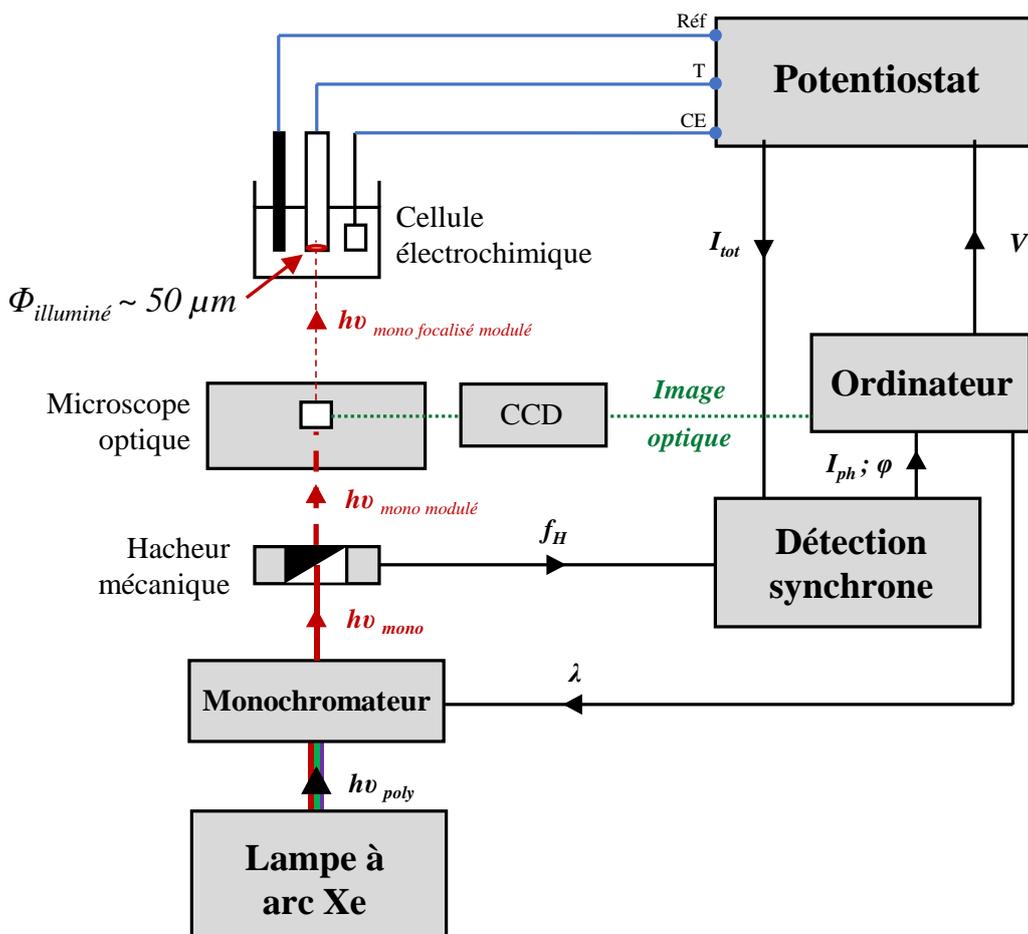


Figure II-19 : Représentation schématique du montage de Meso-PEC, avec Réf l'électrode de référence, T l'électrode de travail, CE la contre électrode, λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique, $h\nu$ l'énergie du faisceau lumineux (polychromatique, monochromatique, modulé ou non, focalisé ou non), I_{tot} le courant total, V le potentiel imposé par le potentiostat, f_H la fréquence de hachage, I_{ph} le photocourant Φ le diamètre de la zone illuminée

La configuration meso-PEC permet ainsi de mesurer le photocourant de manière localisée sur une zone d'intérêt (50 μm de diamètre) et d'évaluer l'effet du potentiel appliqué et de l'énergie lumineuse (de 200 à 800 nm).

c) Micro-PEC

La configuration micro-PEC permet de donner une information sur la distribution latérale du photocourant à l'échelle micrométrique. La configuration Micro-PEC utilise un montage semblable à celui de la meso-PEC avec un laser Argon (*Coherent, modèle Innova 90C-A6*) comme source lumineuse à la place du couple lampe Xe - monochromateur (Figure II-20). Dans cette configuration, le faisceau lumineux issu du laser est focalisé dans l'objectif du microscope en un point d'environ 1 μm . L'échantillon, dont la zone d'intérêt a été repérée par une image optique, est ensuite déplacé en x et y à l'aide d'une platine motorisée haute résolution (*Marzhauser, modèle Scan IM120 x 100*), avec un pas de 2 μm . Le photocourant est mesuré pour chaque coordonnée (x,y) (généralement 300 x 300 points), permettant d'établir une cartographie de la distribution du photocourant sur la zone d'intérêt (600 x 600 μm).

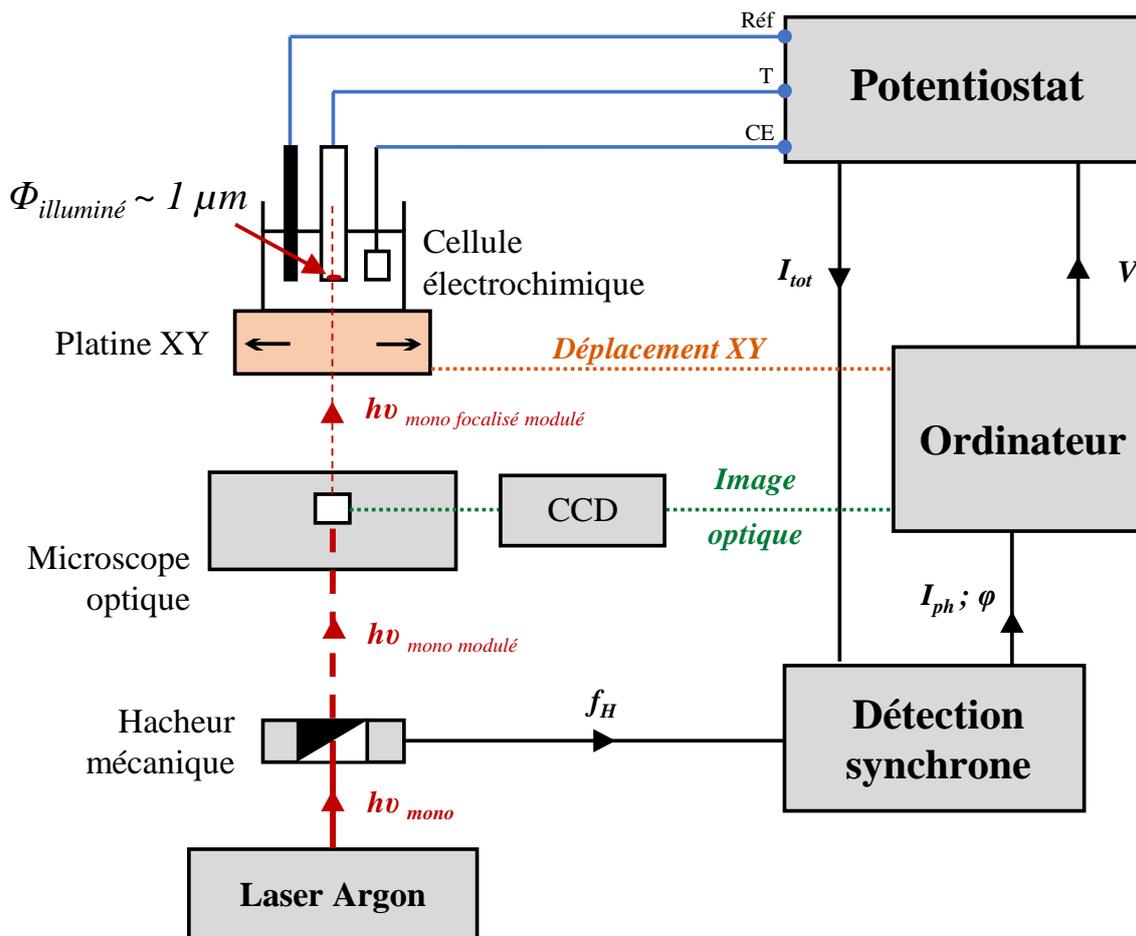


Figure II-20 : Représentation schématique du montage de Micro PEC, avec *Réf* l'électrode de référence, *T* l'électrode de travail, *CE* la contre électrode, λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique, $h\nu$ l'énergie du faisceau lumineux (monochromatique, modulé ou non, focalisé ou non), I_{tot} le courant total, V le potentiel imposé par le potentiostat, f_H la fréquence de hachage, I_{ph} le photocourant et Φ le diamètre de la zone illuminée

Si l'utilisation du laser argon permet d'obtenir un faisceau très focalisé ($1 \mu\text{m}$), celui-ci ne nous permet de sonder que des niveaux discrets d'énergie lumineuse, dont les plus intenses sont répertoriés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Principales raies lumineuses et flux de photon du laser Ar UV-Visible

Domaine	λ (nm)	E (eV)	Flux lumineux (10^{15} photons. s^{-1})
UV	351,1	3,54	33
	363,8	3,41	61
	454,5	2,73	67
Visible	476,5	2,60	260
	488,0	2,54	22
	514,0	2,41	320

Le gap de la chromine étant compris entre 3,0 et 3,5 eV (cf Chapitre I : 2.3.1 - page 25), seules les raies UV (3,54 et 3,41 eV) permettent de photogénérer des paires électrons-trous dans Cr₂O₃. Ce sont donc ces raies laser qui seront utilisées en micro-PEC. On notera par ailleurs que le flux lumineux délivré par le laser à ces énergies est 1000 fois plus important que le flux maximal de la lampe à arc Xe (60.10¹⁵ photons.s⁻¹ contre 40.10¹² photons.s⁻¹).

La configuration micro-PEC permet donc de cartographier le photocourant sur une zone de plusieurs centaines de microns avec une résolution micrométrique, et d'en évaluer la réponse en potentiel pour des niveaux d'énergie discrets (3,54 et 3,41 eV).

3.2. Caractérisations microscopiques électroniques

La microstructure des échantillons oxydés a été caractérisée par différentes techniques microscopiques (ASTAR, MET, MEB, FIB-MEB). Un soin tout particulier est apporté à la description de la technique ASTAR, qui est une technique moins répandue que les autres et spécifiquement développée au laboratoire.

3.2.1. ASTAR

ASTAR[®] est le nom commercial du système ACOM (Automated Crystal Orientation Mapping) équipé du module DigiSTAR[®] et commercialisé par la société NanoMEGAS[®]. Cet outil permet de cartographier l'orientation cristalline d'un matériau avec une résolution nanométrique, par acquisition d'une série de clichés de diffraction dans un microscope électronique en transmission (MET).

a) Diffraction des électrons - Principe général

Le phénomène de diffraction se produit lorsqu'un échantillon cristallin, irradié par un faisceau électronique, répond aux conditions de Bragg, définies par l'équation suivante :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Équation II-18}$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ l'angle de Bragg entre le faisceau incident et le plan (hkl), n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde du faisceau électronique.

Lorsqu'un faisceau monochromatique d'électrons de longueur d'onde λ irradie un échantillon, les électrons diffusent dans toutes les directions de l'espace. S'il n'y a pas d'interaction entre le faisceau et la matière, celui-ci traverse l'échantillon et est appelé faisceau transmis. Si l'angle entre le faisceau incident et une famille de plan (hkl) répond aux conditions de Bragg, ces ondes interfèrent constructivement et entraînent un phénomène de diffraction du faisceau dans une direction donnée [148,149], tel qu'illustré dans la Figure II-21.

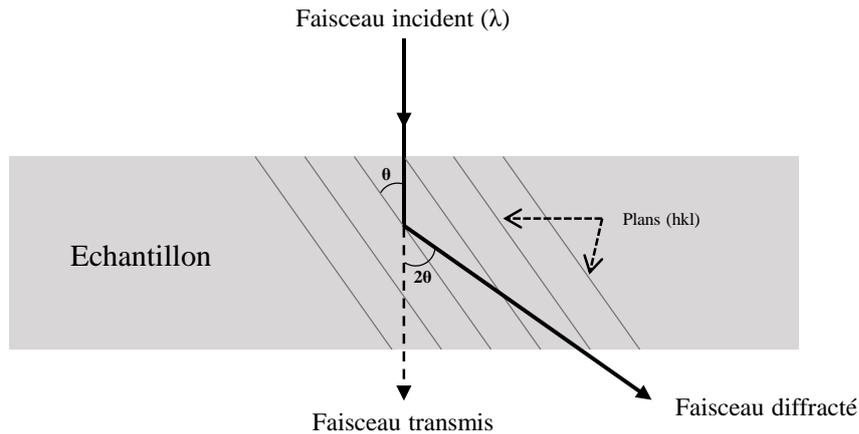


Figure II-21 : Représentation schématique du phénomène de diffraction avec λ la longueur d'onde du faisceau incident et θ l'angle de Bragg

Dans un TEM, les faisceaux diffractés et transmis sont focalisés en passant à travers la lentille objectif (Figure II-22.a). Une image ($A'B'$) de l'échantillon (objet AB) se forme dans le plan image et une figure de diffraction (points F et G) dans le plan de diffraction (ou plan focal de la lentille objectif). En plaçant un moyen d'observation (écran fluorescent, caméra CCD, négatif photographique, etc.) dans l'un de ces deux plans, on peut ainsi observer le cliché de diffraction de l'échantillon (Figure II-22.b) ou son image (Figure II-22.c).

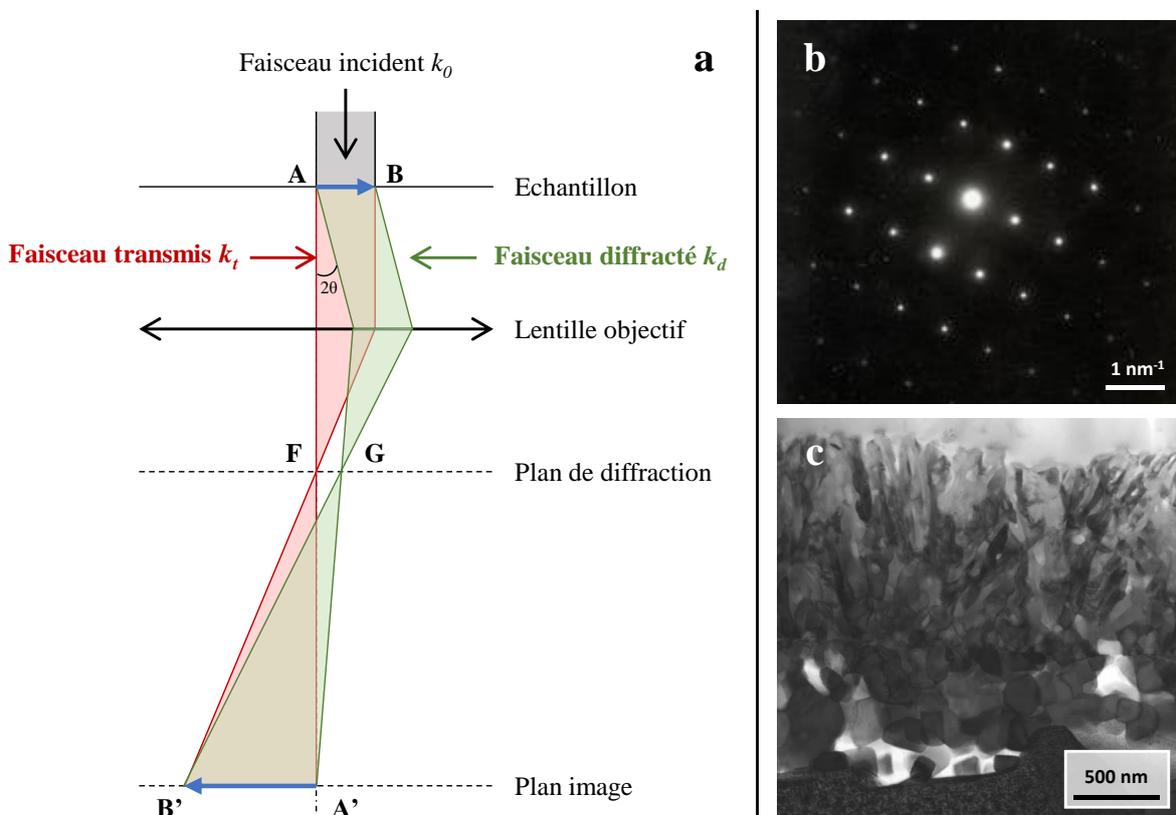


Figure II-22 : (a) Représentation schématique du phénomène de diffraction dans un microscope électronique en transmission et formation du (b) cliché de diffraction (c) image de l'échantillon, avec θ l'angle de Bragg, k_0 le faisceau incident, k_t le faisceau transmis et k_d le faisceau diffracté

La diffraction électronique peut également être représentée en utilisant la construction de la sphère d'Ewald dans l'espace réciproque. Le réseau réciproque d'un cristal est constitué de nœuds (chacun étant caractéristique d'une famille de plan (hkl)) dont l'origine est située à l'aplomb du faisceau incident k_0 . La sphère d'Ewald est définie comme une sphère de rayon $2\pi/\lambda$ (avec λ la longueur d'onde du faisceau incident) centrée sur le faisceau incident. Dans cette représentation, la diffraction a lieu lorsque la sphère d'Ewald intersecte les nœuds du réseau réciproque (Figure II-23).

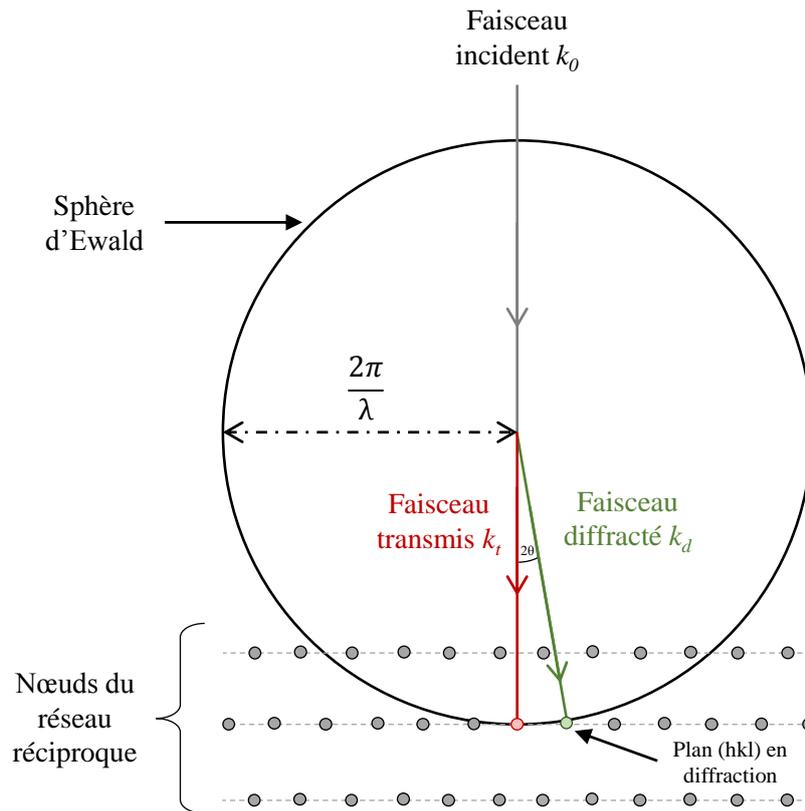


Figure II-23 : Représentation schématique du phénomène de diffraction avec le réseau réciproque et la sphère d'Ewald, avec θ l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde du faisceau incident, k_0 le faisceau incident, k_t le faisceau transmis et k_d le faisceau diffracté

Dans le cas de la diffraction des électrons en microscopie en transmission, les conditions de diffraction sont moins restrictives. On parle d'adoucissement des conditions de Bragg. D'une part, la microscopie en transmission demande de travailler avec des échantillons extrêmement minces (lames minces d'épaisseur < 200 nm). Cette faible dimension selon la direction de propagation des électrons conduit à un relâchement des conditions de Bragg [150]. Les nœuds du réseau réciproque prennent alors la forme de bâtonnets, beaucoup plus simples à intersecter par la sphère d'Ewald que de simples nœuds. D'autre part, la longueur d'onde des électrons étant très faible, le rayon de la sphère d'Ewald ($2\pi/\lambda$) est très grand par rapport aux fréquences du réseau réciproque (Figure II-24). Pour ces deux raisons, les conditions d'observation de diffraction sont grandes.

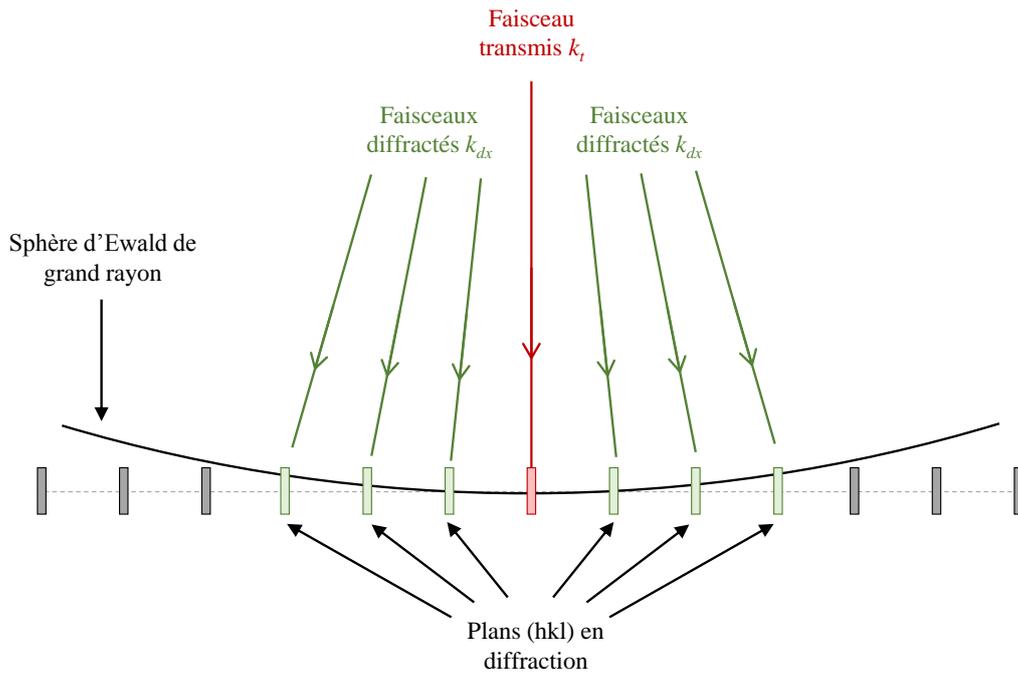


Figure II-24 : Représentation schématique en coupe de l'adoucissement des conditions de Bragg en diffraction des électrons sous microscopie électronique en transmission avec k_t le faisceau transmis et k_{dx} les faisceaux diffractés

Le cliché de diffraction peut être décrit comme une coupe plane du réseau réciproque, dont chaque point, qui correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald avec les bâtonnets du réseau réciproque, représente une famille de plans (hkl). La Figure II-25 présente une vue en coupe (Figure II-25.a) et de dessus (Figure II-25.b) de l'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque, ainsi que le cliché de diffraction associé (Figure II-25.c).

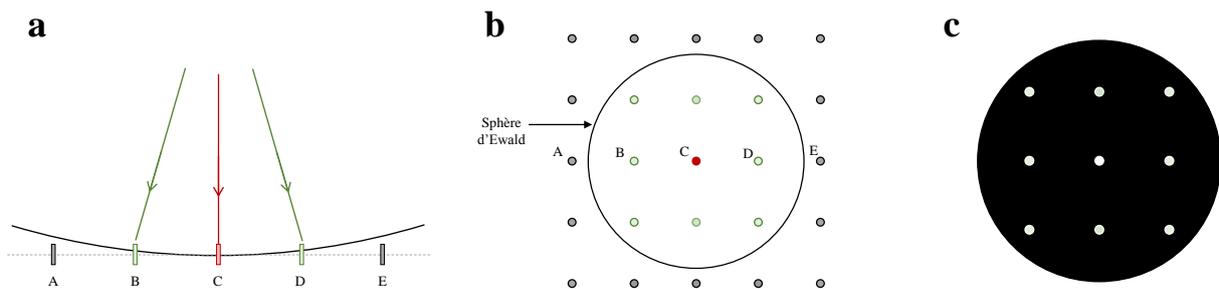


Figure II-25 : Représentation schématique de l'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque (a) vue en coupe (b) vue de dessus, et de la formation du cliché de diffraction (c)

L'intensité diffractée de ces points dépend notamment de l'écart à Bragg noté s , qui est la distance entre le centre du bâtonnet et le point d'intersection de la sphère d'Ewald (Figure II-26).

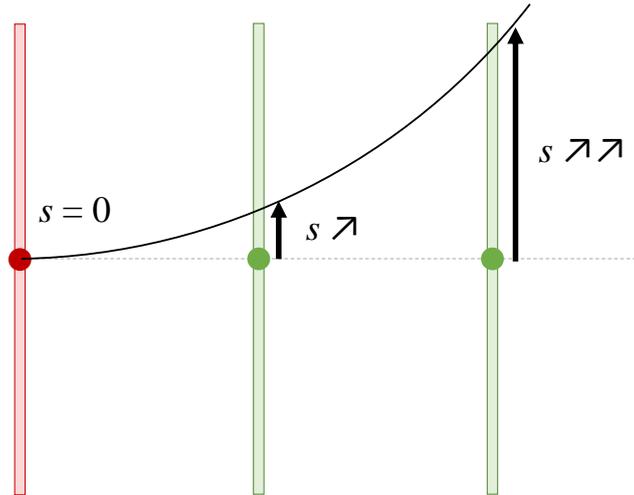


Figure II-26 : Représentation schématique de la distance s entre le centre du bâtonnet du réseau réciproque et le point d'intersection avec la sphère d'Ewald

Dans le cas idéal, le faisceau incident, sur une famille de plans, se décompose en un faisceau transmis et un unique faisceau diffracté. Dans cette situation, appelée régime cinématique (Figure II-27.a), l'intensité diffractée I est maximale lorsque s est nul et décroît rapidement lorsque l'on s'éloigne des conditions de Bragg ($s \neq 0$). Ce profil $I = f(s)$ étant toujours le même, l'exploitation des clichés de diffraction obtenus dans ce régime est aisée.

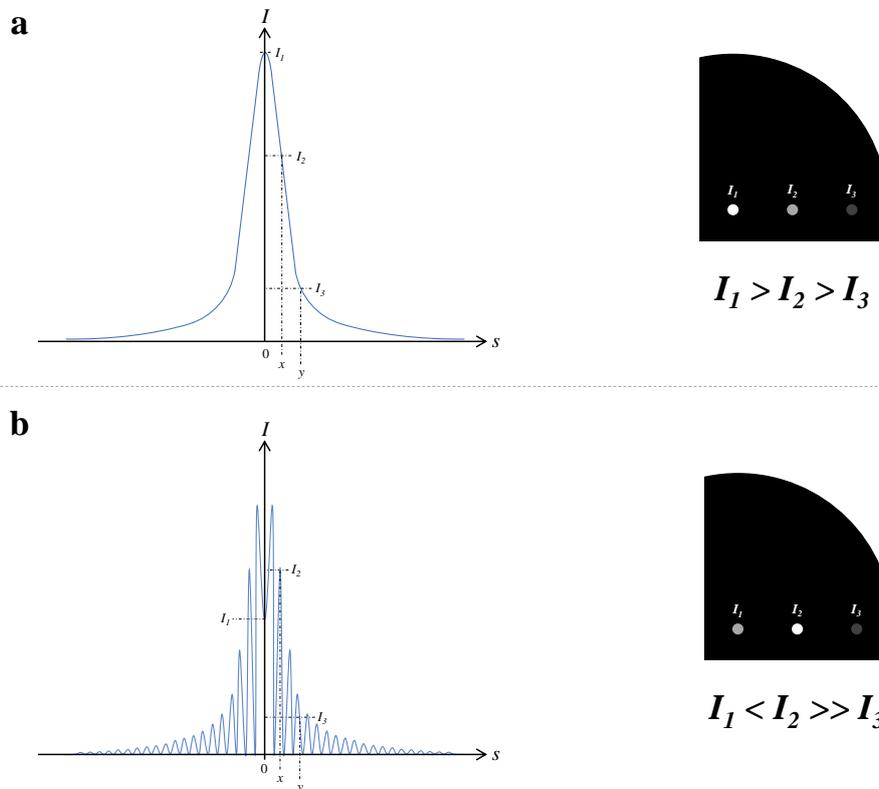


Figure II-27 : Représentation schématique de l'intensité du faisceau diffracté et du diffractogramme associé en régime (a) cinématique (b) dynamique avec I_1 , I_2 et I_3 les intensités des faisceaux diffractés pour $s = 0$, $s = x$ et $s = y$

Cependant, la situation réelle est plus complexe, puisque le faisceau diffracté peut à son tour diffracter à de multiples reprises avec les atomes de l'échantillon (cas de la diffraction multiple). Dans ce régime, appelé régime dynamique (Figure II-27.b), la relation entre s et I l'intensité diffractée est plus délicate à déterminer, et dépend fortement de paramètres tels que l'épaisseur, la qualité cristalline et l'orientation de la zone sélectionnée [151]. L'exploitation quantitative des clichés de diffraction n'est alors possible que si ces paramètres sont connus avec précision, ce qui n'est que très rarement le cas. Ce régime n'est donc pas adapté à l'indexation et l'identification de phases par les clichés de diffraction.

b) Précession du faisceau d'électrons

L'utilisation de la précession du faisceau d'électron permet d'améliorer la qualité des clichés de diffraction, en augmentant le nombre de plans (hkl) sondés et en se rapprochant du régime cinématique [152–157] (Figure II-28).

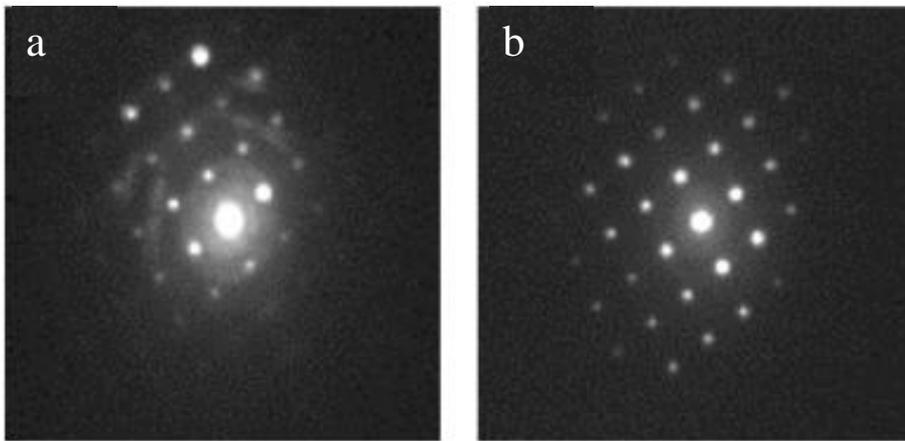


Figure II-28 : Cliché de diffraction d'un cristal de Si (a) sans précession (b) avec précession (d'après [152])

Dans cette configuration, le faisceau d'électrons incident est incliné d'un angle α (angle de précession) par rapport à la normale à l'échantillon et tourne à une fréquence donnée. Il suit ainsi la surface d'un cône dont l'axe est perpendiculaire à l'échantillon. Dans le plan de diffraction, le cliché de diffraction est composé de cercles de diffraction qui correspondent au mouvement circulaire du faisceau incident. L'utilisation de lentilles et bobines déflectrices permet de refocaliser ces faisceaux diffractés et transmis, de telle sorte que le cliché de diffraction final soit composé de points (Figure II-29).

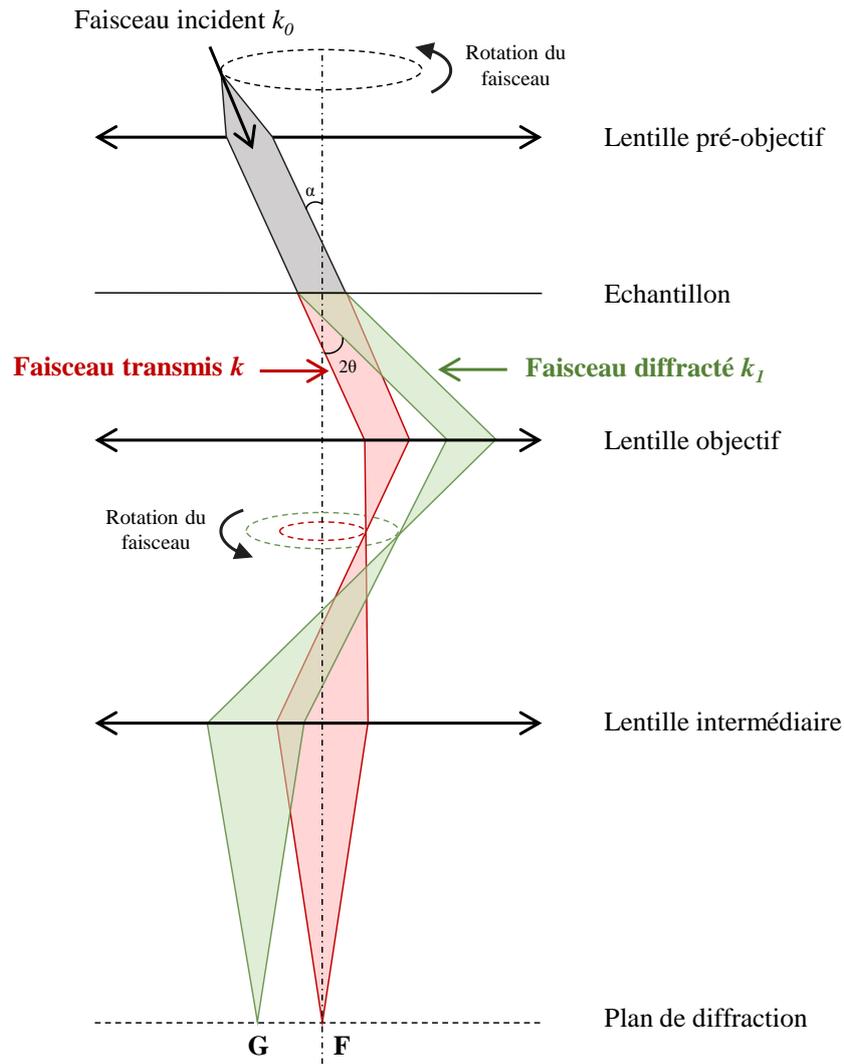


Figure II-29 : Représentation schématique du phénomène de diffraction électronique dont le faisceau électronique incident fonctionne en précession, avec α l'angle de précession et θ l'angle de Bragg

Dans l'espace réciproque, la précession peut être représentée par une inclinaison et une rotation de la sphère d'Ewald autour de la normale (Figure II-30). Sur cette représentation, on constate que la précession permet d'intersecter des bâtonnets plus éloignés des conditions de Bragg, et donc de sonder une plus grande partie du réseau réciproque. On obtient ainsi des clichés de diffraction plus riches en information que sans précession.

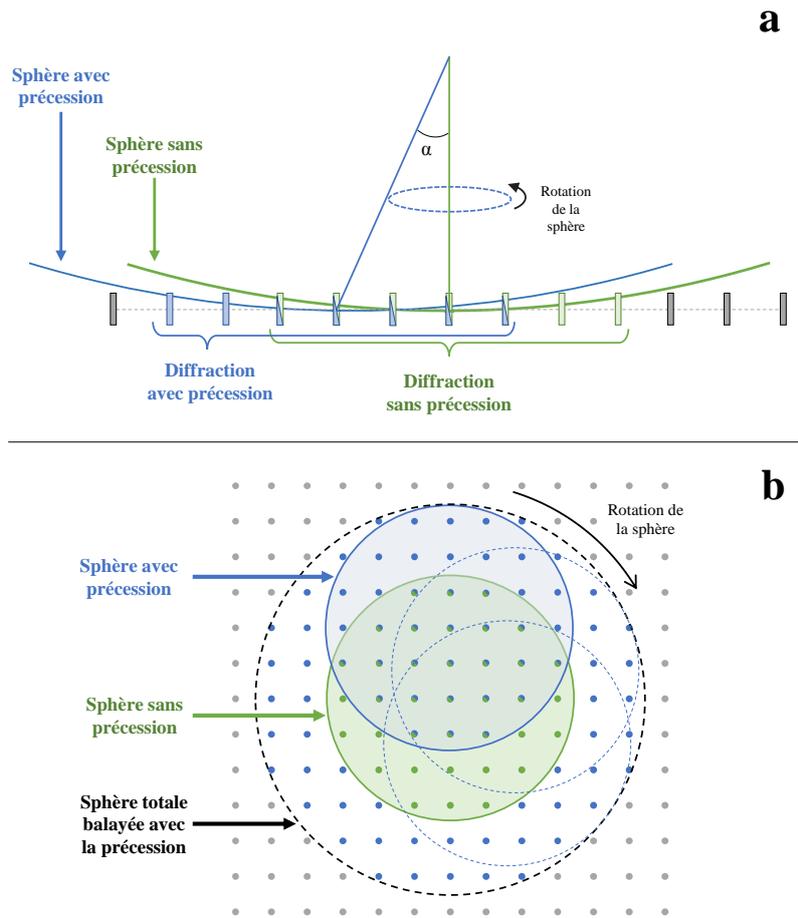


Figure II-30 : Représentation schématique de l'effet de la précession sur la représentation du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald (a) vue en coupe (b) vue de dessus, avec α l'angle de précession

Sans précession, la sphère d'Ewald intersecte les bâtonnets ponctuellement, à une distance s_0 de leur centre (Figure II-31.a). L'utilisation de la précession permet d'étendre cette zone d'intersection (de s_x à s_y) et de sonder une plus grande section du bâtonnet (Figure II-31.b).

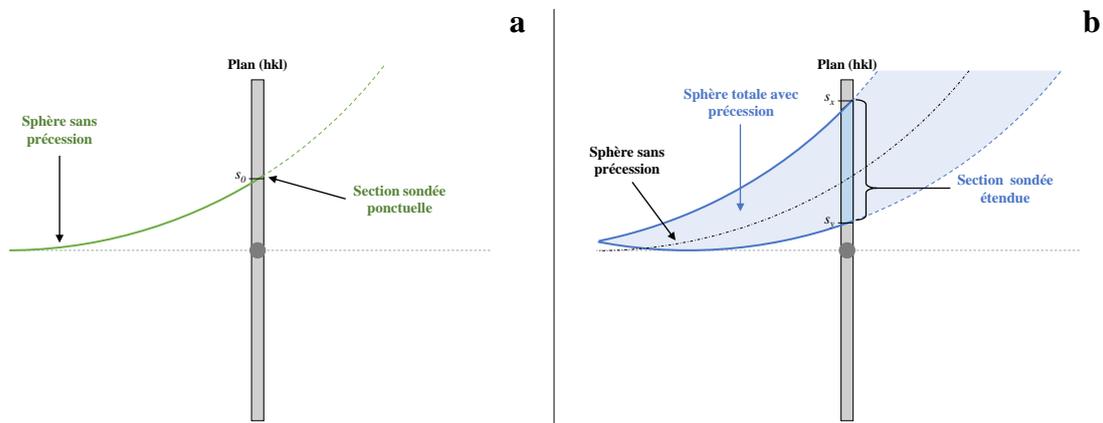


Figure II-31 : Représentation schématique de l'intersection entre la sphère d'Ewald et le bâtonnet du plan (hkl) (a) sans précession, avec s_0 le point d'interception de la sphère et du réseau réciproque (b) avec précession, avec s_x et s_y les points d'interception limite de la sphère et du réseau réciproque

L'intensité diffractée de cette section analysée est une moyenne des intensités en chaque point de la section. Pris séparément, chacun de ces points du bâtonnet répondent au régime dynamique de la diffraction. La précession permet de moyennner ces intensités dynamiques sur la section s_x/s_y , dont le comportement devient alors quasi-cinématique. La Figure II-32 illustre ce phénomène : pris individuellement (Figure II-32.a-h), les clichés de diffraction sont fortement dynamiques, mais le cliché global de diffraction (Figure II-32.tot), qui intègre toute la section, présente un comportement quasi-cinématique. La précession permet ainsi de se rapprocher des conditions cinématiques, ce qui facilite grandement l'indexation et l'identification des clichés de diffraction.

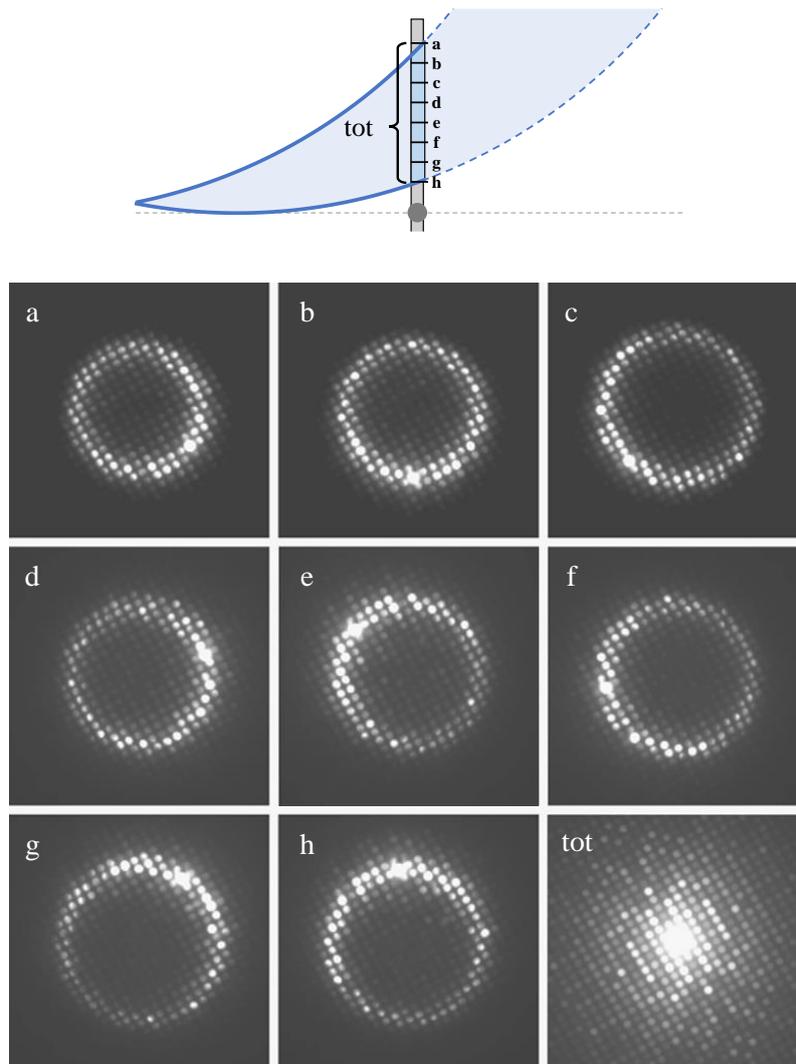


Figure II-32 : Clichés de diffraction d'un cristal de BiMnO_3 (a-h) pour différentes positions a-h de précession de la sphère d'Ewald : régime dynamique (tot) somme des différentes positions de précession : régime quasi-cinématique (d'après [155])

c) Cartographie (ASTAR) d'orientation et de phase

La technique ASTAR, qui utilise la précession du faisceau d'électrons, permet de cartographier les phases présentes dans une zone d'intérêt d'une lame mince, ainsi que leur orientation cristalline. Le faisceau d'électrons est focalisé sous la forme d'un spot de 1 à 2 nm de diamètre

puis déplacé le long de cette zone d'intérêt (de quelques μm^2) avec un pas fixe (pas minimum de 2 nm) [158–160]. En chacun de ces points, un cliché de diffraction est enregistré (Figure II-33.a). On obtient alors un set de clichés de diffraction, dont chaque cliché est associé à des coordonnées (x,y) de la zone étudiée (Figure II-33.b).

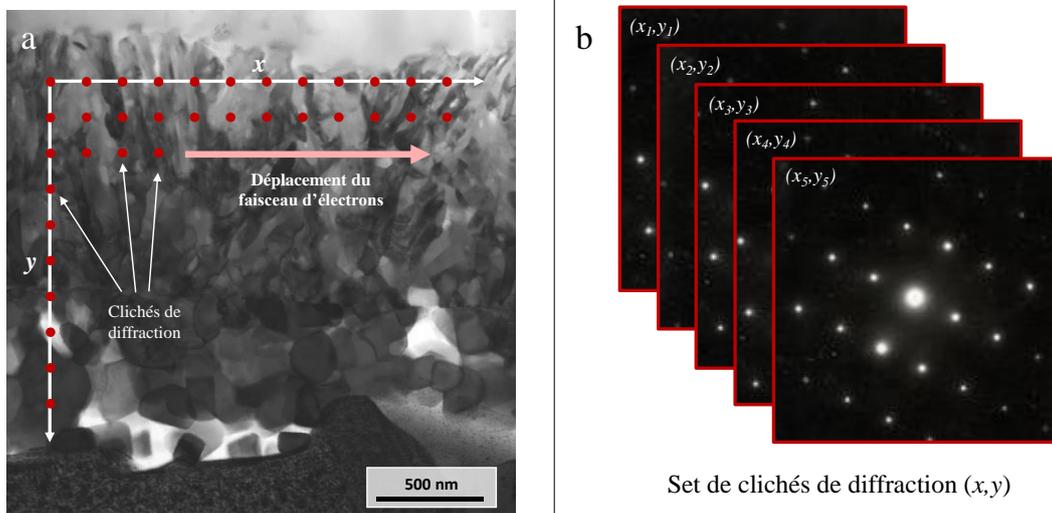


Figure II-33 : Représentation schématique du principe de la technique ASTAR (a) stratégie de balayage du faisceau d'électrons (b) obtention d'un set de clichés de diffraction pour chaque coordonnée (x,y)

Les clichés de diffraction obtenus sont ensuite comparés à une banque de données. Cette banque de données, construite à partir de fichiers cristallographiques (fiches JCPDS) des phases attendues, est constituée des clichés de diffraction simulés de ces phases dans plusieurs milliers d'orientations différentes, pour différentes valeurs de l'écart à Bragg (valeur de s) (Figure II-34.a). Un algorithme permet de comparer les clichés de diffraction enregistrés à ceux simulés, afin d'identifier le couple phase/orientation ayant la meilleure correspondance (Figure II-34.b).

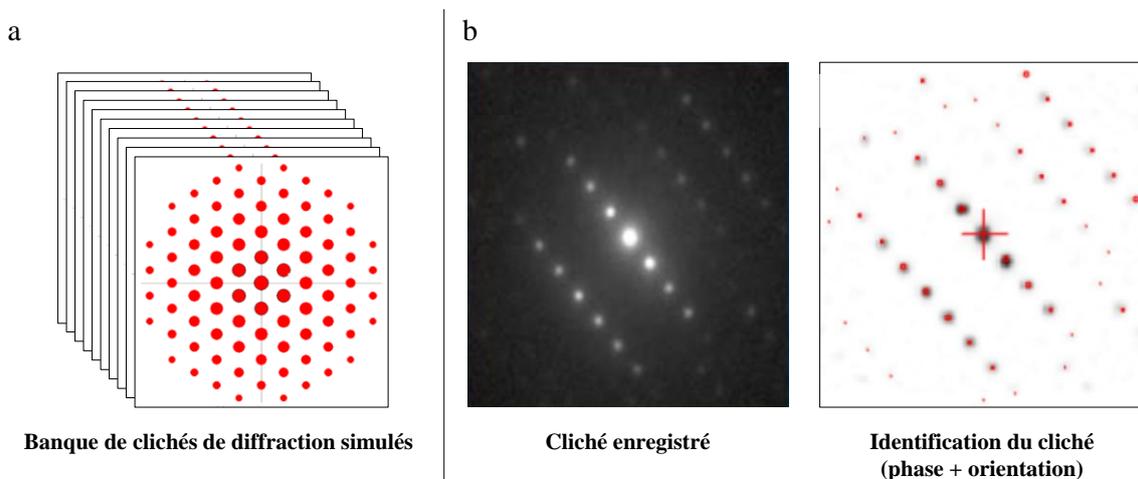


Figure II-34 : Représentation schématique du procédé d'identification de phases et d'orientation d'ASTAR (a) constitution d'une banque de données de clichés de diffraction simulés (b) comparaison du cliché expérimental aux clichés simulés (d'après [158])

Ainsi, à chaque cliché de diffraction enregistré, et donc à chaque coordonnée (x,y) de la zone d'intérêt est associé une phase et une orientation, permettant d'établir une cartographie des phases présentes (Figure II-35.a) et de leurs orientations (Figure II-35.b-c), avec une résolution nanométrique.

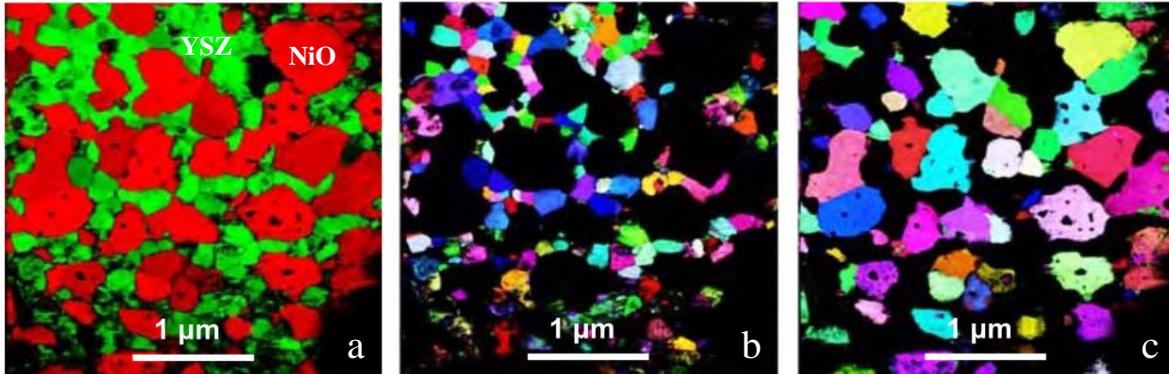


Figure II-35 : Cartographies ASTAR d'une anode NiO-ZrO₂ stabilisé par Y₂O₃. Cartographie (a) de phase (b) d'orientation de NiO (c) d'orientation de ZrO₂ stabilisé par Y₂O₃ (d'après [161])

Lors de l'identification du cliché de diffraction, le logiciel d'indexation indique une valeur d'« *index* », qui décrit la qualité de correspondance entre le diffractogramme enregistré et simulé, et une valeur de « *reliability* », qui décrit le rapport des index des deux meilleures solutions. Une bonne identification sera ainsi représentée par une haute valeur d'*index* (forte correspondance clichés de diffraction enregistrés/simulés) et de *reliability* (la solution proposée est largement meilleure que toutes les autres). Dans les cas plus délicats ou l'*index* et/ou la *reliability* sont faibles, il convient d'être prudent sur l'interprétation et donc la pertinence des résultats obtenus. Il est ainsi essentiel d'avoir une bonne connaissance de son système, afin de lever sans risque les éventuelles ambiguïtés d'indexation.

Les acquisitions ASTAR ont été réalisées dans un microscope électronique en transmission (*MET Jeol 2100F*) équipé d'un canon à émission de champ (*FEG* pour *Field Emission Gun*) assisté thermiquement (cathode chaude). Cet équipement dispose également du module de précession *DigiSTAR* pour améliorer la qualité des clichés de diffraction. Les cartographies sont réalisées avec un pas allant de 2 à 4 nm (en fonction de la taille des objets à étudier) et un angle de précession de 1,2 °.

3.2.2. Autres techniques

Le *MET-FEG Jeol 2100F* a également été utilisé pour acquérir des images en microscopie électronique en transmission à balayage (*STEM*), en champ clair et en champ sombre, ainsi que des analyses chimiques par spectroscopie EDX (qui permet d'obtenir une meilleure résolution qu'avec l'analyse chimique *MEB*).

Les lames minces destinées à la microscopie en transmission ont été préparées dans un microscope électronique à balayage (*MEB*) à double colonne, équipé d'un faisceau d'ions focalisé (*FIB* pour *Focused Ion Beam*) : *FIB-SEM, Zeiss Cross Beam NVision 40*). Le procédé

de préparation de ces lames minces, dont l'épaisseur est comprise entre 50 et 200 nm, est présenté dans la Figure II-36.

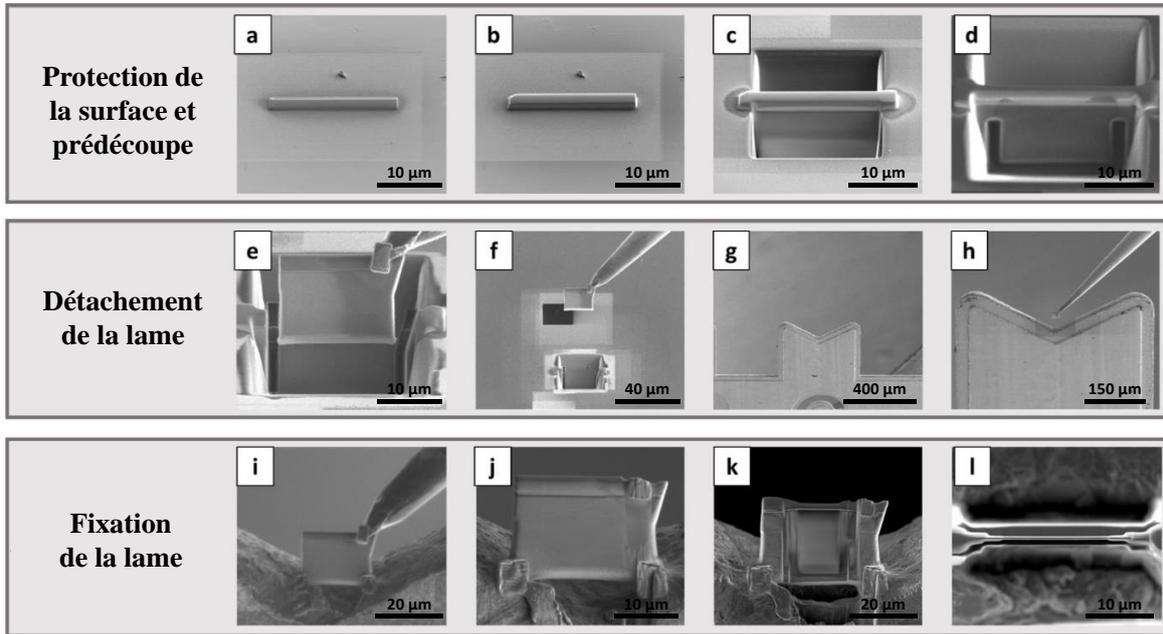


Figure II-36 : Images MEB de la procédure de préparation FIB d'une lame mince pour l'observation MET. (a) vue de surface de la zone d'intérêt (b) dépôt protecteur de Pt ou C (c) découpe de deux tranchées (d) découpe finale des côtés et du fond (e-f) détachement de la lame avec micromanipulateur (g-h) placement de la lame sur une grille de cuivre (i-j) fixation sur la grille par dépôt de Pt ou C (k-l) Vue de face et de dessus de la lame mince (d'après [162])

Cet équipement (*FIB-SEM*) a également servi à la réalisation de coupes transverses (Figure II-37) pour l'observation des épaisseurs d'oxyde notamment.

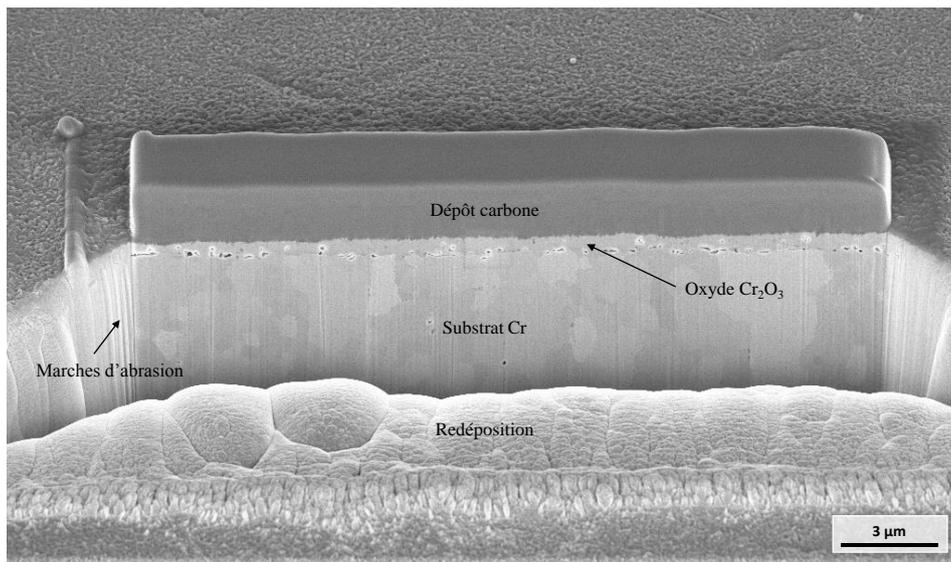


Figure II-37 : Coupe transverse réalisée au FIB pour l'observation des couches d'oxyde

La microscopie électronique à balayage a été utilisée quasi-systématiquement pour observer la morphologie de surface et les fractographies de l'oxyde. Ces analyses ont été effectuées sur le *MEB-FEG Zeiss Ultra 55*, équipé de détecteurs d'électrons secondaires (*SE* et *SE In Lens*), d'électrons rétrodiffusés (*BSE*) et de rayons X (spectroscopie *EDX*).

3.3. Caractérisations structurales et physicochimiques

La diffraction des rayons X (*DRX*) a été utilisée pour déterminer la nature des phases présentes dans l'oxyde et dans les tampons métal/oxyde. Les analyses ont été menées sur le diffractomètre *Bruker D8 Advance Série II (2009)*, en géométrie $\theta/2\theta$ et en incidence rasante ($\theta \sim 1^\circ$).

En complément de la DRX, la spectroscopie Raman (Spectromètre *Jobin Yvon T64000*) a permis d'identifier la nature de l'oxyde présent dans la couche.

Chapitre III : Détermination et maîtrise des propriétés semiconductrices de Cr₂O₃

Chapitre III : Détermination et maîtrise des propriétés semiconductrices de Cr₂O₃

Une étude précédente [89], menée à 1050 °C sur un alliage Ni₃₀Cr, a permis de situer le basculement de semiconduction de la chromine (de n à p) pour des pressions d'oxygène comprises entre 10⁻¹⁰ et 10⁻¹⁴ atm. Afin de mieux comprendre et maîtriser cet aspect, nous souhaitons contrôler les propriétés semiconductrices de la chromine en faisant varier la pression partielle d'oxygène dans cette même gamme.

Dans ce chapitre, du chrome pur a été oxydé à différentes températures et activités d'oxygène. Après avoir déterminé la morphologie et la microstructure de l'oxyde formé, ses propriétés semiconductrices et à sa direction de croissance ont été étudiées. Il devrait ainsi être possible d'identifier la nature des défauts ponctuels (*cf* Chapitre I : 1.3.3.c, Tableau I-2 - page 16) en fonction des conditions d'oxydation, afin de proposer des mécanismes d'édification de la couche de chromine.

1. Protocole d'oxydation

Cette partie est consacrée à la description du protocole expérimental utilisé pour l'oxydation en atmosphère contrôlée du chrome pur.

Le chrome est découpé sous forme de plaquettes de 10 × 10 × 1 mm et poli jusqu'au grade 320 au papier de SiC (le polissage miroir n'a pas été retenu dans cette étude car il entraînait un écaillage quasi-total de la couche d'oxyde formée). Les échantillons sont pesés et mesurés puis nettoyés à l'acétone et à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes.

Les plaquettes de chrome sont ensuite oxydées selon la méthode Rhines pack (*cf* Chapitre II : 2 - page 44). Le tampon metal/oxyde sélectionné pour cette étude est constitué d'un mélange de poudres de nickel (Ni) et de son oxyde (NiO), puisqu'il permet de balayer la gamme d'intérêt de pression partielle d'oxygène. Ainsi, pour des températures d'oxydation de 800, 850 et 900 °C, les pressions partielles d'oxygène sont respectivement de 10⁻¹⁴, 10⁻¹³ et 10⁻¹² atm. Ces paramètres d'oxydation sont représentés sur la Figure III-1.

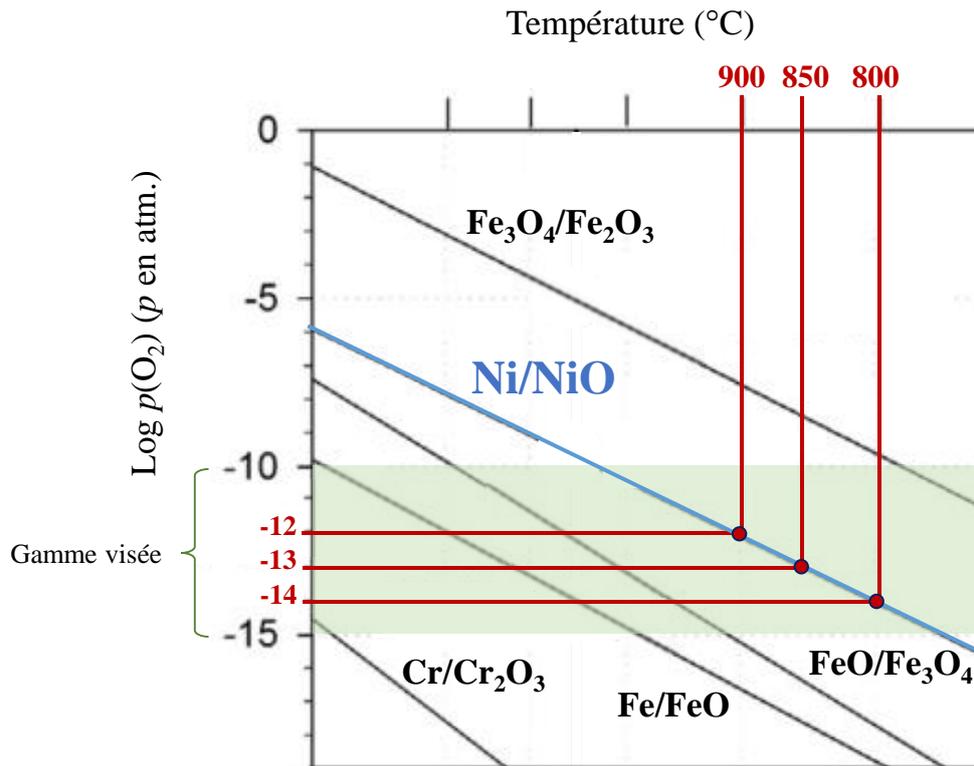


Figure III-1 : Pression partielle d'oxygène en fonction de la température d'oxydation : utilisation du tampon Ni/NiO à 800, 850 et 900 °C pour des pressions partielles d'oxygène de 10^{-14} , 10^{-13} et 10^{-12} atm.

Les ampoules scellées contenant les échantillons sont introduites dans un four à moufle en température pour la durée d'oxydation sélectionnée, puis trempées à l'air à la fin du maintien isotherme. La durée d'oxydation a été choisie de sorte que les couches d'oxyde formées aient une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$ (condition nécessaire pour les mesures PEC), soit 60 minutes à 800 °C et 30 minutes à 850 et 900 °C. Dans un souci de reproductibilité, chacune de ces oxydations a été reproduite au moins 4 fois. Le Tableau I-1 résume les conditions d'oxydation utilisées dans cette étude.

Tableau III-1 : Conditions expérimentales des essais d'oxydation Rhines pack

Matière	Nombre d'essais	T (°C)	Tampon	$p(\text{O}_2)$ (atm.)	Durée (min)
Cr pur	4	800	Ni/NiO	10^{-14}	60
10x10x1 mm	5	850	Ni/NiO	10^{-13}	30
320 SiC	7	900	Ni/NiO	10^{-12}	30

Après refroidissement, les ampoules sont brisées afin d'en extraire l'échantillon qui est ensuite caractérisé par différentes techniques décrite dans le Chapitre II.

2. Nature de l'oxyde formé

La nature physico-chimique de l'oxyde formé lors de l'oxydation a été déterminée par spectrométrie Raman, dans les 3 conditions d'oxydation de l'étude (Figure III-2). Pour ces 3 conditions d'oxydation, la signature est celle de la chromine caractérisée par ses cinq bandes vibrationnelles [163].

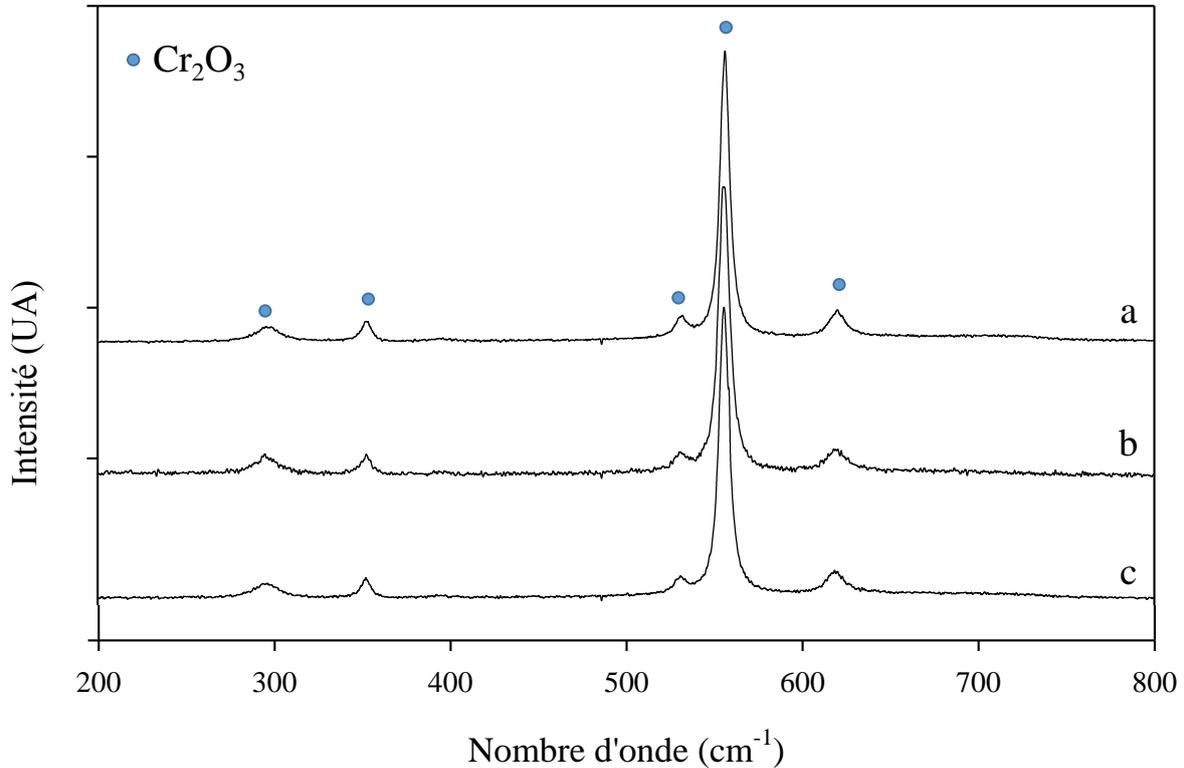


Figure III-2 : Spectre Raman de l'oxyde formé après oxydation de Cr pur à (a) 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm. (b) 850 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm. (c) 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

3. Morphologie et microstructure de l'oxyde

La morphologie et la microstructure de la chromine ont été déterminées par des observations en microscopie électronique (de surface et en coupe transverse).

3.1. Analyse morphologique de surface

Les analyses de surface, réalisées avec le détecteur d'électrons secondaires du microscope électronique à balayage, sont présentées dans la Figure III-3.

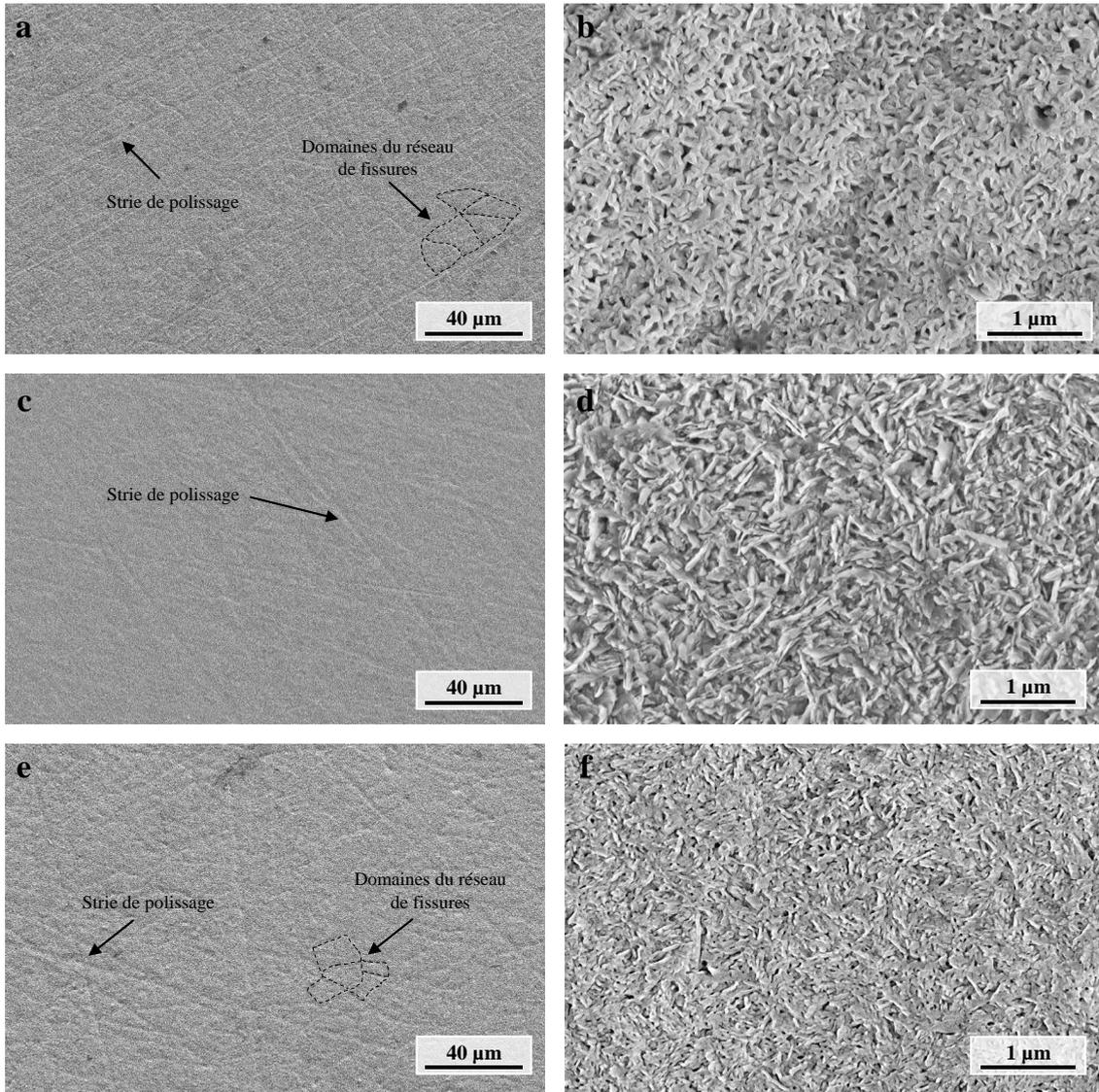


Figure III-3 : Micrographies MEB-SE à faible et fort grandissement de la morphologie de l'oxyde après oxydation de Cr pur à (a-b) 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (c-d) 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm. (e-f) 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

Sur les micrographies à faible grandissement, nous observons la présence de stries liées au polissage de préparation des échantillons (grade 320 SiC). A 800 °C (Figure III-3.a) et 900 °C (Figure III-3.e), des domaines sont également mis en évidence. Leurs formes et leurs dimensions (10 à 20 μm) correspondent à celles du réseau de fissures observé sur le Cr pur (*cf* Chapitre II : 1.3 - page 42). Le fait de retrouver la morphologie du substrat à la surface de l'oxyde pourrait être le témoignage d'une croissance interne de la couche. Cependant, ce phénomène peut également être justifié par une faible épaisseur d'oxyde, qui ne permet pas de « gommer » le relief initial du substrat.

Les observations à plus fort grandissement révèlent que l'oxyde est constitué d'une couche assez poreuse de cristallites de quelques dizaines à centaines de nanomètres. A 800 °C (Figure III-3.b), ces cristallites sont très peu orientées, et la couche présente un aspect vermiculaire qui a déjà été reporté dans la littérature [42,51,55,85]. A 850 °C (Figure III-3.d) et 900 °C (Figure

III-3.f), cette morphologie vermiculaire assez poreuse est retrouvée, avec des cristallites plus allongées et facettées qu'à 800 °C. Globalement, il peut être conclu que pour les trois conditions d'oxydation, la chromine présente une morphologie similaire, de type vermiculaire plus ou moins orientée.

3.2. Analyse en coupe transverse

Des coupes transverses de la couche d'oxyde ont été réalisées au FIB et observées avec le détecteur SE du MEB. La Figure III-4 présente les micrographies obtenues pour les 3 conditions d'oxydation de l'étude.

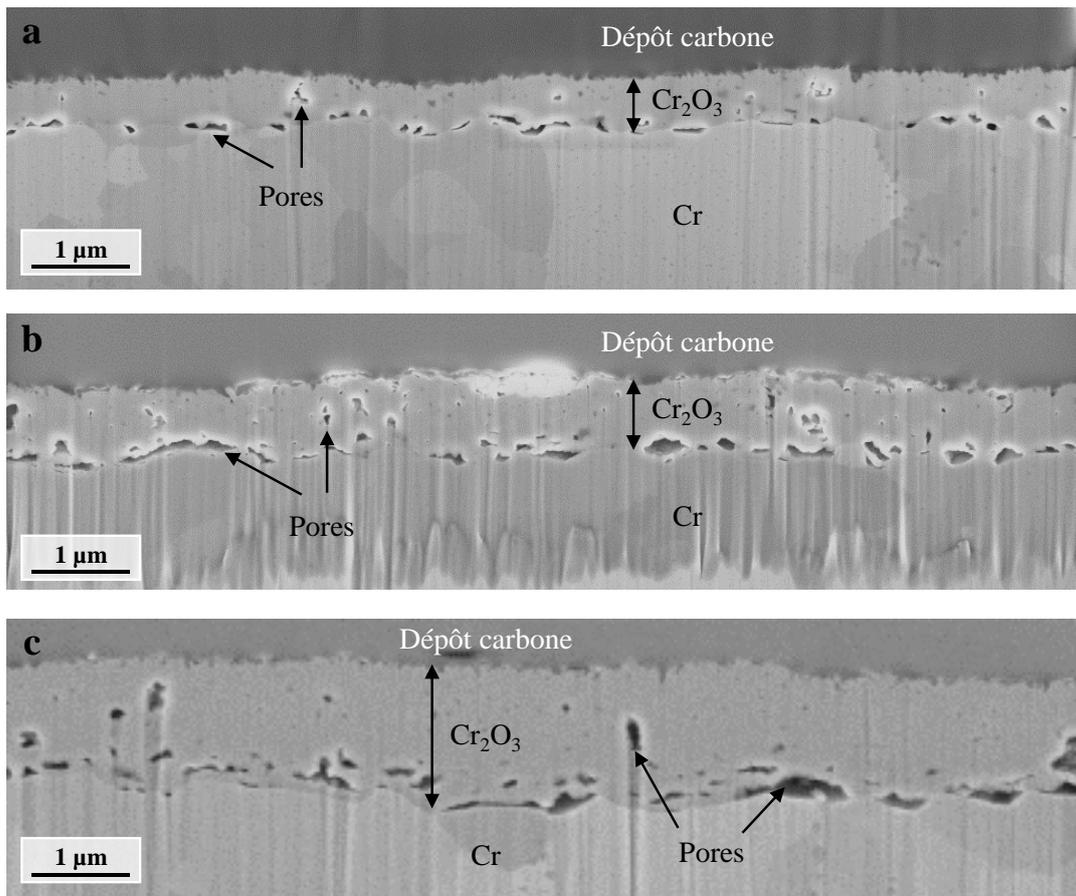


Figure III-4 : Micrographies MEB SE des coupes transverses FIB de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à (a) 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (b) 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm. (c) 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

L'épaisseur de la couche de chromine augmente avec la température d'oxydation ; environ 700 nm à 800 °C (Figure III-4.a), 1 μm à 850 °C (Figure III-4.b) et 1,5 μm à 900 °C (Figure III-4.c). Ces épaisseurs ayant été obtenues pour des températures et durées d'oxydation différentes, il n'est pas possible de comparer directement ces valeurs. En considérant une cinétique d'oxydation parabolique (telle que décrite ci-dessous), la constante d'oxydation parabolique et l'énergie d'activation de l'oxydation du chrome pur peuvent être estimée.

$$k_p = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation III-1}$$

avec k_p la constante d'oxydation parabolique, A une constante, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température. La Figure III-5 présente les valeurs de k_p obtenues et permet de les comparer à celles de la littérature (cf Chapitre I : 2.2 - page 21).

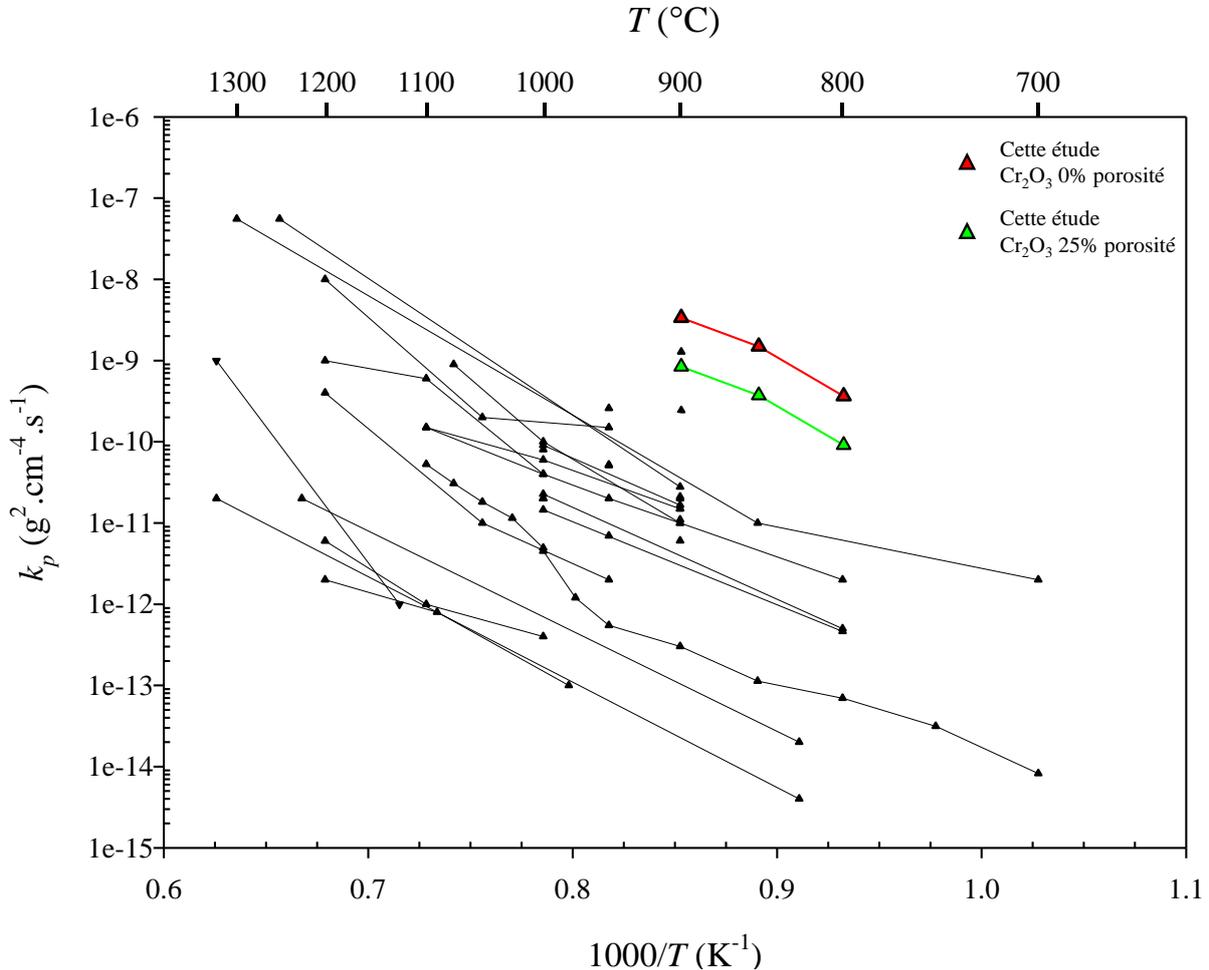


Figure III-5 : Constantes d'oxydation paraboliques calculées pour différents taux de porosité de Cr_2O_3

Les valeurs de k_p obtenues se situent dans la fourchette haute des valeurs recensées dans la littérature. Cet écart peut être justifié par les courtes durées d'oxydation utilisées dans cette étude. Ces faibles durées décrivent probablement un régime transitoire, dont les cinétiques d'oxydation sont généralement plus élevées qu'en régime stationnaire. D'autre part, le gain de masse a été calculé à partir des épaisseurs mesurées, en faisant l'hypothèse de la formation d'une couche dense d'oxyde. Or, les coupes transverses montrent la présence de nombreux pores dans la chromine. En prenant en compte cette porosité dans le calcul du gain de masse (valeur arbitraire de 25 % de porosité – courbe verte), les valeurs calculées de k_p sont abaissées. L'énergie d'activation ($E_a = 232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), déterminée à partir de la pente de la droite, est en accord avec les données de la littérature (cf Chapitre I : 2.2 - page 21).

Pour les trois conditions d'oxydation (Figure III-4), une forte porosité à l'interface $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est observée (pores d'environ $1\ \mu\text{m}$ de long), ainsi que de plus petits pores (environ $100\ \text{nm}$) dans la couche d'oxyde. La porosité à l'interface métal/oxyde a été largement reportée dans la littérature [42,47,49–51,53–55,59,60,125,126], et est généralement associée à la croissance externe de la couche ou aux contraintes mécaniques de compression qu'elle subit (ce point sera discuté au § 6.1.3).

Ces micrographies, notamment la Figure III-4.a, mettent également en évidence la forme et la taille des grains du substrat de Cr , qui varie de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. Notons également la présence d'une première famille de petites taches sombres à l'intérieur des grains de chrome, ainsi que d'une seconde, plus grosse, qui semble suivre des directions particulières. La Figure III-6 présente un échantillon où cette observation est particulièrement visible.

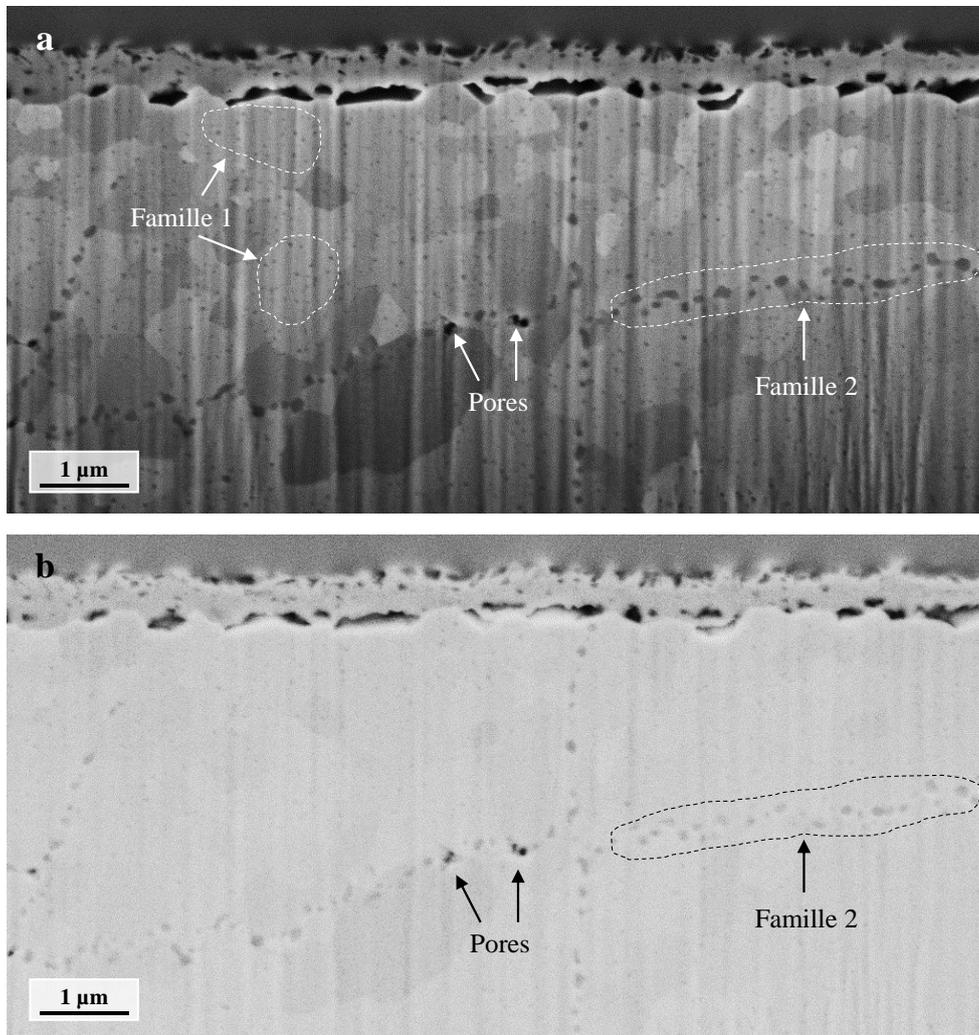


Figure III-6 : Micrographies MEB d'une coupe transverse FIB de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à $800\ ^\circ\text{C}$, $60\ \text{min}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}\ \text{atm}$. (a) Détecteur SE (b) Détecteur BSE

Sur ces micrographies, la présence de deux familles est clairement mise en évidence. La première (*famille 1*), composée de précipités nanométriques situés à l'intérieur des grains de

Cr, est particulièrement visible au détecteur SE mais ne l'ai pas en BSE. Cela vient certainement de leur faible dimension, qui ne nous permet pas de réaliser d'analyses chimiques plus poussées pour déterminer leur nature. La seconde famille (*famille 2*) est constituée de précipités d'une centaine de nanomètres, alignés selon des directions définies semblant correspondre à celles des fissures du Cr initial (on observe également quelques pores le long de ces directions). Le contraste de phase observé au détecteur BSE indique que ces précipités sont plus légers que le chrome pur ; il pourrait ainsi s'agir de précipités de Cr_2O_3 . La Figure III-7 présente l'analyse EDX d'une lame mince en section longitudinale réalisée au MET afin de déterminer la nature de ces deux familles de précipités.

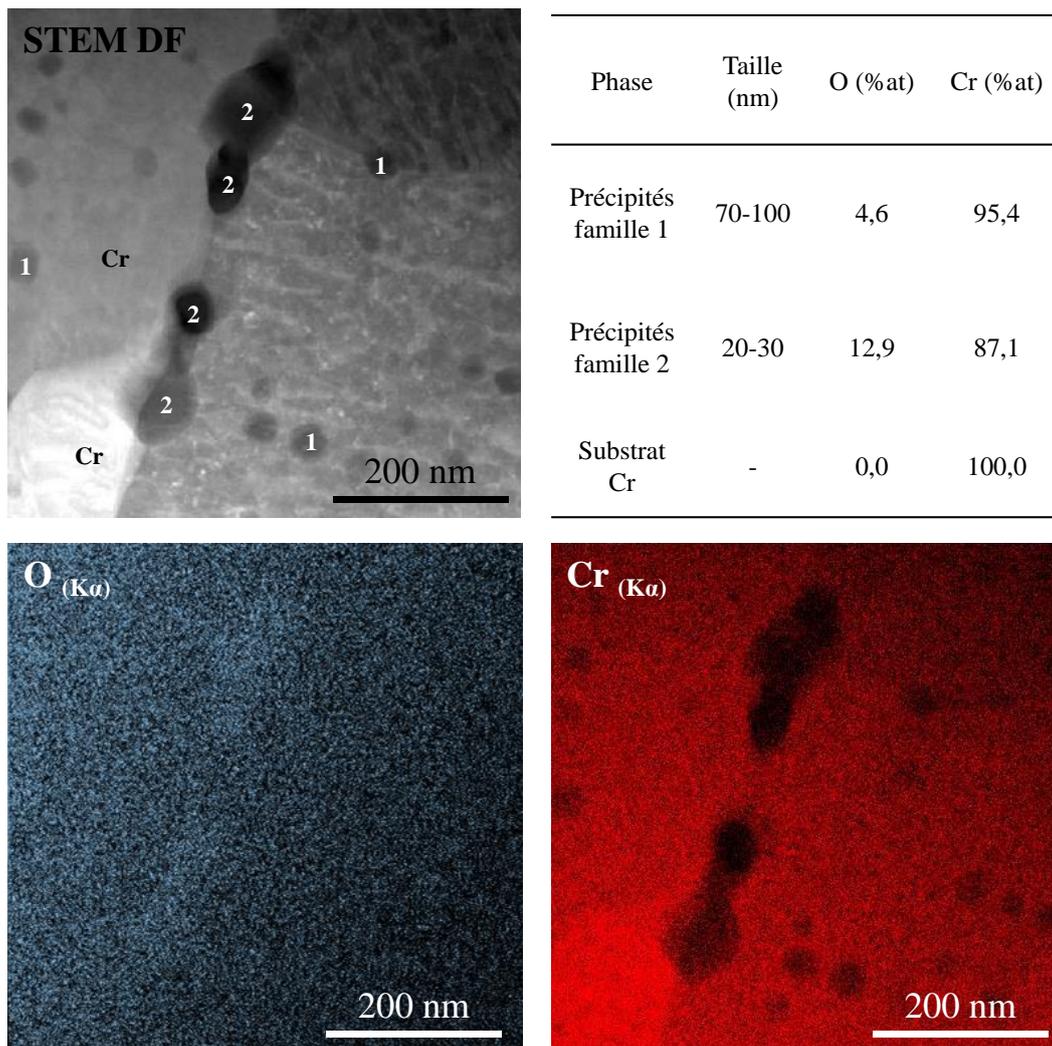


Figure III-7 : Analyse EDX- STEM de l'oxydation de Cr pur à 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm. Epaisseur de la lame mince ~ 100 nm, taille de sonde ~ 2nm

Sur la cartographie du chrome, nous voyons nettement que les deux familles de précipités sont plus pauvres en chrome que le substrat. En revanche, il n'est pas possible de tirer d'information de la cartographie de l'oxygène qui est trop bruitée. Cela est probablement lié au chevauchement qui existe entre la raie K_α de l'oxygène (0,525 keV) et les raies L du chrome (0,500 et 0,572 keV).

L'analyse semi-quantitative (par pointés localisés du faisceau d'électron) permet cependant de mettre en évidence un enrichissement en oxygène des précipités des familles 1 et 2 par rapport au substrat. Les différences de ratio Cr/O entre les deux familles de précipités s'expliquent simplement par leur différence de taille (20 à 30 nm pour la famille 1 contre 70 à 100 nm pour la famille 2). L'analyse étant réalisée sur toute l'épaisseur de la lame (100 nm), la contribution à l'analyse des cristallites est d'autant plus importante que leur dimension est importante. Ainsi, le ratio Cr/O est plus important pour la famille 1 que pour la famille 2. Ces deux familles de précipités sont vraisemblablement constituées de cristallites d'oxyde de chrome. Si la présence de la première famille de fins précipités n'est pas très bien comprise, on peut imaginer que la seconde famille se forme par pénétration de l'oxygène le long des fissures initiales du métal, entraînant une oxydation du chrome en périphérie de ces fissures.

Afin d'observer la structure des grains de l'oxyde, une fractographie a été réalisée sur un échantillon oxydé 30 minutes à 900 °C à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. La micrographie MEB (Figure III-8) met clairement en évidence deux morphologies de grains. Les grains situés dans la partie interne de l'oxyde sont équiaxes (~ 100 nm) et ceux situés dans la partie externe sont plutôt colonnaires (~ 100 nm de large et 400 nm de long).

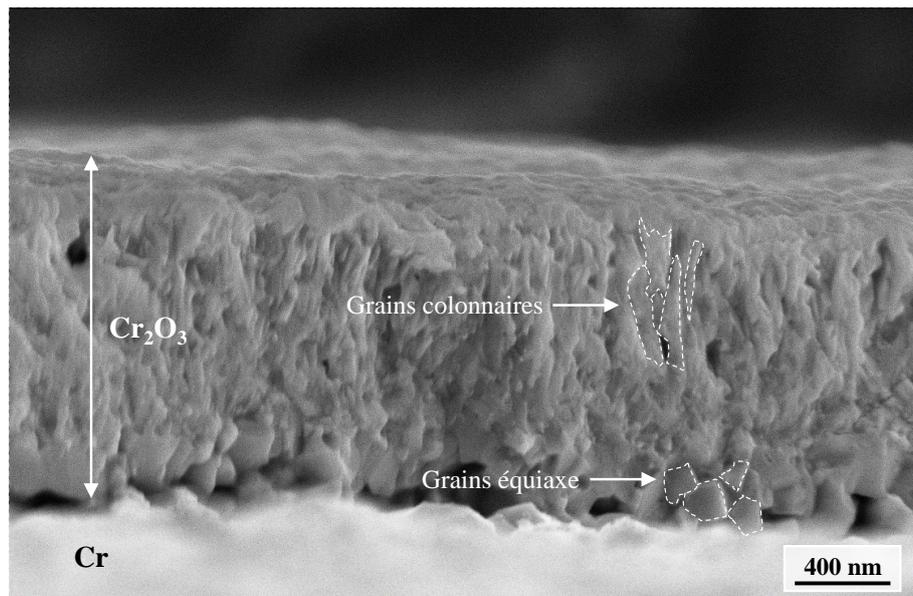


Figure III-8 : Micrographie MEB-SE d'une fractographie de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

Des lames minces des échantillons oxydés ont été réalisées afin de caractériser la microstructure de la couche d'oxyde en microscopie électronique en transmission. La Figure III-9 présente ces observations pour un échantillon oxydé 30 minutes à 900 °C à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

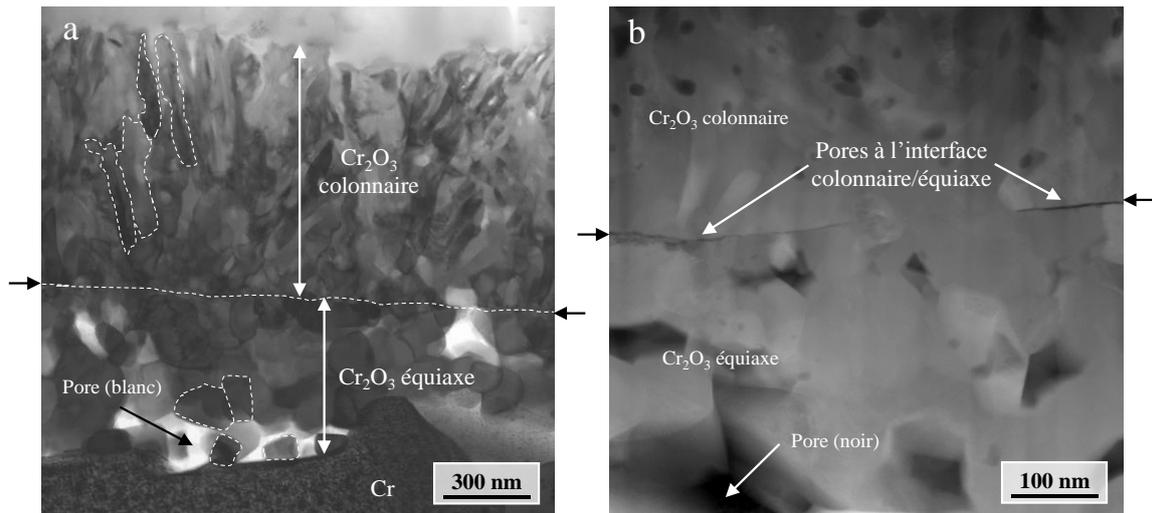


Figure III-9 : Micrographie STEM de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. (a) Image STEM champ clair de la couche d'oxyde (b) Image STEM champ sombre des vides à l'interface colonnaire/équiaux

Sur la vue générale (Figure III-9.a), nous retrouvons une couche d'environ 1,5 μm de chromine. Encore une fois, de larges pores (~ 500 nm) à l'interface métal/oxyde et de plus petits (~ 100 nm) dans la couche d'oxyde sont observés. Deux morphologies de grains sont également distinguées : la partie interne de la couche (~ 600 nm) est composée de grains équiaux (~ 100 nm) et la partie externe (~ 900 nm) de grains colonnaires (~ 50 nm de large et 400 nm de long). Ces observations sont en accord avec les caractérisations précédentes. Notons que cette morphologies duplexe colonnaire/équiaux a également été observée dans d'autres études portant sur l'oxydation du chrome pur sous O_2 [134], H_2O [55,135] et Ar-O_2 [59].

L'interface colonnaire/équiaux, que l'on peut deviner sur la vue générale (Figure III-9.a), a été observée à fort grandissement en champ sombre (Figure III-9.b). Cette micrographie met en évidence la présence d'une fine porosité le long de cette interface rectiligne. L'origine possible de cette porosité sera discutée plus loin dans le manuscrit (*cf* § 6.1.3 - page 114).

3.3. Orientation de l'oxyde

L'orientation cristalline des grains de l'oxyde a été déterminée en réalisant une cartographie ASTAR de la couche d'oxyde, avec une taille de sonde de 1 nm et un pas de 3 nm. La Figure III-10 présente les cartographies obtenues dans les trois conditions d'oxydation de l'étude.

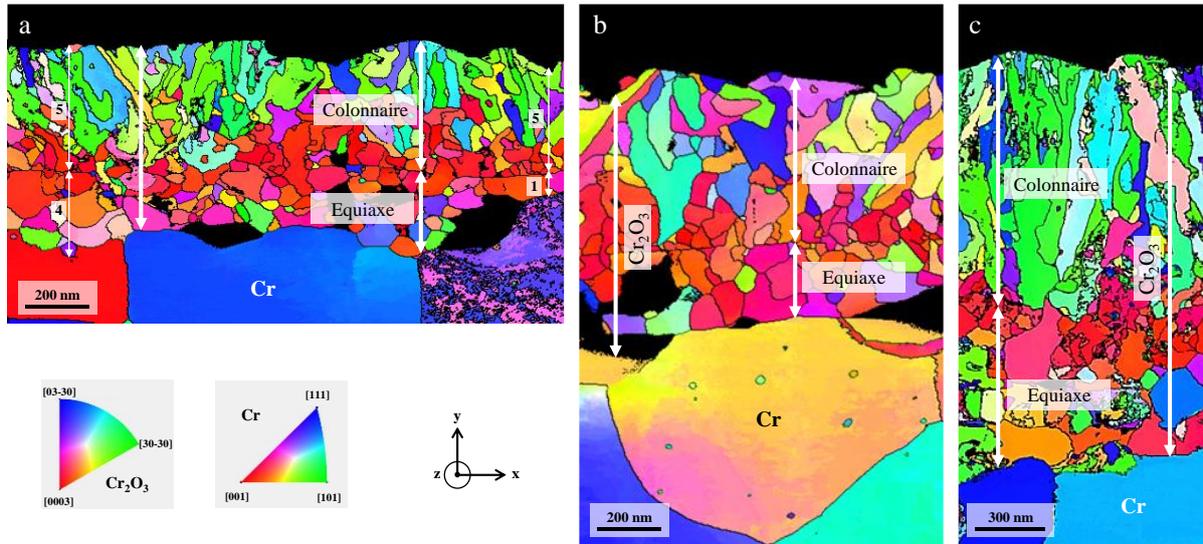


Figure III-10 : Cartographie ASTAR (taille de sonde 1 nm, pas 3 nm) de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à (a) 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm. (b) 850 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm. (c) 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. Orientation donnée selon la direction y

Comme observé précédemment, l'épaisseur de l'oxyde est d'environ 700 nm (900 nm et 1500 nm) à 800 °C (850 °C et 900 °C). Nous notons toujours la présence de pores dans l'oxyde et à l'interface Cr/ Cr_2O_3 . La cartographie d'orientation révèle que, quelle que soit la pression partielle d'oxygène, la morphologie de l'oxyde est duplexe et fortement polycristalline. En effet, la partie interne de l'oxyde est composée de grains équiaxes (~ 100 nm), alors que la partie externe est constituée de grains colonnaires (~ 50 nm de large et jusque 500 nm de long). Les rapports d'épaisseur entre les couches internes et externes sont d'environ 2:3 pour les trois conditions d'oxydation étudiées, mais avec une grande disparité au sein d'un même échantillon (de 4:5 à 1:5, Figure III-10.a).

Une interface rectiligne très marquée entre les couches colonnaires et équiaxes, particulièrement visible sur les Figure III-10.a et Figure III-10.b, est observée. Les cartographies mettent également en évidence une orientation préférentielle de la chromine le long de cette interface (grains rouges), selon la direction cristallographique $\langle 0001 \rangle$. Cette orientation correspond à l'alignement de l'axe \vec{c} de la maille de la chromine avec la direction de croissance de l'oxyde (Figure III-11). Cette orientation préférentielle a également été observée par Hänsel et al. lors de l'oxydation d'un alliage Ni25Cr à 1000 °C sous Ar-7% H_2O [164], sans pour autant avancer d'explication à sa présence. L'origine possible de cette couche texturée est discutée plus loin dans ce manuscrit (*cf* § 5.2 - page 105).

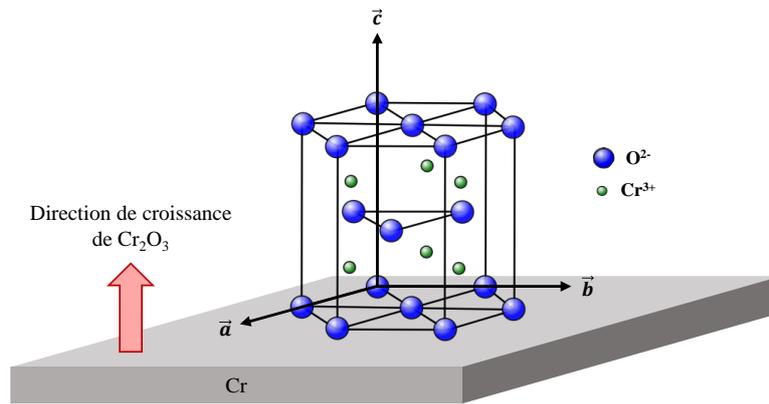


Figure III-11 : Représentation schématique de l'orientation préférentielle de la chromine texturée dans la direction $\langle 0001 \rangle$

3.4. Résumé des caractérisations morphologiques et microstructurales

Pour les trois conditions d'oxydation utilisées dans cette étude, les caractérisations physicochimiques et microscopiques ont mis en évidence la présence d'une couche de chromine, dont l'épaisseur augmente de 700 nm à 1,5 μm avec la température (et le temps) d'oxydation. Cette couche d'oxyde présente une morphologie vermiculaire plus ou moins orientée, et une microstructure duplexe. La partie interne de l'oxyde est composée de grains équiaxes de chromine, alors que la couche externe est constituée de grains colonnaires de Cr_2O_3 . L'interface entre ces deux couches présente une fine porosité rectiligne, ainsi qu'une orientation préférentielle de la chromine dans la direction $\langle 0001 \rangle$. On trouve également de nombreux pores dans la couche et à l'interface métal/oxyde. Ces observations microstructurales, valables pour les 3 conditions d'oxydation, sont résumées dans la Figure III-12.

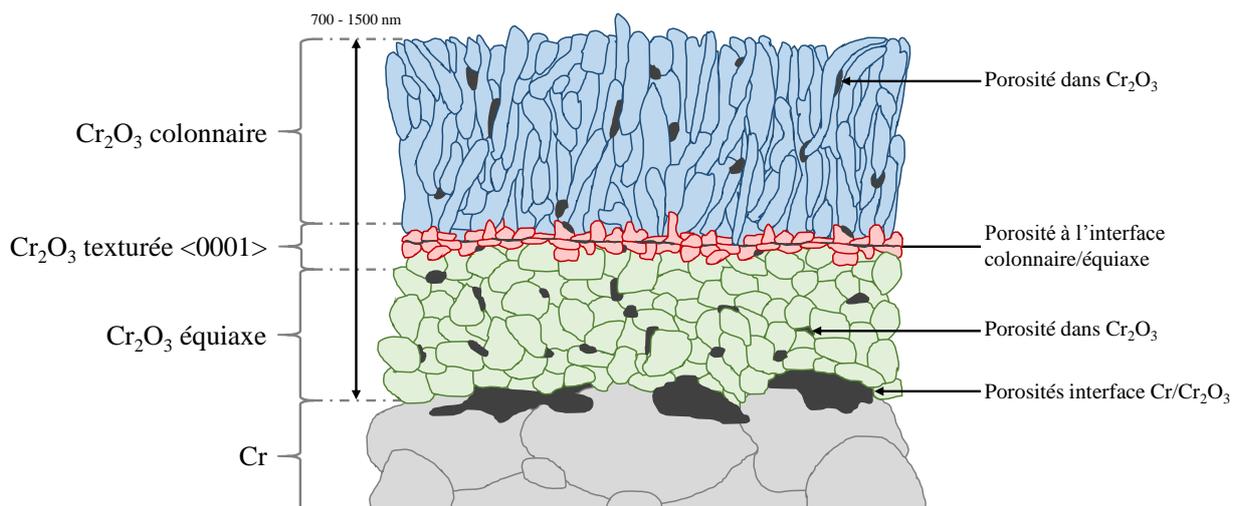


Figure III-12 : Représentation schématique de la microstructure de la chromine après oxydation de Cr pur, valable pour les 3 conditions d'oxydation (800, 850 et 900 °C, 60, 30 et 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$, 10^{-13} et 10^{-12} atm.)

4. Propriétés semiconductrices

Après la caractérisation complète de la nature, de la morphologie et de la microstructure de l'oxyde de chrome, ses propriétés semiconductrices ont été évaluées par photoélectrochimie. Les mesures ont été faites à température ambiante, les propriétés conductrices étant similaires à celles obtenues à la température d'oxydation [165]. Dans cette partie, les gaps et type de semiconduction des phases présentes, ainsi que leur répartition spatiale au sein de la couche d'oxyde seront déterminés.

4.1. Détermination des propriétés semiconductrices

Des mesures photoélectrochimiques en configuration macro-PEC ont été réalisées sur les couches d'oxyde formées. Les courbes en énergies ont été enregistrées de 240 à 640 nm (de ~ 1,9 à 5,2 eV) avec un pas de 1 nm, à différents potentiels (de -500 à 0 mV/MSE, avec un pas de 100 mV). Les résultats sont présentés dans les trois figures suivantes : Figure III-13, Figure III-15 et Figure III-14.

800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm.

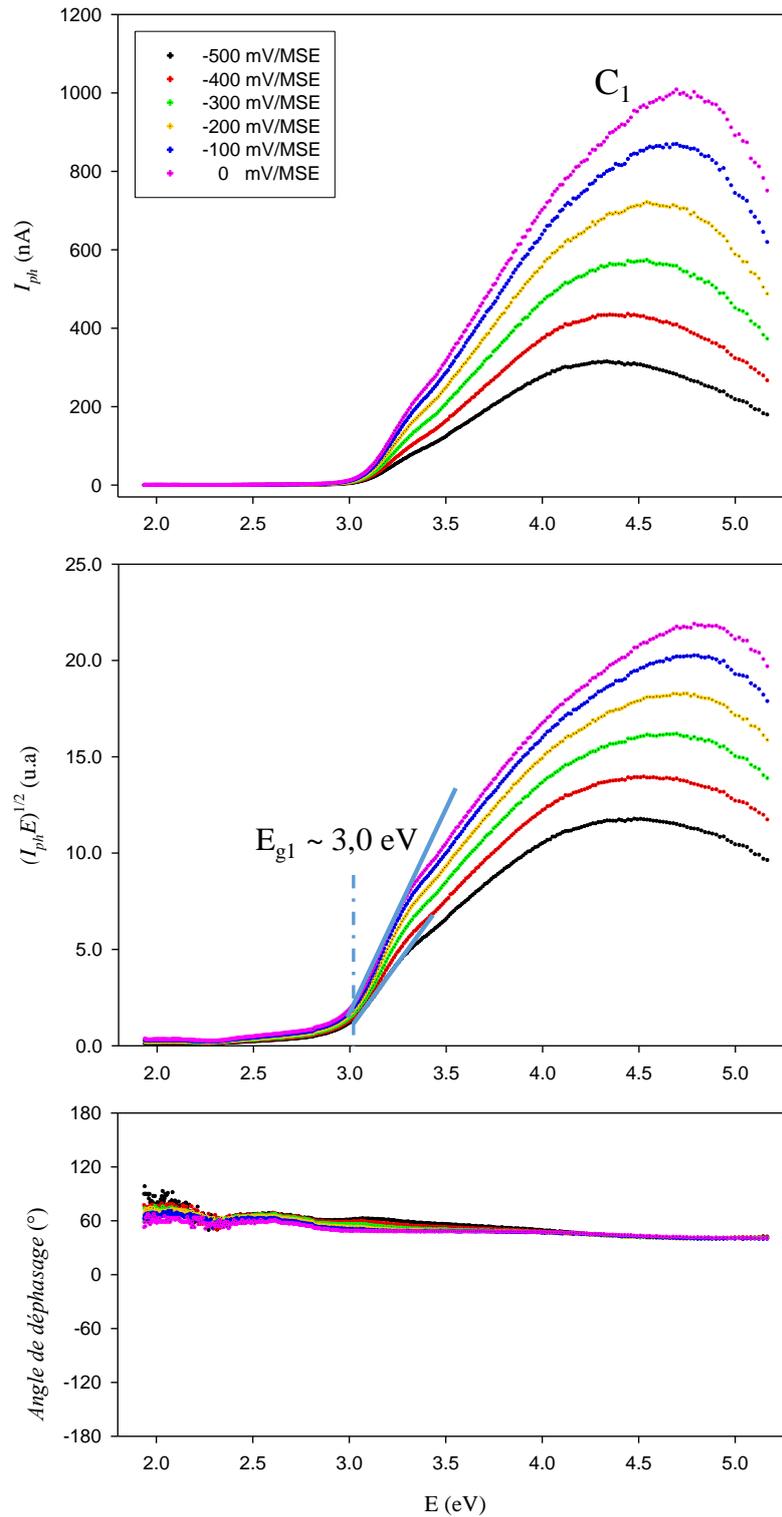


Figure III-13 : Intensité du photocourant (I_{ph}), transformée linéaire $((I_{ph}E)^{1/2})$ et angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux incident (E) enregistrés à des potentiels (V) variant de -500 à 0 mV/MSE avec un pas de 100 mV. Réponses obtenues après oxydation de Cr pur à 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm.

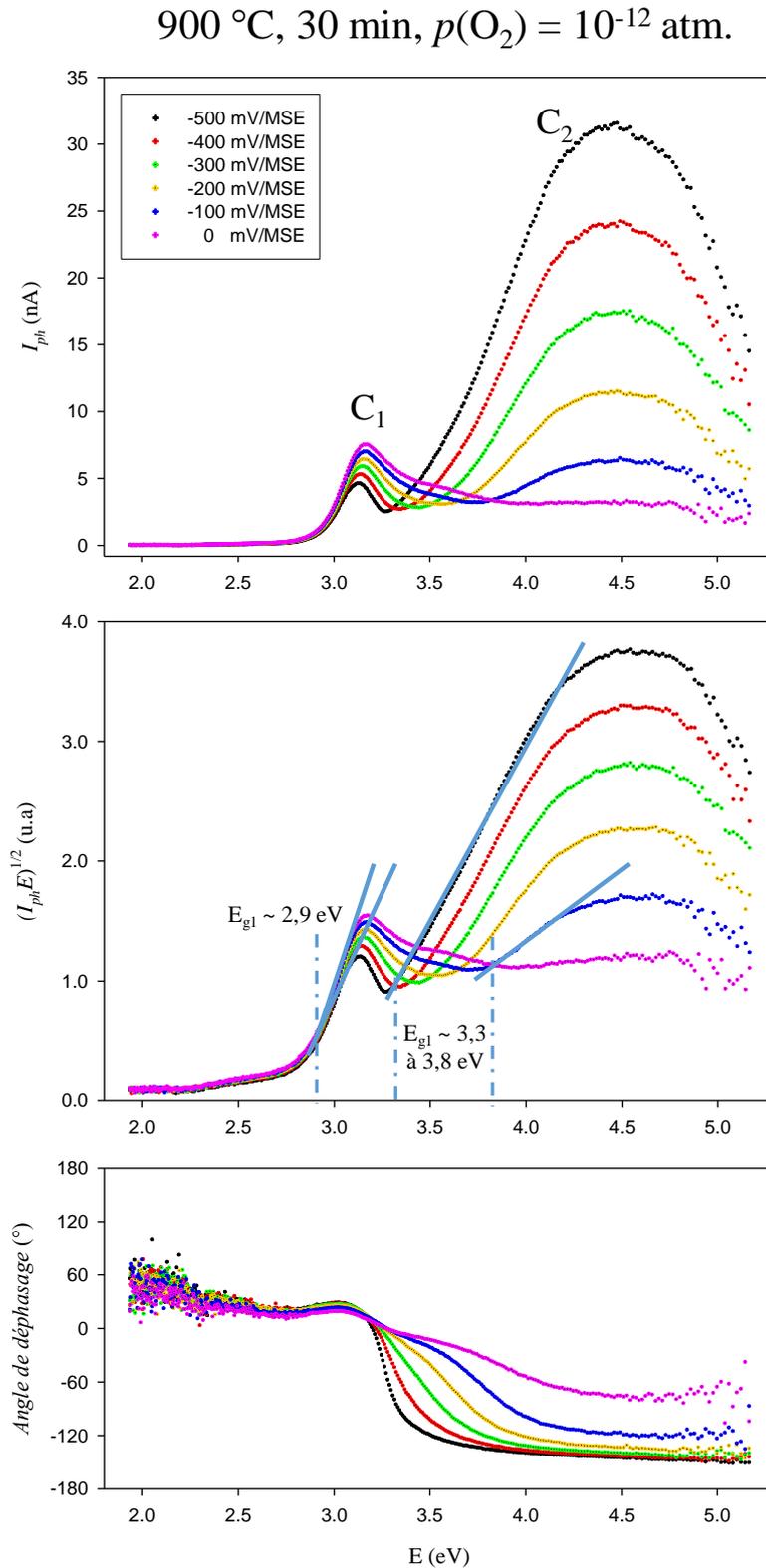


Figure III-14 : Intensité du photocourant (I_{ph}), transformée linéaire ($(I_{ph}E)^{1/2}$) et angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux incident (E) enregistrés à des potentiels (V) variant de -500 à 0 mV/MSE avec un pas de 100 mV. Réponses obtenues après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

850 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm.

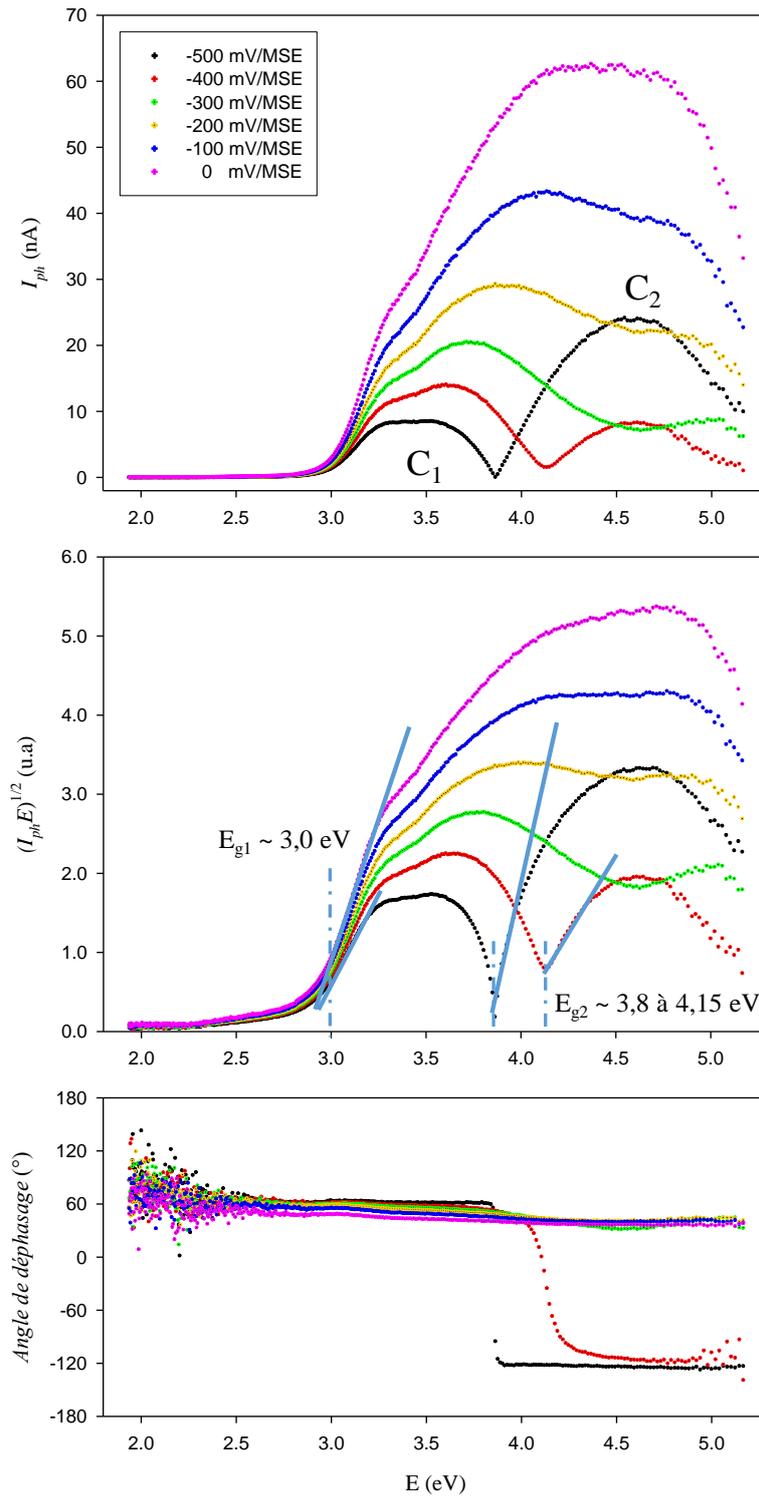


Figure III-15 : Intensité du photocourant (I_{ph}), transformée linéaire $((I_{ph}E)^{1/2})$ et angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux incident (E) enregistrés à des potentiels (V) variant de -500 à 0 mV/MSE avec un pas de 100 mV. Réponses obtenues après oxydation de Cr pur à 850 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm.

A la plus faible pression partielle d'oxygène (Figure III-13), le courbe en énergie met en évidence la présence d'une seule contribution C_1 dont le photocourant augmente avec le

potentiel appliqué (semiconducteur de type n). La transformée linéaire permet de déterminer le gap de cette contribution, qui est d'environ 3,0 eV. Cette contribution est attribuée à la chromine de type n, dont la valeur de gap est reportée autour de 3,0 eV dans la littérature [64–75,87,88]. L'angle de déphasage reste globalement constant ($\sim 60^\circ$) quel que soit le potentiel appliqué V et l'énergie du faisceau lumineux E , signifiant que le type de semiconduction ne change pas.

Pour la plus haute pression partielle d'oxygène (Figure III-14), deux contributions C_1 et C_2 sont observées. La première, dont le photocourant augmente avec le potentiel (type n), a un gap d'environ 2,9 eV, caractéristique de la chromine de type n. Pour la seconde contribution, le photocourant diminue lorsque le potentiel augmente, comportement typique d'un semiconducteur de type p. La détermination du gap de cette seconde contribution est plus délicate, puisque celui-ci varie de 3,3 à 3,8 eV en fonction du potentiel considéré (*cf* transformée linéaire Figure III-14 - page 95). Ce phénomène pourrait expliquer la grande dispersion de la littérature sur les valeurs de gaps mesurées par photoélectrochimie (*cf* Chapitre I : 2.3.1 - page 25). Le gap étant une propriété intrinsèque d'un matériau, il ne devrait pas être influencé par un paramètre de mesure tel que le potentiel de polarisation. Le gap mesuré par photoélectrochimie ne semblant pas répondre à cette règle, nous le désignerons par « gap apparent », par opposition au gap intrinsèque du matériau. Nous retiendrons néanmoins que la valeur moyenne du gap apparent (3,5 eV) est rapportée dans la littérature comme celle de la chromine de type p [64–75,87,88]. Nous sommes donc ici en présence d'une chromine duplexe, présentant une contribution de type n et une de type p. Notons par ailleurs que l'angle de déphasage varie de 180° (d'environ 30° à -150°) lorsque l'on passe de la contribution C_1 à C_2 , ce qui nous indique bien que ces contributions n'ont pas le même type de semiconduction.

Pour la pression partielle d'oxygène intermédiaire (Figure III-15), la présence de chromine de type n (gap $\sim 3,0$ eV) est une nouvelle fois retrouvée. Une seconde contribution C_2 est également observée, seulement pour les potentiels les plus faibles (-500 et -400 mV/MSE). Le gap apparent de cette contribution varie de 3,8 à 4,15 eV selon le potentiel considéré, ce qui ne correspond pas aux valeurs traditionnellement reportées pour le gap de Cr_2O_3 (3,0 et 3,5 eV). Cet écart à la littérature pourrait cependant s'expliquer par l'influence que semble avoir le potentiel appliqué sur la valeur du gap apparent (remarquerons d'ailleurs que cette influence n'est jamais observée pour la contribution C_1). L'analyse de l'évolution de l'angle de déphasage est également riche d'informations. Pour les plus hauts potentiels (-300 à 0 mV/MSE), celui-ci reste constant (autour de 60°) quelle que soit l'énergie du faisceau incident. Les deux contributions sont donc de même type dans cette gamme de potentiel. A plus bas potentiel (-500 et -400 mV/MSE), une variation de 180° (de 60° à -120°) est observée lorsque l'on passe de C_1 à C_2 . Dans cette gamme de potentiel, la semiconduction de C_2 est donc différente de celle de C_1 . Nous sommes ici en présence d'une chromine duplexe composée de deux contributions. La première est de type n avec un gap d'environ 3,0 eV, alors que la seconde présente un comportement de type n à haut potentiel et plutôt de type p pour les plus bas potentiels.

Afin de mieux cerner le type de semiconduction des différentes contributions identifiées, des courbes en potentiels ont été réalisées. Pour cela, le photocourant (I_{ph}) a été mesuré en fonction du potentiel appliqué (V), à une valeur d'énergie du faisceau incident (E) fixe. Cette valeur d'énergie correspond au maximum de photocourant de chacune des contributions C_1 et C_2 . Les résultats sont présentés dans la Figure III-16.

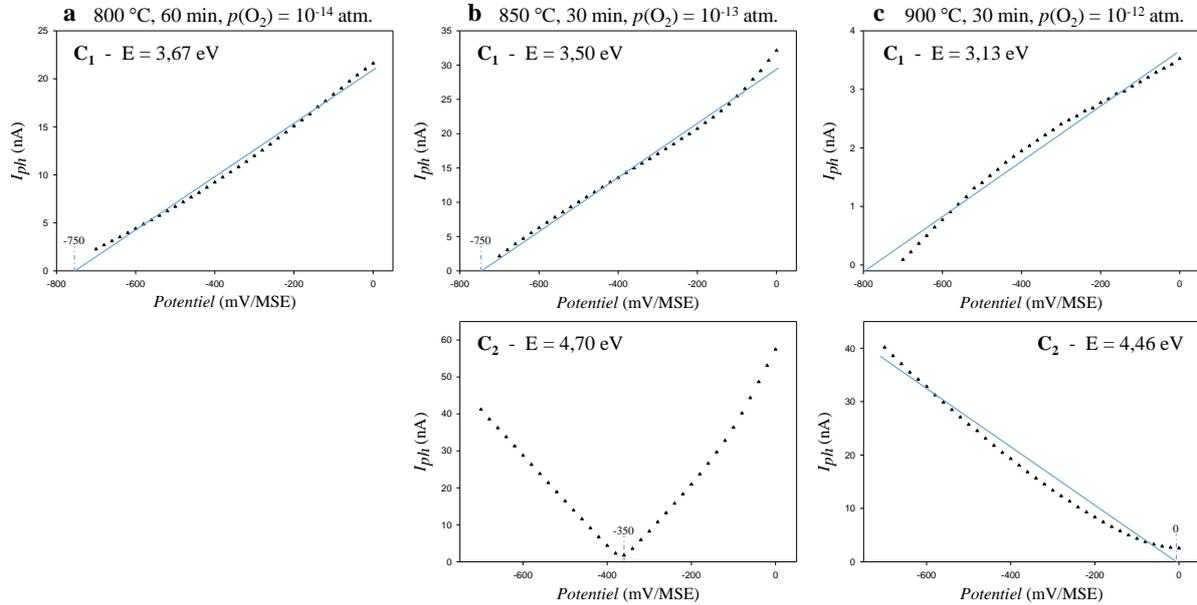


Figure III-16 : Intensité du photocourant en fonction du potentiel appliqué (V) enregistrée à l'énergie (E) du photocourant maximum des contributions C_1 et/ou C_2 . Réponses obtenues après oxydation de Cr pur à (a) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (b) $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm. (c) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

Pour les trois pressions partielles d'oxygène, le photocourant de la contribution C_1 augmente avec le potentiel appliqué. Cette signature, caractéristique d'un semiconducteur de type n, vient confirmer les observations faites précédemment. Le potentiel de bande plate, qui peut être obtenu par extrapolation à $V = 0$, est de -750 mV/MSE (resp. -750 et -800 mV/MSE) à $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (resp. $p(O_2) = 10^{-13}$ atm. et $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.).

A $p(O_2) = 10^{-12}$ atm., la contribution C_2 est de type p (le photocourant diminue lorsque le potentiel augmente) avec un potentiel de bande plate de 0 mV/MSE. Ces résultats sont également en accord avec les mesures précédentes.

A $p(O_2) = 10^{-13}$ atm., la signature de C_2 présente une allure en V qui passe par $I_{ph} = 0$ pour un potentiel de -350 mV/MSE. Cette signature est caractéristique d'une contribution isolante, dont les concentrations en électrons et en trous sont égales et présente un faible écart à la stœchiométrie. A notre connaissance, c'est la première fois que ce type de chromine est formé en faisant varier les paramètres d'oxydation.

Les caractérisations photoélectrochimiques, en énergie et en potentiel, ont permis de caractériser de manière complète les propriétés semiconductrices de la chromine pour différentes conditions d'oxydation. Le Tableau III-2 résume ces résultats.

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des propriétés semiconductrices de la chromine formée dans différentes conditions d'oxydation

Conditions d'oxydation	Contributions	E_g (eV)	Type de semiconduction	Potentiel bande plate (mV/MSE)
800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm.	C ₁	3,0	Type n	-750
850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm.	C ₁	3,0	Type n	-750
	C ₂	3,8 - 4,15	Isolant	-350 (basculement n/p)
900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.	C ₁	2,9	Type n	-800
	C ₂	3,3 - 3,5	Type p	0

4.2. Répartition spatiale des phases

Maintenant que les propriétés semiconductrices de la chromine ont été identifiées, il est légitime de se demander s'il existe une répartition spatiale particulière des phases pour les échantillons présentant une semiconduction duplexe (type n/isolant et type n/type p).

Afin d'évaluer la distribution latérale de ces phases, des mesures micro-PEC ont été réalisées. Rappelons que dans cette technique, la surface de l'oxyde formé est balayée par un laser Ar^+ sur une zone d'intérêt avec un pas de l'ordre du micron (*cf* Chapitre II : 3.1.2.c - page 64). En chaque point de cette zone, le photocourant est mesuré, permettant d'établir une cartographie du photocourant dans cette zone d'intérêt. Pour cet essai, la surface d'un échantillon oxydé à 900 °C pendant 30 min à $p(O_2) = 10^{-12}$ atm. (chromine duplexe type n/ type p) a été étudiée sur un champ de $600 \times 600 \mu m$. Les mesures ont été réalisées de -550 à -50 mV/MSE (pas de 50 mV) à deux énergies différentes : 3,41 et 3,53 eV. Comme illustré sur la Figure III-17, ces deux énergies devraient permettre de sonder les contributions n (3,41 eV) et n/p (3,53 eV). Notons cependant que l'énergie de 3,53 eV est tout juste suffisante pour étudier la contribution de type p. Les cartographies obtenues sont présentées dans la Figure III-18.

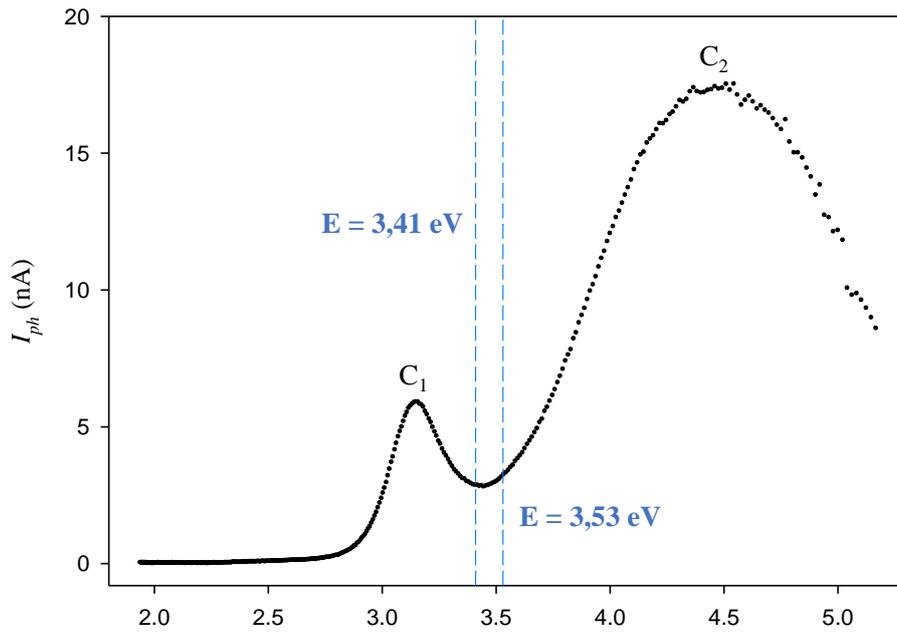


Figure III-17 : Courbe en énergie ($V = -550 \text{ mV/MSE}$) après oxydation du Cr pur à 900°C , 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12} \text{ atm}$. avec les deux énergies disponibles sur le laser Ar^+ : 3,41 et 3,53 eV

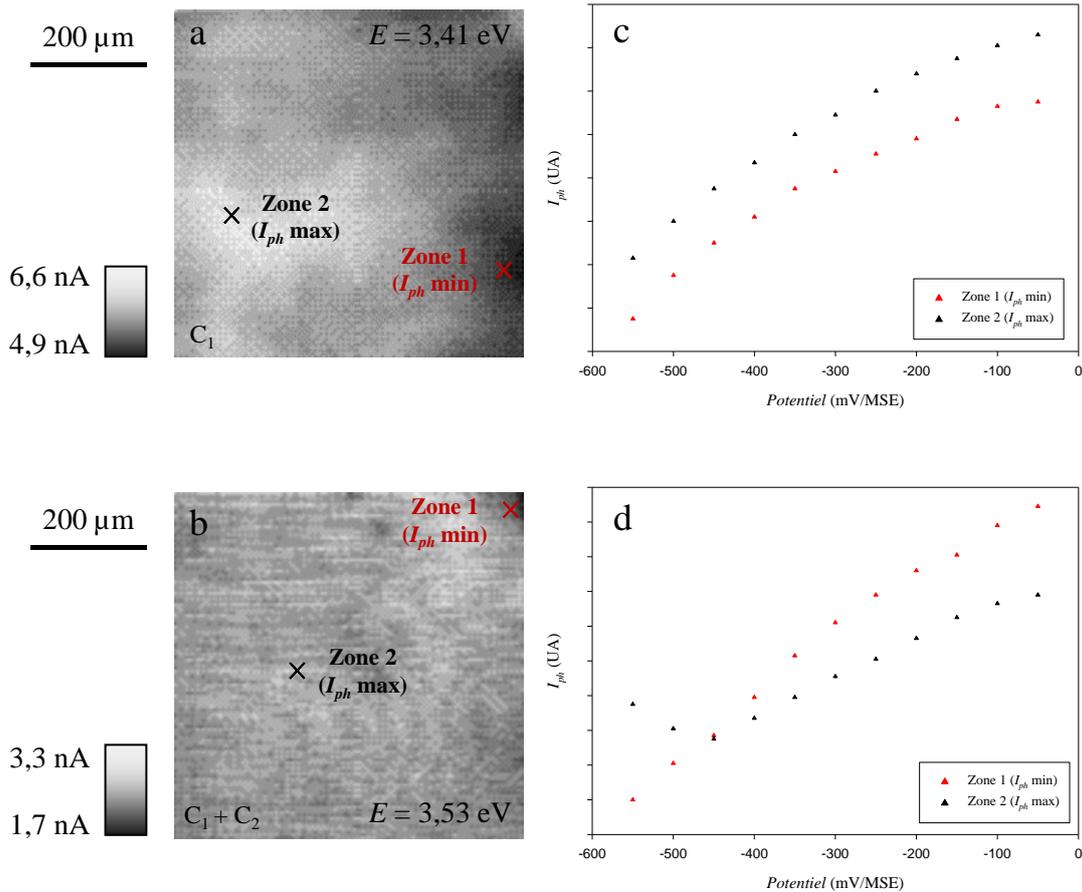


Figure III-18 : Cartographies Micro-PEC ($600 \times 600 \mu\text{m}$, pas $5 \mu\text{m}$, $V = -550 \text{ mV/MSE}$) de la surface de Cr pur oxydé à 900°C pendant 30 min à $p(\text{O}_2) = 10^{-12} \text{ atm}$. (a) $E = 3,41 \text{ eV}$ (b) $E = 3,53 \text{ eV}$. Courbes en potentiels extraites des zones de photocourant minimum (zones 1) et maximum (zones 2) à (c) $E = 3,41 \text{ eV}$ (d) $E = 3,53 \text{ eV}$

A 3,41 eV, l'énergie n'est pas suffisante pour solliciter C_2 (gap apparent 3,5 eV), ce qui permet d'analyser uniquement la distribution de C_1 (chromine de type n). Sur l'image en photocourant (Figure III-18.a), une répartition plutôt homogène de la chromine dans l'oxyde est observée. Les variations faibles constatées peuvent être attribuées à des hétérogénéités d'épaisseur et une rugosité de surface, qui peuvent influencer le coefficient d'absorption de la lumière et donc la valeur du photocourant. Les courbes en potentiels extraites des zones de photocourant minimum et maximum (zones 1 et 2) sont présentées dans la Figure III-18.c. Pour ces deux extremums, le photocourant augmente avec le potentiel, ce qui est caractéristique d'un comportement de type n. Ces résultats tendent à prouver que la répartition latérale de la chromine de type n (contribution C_1) est homogène.

Le laser Ar utilisé dans cette étude ne permet pas de travailler à une énergie supérieure à 3,53 eV. Cette valeur, tout juste supérieure au gap de la contribution C_2 (chromine de type p, gap apparent de 3,5 eV), ainsi que le potentiel $V = 550$ mV/MSE, ont été choisis dans le but d'amplifier au maximum la réponse de la contribution C_2 . Cependant, pour une énergie aussi proche du gap de C_2 , l'information de la contribution C_1 reste probablement prédominante. Ici encore, une distribution homogène du photocourant est observée (Figure III-18.b). Les courbes en potentiel acquises aux extremums du photocourant (zones 1 et 2) sont présentées dans la Figure III-18.d. La réponse de la zone 1 révèle la présence de chromine de type n (C_1) alors que l'allure en V de la zone 2 révèle la présence de chromine de type n et p ($C_1 + C_2$). Si l'absence de la contribution C_2 dans certaines zones peut être interprétée comme une distribution hétérogène de la chromine de type p, ce résultat est probablement lié aux limites expérimentales du montage, qui nous impose d'utiliser une énergie très peu supérieure au gap de la chromine de type p. A ce stade, il est délicat de conclure sur la distribution des phases semiconductrices de Cr_2O_3 , principalement parce que l'énergie utilisée est trop proche du gap de la chromine de type p.

Afin d'étudier la distribution dans l'épaisseur de l'oxyde des phases semiconductrices de cette même chromine (type n et p), un polissage partiel de la couche d'oxyde a été réalisé (pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm , 60 s). La micrographie MEB de la surface (Figure III-19.a) montre qu'après polissage partiel, seule la partie supérieure de l'oxyde a été retirée, comme illustré dans la Figure III-19.b. La présence de zones polies et non polies est liées à la forte rugosité initiale du substrat.

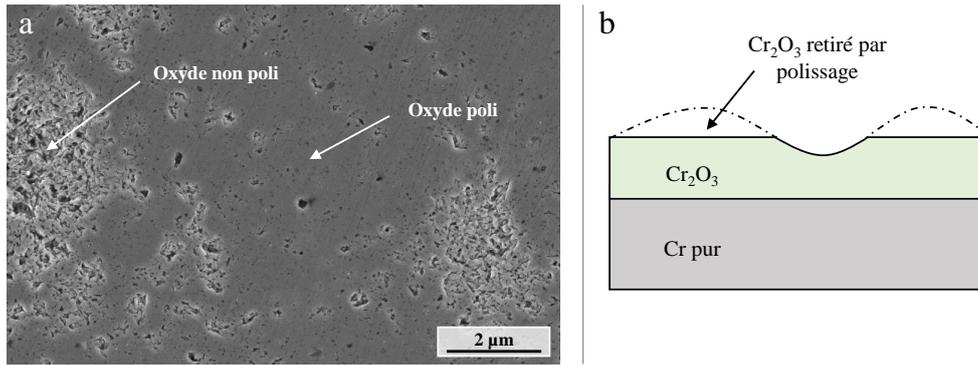


Figure III-19 : (a) Micrographie MEB-SE et (b) représentation schématique de la surface de l'oxyde après polissage partiel à la pâte diamantée $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ pendant 60 s, réalisé sur un échantillon de Cr pur oxydé à 900°C , 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12} \text{ atm}$.

La Figure III-20 présente les courbes en énergies enregistrées ($V = -200 \text{ mV/MSE}$) avant et après ce polissage. Après polissage, le photocourant maximal de la contribution C_2 (Cr_2O_3 type p) a diminué de ~ 200 à $\sim 125 \text{ nA}$, alors que celui de C_1 est resté identique à $\sim 40 \text{ nA}$. Ces résultats tendent à prouver que la chromine de type p se trouve dans la partie supérieure de l'oxyde (celle retirée par le polissage partiel), alors que la chromine n se concentre dans la zone inférieure. Un essai identique, mené sur un échantillon de type n/isolant (Cr pur oxydé à 850°C pendant 30 min à $p(\text{O}_2) = 10^{-13} \text{ atm}$.) a permis d'établir une distribution spatiale similaire : Cr_2O_3 type n dans la partie inférieure et isolante dans la zone supérieure.

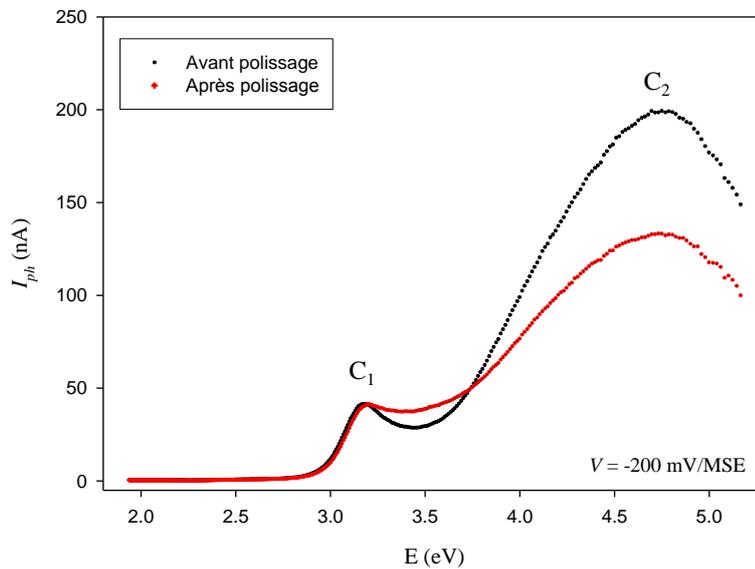


Figure III-20 : Intensité du photocourant (I_{ph}) en fonction de l'énergie du faisceau lumineux (E) enregistrée à un potentiel (V) de -200 mV/MSE , avant et après un polissage partiel (pâte diamantée $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, 60 s) de la couche de chromine formée après oxydation de Cr pur à 900°C , 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12} \text{ atm}$.

Ces nouvelles mesures photoélectrochimiques ont permis de déterminer la répartition spatiale des phases semiconductrices de l'oxyde au sein de la couche. La Figure III-21 résume ces résultats pour les différentes conditions d'oxydation étudiées dans ce chapitre. A $p(\text{O}_2) = 10^{-14} \text{ atm}$ (800°C), la couche d'oxyde est uniquement composée de chromine de

type n. Pour des pressions partielles d'oxygène plus élevées, la couche de chromine est duplexe. Sa partie interne est de type n, et sa partie externe isolante à $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm. (850 °C) et de type p à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. (900 °C).

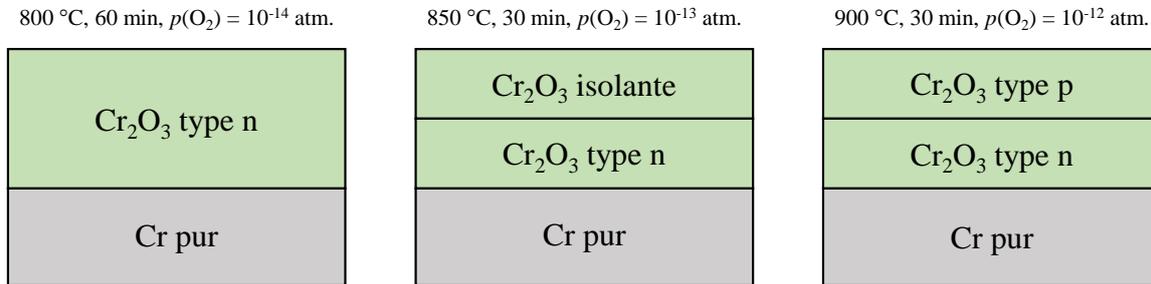


Figure III-21 : Représentation schématique de la distribution spatiale des phases semiconductrices de la chromine en fonction des conditions d'oxydations du Cr pur

5. Sens de croissance

Maintenant que la microstructure et les propriétés semiconductrices de la chromine ont été caractérisées de manière complète, il est nécessaire de déterminer la direction de croissance de la couche d'oxyde afin de pouvoir identifier les défauts ponctuels mis en jeu lors de l'oxydation du chrome pur. Rappelons que l'identification des défauts ponctuels d'un oxyde peut se faire en déterminant son sens de croissance ainsi que ses propriétés semiconductrices (*cf* Chapitre I : 1.3.3.c - page 15).

5.1. Marqueur Au

Dans le but de déterminer le sens de croissance de l'oxyde, des plots d'or ont été déposés par pulvérisation cathodique à la surface d'échantillons de chrome pur, qui ont ensuite été oxydés. La Figure III-22 présente une coupe transverse d'un échantillon préparé de cette manière, après une oxydation à 800 °C pendant 60 min à une pression partielle d'oxygène de 10^{-14} atm.

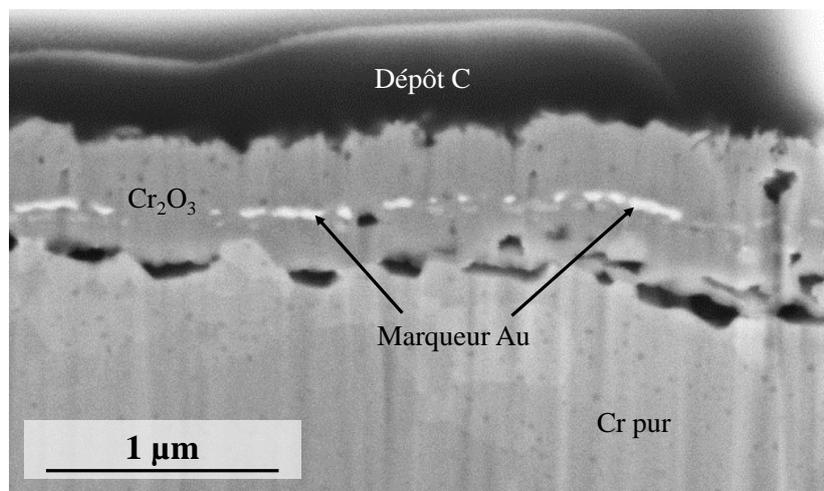


Figure III-22 : Micrographie MEB-SE d'une coupe transverse d'un échantillon de Cr marqué à l'or après oxydation à 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm.

Après oxydation, les marqueurs d'or sont retrouvés au centre de la couche d'oxyde, ce qui est le témoignage d'une croissance mixte de l'oxyde, à la fois interne et externe. Afin de vérifier si le marquage à l'or a modifié les propriétés semiconductrices de l'oxyde (et donc son mécanisme de croissance), une mesure photoélectrochimique en énergie a été réalisée sur cet échantillon (Figure III-23).

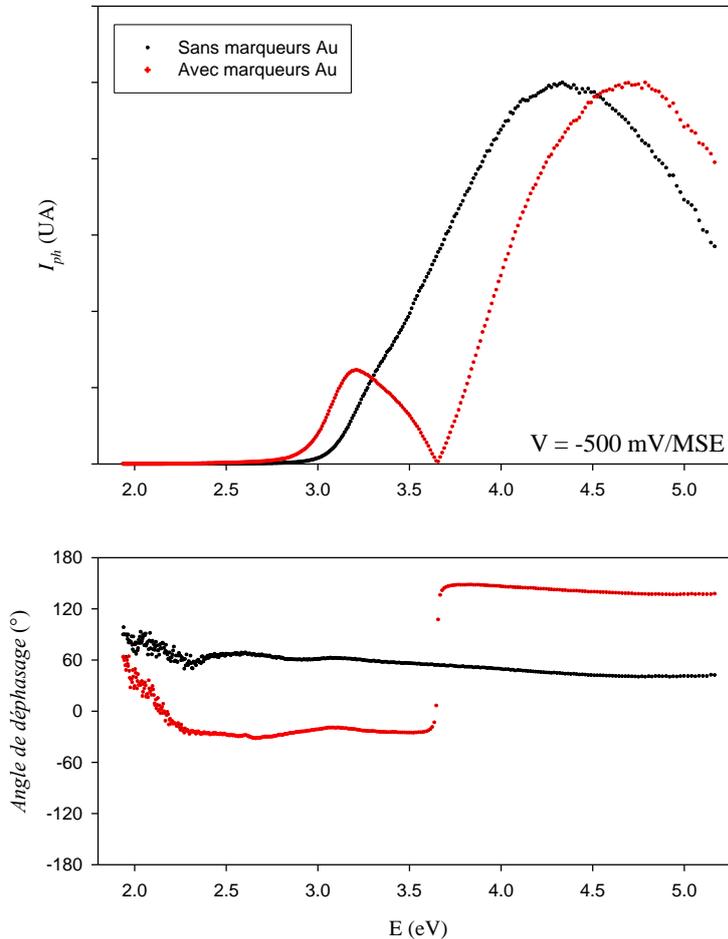


Figure III-23 : Intensité du photocourant (I_{ph}) et angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux (E) enregistrés à un potentiel (V) de -500 mV/MSE de la couche de chromine formée par oxydation de Cr pur à 800 °C, 60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm., avec et sans marquage Au

L'utilisation des marqueurs d'or a considérablement modifié les propriétés semiconductrices de l'oxyde. En effet, sans marquage, l'oxyde présente une semiconduction unique de type n. Le marquage à l'or a induit une modification de cette signature, puisque l'oxyde présente maintenant une signature duplexe, probablement de type n et p, comme en témoigne la variation de 180 ° de l'angle de déphasage. Ce résultat met bien en évidence la difficulté d'utiliser l'or comme marqueur de croissance. Dans le cas présent, l'or ne peut définitivement pas être considéré comme inerte, puisqu'il a modifié le mécanisme de croissance de l'oxyde, et donc ses propriétés semiconductrices. Il ne semble donc pas judicieux d'utiliser cette technique pour déterminer le sens de croissance de l'oxyde et la nature de ses défauts ponctuels.

5.2. Marqueur « naturel »

Devant la nécessité d'utiliser des marqueurs qui ne modifient pas le mécanisme de croissance de la couche, nous souhaitons utiliser un marqueur de croissance qui serait naturellement présent dans la couche d'oxyde. Les cartographies ASTAR, présentées précédemment dans la Figure III-10, ont permis de mettre en évidence la présence systématique d'une couche texturée de chromine et d'une interface très marquée entre la zone colonnaire et la zone équiaxe de l'oxyde. Il est légitime de se demander si cette interface orientée est le témoignage de la toute première couche de Cr_2O_3 formée, et si elle peut être utilisée comme marqueur naturel du sens de croissance de l'oxyde.

Afin de vérifier cette hypothèse, une oxydation à temps court (**3 min**) a été réalisée à 900 °C pour une pression partielle d'oxygène de 10^{-12} atm . L'objectif de cet essai est de déterminer si la couche de chromine texturée est bien celle qui se forme lors des tout premiers instants de l'oxydation.

Une lame FIB de cet échantillon a été préparée, afin de pouvoir analyser par ASTAR l'orientation cristalline de cette toute première couche de chromine. La cartographie d'orientation est présentée dans la Figure III-24.

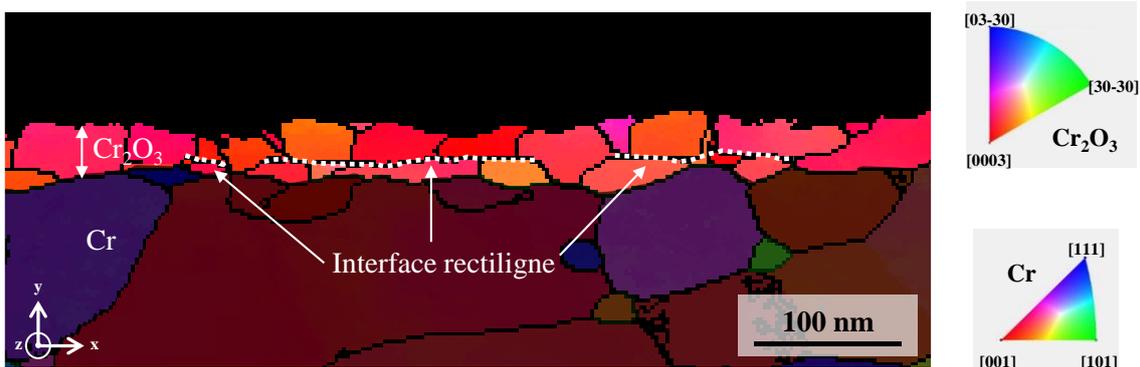


Figure III-24 : Cartographie ASTAR de la couche d'oxyde formée après oxydation de Cr pur, 900 °C , 3 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}\text{ atm}$. Orientation selon la direction y

Sur cette cartographie, la présence d'une très fine couche de chromine ($\sim 40\text{ nm}$) composée de 1 ou 2 grains dans l'épaisseur est mise en évidence. Notons par ailleurs que l'interface planaire (parallèle à l'interface métal/oxyde) est déjà présente dans les zones où l'oxyde est formé de 2 grains. Cette toute première chromine est fortement texturée, puisque tous les grains sont orientés dans une direction proche de $\langle 0001 \rangle$. Cette caractérisation met clairement en évidence la présence de la chromine orientée dès les premiers instants de l'oxydation, qui est le témoignage de la toute première couche formée. L'interface rectiligne, formée par les joints de grains de chromine, correspond à la position initiale de l'interface métal/oxyde. Cette interface texturée peut ainsi être utilisée comme un marqueur naturel de la direction de croissance : l'oxyde situé au-dessus (resp. en-dessous) de ce marqueur a une croissance externe (resp. interne).

La texturation $\langle 0001 \rangle$ de cette première couche de chromine pourrait venir de l'orientation préférentielle du substrat (qui rappelons-le est orienté $\langle 111 \rangle$). Dans l'orientation $\langle 111 \rangle$, les atomes de chromes décrivent un réseau hexagonal dans le plan. L'orientation $\langle 0001 \rangle$ de la chromine étant la seule où les atomes de chrome décrivent ce même réseau (Figure III-25), cela pourrait expliquer la texturation de cette première couche de chromine.

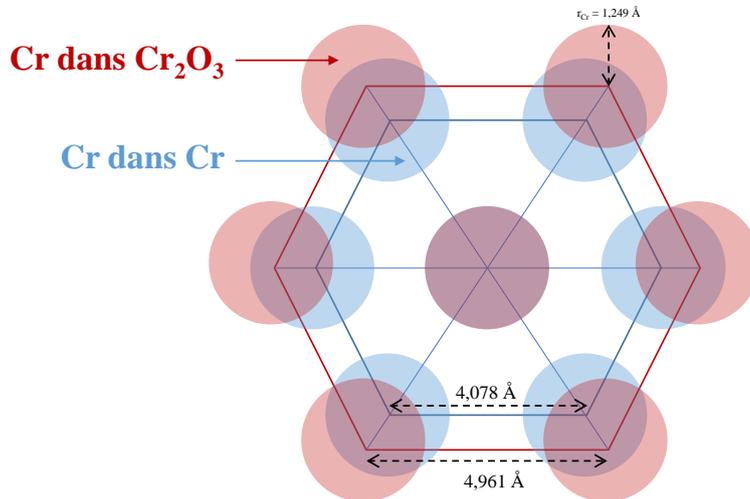


Figure III-25 : Représentation schématique du réseau de Cr $\langle 111 \rangle$ de du chrome dans la chromine $\langle 0001 \rangle$

Les propriétés semiconductrices de cette première couche d'oxyde sont présentées dans la Figure III-26. L'oxyde présente une unique contribution Cr_2O_3 de type n, puisque le photocourant augmente avec le potentiel et que la phase reste stable autour de 90° . Ce résultat peut sembler surprenant, puisque les mêmes oxydations menées à temps plus long (900 °C, **30 min**, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.) ont systématiquement données une signature duplexe type n/p. Il faut toutefois garder à l'esprit que pour une durée d'oxydation aussi courte (3 min), l'échantillon n'a peut-être pas atteint la température de consigne (900 °C). Ainsi, la température réelle de l'échantillon pourrait n'être que de 800 °C, et la chromine formée serait uniquement de type n.

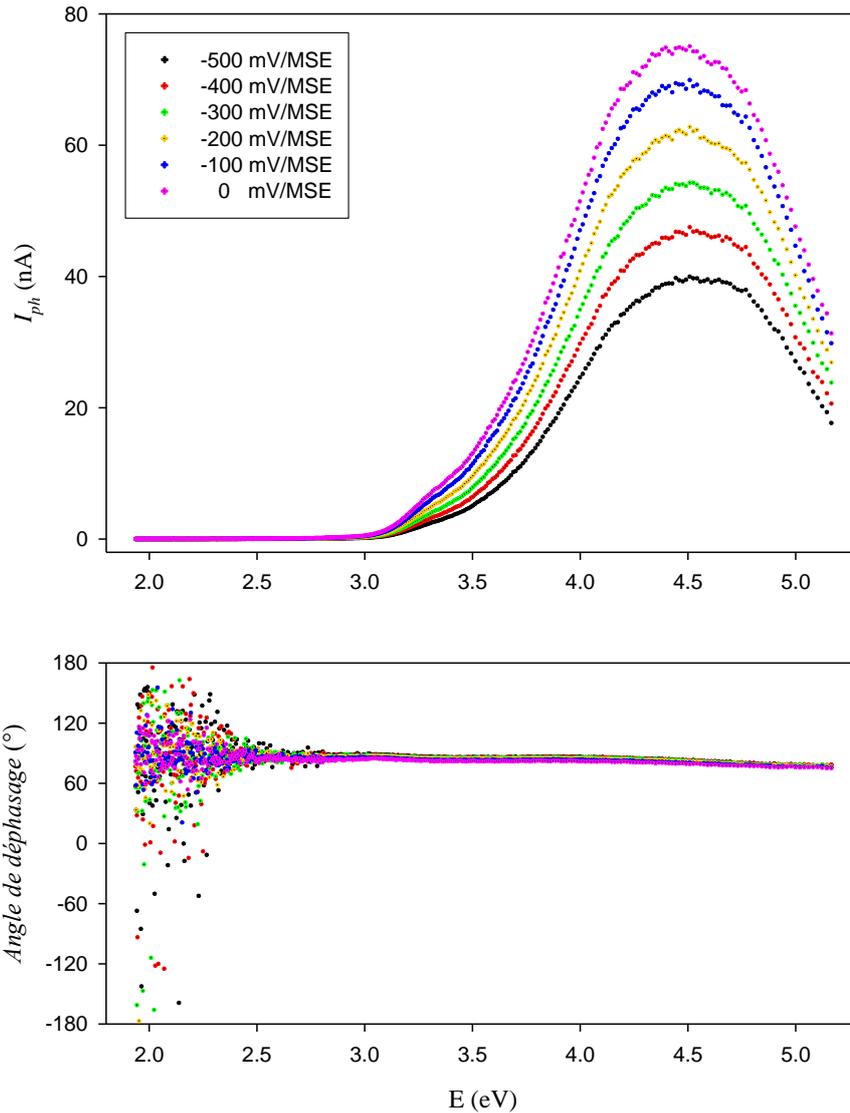


Figure III-26 : Intensité du photocourant (I_{ph}) et angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux (E) enregistrés à des potentiels (V) de -500 à 0 mV/MSE, pas 100 mV, de la couche de chromine formée par oxydation de Cr pur à 900 °C, 3 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

5.3. Identification du sens de croissance

En observant la position de l'interface texturée dans la couche d'oxyde, il est désormais possible de déterminer sa direction de croissance, en s'affranchissant de marqueurs extrinsèques (Au) qui peuvent modifier le mécanisme de croissance. A partir des cartographies ASTAR présentées dans la Figure III-27, le sens de croissance des couches d'oxyde formées à différentes pressions partielles d'oxygène (10^{-14} , 10^{-13} et 10^{-12} atm.) a pu être déterminé.

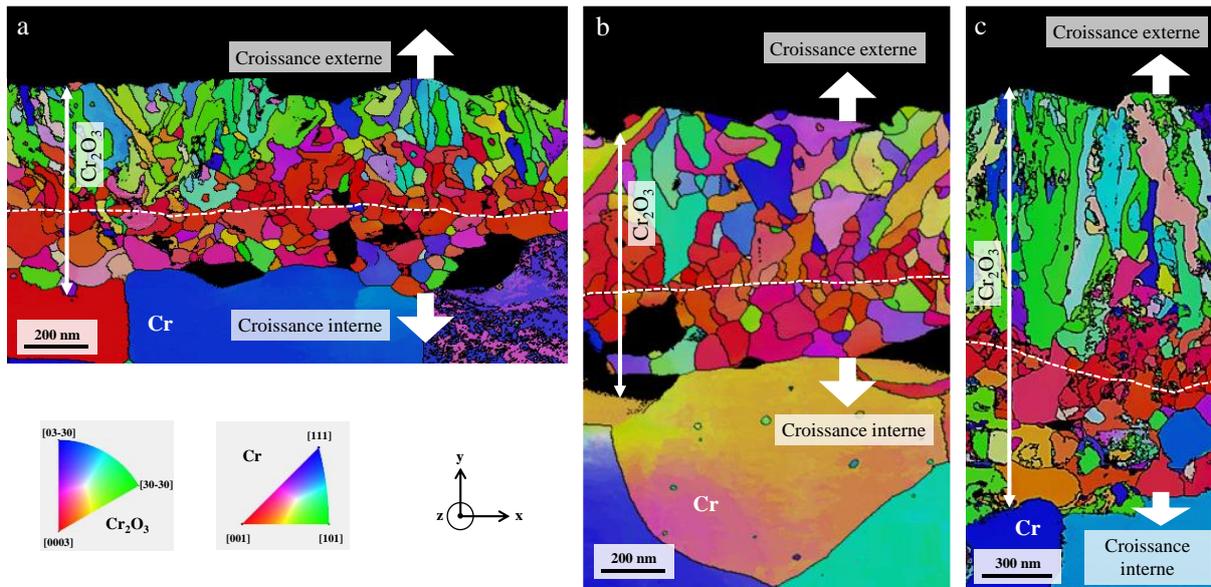


Figure III-27 ; Cartographie ASTAR (taille de sonde 1 nm, pas 3 nm) et détermination de la direction de croissance de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à (a) 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (b) 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm. (c) 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm. Orientation selon la direction y

Pour les 3 conditions d'oxydation étudiées, la croissance est mixte, puisque la couche texturée se trouve à l'interface entre la chromine colonnaire et équiaxe. Ainsi, la chromine équiaxe présente une croissance interne, alors que la couche colonnaire croît en externe. La morphologie équiaxe pourrait être le résultat d'une croissance interne contrainte, puisque la couche croît à l'interface métal/oxyde. A l'inverse, les grains colonnaires pourraient être liés à une croissance externe bien plus relaxée, puisque l'oxyde croît vers l'interface libre oxyde/gaz. Bien que présentant des types de semiconduction différents (type n, type n/isolant et type n/p), ces trois échantillons ont tous une microstructure duplexe et un régime de croissance mixte. La microstructure ne semble donc pas dépendre du type de semiconduction, mais uniquement du sens de croissance de l'oxyde.

6. Nature des défauts ponctuels et mécanisme de croissance

Pour chaque condition d'oxydation, la microstructure de l'oxyde, son type de semiconduction ainsi que sa direction de croissance ont pu être déterminés. En utilisant le Tableau III-3 (déjà présenté au Chapitre I : 1.3.3.c), il est désormais possible d'identifier la nature des défauts majoritaires de la couche d'oxyde.

Tableau III-3 : Identification des défauts ponctuels majoritaires par sens de croissance et type de semi-conduction de l'oxyde

	Croissance interne (anionique)	Croissance externe (cationique)
Semi-conducteur type-n	$V_O^{\bullet\bullet}$	$Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Semi-conducteur type-p	O_i''	V_{Cr}'''

La suite de ce chapitre est consacrée à l'identification des défauts ponctuels, et à la description de leurs équilibres et prédominance au sein de la couche d'oxyde. Ce travail est réalisé pour chacune des conditions d'oxydation étudiées.

6.1. Oxydation à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

Les résultats obtenus par le couplage des techniques PEC et ASTAR lors de l'oxydation du chrome pur à 900 °C pendant 30 min à une pression partielle d'oxygène de 10^{-12} atm. sont résumés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Résultats obtenus par couplage PEC-ASTAR après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

	Phase	Localisation	Gap (eV)
PEC	Cr_2O_3 type n	partie interne	~ 2,9
	Cr_2O_3 type p	partie externe	~ 3,5
	Morphologie	Position	Sens croissance
ASTAR	équiaxe	partie interne	vers l'interface metal/oxyde
	colonnaire	partie externe	vers l'interface oxyde/gaz

6.1.1. Identification des défauts ponctuels

Les résultats ASTAR ont permis de mettre en évidence la structure duplexe de la couche d'oxyde. La partie inférieure, qui présente une morphologie équiaxe, est issue d'une croissance interne alors que la partie supérieure colonnaire provient d'une croissance externe. D'autre part, les analyses PEC ont fait état d'une semiconduction duplexe, puisque la couche d'oxyde est composée de chromine de type n dans sa partie inférieure et de type p dans sa partie supérieure.

Au regard de ces observations, il semble raisonnable d'identifier la couche équiaxe comme étant de type n, et la couche colonnaire comme étant de type p. Dans ces conditions, il devient possible d'identifier les défauts majoritaires responsables de la croissance de chacune des couches de chromine (Tableau III-5). Les défauts ponctuels de la chromine de type n sont ainsi majoritairement des lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) alors que ceux de la chromine de type p sont des lacunes de chrome (V_{Cr}''').

Tableau III-5 : Identification des défauts ponctuels dans la couche de chromine formée après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

Position	Direction de croissance	Type de semiconduction	Défaut ponctuel majoritaire
inférieure	interne	type n	$V_O^{\bullet\bullet}$
supérieure	externe	type p	V_{Cr}'''

La croissance de la chromine étant contrôlée par la diffusion à l'état solide, il existe un gradient d'activité d'oxygène dans la couche d'oxyde (Figure III-28). A l'interface externe oxyde/gaz, la pression partielle d'oxygène est égale à celle du milieu, soit 10^{-12} atm. Cette pression diminue le long de l'épaisseur de la couche, jusqu'à atteindre une valeur d'environ 10^{-24} atm (pression partielle d'oxygène d'équilibre entre Cr et Cr_2O_3 à 900°C) à l'interface interne métal/oxyde. Il existe ainsi un gradient de pression partielle d'oxygène au sein de l'oxyde, de telle sorte que la partie interne de l'oxyde est soumise aux pressions d'oxygène les plus faibles, et la partie externe aux pressions les plus élevées. Notons que le profil du gradient n'est pas connu, et que celui proposé dans la Figure III-28 n'est qu'une représentation schématique.

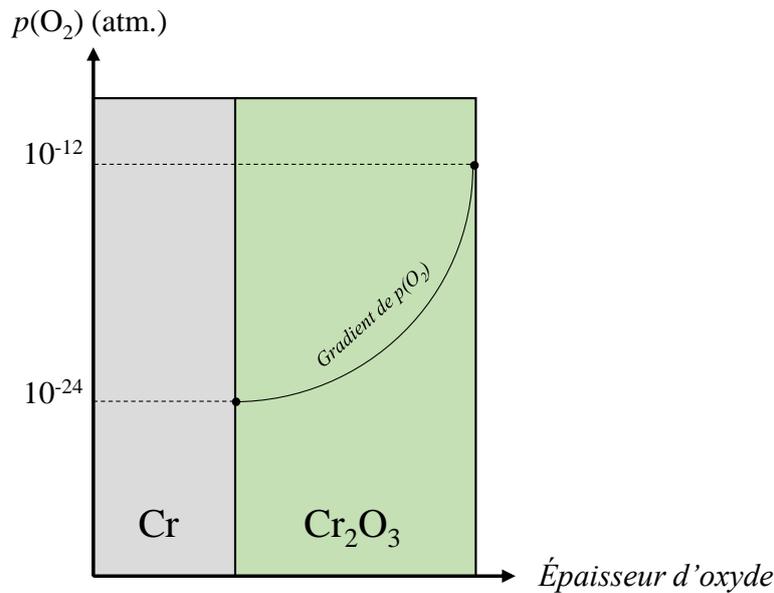


Figure III-28 : Représentation schématique du gradient de pression partielle d'oxygène dans la couche de chromine lors de son oxydation à 900°C et $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

L'identification de lacunes de chrome dans la couche supérieure de chromine p est en accord avec la littérature. En effet, de nombreuses études [83,86,91,93,95–99] (*cf* Chapitre I : 2.3.2 - page 26) ont avancé que les lacunes de chromes sont les défauts prédominants à haute activité d'oxygène. Puisque les plus hautes pressions partielles d'oxygène se situent dans la partie supérieure de l'oxyde, la présence de lacunes de chrome dans cette zone est cohérente avec la littérature.

Pour la couche inférieure de chromine n (exposée aux plus faibles pressions partielles d'oxygène), les résultats de la littérature sont moins unanimes. En première approche, l'identification de lacunes d'oxygène apparait en nette contradiction avec la littérature, qui reporte des interstitiels de chrome pour les basses activités d'oxygène [49,83,85,86,90–95] (*cf* Chapitre I : 2.3.2 - page 26). Ces résultats ont été obtenus en mesurant la dépendance de la cinétique d'oxydation avec la pression partielle d'oxygène. Cependant, de récents travaux (2013-2017) menés sur l'oxydation de Cr pur [103], de Ni30Cr [89] et d'alliage Fe-Ni-Cr [104] font état d'une croissance interne contrôlée par la diffusion de lacunes d'oxygène. Certaines de ces données ont été obtenues par marquage ^{18}O et acquisition de profils SIMS couplé à des

mesures cinétiques [103] ou couplage PEC/marqueurs de croissance [89,104]. Nos résultats (couplage PEC/ASTAR) semblent donc en accord avec les travaux les plus récents de la littérature.

6.1.2. Construction d'un diagramme de Brouwer original

Les défauts ponctuels majoritaires au sein de l'oxyde viennent d'être identifiés, et il a été expliqué que leur nature dépendait fortement du gradient de pression partielle d'oxygène qui existe au sein de la couche. Dans le but de comprendre comment la nature de ces défauts évolue avec le gradient d'activité d'oxygène, un diagramme de Brouwer a été construit.

Proposée en 1954 par G. Brouwer [166], cette représentation permet de décrire la concentration en défauts ponctuels en fonction de la pression partielle d'oxygène. Des diagrammes de ce type, présentés dans la Figure III-29, ont été construits par Su et Simkovich [86] et Holt et Kofstad [83] pour décrire la prédominance des défauts ponctuels dans la chromine.

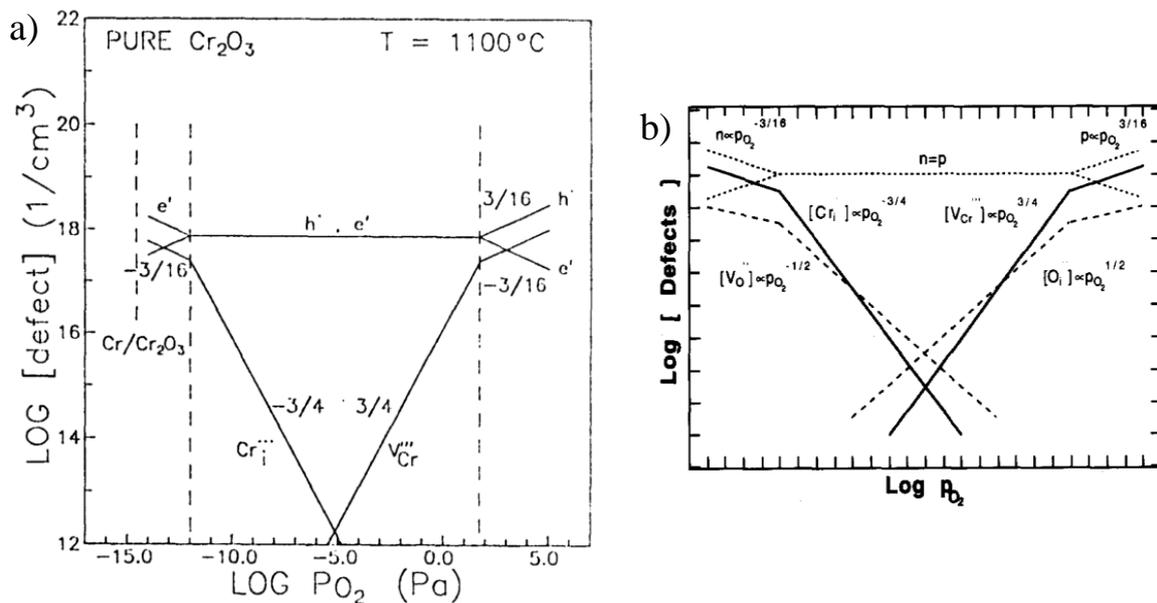


Figure III-29 : Diagrammes de Brouwer de la chromine selon (a) Su et Simkovich [86] (b) Holt et Kofstad [83]

Pour construire un diagramme de Brouwer, il faut tout d'abord identifier les défauts ponctuels responsables de la croissance de l'oxyde. Il est ensuite nécessaire d'écrire les équilibres auxquels se trouve soumis le cristal et les lois d'action de masse associées. Il en résulte un système d'équations, qui n'admet aucune solution analytique. En utilisant les approximations de Brouwer (décrites plus loin), il est néanmoins possible de résoudre ce système d'équations et de décrire la concentration des différents défauts ponctuels en fonction d'une variable : la pression partielle d'oxygène. La représentation graphique, sous la forme de diagramme dit de Brouwer, permet de visualiser facilement le domaine de prédominance de chacun de ces défauts.

Le Tableau III-6 présente les équilibres auxquels est soumise la chromine duplexe de type n/p. Les trois premiers correspondent aux équilibres de formation des défauts ponctuels (lacunes d'oxygène (1) et de chrome (2)) et électroniques (électrons et trous (3)). L'équilibre de Schottky (4) est une simple combinaison linéaire des trois premiers. La dernière équation (5) est donnée par la relation d'électroneutralité dans le cristal.

Tableau III-6 : Equilibres et lois d'action de masse dans la chromine duplexe n/p

Processus	Equilibre	Loi d'action de masse
(1) Formation $V_O^{\bullet\bullet}$	$O_O^X \leftrightarrow 1/2 O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e'$	$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 \cdot p(O_2)^{1/2}$
(2) Formation V_{Cr}'''	$3/2 O_2 \leftrightarrow 2V_{Cr}''' + 3O_O^X + 6h^\bullet$	$K_{V_{Cr}'''} = [V_{Cr}''']^2 [h^\bullet]^6 \cdot p(O_2)^{-3/2}$
(3) Défauts électroniques	$zero \leftrightarrow e' + h^\bullet$	$K_i = [e'][h^\bullet]$
(4) Schottky	$zero \leftrightarrow 2[V_{Cr}'''] + 3[V_O^{\bullet\bullet}]$	$K_s = [V_{Cr}''']^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 = K_{V_{Cr}'''} \cdot K_{V_O^{\bullet\bullet}}^3 \cdot K_i^{-6}$
(5) Electroneutralité	-	$3[V_{Cr}'''] + [e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h^\bullet]$

Les concentrations des espèces en fonction de $p(O_2)$ (qui est prise comme variable indépendante) sont solutions d'un système de quatre équations non linéaires présentées dans le Tableau III-6 (1, 2, 3, 5). Puisqu'un tel système ne présente pas de solution analytique, il est nécessaire d'utiliser des hypothèses (approximations de Brouwer) pour trouver les solutions correspondant aux cas limites. Cette méthode consiste, à partir de l'équation d'électroneutralité, à identifier des domaines de pression d'oxygène pour lesquels certains défauts prédominent.

La première hypothèse posée est que les défauts électroniques prédominent à la composition stœchiométrique ($K_i \gg K_s$). Holt et Kofstad [83] ont notamment montré que la chromine était un conducteur électrique à haute température. L'utilisation des approximations de Brouwer permet ensuite de considérer trois domaines de pression partielle d'oxygène :

• **$p(O_2)$ faible** : les équilibres (1) et (2) tendent vers la formation d' O_2 . Dans ces conditions, l'expression de l'électroneutralité (5) devient :

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad \text{Équation III-2}$$

• **$p(O_2)$ intermédiaire** : Les défauts prédominants sont de type électroniques, de telle manière que :

$$[e'] = [h^\bullet] \quad \text{Équation III-3}$$

• **$p(O_2)$ élevée** : les équilibres (1) et (2) tendent vers la consommation d' O_2 . Dans ces conditions, l'expression de l'électroneutralité (5) devient :

$$3[V_{Cr}'''] = [h^\bullet] \quad \text{Équation III-4}$$

Pour chacun de ces cas limites, le calcul des concentrations des défauts ponctuels ($V_{O}^{\bullet\bullet}$ et $V_{Cr}^{\prime\prime\prime}$) et électroniques (e' et h^{\bullet}) a été réalisé. Le Tableau III-7 présente les résultats de ces calculs, en considérant les trois domaines de pression partielle d'oxygène.

Tableau III-7 : Calculs de la concentration des défauts dans la chromine duplexe n/p en fonction de la pression partielle d'oxygène

	$p(O_2)$ faible	$p(O_2)$ intermédiaire	$p(O_2)$ élevée
$[e'] =$	$2(K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{1/3} \cdot p(O_2)^{-1/6}$	$K_i^{1/2}$	$(K_i/3) \cdot (K_{V_{Cr}^{\prime\prime\prime}}/9)^{-1/8} p(O_2)^{-3/16}$
$[V_{O}^{\bullet\bullet}] =$	$(K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{1/3} \cdot p(O_2)^{-1/6}$	$K_{V_O^{\bullet\bullet}} \cdot K_i^{-1} \cdot p(O_2)^{-1/2}$	$K_s^{1/3} \cdot (K_{V_{Cr}^{\prime\prime\prime}}/9)^{-1/12} \cdot p(O_2)^{-1/8}$
$[h^{\bullet}] =$	$(K_i/2) \cdot (K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{-1/3} \cdot p(O_2)^{1/6}$	$K_i^{1/2}$	$3(K_{V_{Cr}^{\prime\prime\prime}}/3^3)^{1/8} \cdot p(O_2)^{3/16}$
$[V_{Cr}^{\prime\prime\prime}] =$	$(K_s)^{1/2} \cdot (K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{-1/2} \cdot p(O_2)^{1/4}$	$K_{V_{Cr}^{\prime\prime\prime}}^{1/2} \cdot K_i^{-3/2} \cdot p(O_2)^{3/4}$	$(K_{V_{Cr}^{\prime\prime\prime}}/3^6)^{1/8} \cdot p(O_2)^{3/16}$

A partir de ces équations, il est à présent possible de construire le diagramme de Brouwer présentant la prédominance des défauts dans la chromine duplexe n/p en fonction de la pression partielle d'oxygène (Figure III-30).

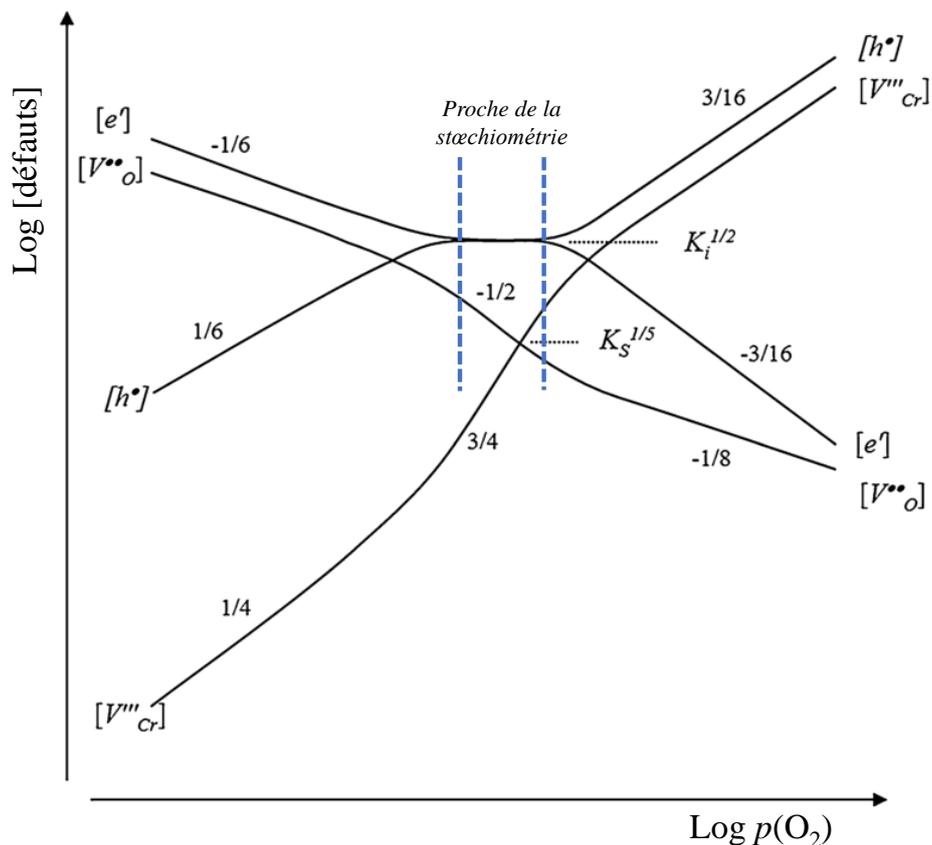


Figure III-30 : Diagramme de Brouwer de la chromine duplexe de type n/p formée par oxydation du Cr à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm. (d'après [89])

A faible (resp. haute) $p(O_2)$, le défaut ponctuel majoritaire est la lacune d'oxygène (resp. de chrome) et Cr₂O₃ présente une semiconduction de type n (resp. type p). Proche de la

stœchiométrie, les concentrations de trous et d'électrons sont égales ($[e'] = [h^\bullet]$). Ces observations sont en excellent accord avec les résultats précédents, qui mettaient en évidence la présence de lacunes d'oxygène dans la partie interne de l'oxyde (faible $p(O_2)$) et de lacunes de chrome dans la partie externe ($p(O_2)$ élevée). Autour de la stœchiométrie ($p(O_2)$ intermédiaire), les concentrations de lacunes cationiques et anioniques sont proches et la concentration totale de défauts ponctuels minimale.

6.1.3. Mécanisme de croissance

Maintenant que la nature des défauts ponctuels et leur évolution avec la pression d'oxygène ont été décrits, un mécanisme de croissance pour la chromine duplexe n/p peut être proposé. Le mécanisme complet de croissance est proposé à partir des équilibres présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Equilibres dans la chromine duplexe n/p impliquant des lacunes d'oxygène et de chrome

	Défauts $V_O^{\bullet\bullet}$	Défauts V_{Cr}'''
Adsorption	$O_2 + 2Cr_{Cr} \leftrightarrow 2Cr_{Cr}-O$	
Réaction externe	$Cr_{Cr}-O + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \leftrightarrow Cr_{Cr} + O_O$	$3Cr_{Cr}-O \leftrightarrow 2V_{Cr}''' + 3O_O + 3Cr_{Cr} + 6h^\bullet$
Diffusion	Diffusion $V_O^{\bullet\bullet}$	Diffusion V_{Cr}'''
Réaction interne	$2\langle Cr \rangle \leftrightarrow 2Cr_{Cr} + 3V_O^{\bullet\bullet} + 6e'$	$\langle Cr \rangle + V_{Cr}''' + 3h^\bullet \leftrightarrow Cr_{Cr} + \langle V_{Cr} \rangle$
Edification	Vers l'interface métal/oxyde	Vers l'interface oxyde/gaz

La première étape du mécanisme de croissance de la couche passe par une adsorption dissociative du dioxygène selon le processus décrit dans le Chapitre I : 1.3.1. Les lacunes d'oxygène sont créées à l'interface interne, par incorporation de Cr du substrat au nouveau réseau d'oxyde. Les lacunes anioniques diffusent ensuite jusqu'à l'interface externe, où elles sont consommées par l'incorporation de l'oxygène adsorbé dans le réseau d'oxyde existant. Les lacunes de chrome sont formées à l'interface externe, par incorporation de l'oxygène adsorbé au nouveau réseau d'oxyde. Les lacunes cationiques diffusent alors jusqu'à l'interface interne, où elles seront consommées par l'incorporation du chrome du substrat dans le réseau d'oxyde existant. Ce mécanisme de croissance est illustré sur la Figure III-31, avec les processus relatif aux lacunes d'oxygène en rouge et ceux de chrome en bleu.

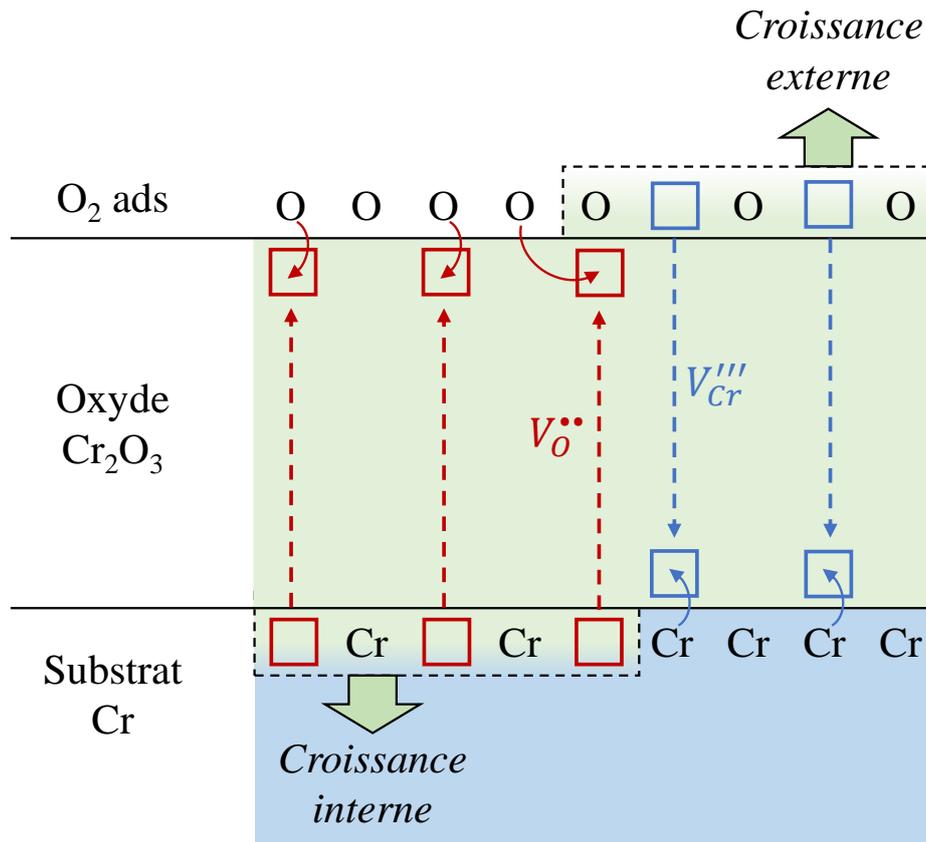


Figure III-31 : Représentation schématique du mécanisme de croissance complet de la chromine duplexe n/p

Sur cette figure, nous visualisons bien que les lacunes d'oxygène sont à l'origine de la croissance interne de la couche, alors que les lacunes de chrome sont à l'origine de sa croissance externe. Les flux de lacunes (en sens inverse du transport de matière), liés à la diffusion des défauts, sont également bien mis en évidence. Ces flux croisés peuvent donner lieu à un phénomène d'annihilation de lacunes (selon l'équation ci-dessous) qui pourrait être à l'origine des porosités observées dans la couche.



L'annihilation et la condensation de ces lacunes peuvent donner lieu à la formation de pores au niveau de l'interface entre les deux couches, comme schématisé dans la Figure III-32.a. Ainsi, la fine porosité observée à l'interface des couches colonnaire et équiaxe (Figure III-32.b) pourrait être le témoignage de ce phénomène d'annihilation des lacunes.

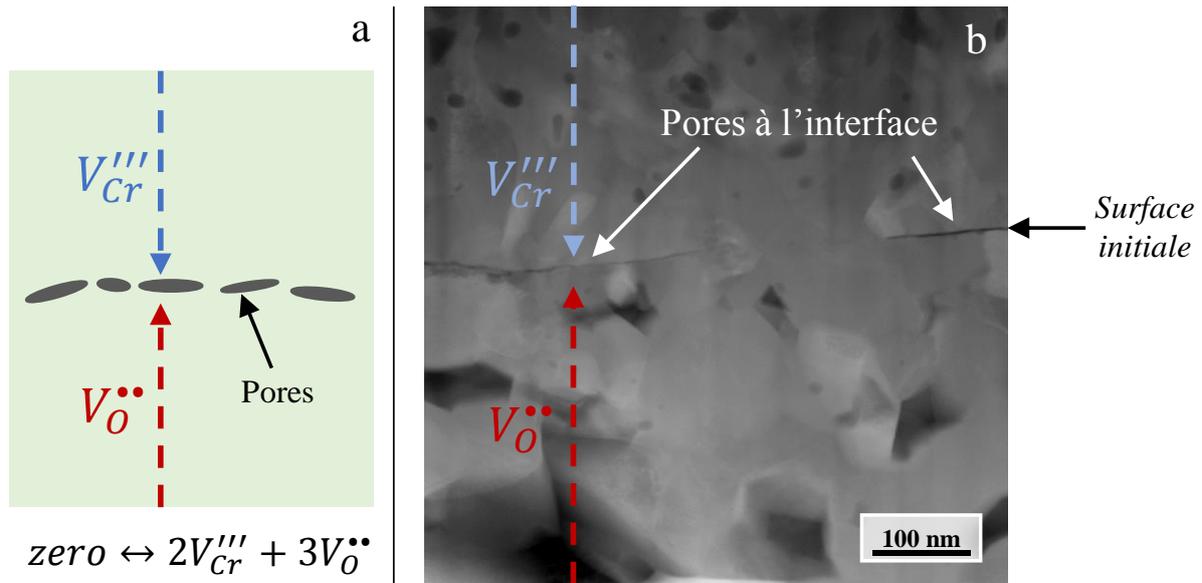


Figure III-32 : (a) Représentation schématique de l'annihilation de lacunes dans la chromine duplexe n/p (b) Observation TEM des porosités à l'interface colonnaire/équiaxe après oxydation du chrome pur à 900 °C à $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

De la même manière, les lacunes formées dans le substrat métallique lors de la croissance externe de l'oxyde (voir réaction interne des lacunes de chrome dans le Tableau III-8) peuvent se condenser pour former des pores dans le substrat. Si, comme dans le cas présent, la croissance n'est pas uniquement externe mais mixte, ces pores peuvent par la suite se retrouver dans la couche de chromine et non plus dans le substrat. Ces phénomènes sont schématisés dans la Figure III-33.a. Il ne s'agit cependant que d'une vue de l'esprit, et nous pourrions imaginer que les pores restent localisés à l'interface metal/oxyde en raison d'un critère énergétique plus favorable. Ce mécanisme permet néanmoins de justifier, au moins partiellement, la porosité à l'intérieur même de la couche d'oxyde (Figure III-33.b). La présence de pores à l'interface métal/oxyde pourrait également être liée à la condensation de lacunes, mais il est vraisemblable qu'un effet mécanique soit également en jeu, en raison des fortes contraintes de compression que subit la couche d'oxyde.

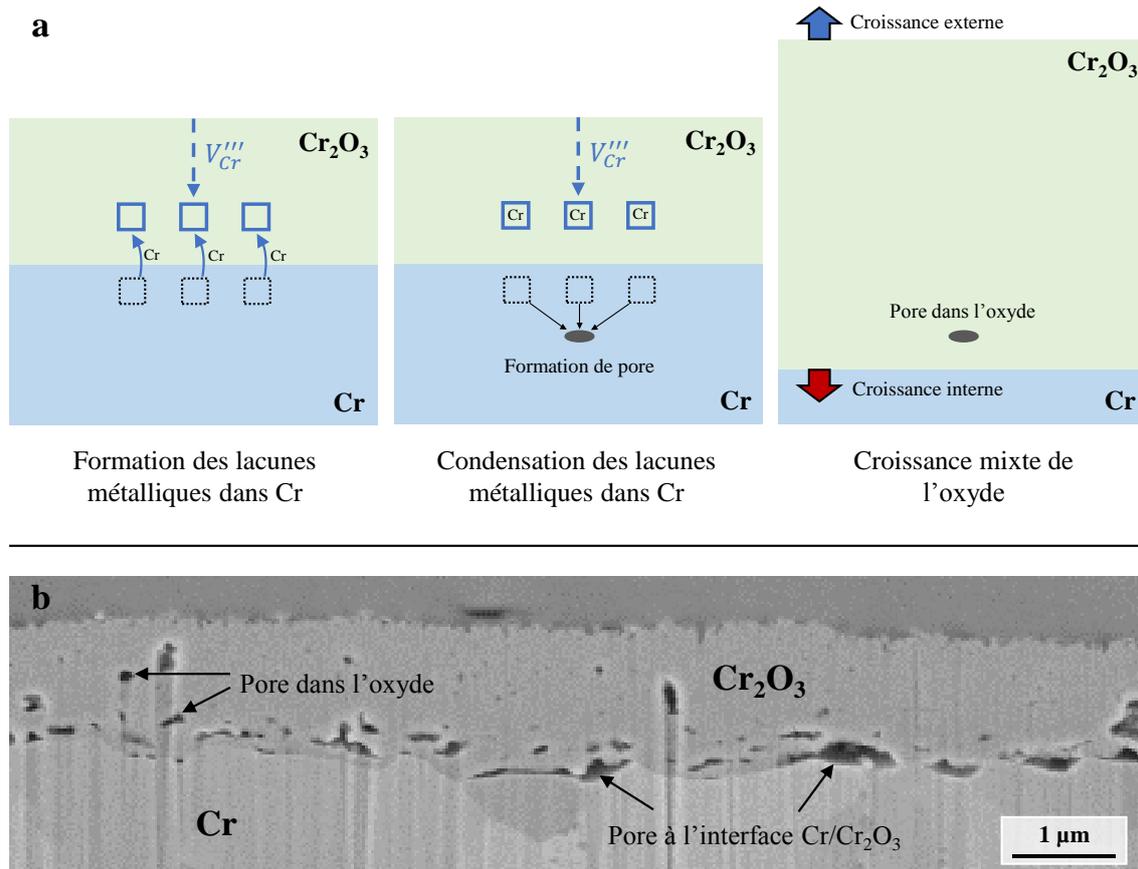


Figure III-33 : (a) Représentation schématique du mécanisme de condensation de lacunes métalliques suivi d'une croissance mixte (b) Observation du réseau de porosités par coupe transverse après oxydation du chrome pur à $900\text{ }^\circ\text{C}$ à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}\text{ atm}$.

6.1.4. Modèle cinétique

Dans cette partie, nous essaierons d'établir un modèle cinétique pour décrire la croissance d'une couche de chromine duplexe, dont les défauts ponctuels majoritaires sont les lacunes anioniques et cationiques. Rappelons cependant qu'aucune donnée cinétique n'a été acquise dans ces travaux de thèse, et qu'il n'est pas raisonnable d'utiliser les valeurs d'épaisseur d'oxyde formé en raison de la forte dispersion des résultats (*cf* § 3.2 - page 85). Bien que l'objectif de ces travaux de thèse soit d'améliorer la compréhension du mécanisme formation de Cr_2O_3 , nous tentons néanmoins de proposer un modèle cinétique.

a) Régime diffusionnel à un seul défaut ponctuel

Considérons dans un premier temps un cas simple, où la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par un seul type de défaut ponctuel (d'après Alain Galerie [4]).

Dans le cas d'un oxyde dont la croissance est contrôlée par les lacunes de chrome, le profil de concentration en défauts dans la couche d'oxyde peut être représenté tel que sur la Figure III-34, avec une concentration en défaut minimale à l'interface métal/oxyde, et maximale à l'interface oxyde/gaz.

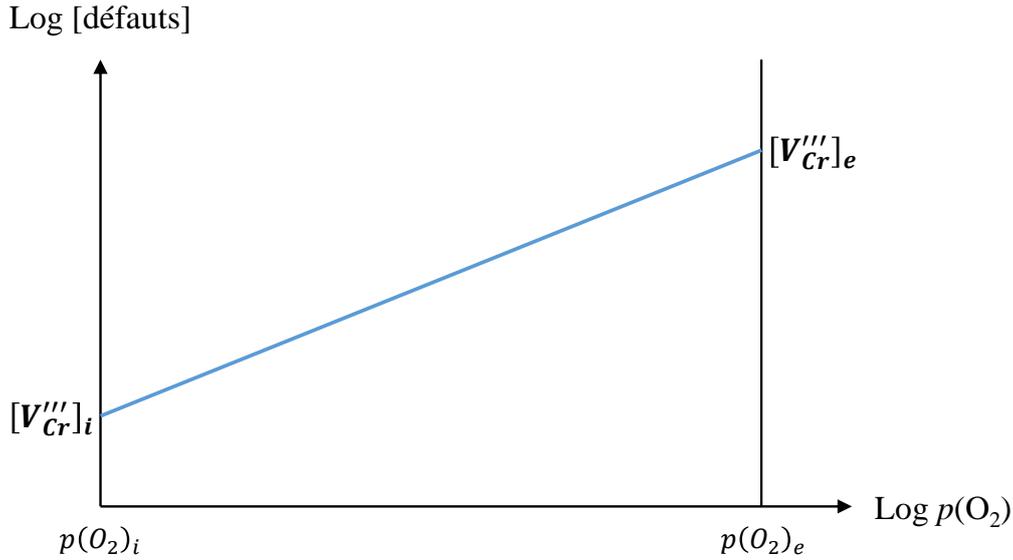


Figure III-34 : Représentation schématique des concentrations en lacunes de chrome dans la couche d'oxyde en fonction de $p(O_2)$, avec $p(O_2)_i$ et $p(O_2)_e$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces interne et externe et $[V_{Cr}]_i$ et $[V_{Cr}]_e$ les concentrations en lacunes de chrome aux interfaces interne et externe

L'équilibre de formation de la lacune métallique et sa constante d'équilibre peuvent être notés :



$$K_{V_{Cr}'''} = [V_{Cr}''']^2 [h^\bullet]^6 \cdot p(O_2)^{-3/2} \quad \text{Équation III-7}$$

En tenant compte de la relation d'électroneutralité, $3[V_{Cr}'''] = [h^\bullet]$, la concentration en défauts ponctuels peut être exprimée telle que :

$$[V_{Cr}'''] = \left(\frac{K_{V_{Cr}'''}}{3^6} \right)^{1/8} p(O_2)^{3/16} \quad \text{Équation III-8}$$

D'autre part, la vitesse et le flux peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$J_{V_{Cr}'''} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy}{dt} = 4D_{V_{Cr}'''} \frac{\Delta C_{V_{Cr}'''}}{y} \quad \text{Équation III-9}$$

avec $J_{V_{Cr}'}$ la densité de flux du défaut, Ω le volume molaire de l'oxyde, y l'épaisseur de la couche d'oxyde, t le temps d'oxydation, $D_{V_{Cr}'}$ le coefficient de diffusion du défaut et $\Delta C_{V_{Cr}'}$ le différentiel de concentration du défaut entre les interfaces internes et externes que nous supposons ici linéaire.

Après intégration, nous trouvons :

$$y^2 = 8 \Omega D_{V_{Cr}'''} ([V_{Cr}''']_e - [V_{Cr}''']_i) t \quad \text{Équation III-10}$$

avec $[V_{Cr}]_e$ et $[V_{Cr}]_i$ les concentrations en lacunes cationiques aux interfaces externe et interne. En remplaçant les concentrations en défauts ponctuels par leur valeur exprimée en fonction de $p(O_2)$, nous obtenons :

$$y^2 = 8 \Omega D_{V_{Cr}'''} \left(\frac{K_{V_{Cr}'''}'}{3^6} \right)^{1/8} \left(p(O_2)_e^{3/16} - p(O_2)_i^{3/16} \right) t \quad \text{Équation III-11}$$

avec $p(O_2)_e$ et $p(O_2)_i$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces externe et interne.

La pression d'oxygène à l'interface interne étant largement plus faible qu'à l'interface externe, l'expression de la vitesse peut se simplifier, de telle sorte que nous reconnaissons une loi parabolique dont la constante k_p dépend de la pression partielle d'oxygène du milieu.

$$y^2 = k_p t = 8 \Omega D_{V_{Cr}'''} \left(\frac{K_{V_{Cr}'''}'}{3^6} \right)^{1/8} p(O_2)_e^{3/16} t \quad \text{Équation III-12}$$

De manière similaire, il est possible de traiter le cas d'un oxyde dans la croissance est contrôlée par les lacunes d'oxygène (Figure III-35), dont les concentrations est maximale à l'interface interne et minimale à l'interface externe.

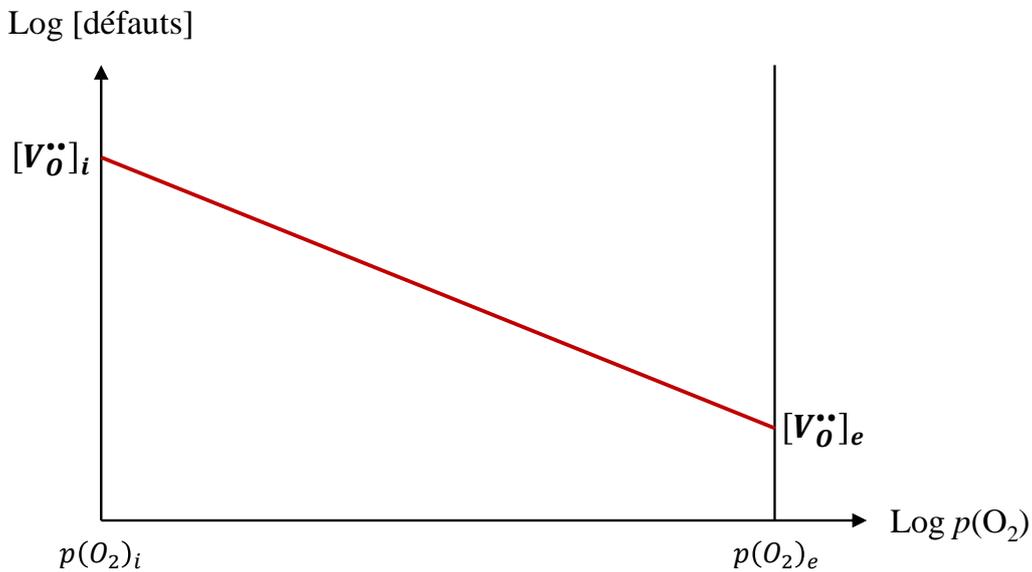


Figure III-35 : Représentation schématique des concentrations en lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde en fonction de $p(O_2)$, avec $p(O_2)_i$ et $p(O_2)_e$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces interne et externe et $[V_{O}]_i$ et $[V_{O}]_e$ les concentrations en lacunes d'oxygène aux interfaces interne et externe

L'équilibre de formation de la lacune d'oxygène et sa constante d'équilibre peuvent être notée :



$$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 \cdot p(O_2)^{1/2} \quad \text{Équation III-14}$$

En tenant compte de la relation d'électroneutralité, $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e']$, nous pouvons exprimer la concentration en défauts ponctuels telle que :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_{V_O^{\bullet\bullet}}}{4} \right)^{1/3} p(O_2)^{-1/6} \quad \text{Équation III-15}$$

D'autre part, la vitesse et le flux peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$J_{V_o} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy}{dt} = 3D_{V_o} \frac{\Delta C_{V_o}}{y} \quad \text{Équation III-16}$$

avec J_{V_o} la densité de flux du défaut, Ω le volume molaire de l'oxyde, y l'épaisseur de la couche d'oxyde, t le temps d'oxydation, D_{V_o} le coefficient de diffusion du défaut et ΔC_{V_o} le différentiel de concentration du défaut entre les interfaces internes et externes.

Après intégration, nous trouvons :

$$y^2 = 6 \Omega D_{V_o} ([V_o]_i - [V_o]_e) t \quad \text{Équation III-17}$$

avec $[V_o]_i$ et $[V_o]_e$ les concentrations en lacunes anioniques aux interfaces internes et externes.

En remplaçant les concentrations en défauts ponctuels par leur valeur exprimée en fonction de $p(O_2)$, nous obtenons :

$$y^2 = 6 \Omega D_{V_o} \left(\frac{K_{V_o}}{4} \right)^{1/3} \left(p(O_2)_i^{-1/6} - p(O_2)_e^{-1/6} \right) t \quad \text{Équation III-18}$$

avec $p(O_2)_i$ et $p(O_2)_e$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces externes et internes.

La pression d'oxygène à l'interface interne étant largement plus faible qu'à l'interface externe, l'expression de la vitesse peut se simplifier. Nous reconnaissons cette fois une loi parabolique dont la constante k_p est indépendante de la pression partielle d'oxygène du milieu ($p(O_2)_i$ correspond à la pression d'équilibre entre le chrome et la chromine, indépendante de la pression d'oxygène du milieu).

$$y^2 = k_p t = 6 \Omega D_{V_o} \left(\frac{K_{V_o}}{4} \right)^{1/3} p(O_2)_i^{-1/6} t \quad \text{Équation III-19}$$

b) Régime diffusionnel à deux défauts ponctuels

Considérons à présent une situation dans laquelle la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion simultanée de deux types de défauts ponctuels (lacunes de chrome et d'oxygène). Cette situation peut être représentée par la croissance de deux couches d'oxyde, chacune contrôlée par la diffusion de l'un des deux défauts. Trois cas sont à considérer :

- i.* Le gradient de concentration de défauts se trouve dans la couche qu'elle génère.
- ii.* Le gradient de concentration de défauts se trouve dans la couche générée par la séquence concurrente.
- iii.* Le gradient de concentration de défauts se trouve dans l'intégralité de la couche d'oxyde.

i. La Figure III-36 représente le cas où le gradient de concentration de défauts se trouve uniquement dans la couche qu'elle génère (gradient de lacunes de chrome dans la couche externe et gradient de lacunes d'oxygène dans la couche interne).

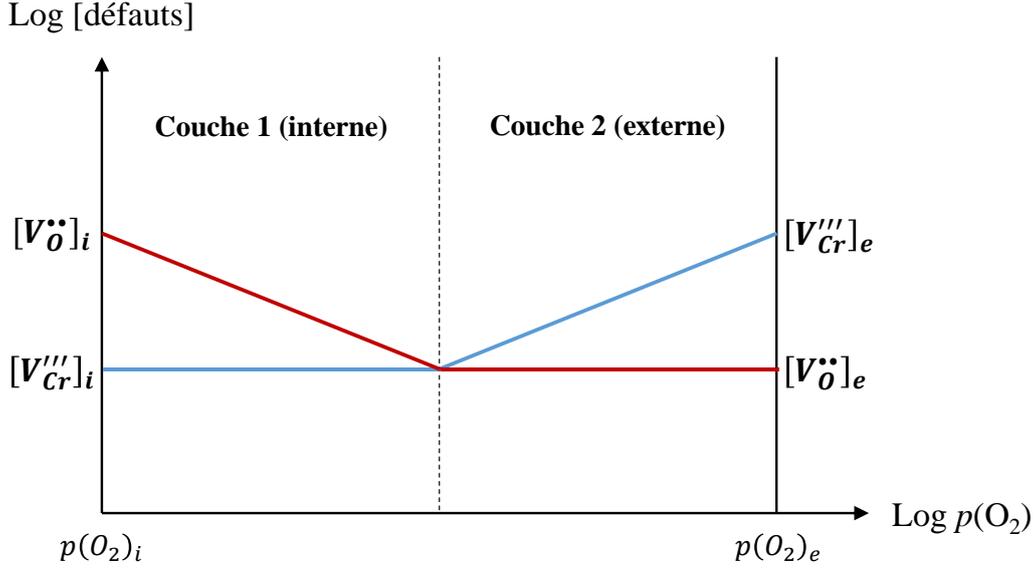


Figure III-36 : Représentation schématique des concentrations en défauts dans la couche d'oxyde en fonction de $p(O_2)$, cas d'un régime diffusionnel avec limitation dans la couche générée, avec $p(O_2)_i$ et $p(O_2)_e$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces interne et externe, $[V_O]_i$ et $[V_O]_e$ les concentrations en lacunes d'oxygène aux interfaces interne et externe et $[V_{Cr}]_i$ et $[V_{Cr}]_e$ les concentrations en lacunes de chrome aux interfaces interne et externe.

La vitesse et le flux total peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$J_{tot} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy}{dt} = J_{V_O^{\bullet\bullet}} + J_{V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}} \quad \text{Équation III-20}$$

avec J_{tot} la densité de flux totale, J_{V_O} la densité de flux de lacunes d'oxygène, J_{Cr} la densité de flux de lacunes de chrome et y l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. En négligeant la plus faible des deux concentrations de défauts, les flux s'écrivent alors :

$$J_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy_1}{dt} = \frac{3D_{V_O^{\bullet\bullet}} [V_O^{\bullet\bullet}]_i}{y_1} \quad \text{Équation III-21}$$

$$J_{V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy_2}{dt} = \frac{4D_{V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}} [V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}]_e}{y_2} \quad \text{Équation III-22}$$

avec y_1 et y_2 les épaisseurs des couches d'oxyde 1 (interne) et 2 (externe). Après intégration, nous trouvons que :

$$y_1^2 = k_{p_1} t = 6 \Omega D_{V_O^{\bullet\bullet}} [V_O^{\bullet\bullet}]_i t \quad \text{Équation III-23}$$

$$y_2^2 = k_{p_2} t = 8 \Omega D_{V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}} [V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}]_e t \quad \text{Équation III-24}$$

$$y^2 = k_{p_{tot}} t \quad \text{Équation III-25}$$

L'épaisseur totale de l'oxyde pouvant s'exprimer $y = y_1 + y_2$, la constante d'oxydation parabolique est égale à :

$$k_{p_{tot}}^{1/2} = k_{p_1}^{1/2} + k_{p_2}^{1/2} \quad \text{Équation III-26}$$

donc :

$$y^2 = k_{p_{tot}} t = (k_{p_1}^{1/2} + k_{p_2}^{1/2})^2 t \quad \text{Équation III-27}$$

$$y^2 = \left((6 \Omega D_{V_{\ddot{O}}} [V_{\ddot{O}}]_i)^{1/2} + (8 \Omega D_{V_{Cr}'''} [V_{Cr}''']_e)^{1/2} \right)^2 t \quad \text{Équation III-28}$$

ii. Considérons cette fois la situation où le gradient de concentration de défauts se trouve uniquement dans la couche générée par la séquence concurrente (gradient de lacunes de chrome dans la couche interne et gradient de lacunes d'oxygène dans la couche externe), telle que représentée dans la Figure III-37.

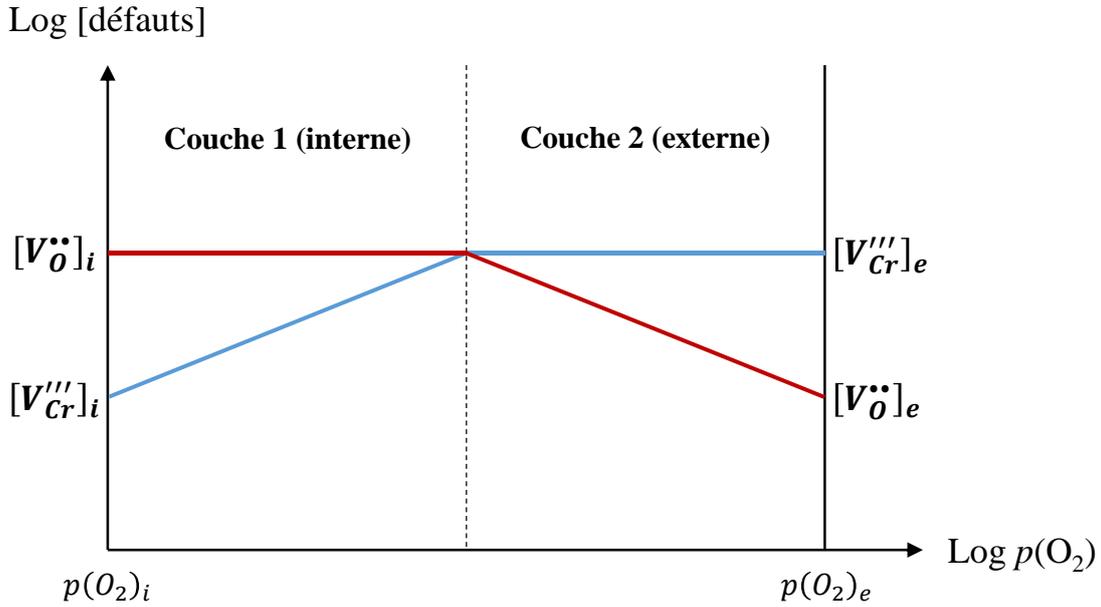


Figure III-37 : Représentation schématique des concentrations en défauts dans la couche d'oxyde en fonction de $p(O_2)$, cas d'un régime diffusionnel avec limitation dans la couche concurrente, avec $p(O_2)_i$ et $p(O_2)_e$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces interne et externe, $[V_O]_i$ et $[V_O]_e$ les concentrations en lacunes d'oxygène aux interfaces interne et externe et $[V_{Cr}]_i$ et $[V_{Cr}]_e$ les concentrations en lacunes de chrome aux interfaces interne et externe.

La vitesse et le flux total peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$J_{tot} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy}{dt} = J_{V_{\ddot{O}}} + J_{V_{Cr}'''} \quad \text{Équation III-29}$$

avec J_{tot} la densité de flux totale, $J_{V_{\ddot{O}}}$ la densité de flux de lacunes d'oxygène, $J_{V_{Cr}'''}$ la densité de flux de lacunes de chrome et y l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. En négligeant la plus faible des deux concentrations de défauts, les flux s'écrivent alors :

$$J_{V_{\ddot{O}}} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy_1}{dt} = \frac{3D_{V_{\ddot{O}}} [V_{\ddot{O}}]_i}{y_2} \quad \text{Équation III-30}$$

$$J_{V_{Cr}'''} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy_2}{dt} = \frac{4D_{V_{Cr}'''} [V_{Cr}''']_e}{y_1} \quad \text{Équation III-31}$$

Nous obtenons ainsi le système d'équations différentielles suivant :

$$y_2 dy_1 = 3\Omega D_{V_O} [V_O]_i dt \quad \text{Équation III-32}$$

$$y_1 dy_2 = 4\Omega D_{V_{Cr}} [V_{Cr}]_e dt \quad \text{Équation III-33}$$

En posant :

$$\alpha = 3\Omega D_{V_O} [V_O]_i \quad \text{et} \quad \beta = 4\Omega D_{V_{Cr}} [V_{Cr}]_e \quad \text{Équation III-34}$$

il vient alors :

$$y_2 \frac{dy_1}{dt} = \alpha \quad \text{et} \quad y_1 \frac{dy_2}{dt} = \beta \quad \text{Équation III-35}$$

Les paramètres α et β étant constants, nous pouvons écrire que :

$$\alpha + \beta = y_2 \frac{dy_1}{dt} + y_1 \frac{dy_2}{dt} = \frac{d(y_1 y_2)}{dt} \quad \text{Équation III-36}$$

Après intégration, nous trouvons :

$$y_1 y_2 = (\alpha + \beta)t \quad \text{Équation III-37}$$

En remplaçant y_2 , nous obtenons :

$$\frac{dy_1}{y_1} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{dt}{t} \quad \text{Équation III-38}$$

soit, après intégration :

$$\ln \left(\frac{y_1}{(y_1)_0} \right) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad \text{Équation III-39}$$

Avec $y_1 = (y_1)_0$ à $t = t_0 \neq 0$. Il vient alors que :

$$y_1 = (y_1)_0 (t_0)^{-(\alpha/\alpha+\beta)} (t)^{(\alpha/\alpha+\beta)} \quad \text{Équation III-40}$$

Et, de façon symétrique :

$$y_2 = (y_2)_0 (t_0)^{-(\beta/\alpha+\beta)} (t)^{(\beta/\alpha+\beta)} \quad \text{Équation III-41}$$

L'épaisseur totale de l'oxyde à un instant t , définie par $y = y_1 + y_2$, est alors de forme :

$$y = A(t^{\alpha/\alpha+\beta}) + B(t^{\beta/\alpha+\beta}) \quad \text{Équation III-42}$$

avec A et B des constantes. Cette loi n'est strictement parabolique que lorsque $\alpha = \beta$, telle que :

$$y^2 = k_p t = 2(A + B)t \quad \text{Équation III-43}$$

iii. Considérons enfin une situation plus représentative d'un cas réel, avec un gradient de concentration en défauts dans l'intégralité de la couche d'oxyde, comme illustré dans la Figure III-38.

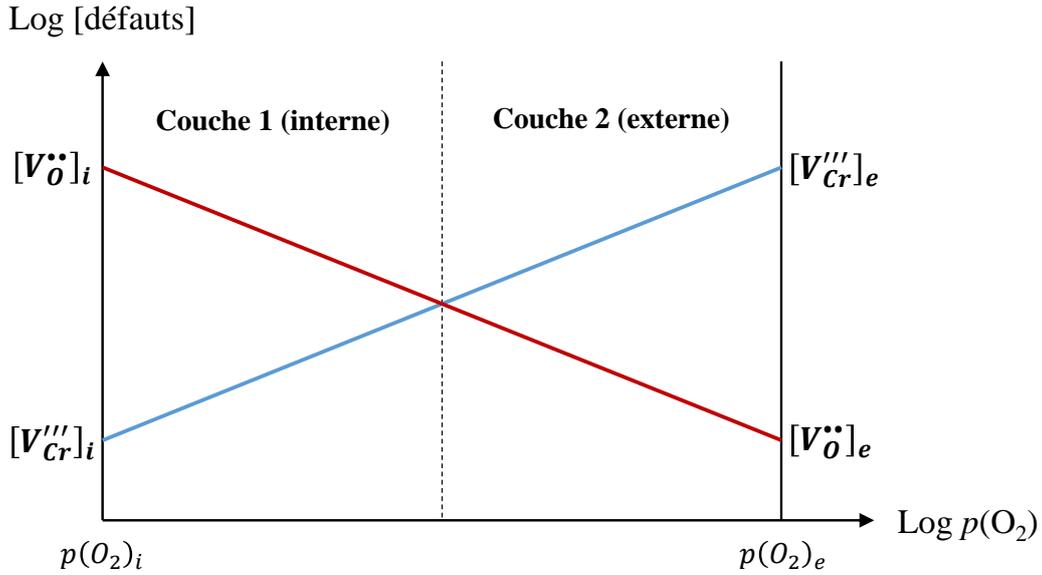


Figure III-38 : Représentation schématique des concentrations en défauts dans la couche d'oxyde en fonction de $p(O_2)$, cas d'un régime diffusionnel avec gradient dans l'intégralité de la couche, avec $p(O_2)_i$ et $p(O_2)_e$ les pressions partielles d'oxygène aux interfaces interne et externe, $[V_O^{..}]_i$ et $[V_O^{..}]_e$ les concentrations en lacunes d'oxygène aux interfaces interne et externe et $[V_{Cr}^{'''}]_i$ et $[V_{Cr}^{'''}]_e$ les concentrations en lacunes de chrome aux interfaces interne et externe.

La vitesse et le flux total peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$J_{tot} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy}{dt} = J_{V_O^{..}} + J_{V_{Cr}^{'''}} \quad \text{Équation III-44}$$

avec J_{tot} la densité de flux totale, J_{V_O} la densité de flux de lacunes d'oxygène, J_{Cr} la densité de flux de lacunes de chrome et y l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. En négligeant la plus faible des deux concentrations de défauts, les flux s'écrivent alors :

$$J_{V_O^{..}} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy_1}{dt} = \frac{3D_{V_O^{..}} [V_O^{..}]_i}{y_1 + y_2} \quad \text{Équation III-45}$$

$$J_{V_{Cr}^{'''}} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy_2}{dt} = \frac{4D_{V_{Cr}^{'''}} [V_{Cr}^{'''}]_e}{y_1 + y_2} \quad \text{Équation III-46}$$

Nous obtenons ainsi un système d'équations différentielles, que nous ne sommes pas capables de résoudre :

$$dy_1(y_1 + y_2) = 3\Omega D_{V_O^{..}} [V_O^{..}]_i dt \quad \text{Équation III-47}$$

$$dy_2(y_1 + y_2) = 4\Omega D_{V_{Cr}^{'''}} [V_{Cr}^{'''}]_e dt \quad \text{Équation III-48}$$

S'il a été possible de proposer des modèles cinétiques dans le cas de gradients de concentration dans une seule des deux sous-couches, la situation des gradients présents dans l'intégralité de la couche d'oxyde n'a pas pu être traitée, faute de solution analytique au système d'équations différentielles.

6.2. Oxydation à 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm.

Les résultats obtenus par le couplage des techniques PEC et ASTAR lors de l'oxydation du chrome pur à 800 °C pendant 60 min à une pression partielle d'oxygène de 10^{-14} atm. sont résumés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Résultats obtenus par couplage PEC-ASTAR après oxydation de Cr pur à 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm.

PEC	Phase	Localisation	Gap (eV)
	Cr_2O_3 type n	-	~ 3,0
ASTAR	Morphologie	Position	Sens croissance
	équiaxe	partie interne	vers l'interface métal/oxyde
	colonnaire	partie externe	vers l'interface oxyde/gaz

6.2.1. Identification des défauts ponctuels

Les analyses PEC ont permis de mettre en évidence la présence d'une unique couche de chromine de type n. Cependant, les cartographies ASTAR ont révélé la structure duplexe de l'oxyde. La couche d'oxyde est composée, dans sa partie supérieure, de grains colonnaires issus d'une croissance externe, et de grains équiaxes issus d'une croissance interne dans sa partie inférieure.

Malgré l'unique type de semiconduction de la couche, nous sommes une nouvelle fois dans le cas d'une croissance mixte anionique et cationique, qui met en jeu différents types de défauts ponctuels. L'identification de ces défauts est présentée dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Identification des défauts ponctuels dans la couche de chromine formée après oxydation de Cr pur à 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm.

Position	Direction de croissance	Type de semiconduction	Défauts ponctuel majoritaire
inférieure	interne	type n	$V_O^{\bullet\bullet}$
supérieure	externe	type n	$Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$

Ainsi, les défauts responsables de la croissance interne de la chromine n sont les lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$), et ceux responsables de sa croissance externe sont les interstitiels de chrome ($Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$). Comme expliqué précédemment, il existe un gradient de pression partielle d'oxygène au sein de la couche d'oxyde, allant de $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. à l'interface gaz/oxyde jusque $p(O_2) = 10^{-27}$ atm. (à 800 °C) à l'interface métal/oxyde. Il peut ainsi être déduit que les interstitiels de chrome sont majoritaires pour les plus hautes activités d'oxygène, et les lacunes d'oxygène pour les valeurs les plus faibles.

Concernant la littérature, il existe une controverse sur la nature des défauts ponctuels dans la chromine de type n. Si la plupart des travaux font état d'interstitiels de chrome ($Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$) comme défauts majoritaires [49,83,85,86,90–95] (cf Chapitre I : 2.3.2 - page 26), de récents travaux menés sur l'oxydation de Cr pur [103], de Ni₃₀Cr [89] et d'alliage Fe-Ni-Cr [104] reportent la présence de lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) comme défauts prédominants. Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que les deux défauts peuvent coexister au sein d'une seule et même couche d'oxyde, et que la nature de ces défauts dépend principalement de la pression partielle d'oxygène.

6.2.2. Proposition d'un diagramme de Brouwer

Afin de décrire l'évolution de la nature des défauts ponctuels de cette chromine de type n avec la pression partielle d'oxygène, un nouveau diagramme de Brouwer prenant en compte les lacunes d'oxygène et les interstitiels de chrome a été construit.

Comme précédemment, les équilibres et lois d'actions de masses auxquels est soumis l'oxyde ont été écrits (Tableau III-11). Les équilibres (1) et (2) correspondent respectivement à la formation des lacunes d'oxygène et interstitiels de chrome. L'équilibre (3) décrit les défauts électroniques et la dernière relation (4) est celle de l'électroneutralité.

Tableau III-11 : Equilibres et lois d'action de masse dans la chromine n

	Processus	Equilibre	Loi d'action de masse
(1)	Formation $V_O^{\bullet\bullet}$	$O_O^X \leftrightarrow 1/2 O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e'$	$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 \cdot p(O_2)^{1/2}$
(2)	Formation $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$	$Cr_{Cr} \leftrightarrow Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e'$	$K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}} = [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}][e']^3$
(3)	Défauts électroniques	$zero \leftrightarrow e' + h^*$	$K_i = [e'][h^*]$
(4)	Electroneutralité	-	$3[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h^*] = [e']$

Puisque ce système d'équations (trois lois d'action de masse et relation d'électroneutralité) n'admet pas de solution analytique, nous utilisons les approximations de Brouwer.

Pour les même raison que dans le cas précédent (cf § 6.1.2 - page 111), les défauts électroniques sont considérés comme prédominants à la composition stœchiométrique. Les approximations de Brouwer sont ensuite posées comme suit :

• **$p(O_2)$ faible** : l'équilibre (1) tend vers la formation d' O_2 . Dans ces conditions, l'expression de l'électroneutralité (4) devient :

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad \text{Équation III-49}$$

• **$p(O_2)$ élevée** : l'équilibre (1) tend vers la consommation d' O_2 . Dans ces conditions, l'expression de l'électroneutralité (4) devient :

$$[e'] = 3[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] \quad \text{Équation III-50}$$

Pour chacun ces deux cas limites, le calcul des concentrations des défauts ponctuels ($V_O^{\bullet\bullet}$ et $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$) et électroniques (e' et h^*) a été réalisé. Le Tableau III-12 présente les résultats de ces calculs, en considérant deux domaines de pression partielle d'oxygène : faible et élevée.

Tableau III-12 : Calculs de la concentration des défauts dans la chromine n en fonction de la pression partielle d'oxygène

	$p(O_2)$ faible	$p(O_2)$ élevée
$[e'] =$	$2(K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{1/3} \cdot p(O_2)^{-1/6}$	$(3K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}})^{1/4}$
$[V_O^{\bullet\bullet}] =$	$(K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{1/3} \cdot p(O_2)^{-1/6}$	$K_{V_O^{\bullet\bullet}} \cdot (3K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}})^{-1/2} \cdot p(O_2)^{-1/2}$
$[h^*] =$	$(K_i/2) \cdot (K_{V_O^{\bullet\bullet}}/4)^{-1/3} \cdot p(O_2)^{1/6}$	$K_i(3K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}})^{-1/4}$
$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] =$	$2^{-3} \cdot 4(K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}}/K_{V_O^{\bullet\bullet}})^{-1/2} \cdot p(O_2)^{1/2}$	$1/3(3K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}})^{1/4}$

A partir de ces équations, un nouveau diagramme de Brouwer, présentant la prédominance des défauts dans la chromine duplexe n en fonction de la pression partielle d'oxygène, a pu être construit (Figure III-39).

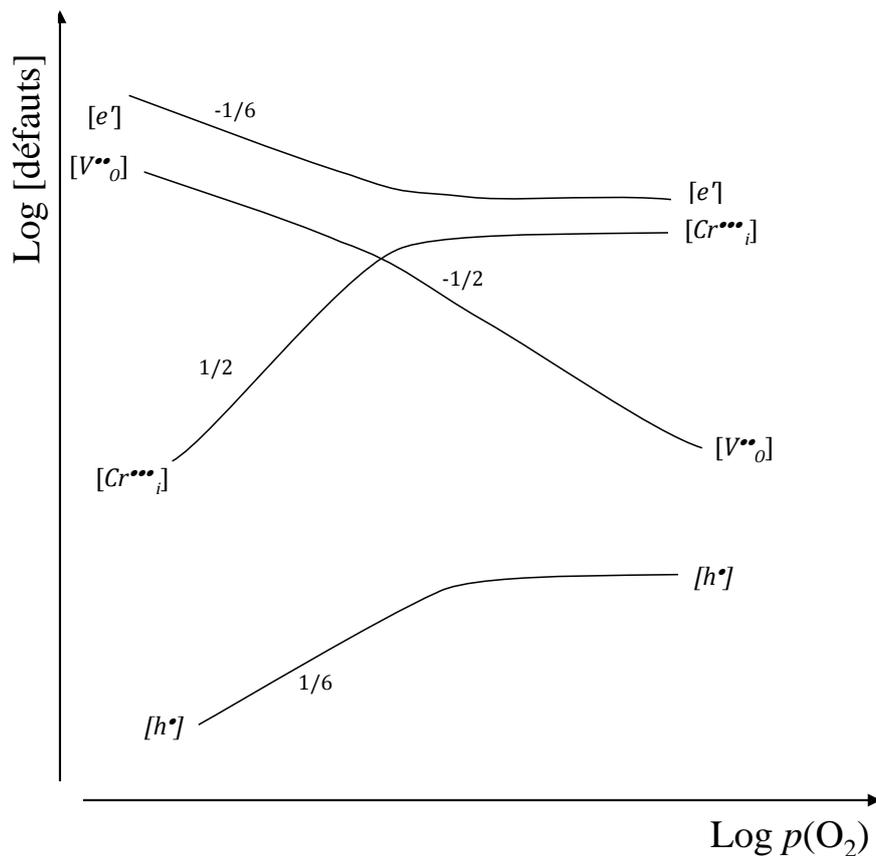


Figure III-39 : Diagramme de Brouwer de la chromine de type n formée par oxydation du Cr à 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (d'après [167])

Cette fois encore, une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le diagramme de Brouwer est observée. En effet, d'après le diagramme, les lacunes d'oxygène sont majoritaires

pour les plus faibles pressions d'oxygène et les interstitiels de chrome pour les pressions les plus élevées.

6.2.3. Mécanisme de croissance

A partir des défauts ponctuels qui viennent d'être identifiés, un mécanisme de croissance pour la chromine de type n est proposé. Le Tableau III-13 recense les équilibres mis en jeu lors de la croissance de cet oxyde.

Tableau III-13 : Equilibres dans la chromine duplexe n/p impliquant des lacunes d'oxygène et de chrome

	Défauts $V_O^{\bullet\bullet}$	Défauts $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Adsorption	$O_2 + 2Cr_{Cr} \leftrightarrow 2Cr_{Cr}-O$	
Réaction externe	$Cr_{Cr}-O + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \leftrightarrow Cr_{Cr} + O_O$	$3Cr_{Cr}-O + 2Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 6e' \leftrightarrow 3O_O + 5Cr_{Cr}$
Diffusion	<i>Diffusion $V_O^{\bullet\bullet}$</i>	<i>Diffusion $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$</i>
Réaction interne	$2\langle Cr \rangle \leftrightarrow 2Cr_{Cr} + 3V_O^{\bullet\bullet} + 6e'$	$\langle Cr \rangle \leftrightarrow Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e' + \langle V_{Cr} \rangle$
Edification	Vers l'interface métal/oxyde	Vers l'interface oxyde/gaz

Après adsorption dissociative du dioxygène (selon le processus décrit dans le Chapitre I : 1.3.1.), les lacunes d'oxygène sont créées à l'interface metal/oxyde par incorporation de Cr du substrat au nouveau réseau de l'oxyde. Les lacunes diffusent ensuite jusqu'à l'interface gaz/oxyde, où elles sont consommées par l'incorporation de l'oxygène adsorbé dans le réseau d'oxyde existant. A l'inverse, les interstitiels de chrome sont formés à l'interface interne, par incorporation du chrome du substrat au réseau d'oxyde déjà existant. Les interstitiels diffusent jusqu'à l'interface externe, où ils vont pouvoir former un nouveau réseau d'oxyde avec l'oxygène adsorbé. Ce mécanisme de croissance est illustré sur la Figure III-40, avec les processus relatifs aux lacunes d'oxygène en rouge et ceux relatifs aux interstitiels de chrome en bleu.

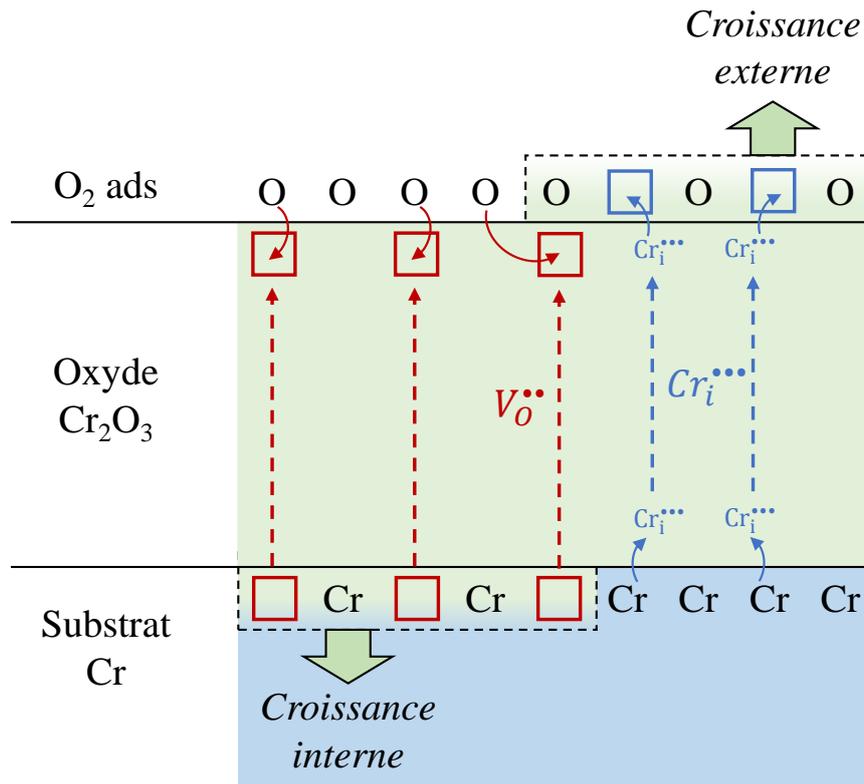


Figure III-40 : Représentation schématique du mécanisme de croissance complète de la chromine de type n

Sur cette représentation, nous visualisons bien que la croissance de l'oxyde est liée à l'introduction du chrome du substrat dans le réseau de l'oxyde. Lorsque celle-ci se fait dans l'oxyde déjà existant, la croissance est externe via les interstitiels de chrome et la construction d'unité de matière d'oxyde se fait à l'interface oxyde/gaz. A l'inverse, lorsque l'introduction du chrome se fait dans un nouveau réseau d'oxyde, la croissance est interne via les lacunes d'oxygène et la construction d'unité de matière d'oxyde se fait à l'interface métal/oxyde.

6.3. Oxydation à 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm.

Les résultats obtenus par le couplage des techniques PEC et ASTAR lors de l'oxydation du chrome pur à 850 °C pendant 30 min à une pression partielle d'oxygène de 10^{-13} atm. sont résumés dans le Tableau III-14.

Tableau III-14 : Résultats obtenus par couplage PEC-ASTAR après oxydation de Cr pur à 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm.

	Phase	Localisation	Gap (eV)
PEC	Cr_2O_3 type n	partie interne	~ 3,0
	Cr_2O_3 isolante	partie externe	~ 3,9
	Morphologie	Localisation	Sens croissance
ASTAR	équiaxe	partie interne	vers l'interface métal/oxyde
	colonnaire	partie externe	vers l'interface oxyde/gaz

6.3.1. Identification des défauts ponctuels

Les analyses PEC ont démontré que la chromine formée a un caractère duplex, puisque la partie inférieure de la couche est de type n et la partie supérieure isolante. D'autre part, les cartographies ASTAR ont mis en évidence la croissance mixte de la couche d'oxyde. La couche équiaxe, située dans la partie inférieure de l'oxyde, a une croissance interne alors que la couche colonnaire, située dans la partie supérieure, a une croissance externe.

Comme pour la couche duplexe de type n/p (cf § 6.1.1 - page 109), il semble raisonnable d'identifier la couche équiaxe comme étant de type n, et la couche colonnaire comme isolante. Dans ces conditions, il est possible de déterminer la nature des défauts ponctuels dans chacune de ces deux sous-couches de chromine (Tableau III-15).

Tableau III-15 : Identification des défauts ponctuels dans la couche de chromine formée après oxydation de Cr pur à 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm.

Position	Direction de croissance	Type de semiconduction	Défauts ponctuel majoritaire
inférieure	interne	type n	$V_O^{\bullet\bullet}$
supérieure	externe	isolant	$V_O^{\bullet\bullet} + V_{Cr}^{\prime\prime\prime}$ ou $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Cr}^{\prime\prime\prime}$

Pour la couche de type n qui croît en interne, les défauts ponctuels ne peuvent être que des lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$). Le cas de la couche isolante à croissance externe est plus délicat à comprendre, et pourrait correspondre soit à des lacunes de chrome et d'oxygène, soit à des lacunes et interstitiels de chrome. Cependant, aucune de ces deux solutions n'est pleinement satisfaisante. En effet, si les défauts sont des lacunes de chrome et d'oxygène, la couche isolante devrait avoir une croissance mixte, alors que l'on observe seulement une croissance externe (en attribuant la couche colonnaire à la couche isolante). A l'inverse, si les défauts sont des lacunes et interstitiels de chrome, la croissance est bien uniquement externe. Néanmoins, il est difficile de justifier comment des interstitiels et lacunes de chrome peuvent coexister dans un même sous-réseau cationique.

En posant l'hypothèse que les défauts majoritaires de la couche isolante sont les lacunes de chrome et d'oxygène, il est possible de réutiliser le diagramme de Brouwer construit précédemment (cf § 6.1.2 - page 111) afin de visualiser la chromine stœchiométrique (Figure III-41).

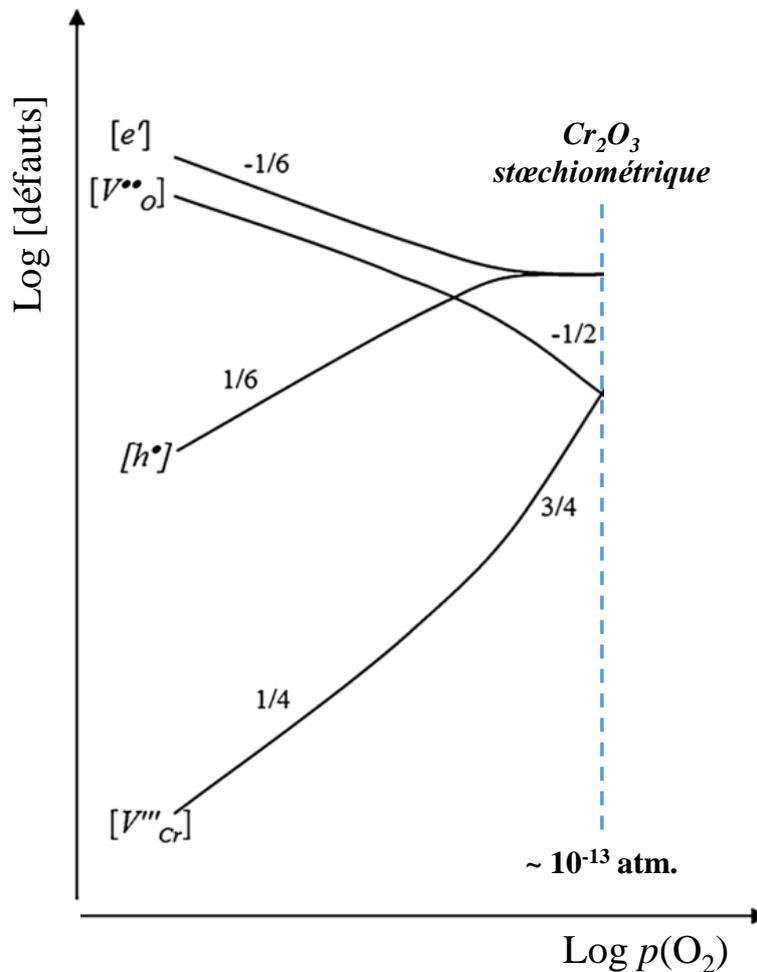


Figure III-41 : Diagramme de Brouwer de la chromine isolante formée par oxydation du Cr pur à 850 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-13} \text{ atm.}$

Proche de la composition stœchiométrique, les concentrations en trous et électrons sont égales ($[h^\bullet] = [e^-]$). A la composition strictement stœchiométrique, ce sont les concentrations de lacunes qui sont égales ($[V^{\bullet\bullet}_O] = [V'''_{Cr}]$).

Ce diagramme suggère par ailleurs qu'une couche de chromine isolante devrait systématiquement être observée à l'interface entre les couches de type n et de type p, ce qui n'est pas notre cas (cf § 6.1 - page 109). Cela s'explique cependant par la faible épaisseur de cette couche isolante, dont le signal photoélectrochimique est probablement masqué par les contributions n et p.

A ce stade, il sera simplement conclu que dans cette chromine isolante, les densités de défauts ponctuels majoritaires sont égales et minimales. Cela signifie que cette chromine est très proche de la stœchiométrie. Elle sera ainsi désignée comme « chromine stœchiométrique » dans le reste du manuscrit.

6.4. Résumé des mécanismes d'oxydation

Pour les trois conditions d'oxydation étudiées dans ce chapitre, les mécanismes conduisant à la formation de la couche de chromine sont présentés dans la Figure III-42.

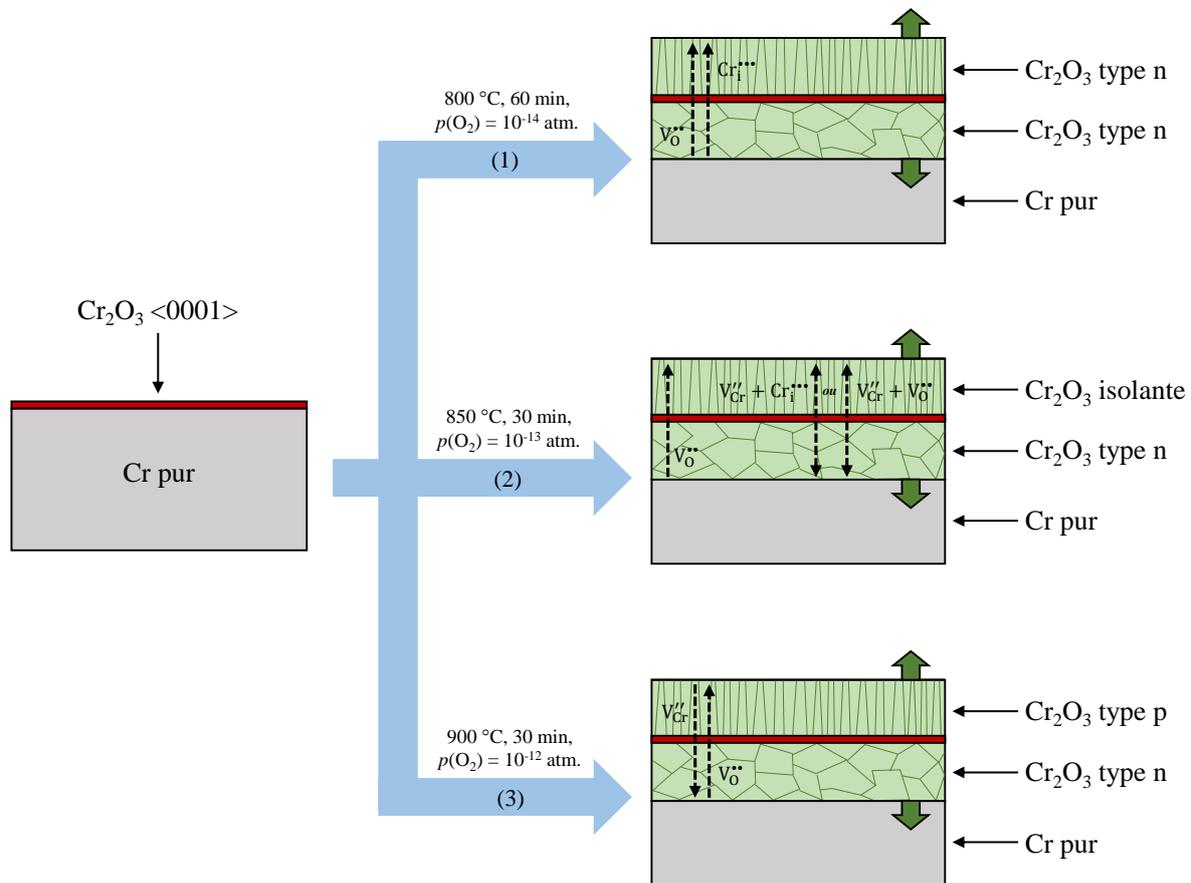


Figure III-42 : Représentation schématique du mécanisme de croissance complète des couches d'oxyde formées par oxydation du chrome pur à (1) 800 °C, 60 min, $p(O_2) = 10^{-14}$ atm. (2) 850 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-13}$ atm. (3) 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

La première étape correspond toujours à la formation d'une fine couche de chromine texturée selon la direction $\langle 0001 \rangle$. La croissance de l'oxyde se poursuit ensuite selon un régime mixte, avec la croissance interne de grains équiaxes et la croissance externe de grains colonnaires. Quelle que soit la pression d'oxygène, la couche interne est toujours de type n et sa croissance contrôlée par les lacunes d'oxygène. Concernant la couche externe, sa nature varie avec la pression partielle d'oxygène :

- Pour les plus hautes pressions ((3) - $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.), la couche externe est de type p, et sa croissance est contrôlée par les lacunes de chrome.
- Pour les plus faibles activités d'oxygène ((1) - $p(O_2) = 10^{-14}$ atm.), la couche externe est de type n et les défauts majoritaires sont les interstitiels de chrome.

- Enfin, pour une valeur intermédiaire de pression d'oxygène ((2) - $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm.), la couche est isolante. Cette chromine stœchiométrique est d'un intérêt tout particulier en raison de sa faible densité de défauts ponctuels.

D'autre part, la croissance externe de l'oxyde entraîne systématiquement la formation d'une couche colonnaire (croissance libre vers la surface), alors que la croissance interne est responsable de la formation d'une couche équiaxe (croissance contrainte dans le métal). Cela signifie que la morphologie de la couche d'oxyde ne dépend pas des propriétés semiconductrices de la chromine, mais de son sens de croissance

**Chapitre IV : Vers l'obtention de Cr_2O_3
stœchiométrique**

Chapitre IV : Vers l'obtention de Cr₂O₃ stœchiométrique

La chromine stœchiométrique est caractérisée par sa faible concentration en défauts ponctuels, ce qui a pour effet de minimiser la diffusion des espèces (le gradient de concentration est minimisé). Cet oxyde particulier devrait ainsi permettre d'améliorer la durée de vie du substrat métallique sous-jacent. La photoélectrochimie est une technique de choix pour détecter la présence de cette chromine particulière, puisqu'elle présente la signature caractéristique d'un matériau isolant (*cf* Chapitre II : 3.1.1.e - page 56).

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que l'oxydation du chrome pur conduit à la formation d'une couche duplexe de chromine. Alors que la couche interne est toujours de type n, la couche externe change du type n (800 °C, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm.) au type p (900 °C, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.), en passant par une chromine stœchiométrique isolante lorsque $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$ atm. (850 °C). L'influence des paramètres d'oxydation sur le type de semiconduction de la chromine est très clairement mise en évidence. Cependant, cette étude ne permet d'évaluer indépendamment les effets de la température et de la pression partielle d'oxygène, puisque $p(\text{O}_2)$ est contrôlée en variant T .

Dans ce chapitre, nous souhaitons dissocier ces deux effets, en réalisant des oxydations isothermes pour des $p(\text{O}_2)$ comprises entre $5 \cdot 10^{-14}$ et $5 \cdot 10^{-13}$ atm. L'objectif ici est de faire croître une couche de chromine stœchiométrique, en faisant varier uniquement la pression partielle d'oxygène, sans changer la température d'oxydation.

1. Protocole d'oxydation

Cette partie est dédiée à la description du protocole d'oxydation innovant qui a été mis en place pour déterminer le domaine d'existence de la chromine stœchiométrique, en balayant une gamme de $p(\text{O}_2)$ ciblée et restreinte autour de celle déterminée précédemment et sans faire varier T .

1.1. Synthèse de tampons Ni_{1-x}Cu_x/NiO

En configuration d'oxydation Rhines pack, la pression partielle d'oxygène est fixée par l'équilibre qui existe entre le métal et l'oxyde du tampon utilisé (*cf* Chapitre II : 2 - page 44). Cette pression d'oxygène peut être contrôlée soit en changeant la température d'oxydation pour un tampon donné, soit en changeant la nature du tampon pour une température d'oxydation fixée. Pour réaliser des oxydations isothermes, la première possibilité n'est pas adaptée à cette étude. D'autre part, le choix de tampons métal pur/oxyde (ou oxyde 1/oxyde 2) étant limité, la seconde possibilité n'est pas envisageable pour balayer la faible gamme de $p(\text{O}_2)$ visée (de $5 \cdot 10^{-14}$ à $5 \cdot 10^{-13}$ atm.). Il est donc nécessaire de trouver un autre moyen pour contrôler finement $p(\text{O}_2)$ sans faire varier la température d'oxydation.

Dans le cas de l'utilisation d'un tampon Ni/NiO (utilisé dans le chapitre précédent), la pression partielle d'oxygène de l'équilibre Ni/NiO est donnée par la relation suivante :



$$p(O_2) = \frac{a_{NiO}^2}{a_{Ni}^2 \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T}{RT}\right)} \quad \text{Équation IV-2}$$

avec $p(O_2)$ la pression partielle d'oxygène, a_{NiO} et a_{Ni} respectivement les activités de Ni et de NiO, T la température, R la constante des gaz parfaits et $\Delta_r G_T$ l'enthalpie libre de la réaction à la température T . Il apparait clairement que la pression partielle d'oxygène dépend de la température d'oxydation (T) et de la nature du tampon (représentée par la valeur de $\Delta_r G_T$). Cependant, il est également possible de faire varier $p(O_2)$ en changeant la valeur de l'activité du nickel (a_{Ni}) ou de l'oxyde de nickel (a_{NiO}). Il devient ainsi possible de contrôler finement la pression partielle d'oxygène à une température d'oxydation donnée, en fabriquant de nouveaux tampons dans lesquels la valeur d'activité de nickel aura été contrôlée (il est plus facile de contrôler l'activité d'un métal que d'un oxyde).

Dans cet optique, de nouveaux tampons ont été fabriqués en ajoutant de faibles quantités de cuivre au nickel, afin d'abaisser son activité. Des calculs thermodynamiques, effectués sur ThermoCalc (base de données SSOL4), ont montré que Cu forme une solution solide totale avec Ni, et ne s'oxyde pas dans les conditions d'oxydation de l'étude. Le cuivre peut ainsi être considéré comme inerte, et il ne servira qu'à fixer l'activité de nickel dans les nouveaux tampons.

Trois nouveaux tampons ont été synthétisés en créant 3 alliages Ni_{1-x}Cu_x (0,05 < x < 0,3) par fusion de poudre de nickel et cuivre dans un four à induction haute fréquence. Ces alliages ont ensuite été broyés sous forme de poudres et mélangés à une poudre de NiO pour obtenir les 3 nouveaux tampons. Afin de porter ces nouveaux tampons à l'équilibre thermodynamique, ils ont été traités pendant 72 heures à 1000 °C dans un tube de silice scellé sous argon. A la fin du traitement, la structure et la composition des tampons ont été déterminées par diffraction des rayons X (Figure IV-1).

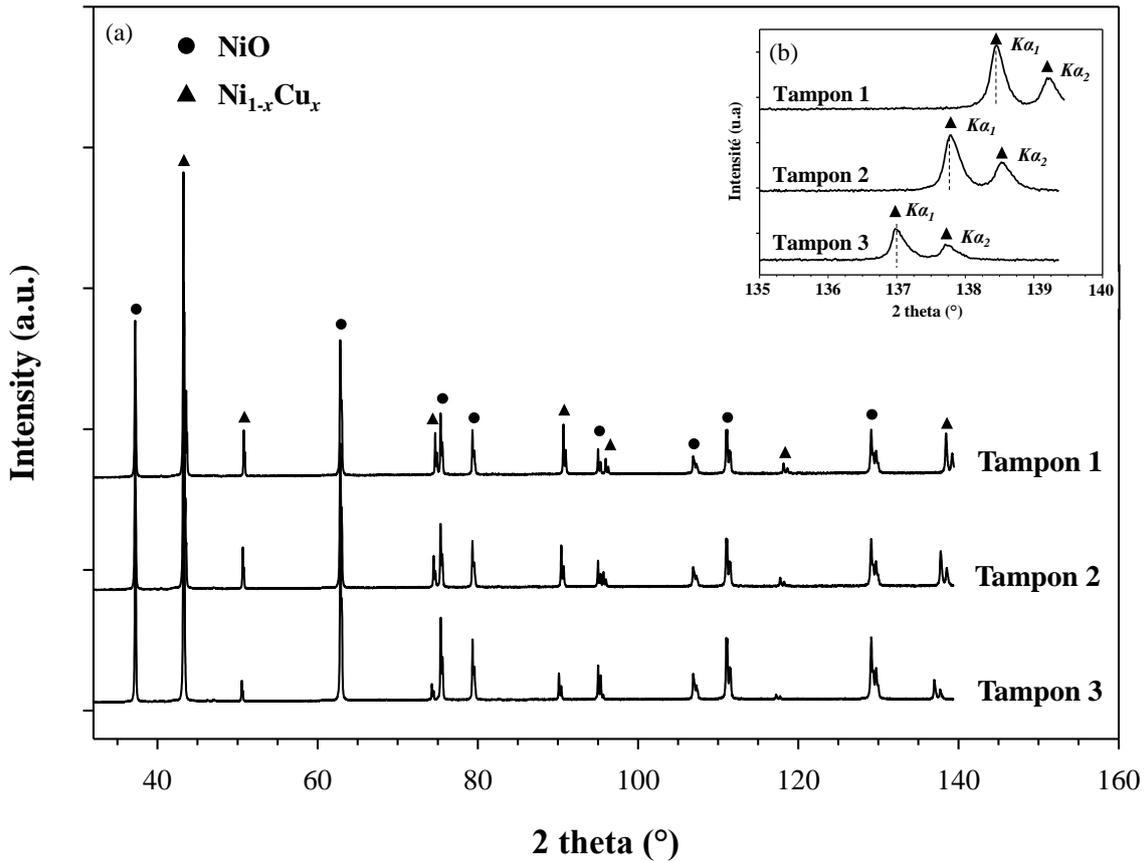


Figure IV-1 : Diffractogrammes des tampons Ni_{1-x}Cu_x/NiO pour 3 différentes compositions
 (a) 2θ de 30 à 160 ° (b) hauts angles (2θ de 135 à 140 °)

Pour chacun des trois tampons, deux phases sont identifiées : l'oxyde nickel (NiO - structure type NaCl) et une solution solide nickel/cuivre (Ni_{1-x}Cu_x - structure cubique faces centrées). L'absence de phases d'oxyde de cuivre confirme le caractère inerte du cuivre, dont le seul rôle est d'abaisser l'activité du nickel métallique.

Sachant que le nickel et le cuivre se comportent comme une solution solide totale, et en considérant que les conditions d'application de la loi de Vegard sont respectées [168], la composition molaire (x) de Ni_{1-x}Cu_x peut être déterminée par régression linéaire entre les paramètres de maille des deux composés purs ($a_{Ni} = 352,4$ pm et $a_{Cu} = 361,5$ pm). La loi de Vegard est une relation empirique qui énonce que dans une solution solide, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments telle que :

$$a_{Ni_{1-x}Cu_x} = (1 - x)a_{Ni} + xa_{Cu} \quad \text{Équation IV-3}$$

avec $a_{Ni_{1-x}Cu_x}$, a_{Ni} et a_{Cu} respectivement les paramètres de maille de la solution solide nickel cuivre, du nickel pur et du cuivre pur et x la fraction molaire de nickel. Les paramètres de maille du nickel pur et de la solution solide nickel cuivre peuvent être exprimés grâce à la relation de Bragg tels que :

$$a_{Ni} = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta_{Ni}} \quad \text{Équation IV-4}$$

$$a_{Ni_{1-x}Cu_x} = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta_{Ni_{1-x}Cu_x}} \quad \text{Équation IV-5}$$

avec n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau incident, h , k et l les indices de Miller du plan en diffraction et θ_{Ni} et $\theta_{Ni_{1-x}Cu_x}$ l'angle de Bragg du nickel pur et de la solution solide nickel cuivre. Les angles de diffraction peuvent être exprimés tel que :

$$\theta_{Ni} = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a_{Ni}}\right) \quad \text{Équation IV-6}$$

$$\theta_{Ni_{1-x}Cu_x} = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a_{Ni_{1-x}Cu_x}}\right) \quad \text{Équation IV-7}$$

L'ajout de cuivre au nickel pur induit un changement du paramètre de maille, qui se traduit par un déplacement des pics de diffraction. Le déplacement de pic entre nickel pur et solution nickel cuivre ($\Delta\theta$) peut être exprimé par la relation suivante :

$$\Delta\theta = \theta_{Ni} - \theta_{Ni_{1-x}Cu_x} \quad \text{Équation IV-8}$$

$$\Delta\theta = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a_{Ni}}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a_{Ni_{1-x}Cu_x}}\right) \quad \text{Équation IV-9}$$

Puisque $a_{Ni} < a_{Cu}$, l'ajout de cuivre au nickel pur entraîne un déplacement des pics vers des angles inférieurs ($\theta_{Ni} > \theta_{Ni_{1-x}Cu_x}$). D'autre part, ce déplacement de pic ($\Delta\theta$) est d'autant plus important que les indices de Miller du plan (h , k et l) sont élevés. Les pics de diffraction de ces plans de hauts indices étant présents aux hauts angles de diffraction, le déplacement du pic de diffraction augmente avec l'angle de diffraction. La mesure du déplacement de pic est ainsi réalisée aux hauts angles de diffraction, afin d'améliorer la précision sur l'utilisation de la loi de Vegard.

En mesurant le déplacement du pic autour de 140 ° (Figure IV-1.b), il est ainsi possible de déterminer la composition exacte des différentes solutions solides Ni/Cu. La composition du tampon 1 (resp. 2 et 3) est Ni_{0,27}Cu_{0,73} (resp. Ni_{0,18}Cu_{0,82} et Ni_{0,07}Cu_{0,93}).

1.2. Calcul de $p(O_2)$ d'équilibre

A partir de la composition de ces trois nouveaux tampons, les pressions partielles d'oxygène à l'équilibre thermodynamique (imposées lors de leur utilisation en montage d'oxydation Rhines pack) peuvent être calculées.

La Figure IV-2, construite à partir de ThermoCalc (base de données SSOL4), permet de déterminer l'activité du nickel dans la solution solide nickel cuivre à partir de sa fraction molaire. Ces données sont valables à 800 °C, qui est la température d'oxydation sélectionnée pour cette étude.

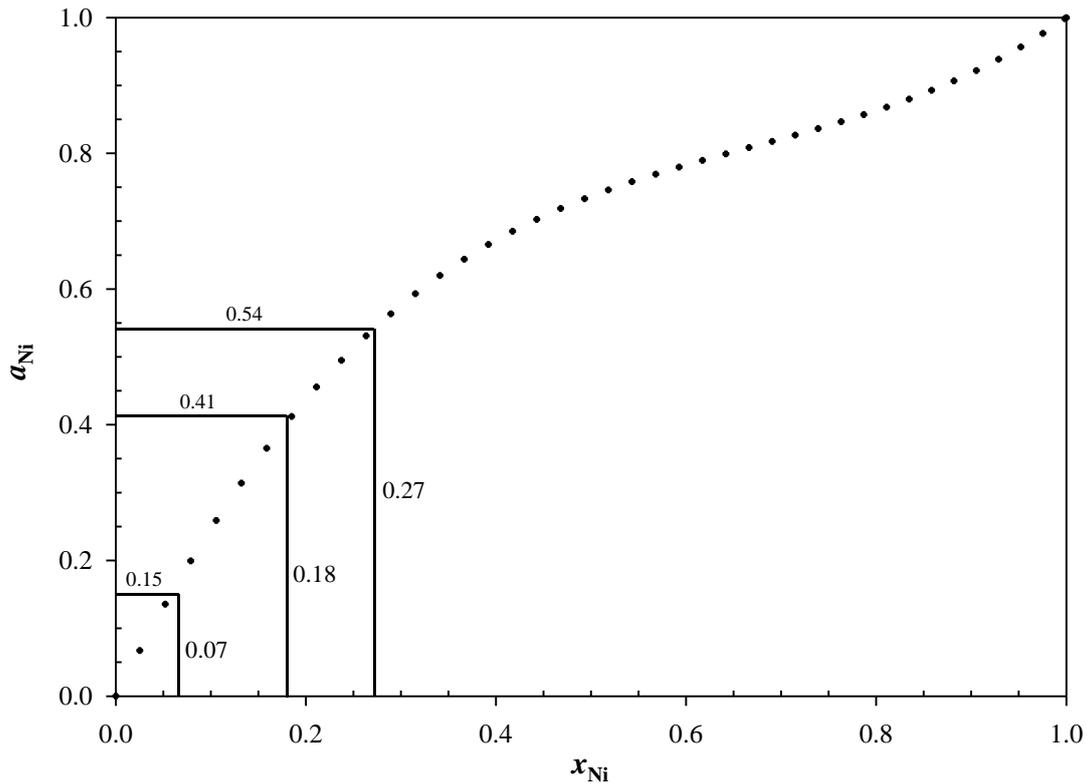


Figure IV-2 : activité du nickel (a_{Ni}) en fonction de la fraction molaire de nickel (x_{Ni}) pour une solution solide Ni/Cu à 800 °C. Calculs d'après ThermoCalc, base de données SSOL4

D'après la Figure IV-2, l'activité du nickel à 800 °C dans Ni_{0,27}Cu_{0,73} (resp. Ni_{0,18}Cu_{0,82} et Ni_{0,07}Cu_{0,93}) est d'environ 0,54 (resp. 0,41 et 0,15). En utilisant l'Équation IV-2 et les données thermodynamiques adéquates (enthalpie libre de réaction), la pression partielle d'oxygène imposée par l'utilisation de ces nouveaux tampons dans les conditions d'oxydation sélectionnées (800 °C, 30 min) peut être calculée. Ces nouveaux paramètres d'oxydation, ainsi que ceux utilisés dans le chapitre précédent, sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions d'oxydation sélectionnées pour l'étude (nature du tampon, température, pression partielle d'oxygène et durée). Pression partielle d'oxygène d'équilibre calculée d'après ThermoCalc, base de données SSOL4

	Tampons	T (°C)	$p(O_2)$ (atm.)	t (min)
Chapitre III	Ni/NiO	900	1.10^{-12}	30
		850	1.10^{-13}	30
		800	1.10^{-14}	60
Chapitre IV	Ni _{0,27} Cu _{0,73} /NiO		5.10^{-14}	
	Ni _{0,18} Cu _{0,82} /NiO	800	1.10^{-13}	30
	Ni _{0,07} Cu _{0,93} /NiO		5.10^{-13}	

En contrôlant la composition de l'alliage nickel cuivre, il est possible de contrôler finement la $p(O_2)$ sans changer la température d'oxydation. En combinant les tampons Ni/NiO et les

nouveaux tampons Ni_{1-x}Cu_x/NiO, les effets de la température d'oxydation et de la pression partielle d'oxygène peuvent être évalués indépendamment, comme illustré sur la Figure IV-3.

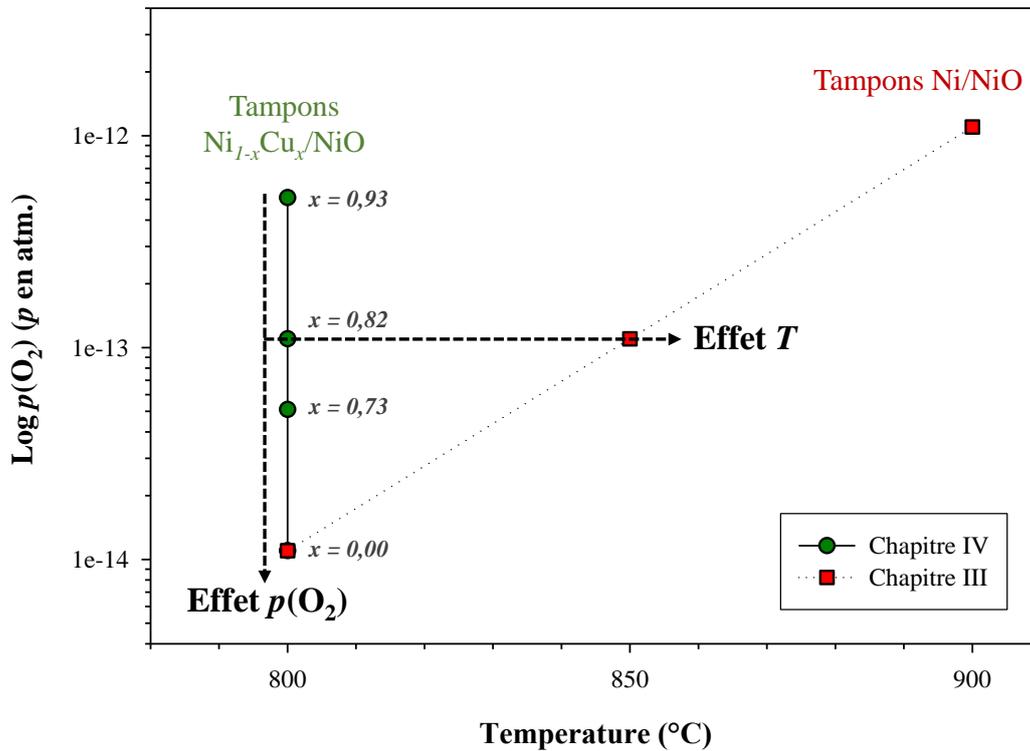


Figure IV-3 : Pression partielle d'oxygène en fonction de la température d'oxydation pour des tampons Ni/NiO et Ni_{1-x}Cu_x/NiO

Après découpe, polissage et nettoyage des plaquettes de Cr selon le même protocole que celui décrit au chapitre précédent (*cf* Chapitre III : 1 - page 81), les échantillons sont oxydés à 800 °C pendant 30 min dans un montage Rhines pack contenant l'un des trois nouveaux tampons. Après l'oxydation, les couches d'oxyde formées sont caractérisées par des techniques microscopiques et photoélectrochimiques.

2. Morphologie et microstructure de l'oxyde

Les analyses Raman et DRX (non présentées dans ce chapitre) ont confirmé la présence d'une couche de chromine. La morphologie et la microstructure de l'oxyde ont été caractérisées par microscopie électronique (à balayage et en transmission) et cartographie d'orientation et de phase ASTAR.

2.1. Analyse morphologique de surface

La surface de l'oxyde a été analysée par microscopie électronique à balayage (détecteur SE). La Figure IV-4 présente la morphologie de la chromine formée lors des oxydations à $p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$ atm. (Figure IV-4.a-b), 1.10^{-13} atm. (Figure IV-4.c-d) et 5.10^{-13} atm. (Figure IV-4.e-f).

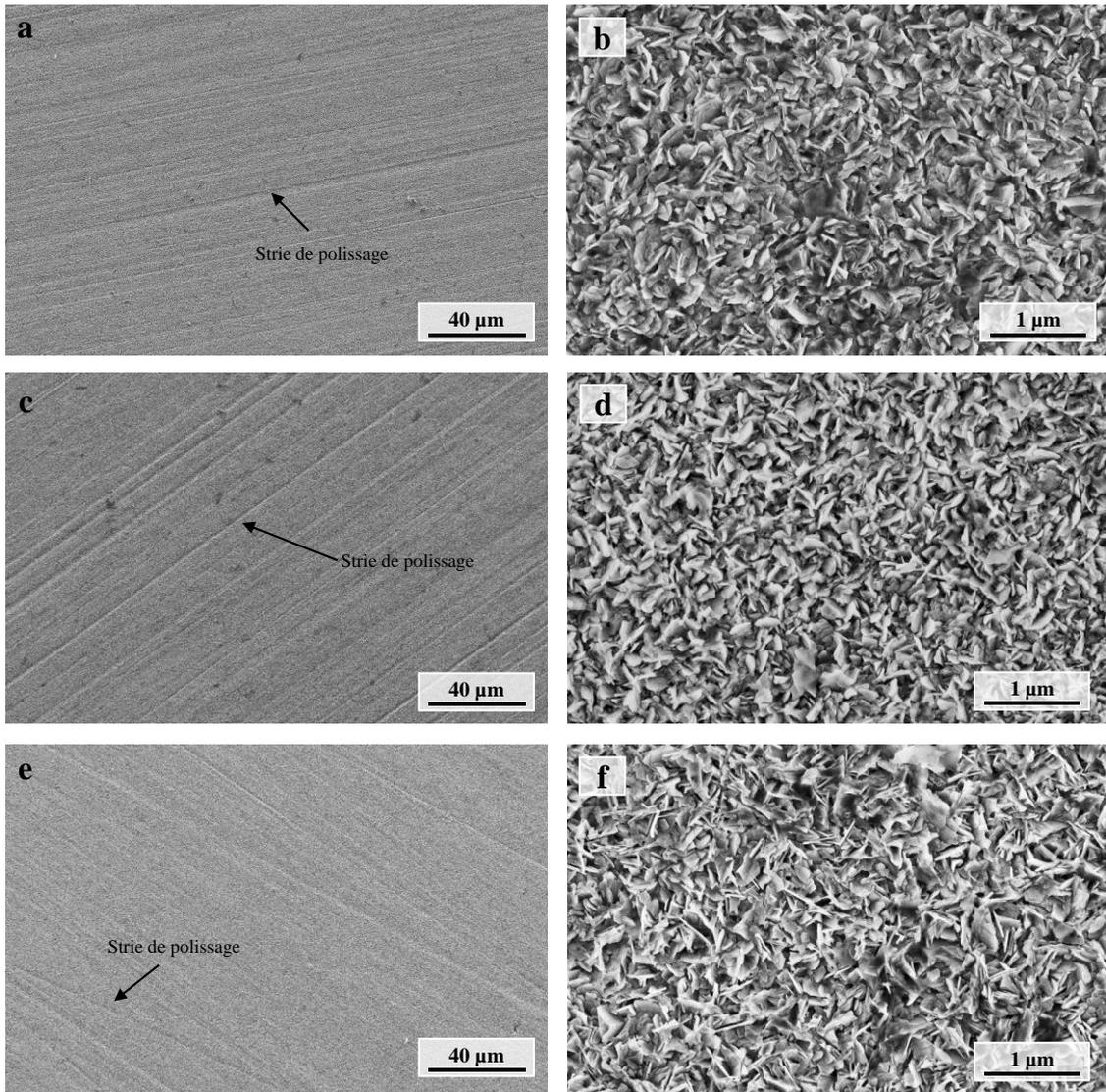


Figure IV-4 : Micrographies MEB-SE à faible et fort grandissement de la morphologie de l'oxyde après oxydation du Cr pur à 800 °C, 30 min, (a-b) $p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$ atm. (c-d) $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. (e-f) $p(\text{O}_2) = 5.10^{-13}$ atm.

Pour les trois conditions d'oxydation, les stries de polissage liées à la préparation de l'échantillon (polissage au grade 320) sont nettement visibles. Les observations à plus fort grandissement mettent en évidence une surface recouverte de cristallites de chromine quasi-plaquettaires (quelques centaines de nanomètres de long), assez similaires à celles observées lors de l'utilisation des tampons Ni/NiO (*cf* Chapitre III : 3.1 - page 83).

2.2. Analyse en coupe transverse - MEB

Des coupes transverses de ces échantillons ont été réalisées au FIB afin d'observer au MEB l'épaisseur et la microstructure de l'oxyde formé. Les micrographies obtenues sont présentées dans la Figure IV-5 pour les trois pressions partielles d'oxygène de l'étude.

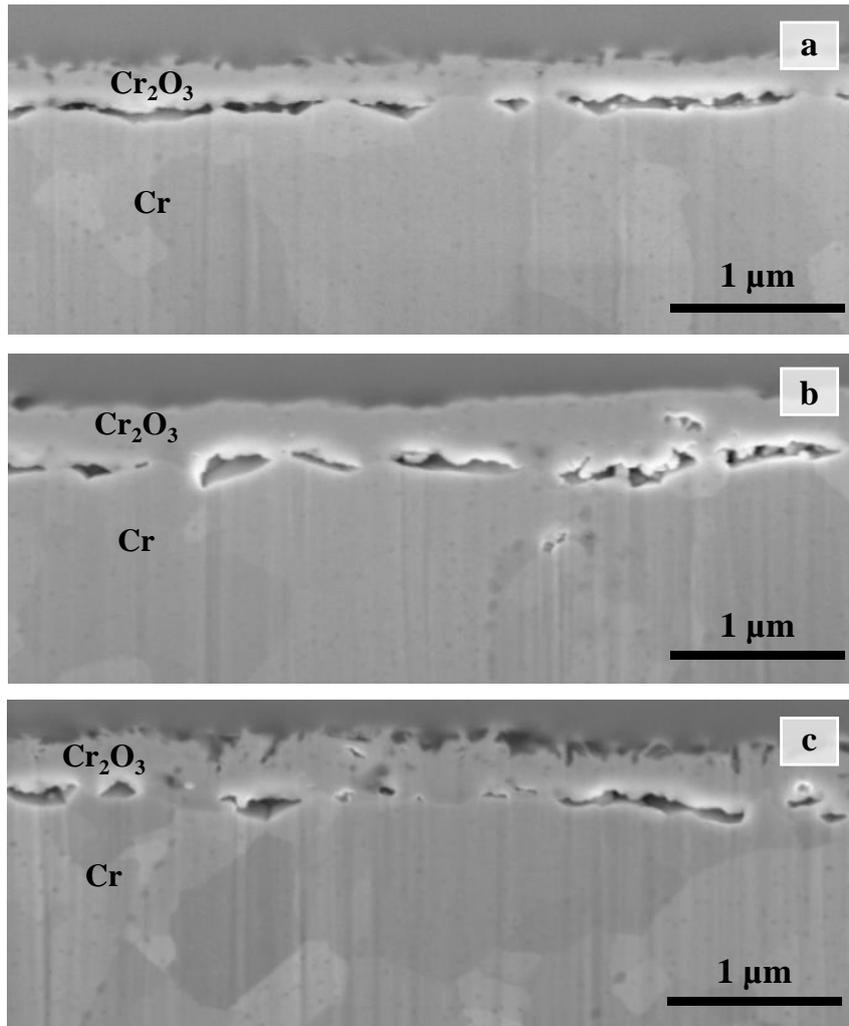


Figure IV-5 : Micrographies MEB-SE des coupes transverses FIB de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à 800 °C, 30 min, (a) $p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$ atm. (b) $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. (c) $p(\text{O}_2) = 5.10^{-13}$ atm.

L'épaisseur de la couche de chromine est d'environ 250 nm à $p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$ atm. et d'environ 370 nm à $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. et à $p(\text{O}_2) = 5.10^{-13}$ atm. (Figure IV-5). Rappelons cependant que ces mesures d'épaisseur sont assez localisées (zone de 10 μm), et que la différence observée n'est peut-être pas représentative. Pour rappel, lors de l'utilisation de tampons Ni/NiO, la couche d'oxyde formée à 800°C (60 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm.) est épaisse de 700 nm (cf Chapitre III : 3.2 - page 85). En considérant une cinétique d'oxydation parabolique, son épaisseur équivalente à 30 minutes est de 300 nm, en bon accord avec les épaisseurs qui viennent d'être mesurées.

La forme et la taille des grains du substrat de chrome (d'une centaine de nanomètre à quelques microns) ainsi que la présence de précipités de chromine dans le substrat de chrome sont une nouvelle fois mis en évidence (cf Chapitre III : 3.2 - page 85 pour plus d'explication). De larges pores (jusque 1 μm de long) sont observés le long de l'interface métal/oxyde, ainsi que de plus petits (moins de 100 nm) dans la couche d'oxyde.

2.3. Orientation de l'oxyde

Des cartographies d'orientation ASTAR ont été réalisées afin de déterminer la forme, la taille et l'orientation des grains de chromine pour les trois conditions d'oxydation de l'étude (Figure IV-6).

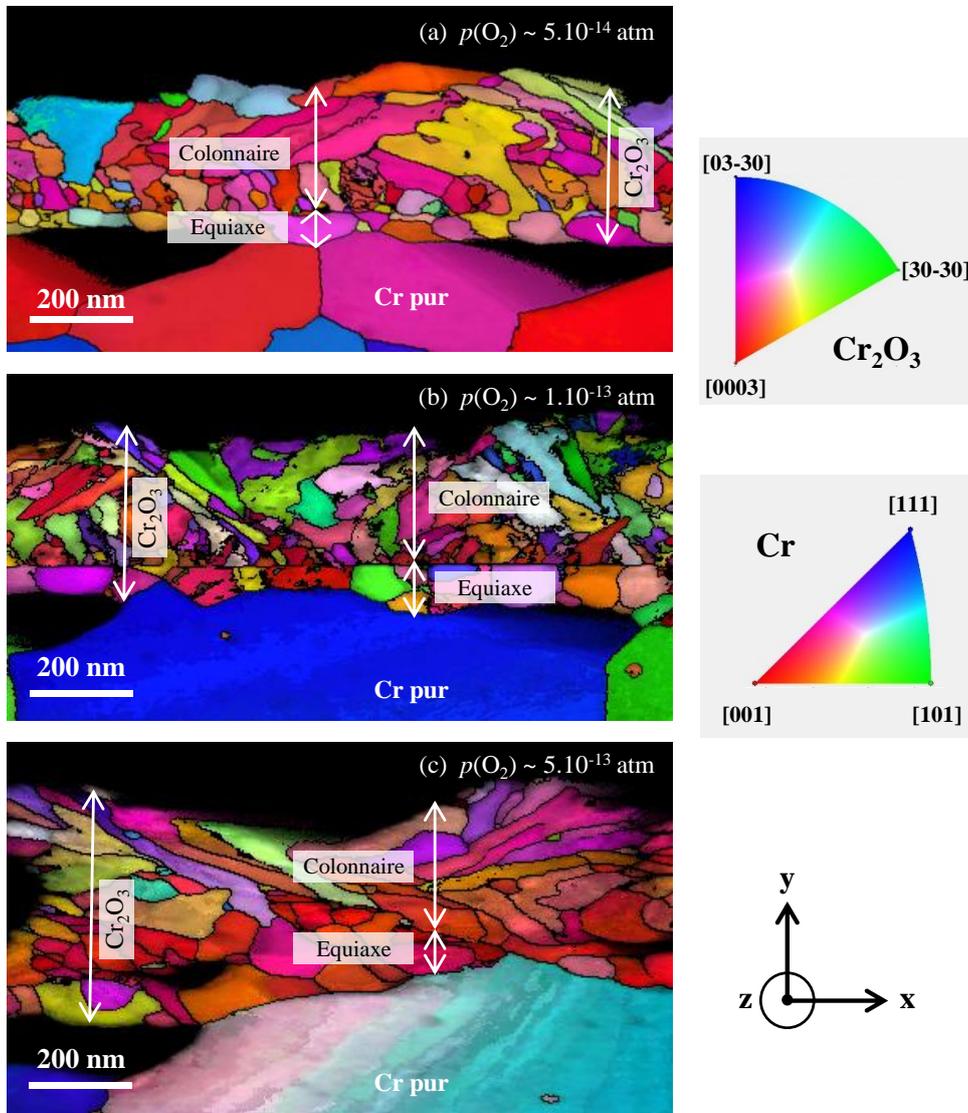


Figure IV-6 : Cartographie ASTAR (taille de sonde 1 nm, pas 3 nm) de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à 800 °C, 30 min, (a) $p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$ atm. (b) $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. (c) $p(\text{O}_2) = 5.10^{-13}$ atm. Orientation donnée selon la direction y

Comme observé précédemment, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la plus faible pression d'oxygène (5.10^{-14} atm.) est légèrement inférieure à celles formées aux pressions supérieures (~ 250 nm - Figure IV-6.a contre ~ 370 nm - Figure IV-6.b-c). La présence d'une porosité (pores d'environ 350 nm de long) localisée le long de l'interface métal/oxyde et de plus petits pores au sein même de la couche de chromine est une nouvelle fois mise en évidence.

Les cartographies d'orientations révèlent par ailleurs que, quelle que soit la pression partielle d'oxygène considérée, la couche de chromine présente toujours une morphologie duplexe. En

effet, la partie interne de la couche est composée de grains équiaxes (environ 100 nm) et la couche externe de grains colonnaires (50 nm de large pour 250 nm de long). Cette morphologie duplexe a déjà été mise en évidence lors de l'utilisation des tampons Ni/NiO (*cf* Chapitre III : 3.3 - page 90). Les ratios d'épaisseur entre les couches colonnaires et équiaxes sont d'environ 4:1, 3:1 et 3:1 lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. La couche de chromine est largement polycristalline, et semble présenter une orientation préférentielle selon la direction $\langle 0001 \rangle$ (code couleur rouge) pour les échantillons oxydés à 5.10^{-14} et 5.10^{-13} atm. (Figure IV-6.a et Figure IV-6.c).

Remarquons également que les deux sous-couches (colonnaires et équiaxes) sont séparées par une interface rectiligne parallèle à l'interface métal/oxyde (particulièrement visible sur les Figure IV-6.a et Figure IV-6.b).

2.4. Analyse de coupe transverse - STEM

Afin d'observer plus finement la microstructure de l'oxyde, ainsi que l'interface entre les couches colonnaires et équiaxes, des observations STEM en champ sombre ont été menées sur un échantillon oxydé à $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. (Figure IV-7).

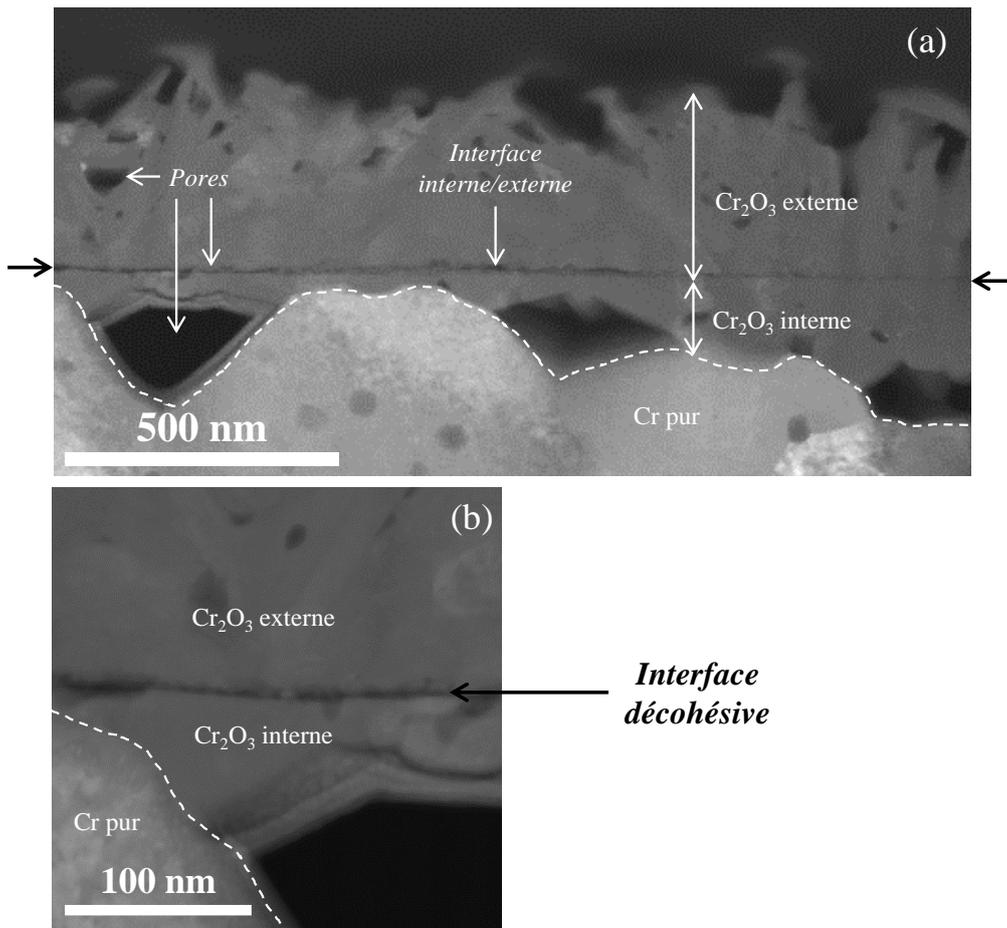


Figure IV-7 : Micrographie STEM champ sombre de la coupe transverse de la couche d'oxyde après oxydation de Cr pur à 800 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. (a) interface métal/oxyde (b) interface interne/externe (la porosité apparaît en noir)

Sur la vue générale (Figure IV-7.a), une couche d'oxyde de chromine de 300 à 500 nm d'épaisseur, ainsi que de larges pores à l'interface métal/oxyde (~ 350 nm) et d'autres plus petits (~ 70 nm) dans la couche d'oxyde sont observés.

D'autre part, l'interface rectiligne entre les couches colonnaires et équiaxes, déjà observée sur les cartographies ASTAR, est clairement mise en évidence. La linéarité de cette interface, et la tortuosité de l'interface métal/oxyde est à l'origine d'une forte dispersion dans les rapports d'épaisseur colonnaire/équiaxe, qui s'étendent de 11:1 à 3:2. Une vue à plus fort grossissement de cette interface (Figure IV-7.b) révèle la présence d'une fine porosité entre les sous-couches internes et externes.

Cette interface particulière a déjà été observée dans le chapitre précédent (*cf* Chapitre III : 5.2 - page 105), et il a été conclu qu'elle est le témoignage de la position initiale de la surface métallique. En prenant cette information en compte, la position de cette interface peut être utilisée comme un marqueur naturel du sens de croissance de la couche d'oxyde : la croissance de la couche équiaxe est interne alors que la couche colonnaire est issue d'une croissance externe. Puisque cette interface a été observée pour les trois pressions d'oxygène étudiées, cette observation peut être étendue aux $p(\text{O}_2)$ de 5.10^{-14} et 5.10^{-13} atm. Comme dans le cas de l'utilisation des tampons Ni/NiO, le régime de croissance est mixte (équiaxe en interne et colonnaire en externe), et ce pour les 3 pressions partielles d'oxygène considérées.

3. Propriétés semiconductrices.

Après avoir caractérisé la morphologie et la microstructure de la chromine, et déterminer sa direction de croissance, ses propriétés semiconductrices ont été analysées par photoélectrochimie. Rappelons que l'objectif de ce chapitre est de faire croître une couche de chromine stœchiométrique en contrôlant uniquement la $p(\text{O}_2)$.

3.1. Effet de la pression partielle d'oxygène $p(\text{O}_2)$

Afin d'évaluer l'effet de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés semiconductrices de l'oxyde, des mesures macro-PEC ont été réalisées sur les couches de chromine formées à chaque $p(\text{O}_2)$ (Figure IV-8).

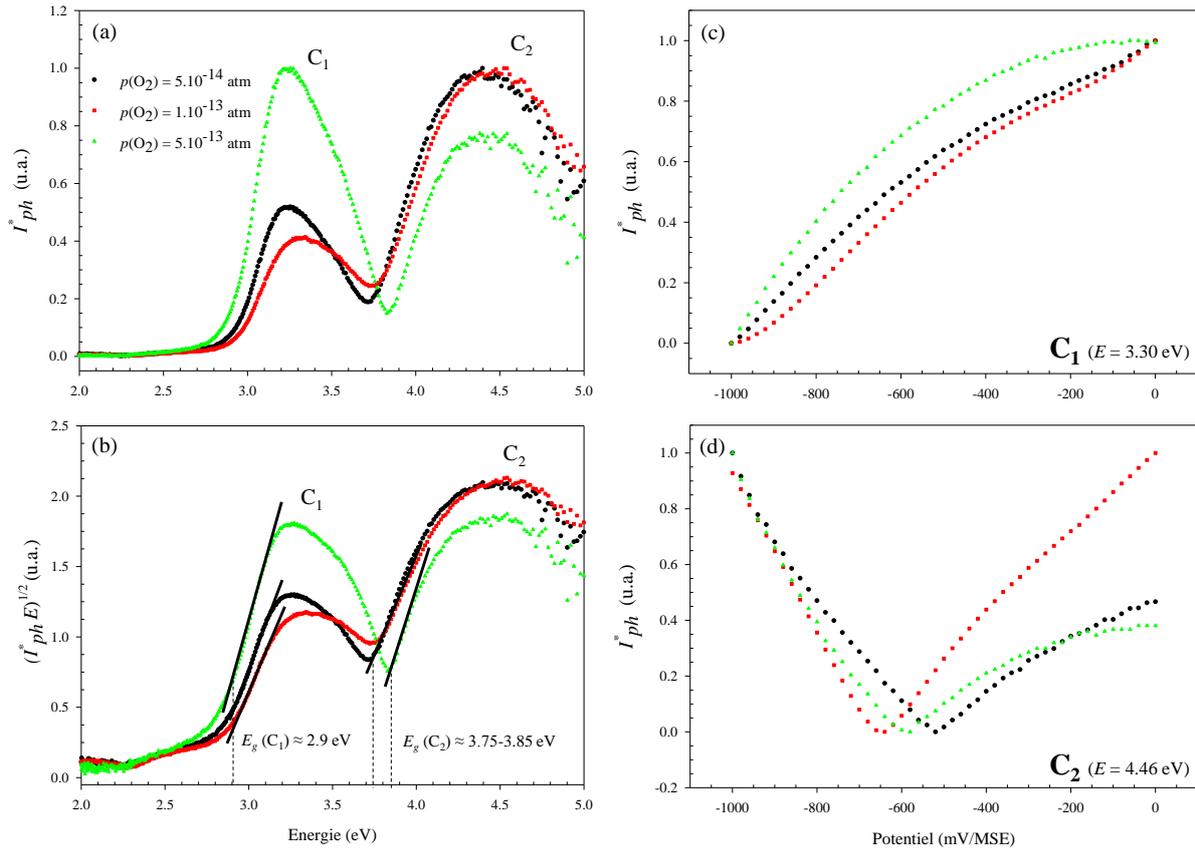


Figure IV-8 : Caractérisation PEC de la couche d'oxyde obtenue après oxydation de Cr pur à 800 °C, 30 min, $p(O_2) = 5.10^{-14}$, 1.10^{-13} et 5.10^{-13} atm. (a) Photocourant normalisé (I_{ph}) et (b) transformée linéaire ($(I_{ph} \cdot E)^{1/2}$) en fonction de l'énergie lumineuse (E) enregistrés à un potentiel (V) de -800 mV/MSE, (c) et (d) photocourant normalisé (I_{ph}) en fonction du potentiel appliqué (V) à 3,30 et 4,46 eV de -1000 à 0 mV/MSE avec un pas de 20 mV

La courbe en énergie ($I_{ph} = f(E)$), présentée dans la Figure IV-8.a, met en évidence la présence de deux contributions C_1 et C_2 , pour les trois conditions d'oxydation. En traçant la transformée linéaire $(I_{ph} \cdot E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (E) (Figure IV-8.b), il est possible d'extraire la valeur d'énergie de bande interdite de chacune de ces contributions. La première (C_1) a un gap d'environ 2,9 eV, alors que la seconde (C_2) présente un gap plus élevé, autour de 3,8 eV. Ces valeurs sont caractéristiques de Cr₂O₃ [64–75,87,88,167]. Sur la Figure IV-8.c ($I_{ph} = f(V)$), à l'énergie correspondant au photocourant maximum de la contribution C_1 ($E = 3,30$ eV), le photocourant augmente avec le potentiel appliqué. Cette signature, observée pour les trois pressions partielles d'oxygène, est caractéristique d'un semiconducteur de type n. Pour la seconde contribution (C_2), la courbe en potentiel ($I_{ph} = f(V)$) - Figure IV-8.d présente une forme en V passant par un photocourant nul ($I_{ph} = 0$) à un potentiel compris entre -650 et -500 mV/MSE. Cela met en évidence le caractère isolant de l'oxyde, avec un faible écart à la stœchiométrie. Ces mesures mettent en évidence la présence d'une couche de chromine duplexe type n/isolante pour les 3 $p(O_2)$.

Ces résultats, observés pour les trois pressions partielles d'oxygène, sont similaires à ceux obtenus par oxydation de Cr pur à 850 °C pendant 30 min à $p(O_2) = 1.10^{-13}$ atm (cf Chapitre III : 4 - page 93). En effet, il a été établi que dans ces conditions d'oxydation, l'oxyde est composé

d'une couche interne de chromine de type n et d'une couche externe de chromine isolante stœchiométrique. Il semble raisonnable d'avancer que, dans ces nouvelles conditions d'oxydation, la répartition spatiale des contributions n et isolante est identique. Pour les trois $p(\text{O}_2)$ étudiées, la couche d'oxyde est ainsi formée de chromine de type n dans sa partie interne, et de chromine isolante dans sa partie externe.

En prenant en compte ces résultats, ainsi que ceux sur la direction de croissance de l'oxyde (cf § 2.4 - page 146), il devient possible d'identifier la nature des défauts ponctuels dans chacune des couches formées (Tableau IV-2). Pour la couche de type n à croissance interne, le défaut ponctuel ne peut être que la lacune d'oxygène. Concernant la couche isolante à croissance externe, l'identification est de nouveau plus délicate et peut correspondre soit à des lacunes d'oxygène et de chrome, soit à des lacunes et interstitiels de chrome (cf Chapitre III : 6.3.1 - page 130 pour plus d'explications).

Tableau IV-2 : Résultats obtenus par couplage PEC-ASTAR après oxydation de Cr pur à 800 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$, 1.10^{-13} et 5.10^{-13} atm.

Tampon	T (°C)	p(O ₂) (atm)	Couche interne		Couche externe	
			ASTAR	PEC	ASTAR	PEC
Ni _{0,27} Cu _{0,73} /NiO	800	5.10 ⁻¹⁴	Croissance interne	Type n	Croissance externe	Isolant
Ni _{0,18} Cu _{0,82} /NiO		1.10 ⁻¹³				
Ni _{0,07} Cu _{0,93} /NiO		5.10 ⁻¹³				

Ces résultats montrent bien que l'utilisation de nouveaux tampons a permis de contrôler finement la pression partielle d'oxygène sans changer la température d'oxydation, de telle sorte que pour les trois pressions d'oxygène de l'étude ($p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$, 1.10^{-13} et 5.10^{-13} atm.), la formation d'une couche de chromine isolante est observée. Ces résultats permettent ainsi de mieux cerner les conditions de formation et d'existence de la chromine stœchiométrique.

Par ailleurs, ces résultats montrent bien l'importance qu'à la pression partielle d'oxygène $p(\text{O}_2)$ sur les propriétés de la chromine. En effet, l'utilisation des tampons Ni/NiO a montré qu'à 800 °C et $p(\text{O}_2) = 10^{-14}$ atm., la chromine est uniquement type n (cf Chapitre III : 4.1 - page 93). L'augmentation de cette pression d'un demi ordre de grandeur ($p(\text{O}_2) = 5.10^{-14}$ atm.) suffit à changer la semiconduction de la chromine, qui devient alors duplexe n/isolante.

3.2. Effet de la température T

Il est à présent nécessaire d'évaluer l'impact de la température d'oxydation sur les propriétés semiconductrices de la chromine. Dans ce but, les analyses photoélectrochimiques d'échantillons de chrome pur oxydés pendant 30 min à $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ atm. à des températures légèrement différentes (800 et 850 °) ont été comparées (Figure IV-9).

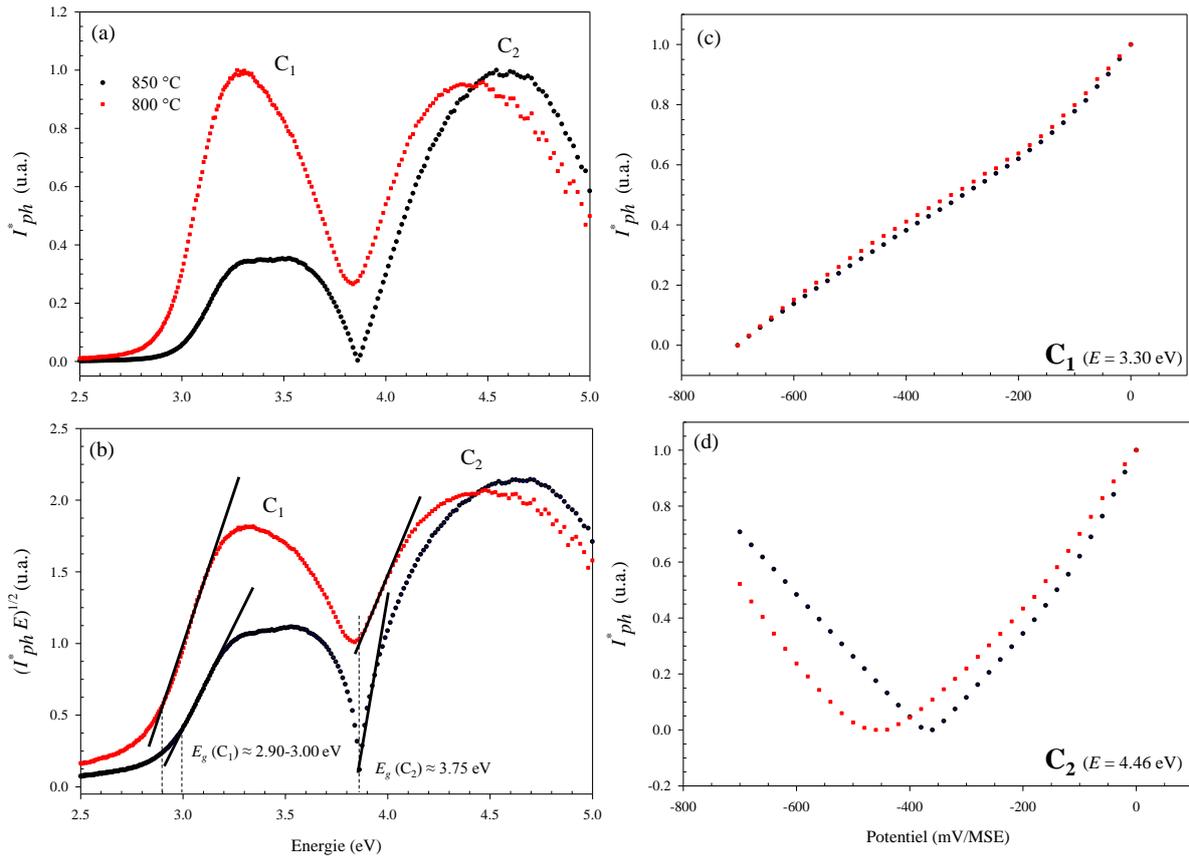


Figure IV-9 : Caractérisation PEC de la couche d'oxyde obtenue après oxydation de Cr pur pendant 30 min, $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13}$ à 800 et 850 °C. (a) Photocourant normalisé (I_{ph}) et (b) transformée linéaire ($(I_{ph} \cdot E)^{1/2}$) en fonction de l'énergie lumineuse (E) enregistrés à un potentiel (V) de -500 mV/MSE, (c) et (d) photocourant normalisé (I_{ph}) en fonction du potentiel appliqué (V) à 3,30 et 4,46 eV de -700 à 0 mV/MSE avec un pas de 20 mV

Cette fois encore, la courbe en énergie (Figure IV-9.a) montre, pour les deux températures d'oxydation, la présence de deux contributions dont les largeurs de bande interdite sont respectivement de 2,9 et 3,7 eV pour les signatures de basses et hautes énergies (Figure IV-9.b). La première contribution (C_1) présente une semiconduction de type n (le photocourant augmente avec le potentiel - Figure IV-9.c), alors que la seconde (C_2) est isolante avec une forme en V dont le photocourant nul ($I_{ph} = 0$) est compris entre -500 et -350 mV/MSE (Figure IV-9.d). Pour les deux températures d'oxydation, la couche de chromine est duplexe de type n/isolante.

Les deux réponses photoélectrochimiques étant très similaires, il semble que la température n'a que peu d'effet (au premier ordre) sur les propriétés semiconductrices de la chromine, en comparaison de celui qu'a la pression partielle d'oxygène. Cette observation est en accord avec de précédents travaux de l'équipe [89], qui ont permis de montrer que le changement de semiconduction de la chromine se produit bien dans cette même gamme de $p(\text{O}_2)$ (entre 10^{-14} et 10^{-10} atm.), mais pour une température d'oxydation largement supérieure à celle de cette étude (1050 °C contre 800 °C).

4. Conditions de formation de Cr₂O₃ stœchiométrique

L'utilisation de nouveaux tampons Ni_xCu_{1-x}/NiO a permis la croissance d'une couche de chromine duplexe n/isolante, en contrôlant uniquement la pression partielle d'oxygène dans une gamme très restreinte.

Il a également été démontré que la pression partielle d'oxygène a un effet prépondérant sur les propriétés semiconductrices de la chromine, alors que la température n'a qu'une faible influence (*cf* § 3.2 - page 149). Il est ainsi possible d'étendre les observations à la gamme 800 - 900 °C, en compilant les résultats des oxydations isothermes (tampons Ni_xCu_{1-x}/NiO) et ceux du chapitre précédent (tampons Ni/NiO). L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Propriétés semiconductrices de la couche de chromine en fonction des conditions d'oxydation (utilisation de différents tampons)

Tampon	T (°C)	p(O ₂) (atm)	Semiconduction de Cr ₂ O ₃	
			Couche interne	Couche externe
Ni/NiO	900	1.10 ⁻¹²		type p
	850	1.10 ⁻¹³	type n	isolant
	800	1.10 ⁻¹⁴		type n
Ni _{0,27} Cu _{0,73} /NiO		5.10 ⁻¹⁴		
Ni _{0,18} Cu _{0,82} /NiO	800	1.10 ⁻¹³	type n	isolant
Ni _{0,07} Cu _{0,93} /NiO		5.10 ⁻¹³		

Comme expliqué au chapitre précédent (*cf* Chapitre III : 6.1.1 - page 110), la pression partielle à l'interface métal/oxyde est fixée par l'équilibre thermodynamique entre Cr et Cr₂O₃. Grâce à des calculs thermodynamiques (menés sur Factsage 7.0TM), la pression partielle d'oxygène à l'interface interne (métal/oxyde) a été estimée à 10⁻²⁷ atm. à 800 °C. A l'interface externe (gaz/oxyde), la p(O₂) est égale à la pression du milieu, imposée par le tampon métal/oxyde. Il existe ainsi un gradient de p(O₂) dans l'épaisseur de la couche d'oxyde.

A partir des données de semiconduction acquises dans les Chapitre III et IV, il est possible de construire un diagramme qui décrit les propriétés semiconductrices de la chromine (des couches internes et externes), en fonction de la pression partielle d'oxygène (Figure IV-10).

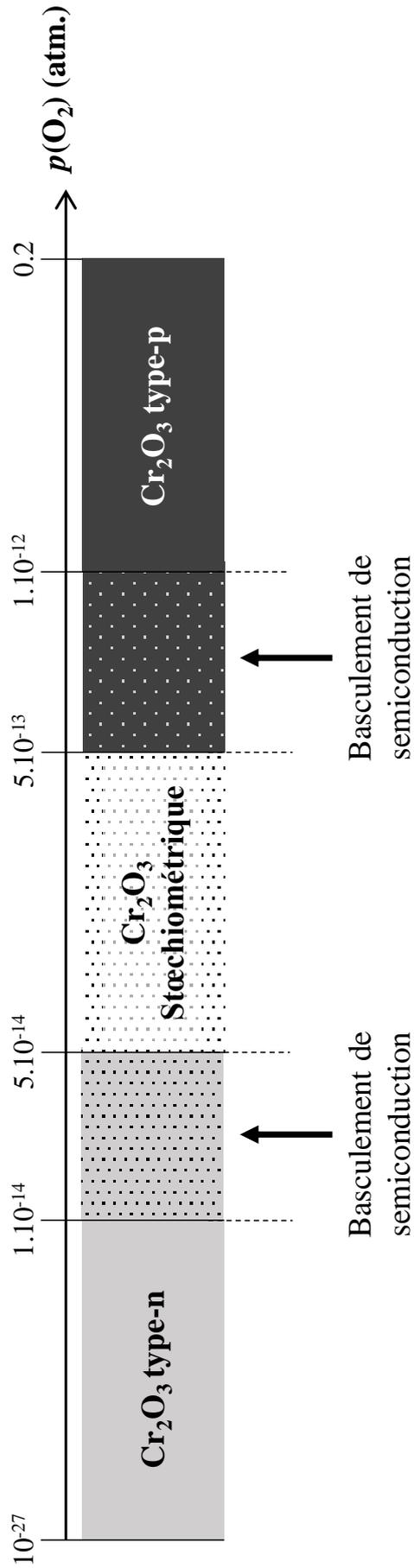


Figure IV-10 : Diagramme des propriétés semiconductrices de Cr_2O_3 en fonction de la pression partielle d'oxygène ($p(\text{O}_2)$) valide pour des températures d'oxydation allant de 800 à 900 °C. Echelle non linéaire

Sur cette figure, valide de 800 à 900 °C, deux types de domaines apparaissent : les domaines d'existence de semiconduction et les domaines de basculement de semiconduction. La chromine de type n (resp. type p) existe pour des pressions partielles d'oxygène allant de 10^{-27} à 1.10^{-14} atm. (resp. de 1.10^{-12} à 0.2 atm.)⁷. La chromine isolante très proche de la stœchiométrie, elle, existe dans une gamme de $p(\text{O}_2)$ très restreinte (un ordre de grandeur), allant de 5.10^{-14} à 5.10^{-13} atm.

La semiconduction de Cr₂O₃ passe du type n à stœchiométrique pour des $p(\text{O}_2)$ comprises entre 1.10^{-14} et 5.10^{-13} atm. et de stœchiométrique à type p pour des $p(\text{O}_2)$ comprises entre 5.10^{-13} et 10^{-12} atm. Notons que ces domaines de basculement de semiconduction sont très restreints (un demi ordre de grandeur en $p(\text{O}_2)$), permettant d'établir le domaine d'existence de la chromine stœchiométrique avec une précision remarquable.

A l'aide de cette représentation, la semiconduction des différentes couches de chromine peut être facilement décrite. Dans la couche interne, la pression partielle d'oxygène est très faible (autour de 10^{-27} atm. à l'interface métal/oxyde) : la chromine est ainsi toujours de type n, quelle que soit la $p(\text{O}_2)$ du milieu gazeux. A l'inverse, la couche externe change de type n à stœchiométrique (isolante) et finalement type p lorsque la pression partielle d'oxygène du milieu gazeux augmente. Ce diagramme suggère par ailleurs qu'une couche de chromine isolante devrait systématiquement être observée à l'interface entre les couches de type n et de type p, ce qui n'est pas notre cas (*cf* Chapitre III : 6.1 - page 109). Cela s'explique cependant par la faible épaisseur de cette couche isolante, dont le signal photoélectrochimique est probablement masqué par les contributions n et p.

Grace au procédé d'oxydation Rhines pack, et à la fabrication de tampons spécifiques, la pression partielle d'oxygène a pu être finement contrôlée et ce dans une gamme extrêmement restreinte ($p(\text{O}_2)$ comprise entre 10^{-14} à 10^{-12} atm.). Il a ainsi été possible d'étudier l'évolution de la semiconduction de Cr₂O₃ avec ce paramètre, et d'identifier le domaine de formation de la chromine stœchiométrique ($p(\text{O}_2)$ compris entre 5.10^{-14} et 5.10^{-13} atm. entre 800 et 900 °C).

5. Durabilité chimique de la chromine stœchiométrique

Dans le domaine d'existence de la chromine stœchiométrique qui vient d'être identifié, l'oxyde formé doit présenter une concentration en défauts ponctuels minimale (*cf* diagramme de Brouwer Chapitre III : 6.3.1 - page 131). Ainsi, la diffusion des espèces Cr et O devrait y être largement réduite, et la couche d'oxyde formée être bien plus protectrice que dans le cas d'une chromine non stœchiométrique. Dans le but de vérifier cette hypothèse et d'évaluer la durabilité de la chromine stœchiométrique, un test de réoxydation, dont le protocole et les résultats sont décrits dans cette partie, a été réalisé.

⁷ Pour $p(\text{O}_2) = 0,2$ atm. (oxydations réalisées sous air, dont les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit), la couche formée présente systématiquement une semiconduction duplexe n/p, en accord avec la littérature.

5.1. Protocole de réoxydation

Des échantillons de chrome ont été oxydés dans le but de faire croître une couche de chromine spécifique. Ainsi, la moitié de ces échantillons ont été préoxydés à pression atmosphérique sous air (800 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ atm}$) de manière à former la couche classique de chromine duplexe de type n et p. L'autre moitié des échantillon a été préoxydée en configuration Rhines pack avec un tampon Ni_xCu_{1-x}/NiO (800 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 1.10^{-13} \text{ atm}$), permettant la formation de la couche spécifique de chromine duplexe n/stœchiométrique. A l'issue de cette première oxydation, l'épaisseur des couches d'oxyde est estimée de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

Après ce prétraitement d'oxydation, tous les échantillons ont été réoxydés pendant 10 heures à 800 °C sous air ($p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ atm}$). L'objectif de cette réoxydation est d'observer si les propriétés semiconductrices du préoxyde (type n/p ou n/stœchiométrique) influent sur la cinétique de cette réoxydation et l'épaisseur des nouvelles couches formées. Après refroidissement, les échantillons ont été pesés et observés macroscopiquement.

5.2. Résultats du test de durabilité

Les résultats obtenus suite aux observations macroscopiques et aux pesées après oxydation des échantillons préoxydés sont présentés dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux (observations macroscopiques et pesées) après oxydation des échantillons prétraités

Prétraitement	Type de semiconduction	Oxydation	Observations macroscopiques	Gain de masse (mg.cm ⁻²)	Epaisseur d'oxyde calculée (µm)
800 °C 30 min $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}$	Cr ₂ O ₃ type n/p	800 °C 10 h air	Ecaillage important	1,59	9,7
800 °C 30 min $p(\text{O}_2) = 10^{-13} \text{ atm}$	Cr ₂ O ₃ n/isolante		Ecaillage modéré	0,55	3,3

Après le traitement de réoxydation, la chromine n/stœchiométrique présente un gain de masse trois fois plus faible que la couche de type n/p (0,55 mg.cm⁻² contre 1,59 mg.cm⁻²). En posant l'hypothèse que la prise de masse est uniquement liée à l'incorporation d'oxygène au substrat de chrome, et que l'oxyde formé est dense, les épaisseurs d'oxyde formées lors de réoxydation ont été estimées à 3,3 µm pour la chromine n/stœchiométrique et 9,7 µm pour celle de type n/p. Ces estimations n'ont pas pu être vérifiées par des mesures d'épaisseurs en coupes transverses par microscopie, en raison du fort écaillage des couches d'oxyde lors des préparations des

coupes transverses (tant en enrobage qu'au FIB). La forte variation d'épaisseur entre les deux prétraitements (presque un facteur 3) montre bien l'effet bénéfique de la couche de chromine stœchiométrique sur la diffusion des espèces. Ces résultats tendent ainsi à prouver que la croissance d'une couche de chromine stœchiométrique améliore bel et bien sa nature protectrice, en minimisant la densité de défauts ponctuels.

Les observations macroscopiques mettent également en évidence un écaillage plus important des échantillons initialement n/p (oxydation sous air) que pour ceux n/stœchiométriques (oxydation Rhines pack). Si l'on pourrait penser que cette différence de comportement est liée au caractère stœchiométrique de la chromine, il est nécessaire de rappeler que les deux couches ont des épaisseurs très différentes. En effet, les contraintes dans la couche sont d'autant plus importantes que son épaisseur est grande [169]. Ainsi, dans la couche de type n/p, qui est 3 fois plus épaisse que la n/isolante, les contraintes sont plus importantes et l'écaillage favorisé. Cette sensibilité à l'écaillage est vraisemblablement liée à la différence d'épaisseur des couches d'oxyde, et non pas à leurs propriétés semiconductrices.

Par oxydation d'acier inoxydable ferritique, Guillou *et al.* [170] ont montré que la résistance spécifique de la chromine (et donc ses propriétés conductrices) changeait instantanément en passant d'une atmosphère d'oxydation sèche à une atmosphère humide. Si cette étude suggère que les propriétés conductrices de la chromine évoluent très rapidement avec la modification du milieu d'oxydation, nos résultats laissent penser que le caractère stœchiométrique est conservé suffisamment longtemps pour permettre de ralentir la recroissance de la chromine. A cause de l'importante épaisseur des couches d'oxyde et de leur forte tendance à l'écaillage, il n'a pas été possible de réaliser des mesures photoélectrochimiques sur les nouvelles couches issues du traitement de réoxydation. Cela aurait pu permettre de vérifier si la nouvelle couche d'oxyde a bien conservé son caractère stœchiométrique, ou si celui-ci a évolué après 10 heures de réoxydation.

Ces premiers résultats sur le caractère protecteur de la chromine stœchiométrique sont néanmoins très encourageants, et semblent démontrer que cet oxyde spécifique permet d'améliorer la protection du métal sous-jacent en limitant la diffusion. Il est cependant nécessaire d'approfondir cette étude, par exemple en conduisant une étude thermogravimétrique complète (avec/sans prétraitement de type n/p et n/stœchiométrique) et en évaluant la réversibilité du système.

Chapitre V : Etude du phénomène d'écaillage

Chapitre V : Etude du phénomène d'écaillage

L'optimisation de la nature et de la concentration en défauts ponctuels dans la chromine est un axe de choix pour diminuer la diffusion dans la couche et augmenter son caractère protecteur. Toutefois, cette démarche n'a de sens que si la couche d'oxyde reste adhérente au substrat, assurant la protection du métal sous-jacent.

Lors des essais d'oxydation, un écaillage partiel de la couche d'oxyde est parfois observé. Ce phénomène est problématique, puisqu'il est à l'origine d'une perte des propriétés protectrices de la couche.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'écaillage de la couche d'oxyde. Afin de mieux comprendre les mécanismes ayant conduit à la détérioration mécanique de la couche, des analyses microscopiques et photoélectrochimiques multi-échelle (microscopiques, mesoscopiques et macroscopiques) ont été réalisées.

1. Oxydation à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

Dans le Chapitre III, il a été démontré qu'après une oxydation de 30 minutes à 900 °C à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm., la couche de chromine est duplexe. En effet, la partie supérieure de l'oxyde est composée d'une couche colonnaire de chromine de type p, et la partie inférieure d'une couche équiaxe de type n.

Dans certains cas, un écaillage de la couche est observé, sans doute en raison des fortes contraintes de compression présentes dans la couche d'oxyde. La Figure V-1 présente l'une de ces zones écaillées, dont le diamètre est d'environ 300 μm (l'étude détaillée de cette image est réalisée plus loin dans le manuscrit).

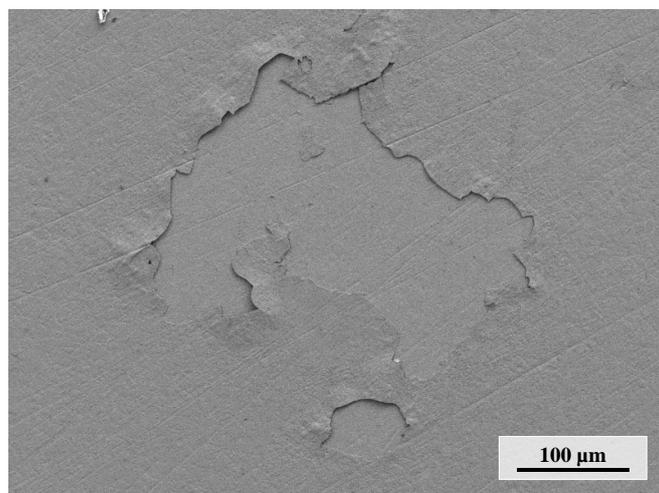


Figure V-1 : Micrographie MEB-SE d'une zone écaillée après oxydation du Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

2. Scénarios d'écaillage

Cette partie est dédiée à la description des différents scénarios d'écaillage. En effet, la décohésion peut avoir eu lieu à différents moments de l'oxydation, et en différentes positions (interfaces) de la couche d'oxyde.

2.1. Lieu de l'écaillage

Dans le chapitre précédent (*cf* Chapitre III : 3.2 - page 85), la présence de porosité aux interfaces métal/oxyde (Figure V-2.a) et colonnaire/équiaxe (Figure V-2.b) a été mise en évidence.

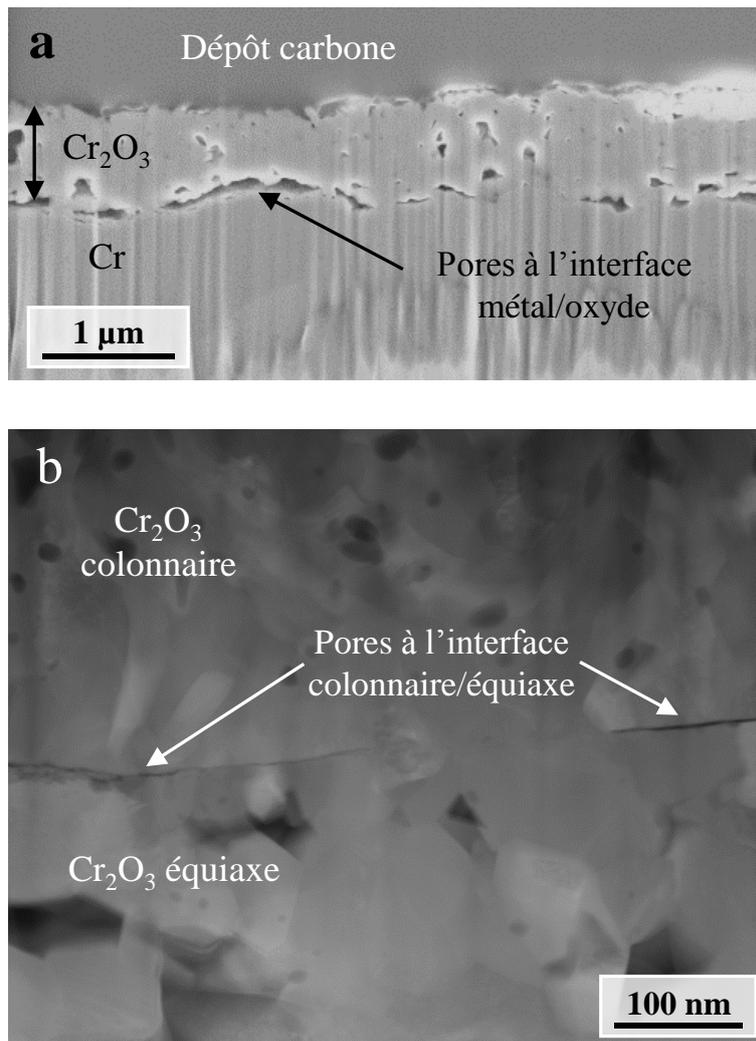


Figure V-2 : Images des interfaces métal/oxyde et colonnaire/équiaxe après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. (a) MEB-SE de l'interface métal oxyde (b) STEM champ sombre de l'interface colonnaire/équiaxe

A cause de cette porosité localisée, ces deux interfaces sont des zones de fragilité de la couche d'oxyde, et il semble vraisemblable que l'écaillage se soit produit au niveau de l'une de ces deux interfaces. Notons par ailleurs que d'autres pores, plus dispersés, sont présents dans

l'épaisseur de la couche d'oxyde. Deux scénarios d'écaillage peuvent ainsi être envisagés, tels que schématisés dans la Figure V-3.

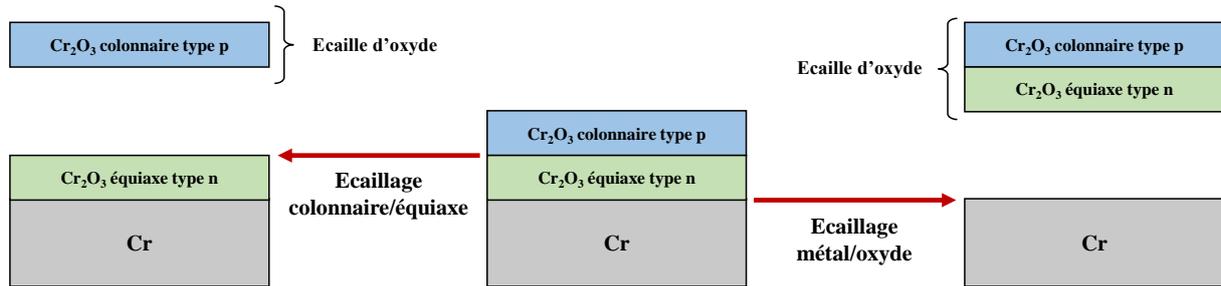


Figure V-3 : Représentation schématique de l'écaillage aux interfaces métal/oxyde et colonnaire/équiaxe

Lorsque l'écaillage se produit à l'interface colonnaire/équiaxe (n/p), la couche de type n reste adhérente au substrat, et l'écaillage d'oxyde résultant de la décohésion est composée uniquement de chromine de type p. A l'inverse, si l'écaillage se produit à l'interface métal/oxyde, il n'y a plus d'oxyde adhérent au substrat, et l'écaillage est de même type que la couche d'oxyde initiale, c'est-à-dire une chromine de type n/p.

Deux interfaces de décohésion sont ici distinguées (interfaces métal/oxyde et colonnaire/équiaxe), chacune étant à l'origine d'écaillages d'oxyde et zones écaillées de natures différentes.

2.2. Conditions d'initiation de l'écaillage (temps/température)

De manière similaire, l'écaillage peut avoir eu lieu à différents moments pendant la procédure d'oxydation. Lors de l'oxydation de chrome pur à 1050 °C sous air, Dorcheh *et al.* [60] ont démontré par émission acoustique que ce phénomène pouvait avoir lieu lors de la croissance isotherme de l'oxyde, mais également durant le refroidissement.

L'écaillage pendant la croissance de l'oxyde est lié à la différence des volumes molaires entre l'oxyde et le métal, qui donne naissance à des contraintes de compression dans la couche (*cf* Chapitre I : 1.4.1 - page 16 pour plus d'informations). L'écaillage au refroidissement est lui issu de la différence des coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde, qui entraîne également la formation de contraintes compressives dans la chromine.

La Figure V-4 présente les différentes situations à considérer concernant les conditions d'initiation (temps/température) de l'écaillage de la couche de chromine.

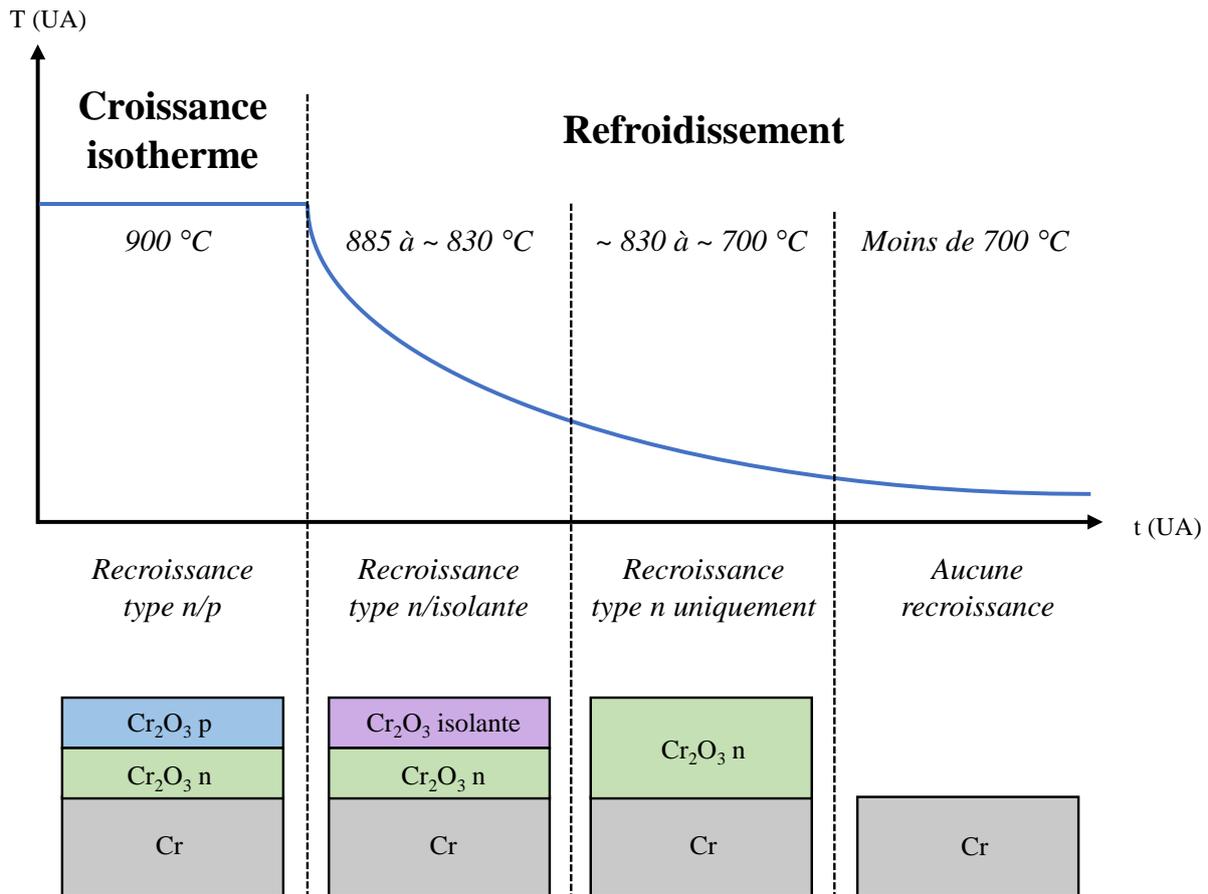


Figure V-4 : Représentation schématique des différentes conditions d'écaillage (isotherme ou au refroidissement) avec les types de recroissance associés (recroissance n/p, n/isolante, uniquement n et sans recroissance). L'écaille n'est pas représentée

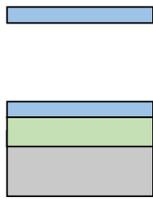
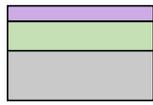
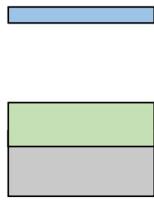
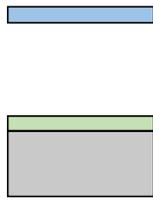
Lorsque l'écaillage se produit pendant la croissance isotherme à 900 °C (ou dans les tout premiers instants du refroidissement), il y a recroissance d'une couche d'oxyde de type n/p dans la zone écaillée.

Dans le cas d'un écaillage au refroidissement, 3 cas sont à distinguer puisque l'utilisation du montage Rhines pack entraîne une variation de la pression partielle d'oxygène au cours du refroidissement. Lorsque l'écaillage a lieu entre 885 et 830 °C, la $p(O_2)$ est comprise entre $5 \cdot 10^{-13}$ et $5 \cdot 10^{-14}$ atm. Il y a alors recroissance d'une chromine de type n/isolante dans la zone écaillée (d'après le diagramme établi au § Chapitre IV : 4). De manière similaire, lorsque l'écaillage prend place entre 800 et 700 °C, la pression partielle d'oxygène est inférieure à 10^{-14} atm., et seule la recroissance de chromine de type n uniquement est possible. Enfin, si l'écaillage a lieu à une température inférieure à 700 °C, la cinétique d'oxydation est considérée comme quasi-nulle et il n'y a pas de recroissance dans la zone écaillée.

Quatre scénarios concernant le moment d'écaillage sont ainsi considérés : pendant la croissance isotherme avec recroissance d'une couche n/p dans la zone écaillée, au refroidissement avec recroissance d'une couche n/isolante, au refroidissement avec recroissance d'une couche n uniquement et au refroidissement sans recroissance.

2.3. Matrice des scénarios d'écaillage

La combinaison des différentes possibilités de lieu et moment d'écaillage permet d'établir une matrice de 8 scénarios d'écaillage. La Figure V-5 présente ces différents scénarios, en faisant apparaître la nature attendue de la zone écaillée et de l'écaille.

Quand / Où	Isotherme (recroissance n/p)	Refroidissement (recroissance n/iso)	Refroidissement (recroissance n)	Refroidissement (sans accroissance)
Interface n/p				
Interface métal/oxyde				

Cr₂O₃ p

Cr₂O₃ isolante

Cr₂O₃ n

Cr

Figure V-5 : Représentation schématique des écailles et zones écaillées selon les différents scénarios d'écaillage : à l'interface n/p ou métal/oxyde, à l'isotherme avec accroissance n/p, au refroidissement avec accroissance n/iso, au refroidissement avec accroissance n uniquement ou au refroidissement sans accroissance

Lorsque l'écaillage a lieu à l'interface n/p, l'écaille est de type p quel que soit le moment où l'écaillage a pris place. En fonction de l'instant de l'écaillage, la zone écaillée peut présenter une semiconduction de type n/p, n/isolante ou uniquement de type n.

De manière similaire, si l'écaillage intervient à l'interface métal/oxyde, l'écaille sera toujours de type n/p. S'il y a accroissance, la zone écaillée sera composée d'une couche d'oxyde de type n/p, n/isolante ou uniquement n en fonction du moment de l'écaillage. Sans accroissance, le substrat de chrome métallique sera visible à la surface de la zone écaillée.

Afin d'identifier le scénario responsable de l'écaillage observé durant les essais d'oxydation (900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.), des caractérisations microscopiques et photoélectrochimiques multi-échelles ont été réalisées. En procédant par élimination, il devrait être possible d'identifier le scénario d'écaillage rencontré.

3. Morphologie et microstructure de la zone écaillée

La Figure V-6 présente les micrographies de surface réalisées dans l'une des zones écaillées rencontrées après oxydation de chrome pur à 900 °C pendant 30 minutes à une pression partielle d'oxygène de 10^{-12} atm.

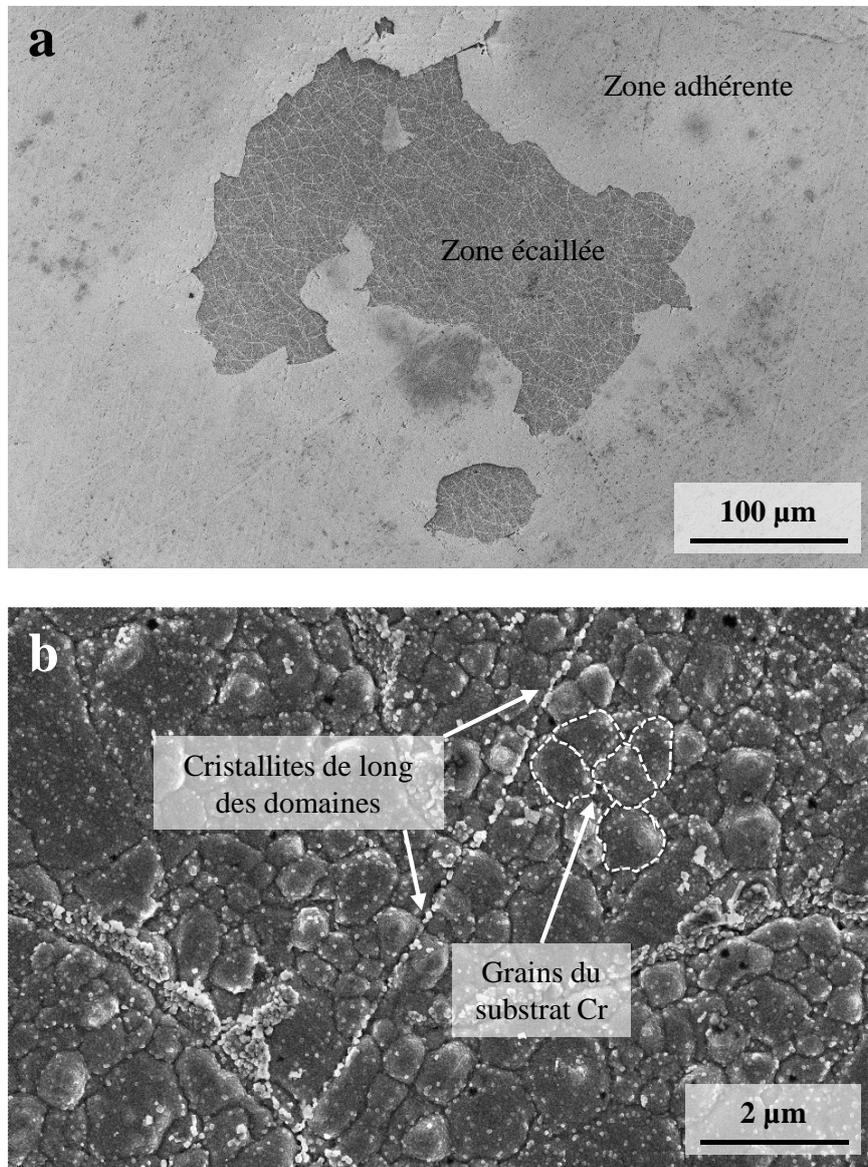


Figure V-6 : Vues de surface MEB-SE de la zone écaillée après oxydation du Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. (a) faible grandissement (b) fort grandissement

Sur la vue à faible grandissement (Figure V-6.a), la zone écaillée (plusieurs centaines de μm) est clairement visible. Des domaines (dont les formes et dimensions sont similaires au réseau de fissures mis en évidence au § Chapitre II : 1.3) apparaissent en blanc dans la zone écaillée.

A plus fort grandissement (Figure V-6.b), de nombreuses cristallites de chromine sont observées le long de ces domaines. Cette observation est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment (*cf* Chapitre III : 3.2 - page 85), selon laquelle des cristallites de chromine se

forment dans le substrat de chrome par oxydation le long d'un réseau de fissures. Les grains d'environ 1 μm , observés dans la zone écaillée, correspondent vraisemblablement aux grains du substrat de chrome et semblent recouverts de fines cristallites d'oxyde.

Une fractographie (Figure V-7) a été réalisée dans cette zone écaillée, afin de confirmer la présence d'une fine couche d'oxyde comme le laisse supposer l'observation de surface précédente.

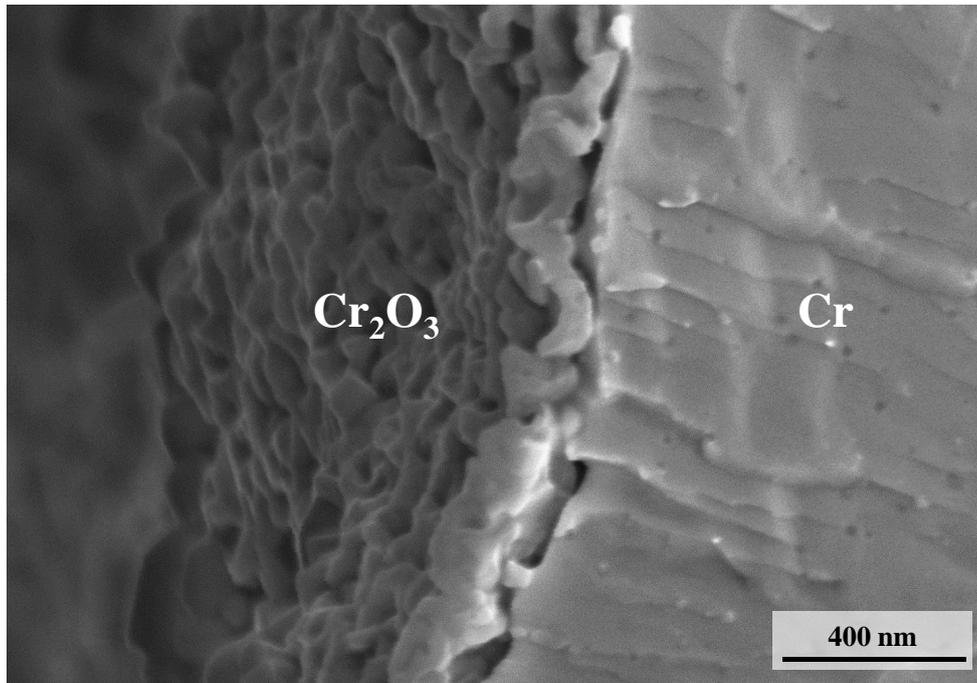


Figure V-7 : Fractographie MEB-SE de la zone écaillée après oxydation du Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

La fractographie met clairement en évidence la présence d'une fine couche de chromine (environ 100 nm) dans la zone écaillée. Cette observation permet d'écarter définitivement l'un des 8 scénarios identifiés : l'écaillage à l'interface métal/oxyde au cours du refroidissement, sans recroissance d'oxyde. En effet, ce scénario d'écaillage implique que la zone écaillée soit exempte de toute couche d'oxyde, ce qui n'est pas le cas. Ainsi, les scénarios d'écaillage envisageables ne sont plus qu'au nombre de 7 (voir Tableau V-1).

Tableau V-1 : Tableau récapitulatif des scénarios d'écaillage possibles à l'issue des caractérisations morphologiques

	Isotherme (recroissance n/p)	Refroidissement (recroissance n/iso)	Refroidissement (recroissance n)	Refroidissement (sans recroissance)
Interface n/p	Possible	Possible	Possible	Possible
Interface métal/oxyde	Possible	Possible	Possible	Rejeté

4. Analyse Meso-PEC

Afin de déterminer les propriétés semiconductrices de la couche d'oxyde dans les zones écaillées et adhérentes, des mesures meso-PEC ont été réalisées. Pour rappel, cette configuration permet de mesurer les propriétés semiconductrices de zones d'intérêt de quelques dizaines de microns.

4.1. Zone adhérente

L'analyse meso-PEC complète (courbe en énergie, de déphasage et en potentiel) de la zone où l'oxyde reste adhérent (zone non écaillée) est présentée dans la Figure V-8.

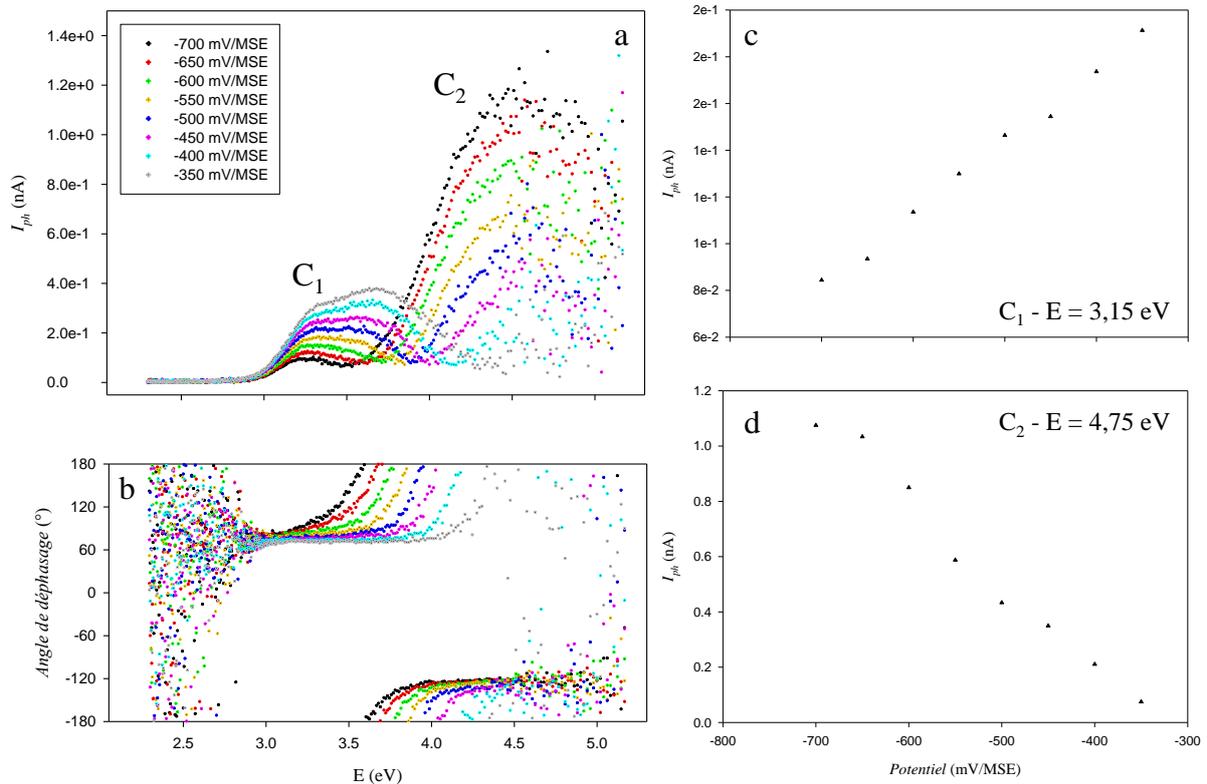


Figure V-8 : Caractérisation meso-PEC de la zone adhérente après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm. (a) Photocourant (I_{ph}) et (b) angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse (E) enregistrés à des potentiels (V) de -700 à -350 mV/MSE, avec un pas de 50 mV (c) et (d) photocourant (I_{ph}) en fonction du potentiel appliqué (V) à 3,15 et 4,75 eV de -700 à -350 mV/MSE avec un pas de 50 mV

Le spectre en énergie (Figure V-8.a) met en évidence deux contributions C_1 et C_2 de semiconduction différentes, comme en témoigne l'inversion de 180 ° de l'angle de déphasage (Figure V-8.b). Les courbes en potentiel permettent d'établir que la contribution C_1 (resp. C_2) est de type n (resp. type p). La couche d'oxyde adhérente est ainsi constituée d'une chromine duplexe de type n et p, structure déjà mise en évidence par macro-PEC précédemment dans ce manuscrit (cf Chapitre III : 4 - page 93).

Notons que les mesures meso-PEC sont plus bruitées qu'en configuration macro-PEC, ce qui est particulièrement visible sur l'angle de déphasage. En configuration macro-PEC, le diamètre de l'aire illuminée de l'échantillon (qui participe au photocourant) et de l'aire polarisée (qui participe au courant électrochimique) sont tous deux de 5 mm. En configuration macro-PEC, l'aire polarisée est toujours de 5 mm, mais l'aire illuminée mesure seulement de 50 μm de diamètre. Cela a pour effet de diminuer le rapport signal/bruit (photocourant/courant électrochimique), et donc de rendre les mesures meso-PEC plus délicates à réaliser qu'en macro-PEC.

4.2. Zone écaillée

L'analyse morphologique a permis de mettre en évidence la présence d'une couche d'oxyde de chrome dans la zone écaillée. La Figure V-9 présente l'analyse meso-PEC complète de cette chromine.

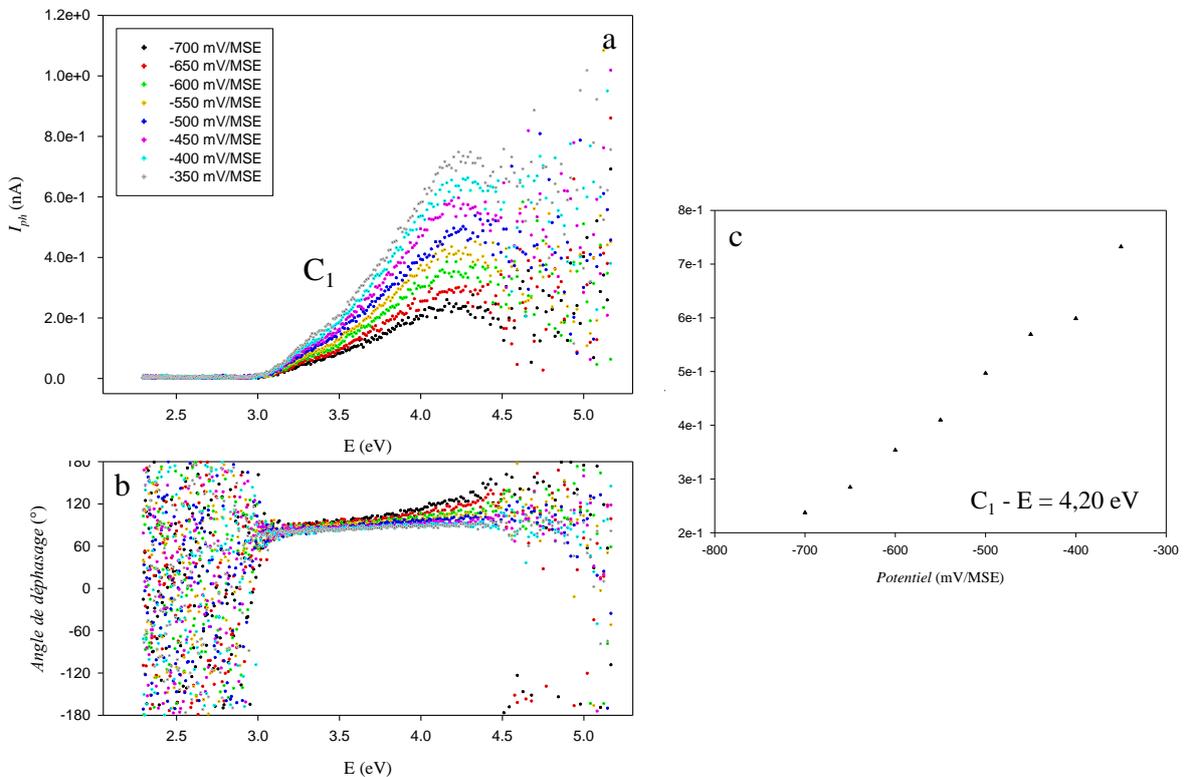


Figure V-9 : Caractérisation meso-PEC de la zone écaillée après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. (a) Photocourant (I_{ph}) et (b) angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse (E) enregistrés à des potentiels (V) de -700 à -350 mV/MSE, avec un pas de 50 mV (c) photocourant (I_{ph}) en fonction du potentiel appliqué (V) à 4,20 eV de -700 à -350 mV/MSE avec un pas de 50 mV

Contrairement à ce qui a été observé dans la zone adhérente, la zone écaillée signe une unique contribution C_1 (Figure V-9.a), comme le confirme la stabilité de l'angle de déphasage autour de 90 ° (Figure V-9.b). La courbe en énergie (Figure V-9.c) indique par ailleurs que cette chromine est uniquement de type n.

La couche d'oxyde de la zone écaillée étant constituée uniquement de chromine de type n, il est possible d'éliminer les scénarios d'écaillage qui impliquent la présence d'une couche duplexe (n/p ou n/isolante) dans la zone écaillée. Ainsi, tous les scénarios d'écaillage avec recroissance de chromine n/p ou n/isolante peuvent être écartés. Le Tableau V-2 résume les scénarios d'écaillage restant.

Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des scénarios d'écaillage possibles à l'issue des mesures meso-PEC

	Isotherme (recroissance n/p)	Refroidissement (recroissance n/iso)	Refroidissement (recroissance n)	Refroidissement (sans recroissance)
Interface n/p	Rejeté	Rejeté	Possible	Possible
Interface métal/oxyde	Rejeté	Rejeté	Possible	Rejeté

5. Analyse de l'écaillage

A l'issue des caractérisations microstructurales et meso-PEC, seuls trois scénarios d'écaillage restent plausibles : à l'interface n/p avec recroissance ou sans recroissance de type n et à l'interface métal/oxyde avec recroissance de type n (Figure V-10).

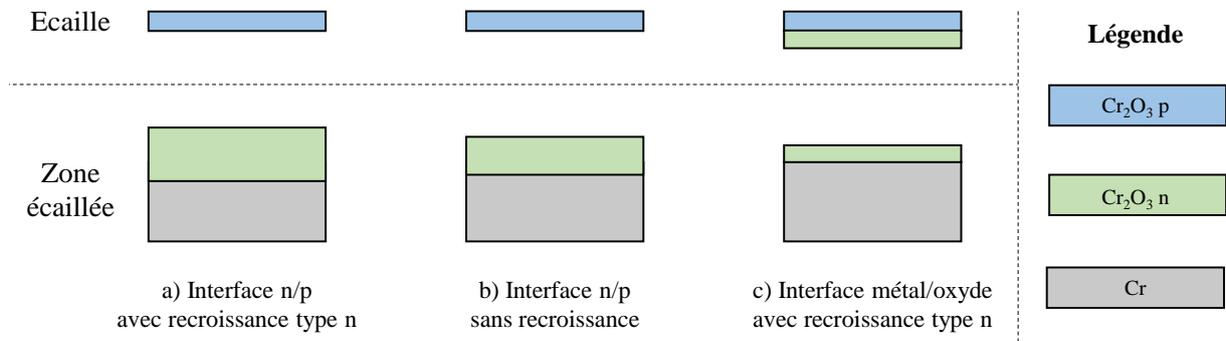


Figure V-10 : Représentation schématique des scénarios d'écaillage restant à l'issue des caractérisations microscopiques et meso-PEC (a) écaillage à l'interface n/p avec recroissance de type n (b) écaillage à l'interface n/p sans recroissance (c) écaillage à l'interface métal/oxyde avec recroissance de type n

Pour ces trois scénarios, les zones écaillées sont très semblables, puisque composées d'une couche de chromine de type n. En revanche, les écailles sont différentes (de type p uniquement ou de type n et p). La caractérisation des propriétés semiconductrices de ces écailles devrait ainsi permettre de trancher, au moins en partie, entre les 3 possibilités restantes.

5.1. Préparation de l'écaille

Afin de pouvoir être analysées par photoélectrochimie, les écailles d'oxyde ont dû subir une préparation particulière (Figure V-11).

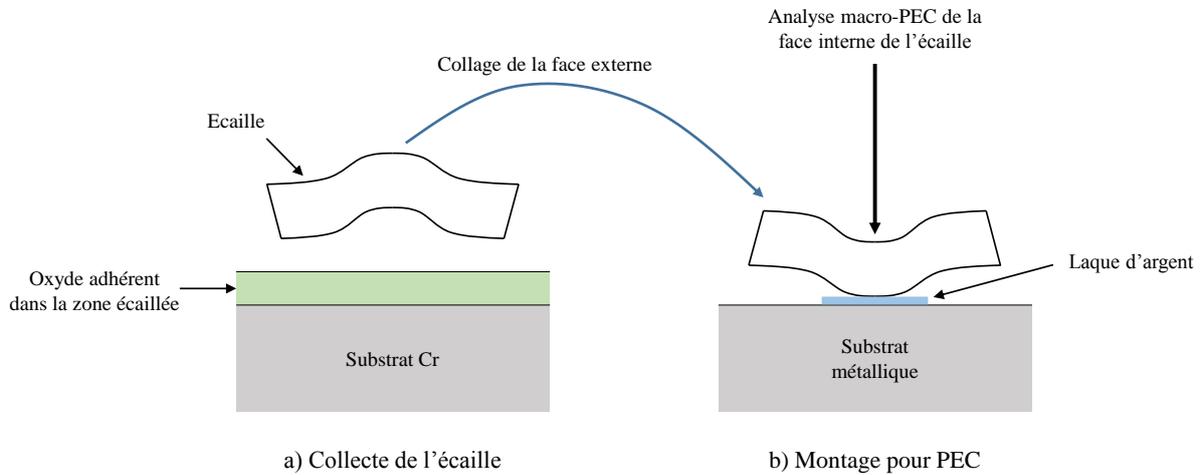


Figure V-11 : Représentation schématique de la préparation d'une écaille pour l'analyse photoélectrochimique (d'après [171])

Les écailles ont été délicatement collectées, en prenant soin de distinguer la face interne (en contact avec l'oxyde adhérent de la zone écaillée) de la face externe (en contact avec le milieu gazeux). La face externe de l'écaille a ensuite été collée sur un substrat métallique grâce à un point de laque d'argent, afin d'assurer le contact ohmique nécessaire aux mesures photoélectrochimiques (*cf* Chapitre II : 3.1.1 - page 47 pour plus d'informations sur le fonctionnement de la photoélectrochimie). Cette préparation particulière permet de mesurer les propriétés semiconductrices de l'écaille d'oxyde.

5.2. Analyse Macro-PEC

L'analyse photoélectrochimique complète de l'écaille illuminée par la face interne est présentée dans la Figure V-12.

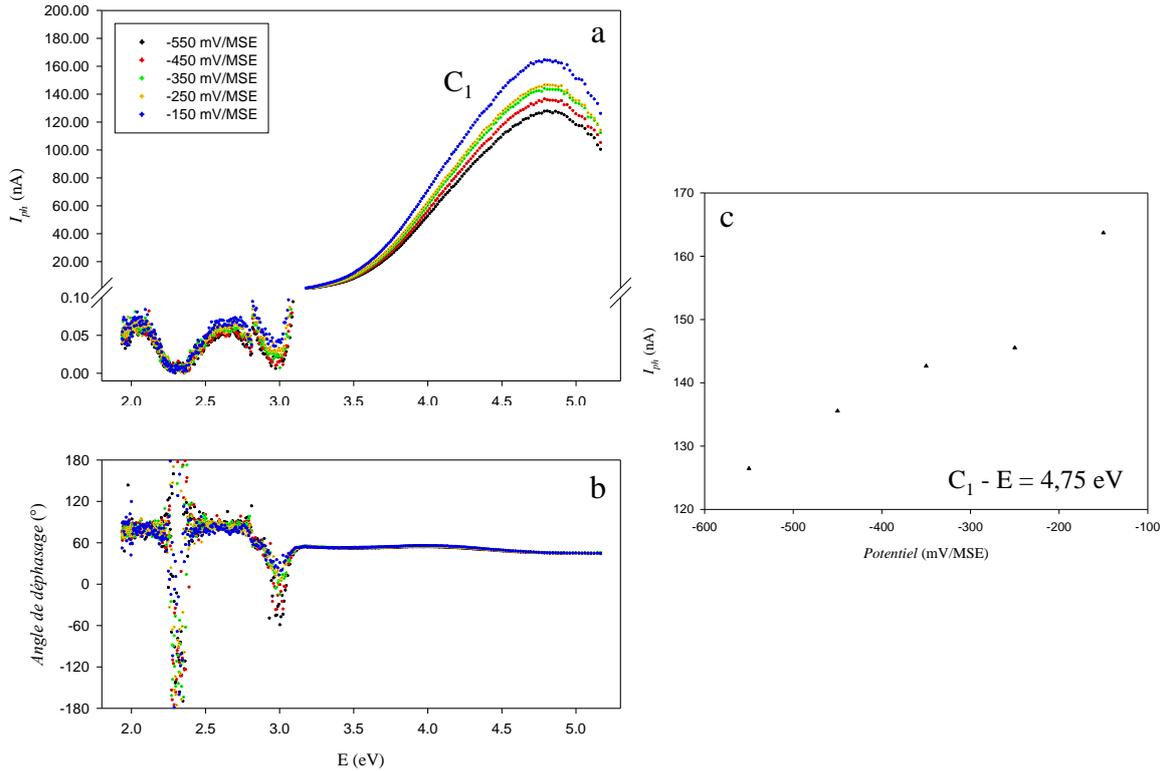


Figure V-12 : Caractérisation PEC de la face interne de l'écaillage après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm. (a) Photocourant (I_{ph}) et (b) angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse (E) enregistrés à des potentiels (V) de -550 à -150 mV/MSE, avec un pas de 100 mV (c) et (d) photocourant (I_{ph}) en fonction du potentiel appliqué (V) à 4,75 eV de -550 à -150 mV/MSE avec un pas de 100 mV

L'évolution du photocourant (Figure V-12.a) et de l'angle de déphasage (Figure V-12.b) à basse énergie (< 3 eV) indique la présence d'oxydes d'argent, due à l'utilisation de laque d'argent dans la préparation de l'écaillage. En effet, ces oxydes sont reportés dans la littérature comme ayant une semiconduction de type n et/ou p avec des gaps compris entre 1,2 et 3,4 eV [172–174].

A plus haute énergie (Figure V-12.a), une seule contribution (C_1) est détectée, avec une énergie de bande interdite d'environ 3,0 eV. Cette fois encore, la présence d'une unique contribution est confirmée par la stabilité de l'angle de déphasage autour de 40 ° pour des énergies supérieures à 3,0 eV (Figure V-12.b). Enfin, la courbe en potentiel (Figure V-12.c) révèle que cette phase est de type n, puisque le photocourant augmente avec le potentiel appliqué. La signature photoélectrochimique met ainsi en évidence la présence de chromine uniquement de type n dans l'écaillage.

Ces observations permettent d'écarter les scénarios d'écaillage à l'interface n/p (colonnaire/équiaxe), puisque ceux-ci impliquent que l'écaillage soit de type p uniquement. Cette observation est confirmée par l'épaisseur de la couche d'oxyde adhérente, qui n'est que de 100 nm (Figure V-7). Il est ainsi peu probable qu'elle résulte d'une décohésion à l'interface n/p, puisque l'épaisseur attendue serait alors de 600 nm (*cf* Chapitre III : 3.3 - page 90). De cette

manière, le seul scénario restant est celui d'un écaillage à l'interface métal/oxyde pendant le refroidissement, avec recroissance d'une couche d'oxyde uniquement de type n (Figure V-13).

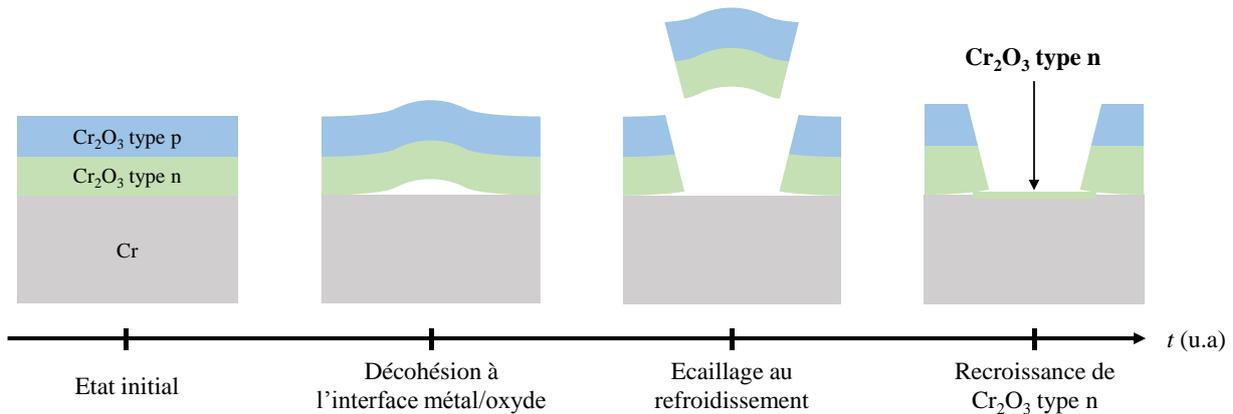


Figure V-13 : Représentation schématique du scénario d'écaillage envisagé : écaillage à l'interface métal/oxyde pendant le refroidissement, avec recroissance d'une couche de chromine de type n uniquement (d'après [171])

Dans ce scénario, la décohésion et l'écaillage se produisent à l'interface métal/oxyde pendant le refroidissement, mais à une température permettant tout de même la recroissance d'une couche de chromine de type n dans la zone écaillée. Cette zone écaillée est ainsi constituée d'une fine couche de chromine de type n, en accord avec les observations microscopiques et photoélectrochimiques précédentes. Concernant la nature de l'écaillage, celle-ci devrait être de type n/p, alors que seule la contribution de type n est détectée par photoélectrochimie. Cette observation, qui constitue un point faible dans notre raisonnement, peut néanmoins être expliquée. Il est possible que, lors de la préparation de l'écaillage pour la macro-PEC, la partie externe de l'écaillage (de type p) ait été accidentellement retirée, malgré tout le soin apporté lors de l'opération. Il se peut également que l'écaillage ait subi une remise à l'équilibre lors du refroidissement, modifiant ses propriétés semiconductrices de type n/p à uniquement type n.

Même si une incertitude demeure, ce scénario d'écaillage reste le plus cohérent avec les observations microscopiques et photoélectrochimiques. Afin de consolider cette hypothèse, des analyses supplémentaires ont été réalisées.

6. Analyse Micro-PEC

Des analyses micro-PEC ont été effectuées afin de déterminer les propriétés semiconductrices de la couche d'oxyde adhérente et de la zone écaillée à l'échelle micrométrique. Ces mesures serviront à confirmer ou infirmer le scénario d'écaillage proposé (à l'interface métal/oxyde pendant le refroidissement, avec recroissance de type n uniquement).

6.1. Image en photocourant

La zone sélectionnée pour réaliser l'étude micro-PEC est constituée d'une partie écaillée et d'une autre adhérente. En périphérie de la zone écaillée, un fort décollement de la couche d'oxyde est observé (Figure V-14).

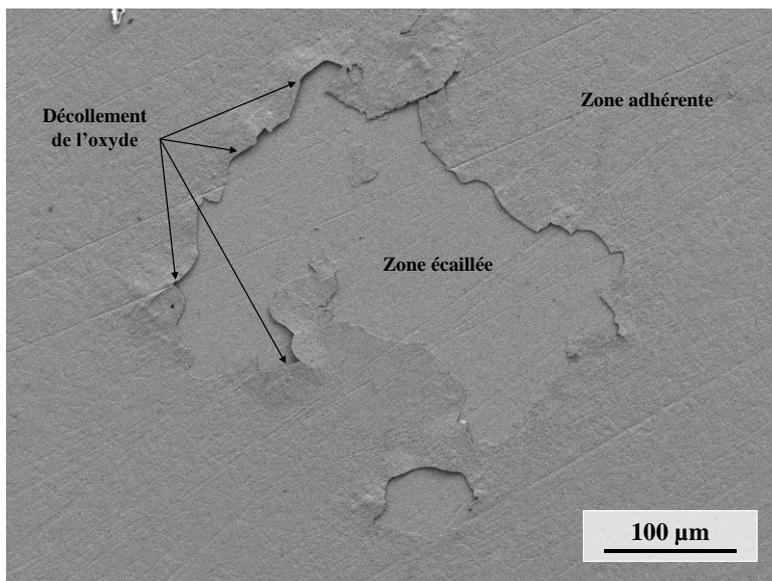


Figure V-14 : Vue de surface MEB-SE de la zone écaillée sélectionnée pour l'étude micro-PEC

L'analyse micro-PEC a été effectuée en balayant cette zone d'intérêt avec un laser Ar^+ de longueur d'onde de 351,1 nm (3,53 eV). Chaque image mesure $600 \times 600 \mu\text{m}$ et est composée de 90 000 points (300×300 points avec un pas de $2 \mu\text{m}$). Les images ont été enregistrées de -500 à -50 mV/MSE avec un pas de 50 mV (10 images au total).

La Figure V-15 présente les images en photocourant acquises dans la zone d'intérêt qui vient d'être présentée.

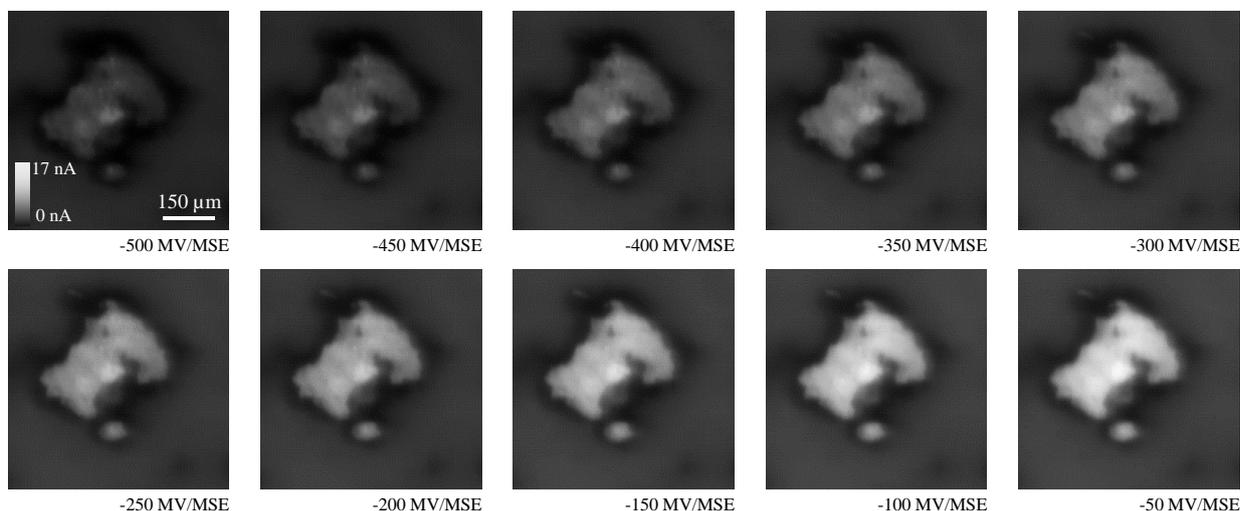


Figure V-15 : Analyse micro-PEC de la zone écaillée après oxydation de Cr pur à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12} \text{ atm}$. Images en photocourant $600 \times 600 \mu\text{m}$ (pas de $2 \mu\text{m}$) enregistrées à $E = 3,53 \text{ eV}$ à des potentiels (V) allant de -500 à -50 mV/MSE avec un pas de 50 mV

Sur les images en photocourant, la zone écaillée apparaît très clairement et présente, quel que soit le potentiel considéré, un photocourant moyen plus élevé que dans la zone adhérente. Tout autour de la zone écaillée, le photocourant est bien plus faible que dans le reste de l'image. Ce

phénomène est à mettre en relation avec les observations MEB de la zone écaillée, qui ont révélé un décollement de l'oxyde sur quelques microns en périphérie de la zone écaillée. Ces zones de décollement peuvent stopper la diffusion des porteurs de charge à travers la couche d'oxyde, ce qui explique la diminution du photocourant observée en périphérie de la zone écaillée.

Quelles que soient les coordonnées (x, y) sur les images, le photocourant (I_{ph}) augmente avec le potentiel appliqué (V), révélant la présence de chromine de type n uniquement. Concernant la zone écaillée, ce résultat est en accord avec les analyses meso-PEC et le scénario d'écaillage envisagé (recroissance de chromine de type n uniquement). Pour la zone adhérente, seule la phase de type n est détectée, alors que les analyses meso-PEC ont révélées une structure duplexe de type n/p. L'absence de détection de la phase p peut cependant s'expliquer si l'on considère que l'énergie du faisceau incident ($E = 3,53$ eV) est tout juste suffisante pour photogénérer des paires électrons trous dans la chromine de type p ($E_g \sim 3,5$ eV). Dans ces conditions expérimentales, les images en photocourant ne permettent pas de discriminer les deux types de chromine dans les zones adhérentes et écaillées.

6.2. Image d'angle de déphasage

Afin d'essayer de révéler la présence de la contribution de type p dans la zone adhérente, une image d'angle de déphasage a été réalisée (Figure V-16). En chaque coordonnées (x, y) de la zone d'intérêt, la valeur de l'angle de déphasage a été mesurée et reportée sous forme d'image.

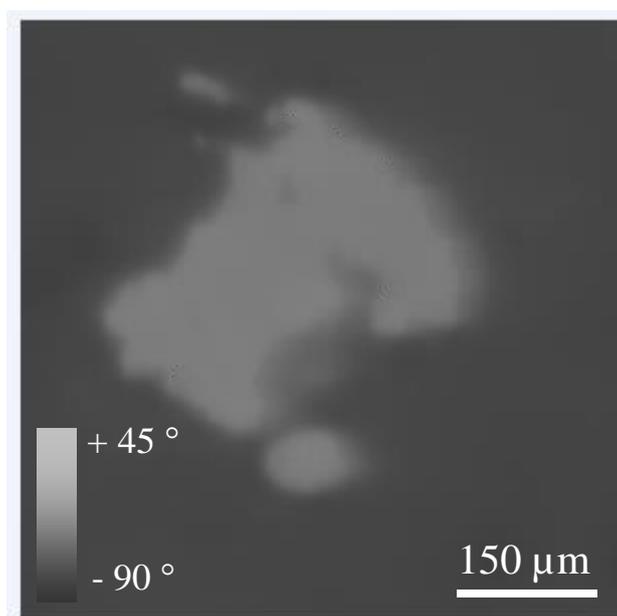


Figure V-16 : Analyse micro-PEC de la zone écaillée après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. Image d'angle de déphasage 600 x 600 µm (pas de 2 µm) enregistrée à $E = 3,53$ eV à un potentiel (V) de 0 mV/MSE

L'image d'angle de déphasage, réalisée à 0 mV/MSE afin d'exacerber la contribution de type p, met bien en évidence la chromine de type p. En effet, l'angle de déphasage change

de -80 à $+30$ ° de la zone adhérente à la zone écaillée, témoignage de l'inversion du photocourant due à la présence d'une contribution de type p dans la zone adhérente.

Les analyses micro-PEC (images en photocourant et angle de déphasage) sont en accord avec les observations précédentes et le scénario d'écaillage proposé, puisqu'elles démontrent que la zone adhérente est composée d'une chromine duplexe de type n/p, et que la zone écaillée est constituée de chromine de type n uniquement.

6.3. Image de qualité structurale

Si les mesures micro-PEC permettent de cartographier les propriétés semiconductrices d'un oxyde, elles permettent également d'obtenir une information sur la qualité structurale de la couche. Afin d'aller plus loin dans l'analyse de ces données, il est nécessaire de s'intéresser à l'expression analytique du photocourant I_{ph} .

Dans la partie consacrée à la présentation de la technique photoélectrochimique (cf Chapitre II : 3.1.1.e - page 47), il a été expliqué que le photocourant peut être exprimé tel que :

$$|I_{ph}| = q\Phi_0 A (h\nu - E_g)^n (h\nu)^{-1} \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_d}} \sqrt{|V - V_{bp}|} \quad \text{Équation V-1}$$

avec I_{ph} le photocourant, q la charge élémentaire de l'électron, Φ_0 le flux de photons incident, h la constante de Planck, ν la fréquence de la lumière, E_g l'énergie de bande interdite de l'oxyde, ε la permittivité diélectrique de l'oxyde, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, N_d la concentration en porteurs majoritaires, V le potentiel appliqué et V_{bp} le potentiel de bande plate de l'oxyde.

Si cette expression fonctionne bien en première approche, elle considère le cas d'un semiconducteur idéal, et ne prend pas en compte les phénomènes de recombinaison de paires électrons/trous. Ce phénomène de recombinaison électronique est schématisé dans la Figure V-17 dans le cas d'un semiconducteur de type n.

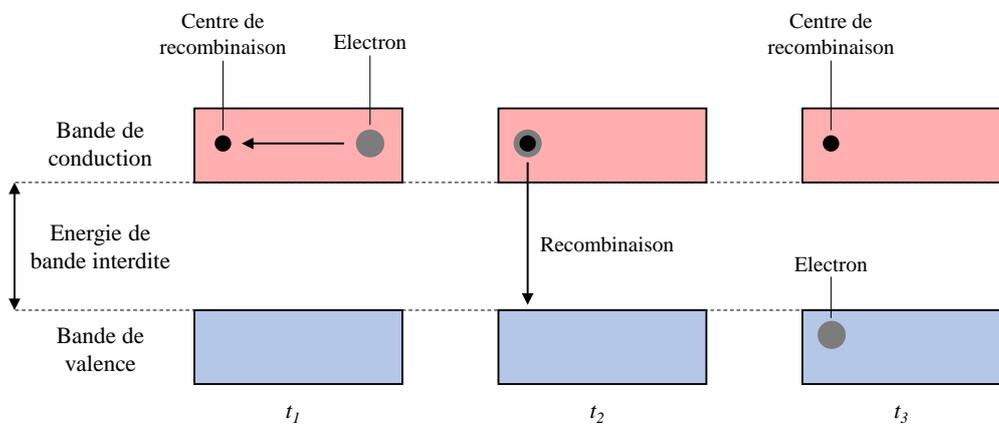


Figure V-17 : Représentation schématique de la recombinaison d'un électron diffusant dans la bande de conduction, cas d'un semiconducteur de type n (d'après [175])

Les centres de recombinaisons sont générés en raison du développement de contraintes dans la couche d'oxyde pendant l'oxydation. Une partie de ces contraintes sont relaxées [32], mais une autre est convertie en défauts structuraux, tels que des dislocations, des micropores ou des micro-décohésions localisées dans les grains, aux joints de grains ou à l'interface métal/oxyde (Figure V-18).

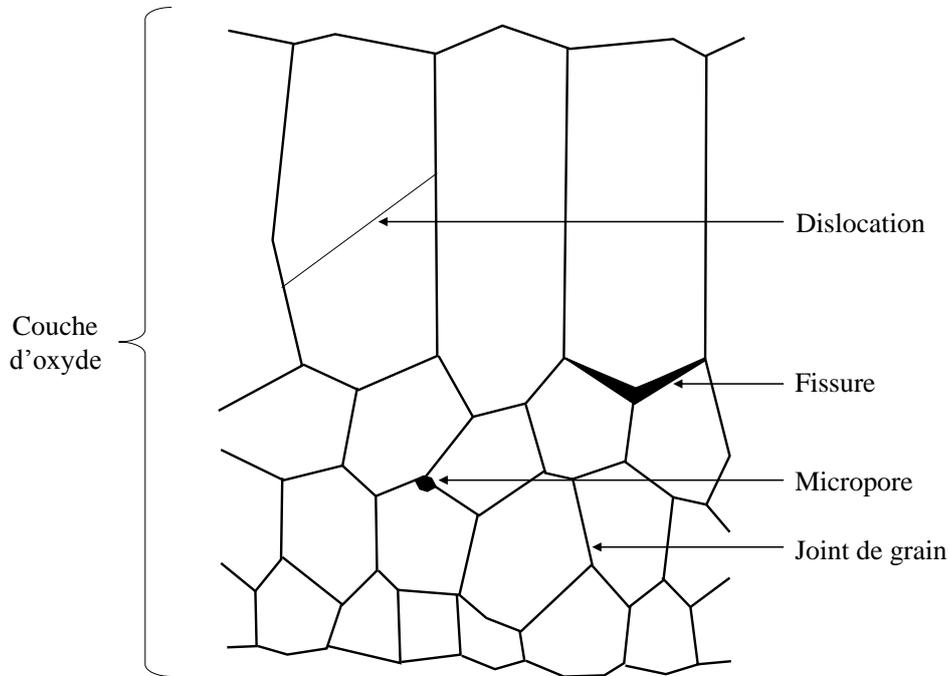


Figure V-18 : Représentation schématique de la nature possible des centres de recombinaison dans la couche d'oxyde (d'après [175])

Ces centres de recombinaison ont une influence directe sur la réponse photoélectrochimique de l'oxyde. Afin de prendre en compte ce phénomène, nous proposons d'introduire un nouveau paramètre : la densité de centres de recombinaison (notée ω_r). La Figure V-19 met en évidence l'impact de ce paramètre sur la forme des courbes en potentiel PEC ($I_{ph} = f(V)$).

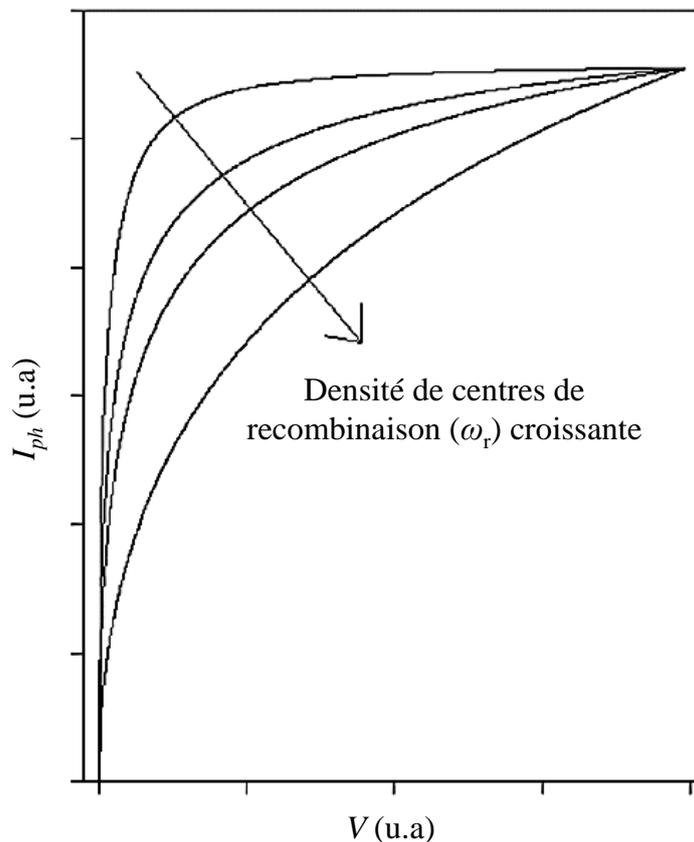


Figure V-19 : Evolution de l'allure de la courbe en potentiel avec la densité de centres de recombinaison (d'après [176])

Dans le cas d'un semiconducteur quasi-parfait, c'est-à-dire avec une très faible densité de centres de recombinaison (ω_r faible), le photocourant (I_{ph}) augmente rapidement à sa valeur maximale. Par opposition, lorsque la densité de centres de recombinaison est élevée, le photocourant augmente plus lentement. En d'autres mots, l'aire sous la courbe du spectre en potentiel (l'intégrale mathématique $\int I_{ph} dV$) diminue lorsque ω_r augmente. En comparant les aires sous les courbes en potentiel, la photoélectrochimie permet ainsi de détecter indirectement les centres de recombinaison au sein d'un oxyde semiconducteur.

Cette approche, qui reste purement qualitative (l'évolution exacte de la forme de la courbe n'est pas connue), a déjà été validée dans des travaux antérieurs menés sur l'oxydation de titane pur sous air ou vapeur d'eau [177–180]. Après quelques heures à 850 °C sous oxygène pur, la couche d'oxyde formée sur le titane présente des microfissures périodiques localisées à l'interface métal/oxyde en raison de l'accumulation de contraintes de croissance. La micro-décohésion et le niveau de défauts structuraux (centres de recombinaison) ont pu être imagés à l'aide de techniques photoélectrochimiques.

Dans le but de visualiser la densité de ces centres de recombinaison, nous proposons de construire une nouvelle image décrivant l'évolution de $\int I_{ph} dV$: l'image de qualité structurale. La Figure V-20 présente schématiquement la manière dont cette nouvelle image est obtenue.

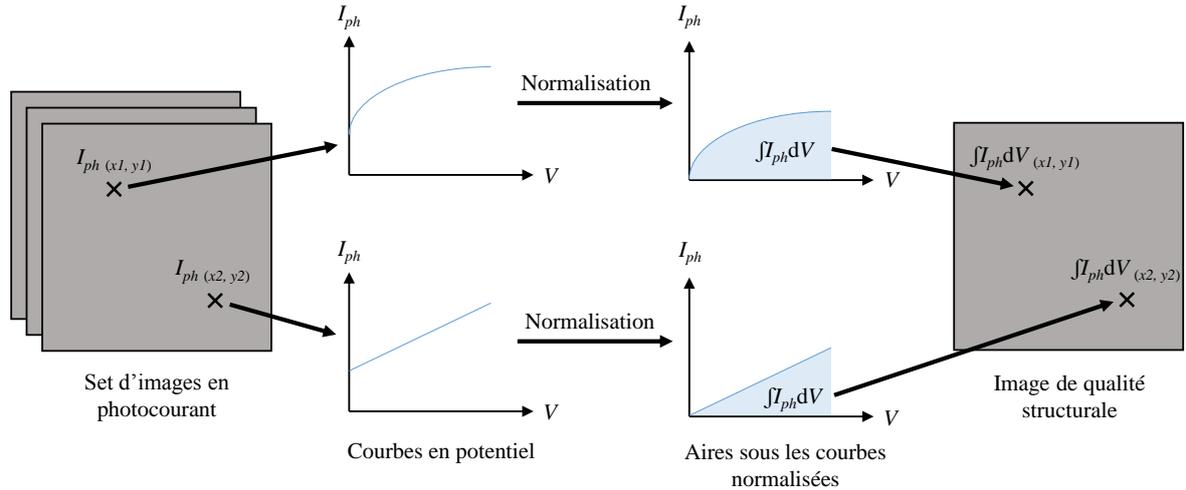


Figure V-20 : Représentation schématique de la construction d'une image de qualité structurale à partir d'un set d'image en photocourant

A partir d'un set de d'images en photocourant micro-PEC, des courbes en potentiel locales sont extraites pour chaque coordonnées (x, y) de la zone d'intérêt. Après normalisation du photocourant de chacun de ces spectres, la valeur $\int I_{ph} dV$ a été calculée. Une nouvelle image, appelée image de qualité structurale, est ensuite construite en reportant la valeur de $\int I_{ph} dV$ en chaque point (coordonnées x, y) de la zone d'intérêt.

A partir des images en photocourant présentées dans la Figure V-15, l'image de qualité structurale de la zone écaillée a été construite (Figure V-21).

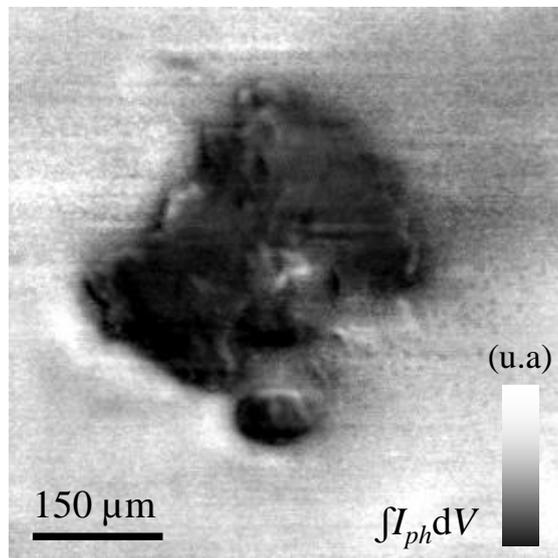


Figure V-21 : Image de qualité structurale de la zone écaillée après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm.

Cette fois encore, la zone écaillée est clairement visible sur l'image de qualité structurale, puisqu'elle apparait beaucoup plus sombre que la zone adhérente. Un effet particulier est également observé : la zone écaillée est bordée par un liseré plus sombre (resp. clair) dans sa

partie inférieure gauche (resp. supérieure droite). A ce stade, cette observation n'est pas bien comprise.

La Figure V-22 présente l'analyse de corrélation entre I_{ph} et $\int I_{ph}dV$. Cette représentation a été construite en traçant, pour chaque coordonnée (x, y) , le module du photocourant (I_{ph}) en fonction de l'aire sous la courbe $\int I_{ph}dV$. La densité expérimentale de couples $I_{ph} - \int I_{ph}dV$ identiques est cartographiée dans le graphique de corrélation par une échelle de couleur.

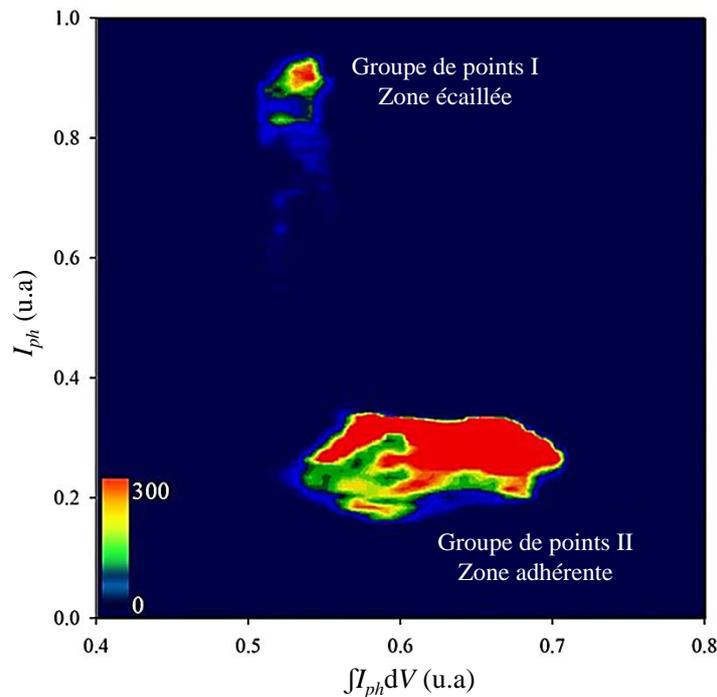


Figure V-22 : Analyse de corrélation I_{ph} vs. $\int I_{ph}dV$ de la zone écaillée après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(O_2) = 10^{-12}$ atm. Photocourant mesuré à $V = 0$ mV/MSE et normalisé de 0 à 1

Sur l'analyse de corrélation, deux familles de points sont observées. La première, avec de hautes valeurs de photocourant (I_{ph}) et faibles valeurs de $\int I_{ph}dV$ correspond aux points situés dans la zone écaillée. Par opposition, la seconde famille avec faible photocourant (I_{ph}) et $\int I_{ph}dV$ élevée correspond aux points situés dans la zone adhérente. Afin d'interpréter ces résultats comme il se doit, quelques rappels doivent être faits :

- La zone écaillée est composée d'une couche de chromine de type n uniquement.
- La zone adhérente présente une structure duplexe, avec une couche interne de chromine de type n et une couche externe de type p
- En raison de l'énergie du laser utilisé pour la micro-PEC (3,53 eV), seule la chromine de type n est détectée sur les images de photocourant et de qualité structurale.
- Plus la valeur de $\int I_{ph}dV$ est élevée, plus la densité de centre de recombinaison est faible.

Dans la zone adhérente, le photocourant plus faible peut s'expliquer si l'on considère que la présence de chromine p diminue le photocourant global à 3,53 eV (Figure V-23). On comprend ainsi pourquoi les zones écaillées (uniquement type n) présentent les plus hautes valeurs de

photocourant (I_{ph}), puisque le photocourant n'est pas abaissé par la présence de chromine de type p.

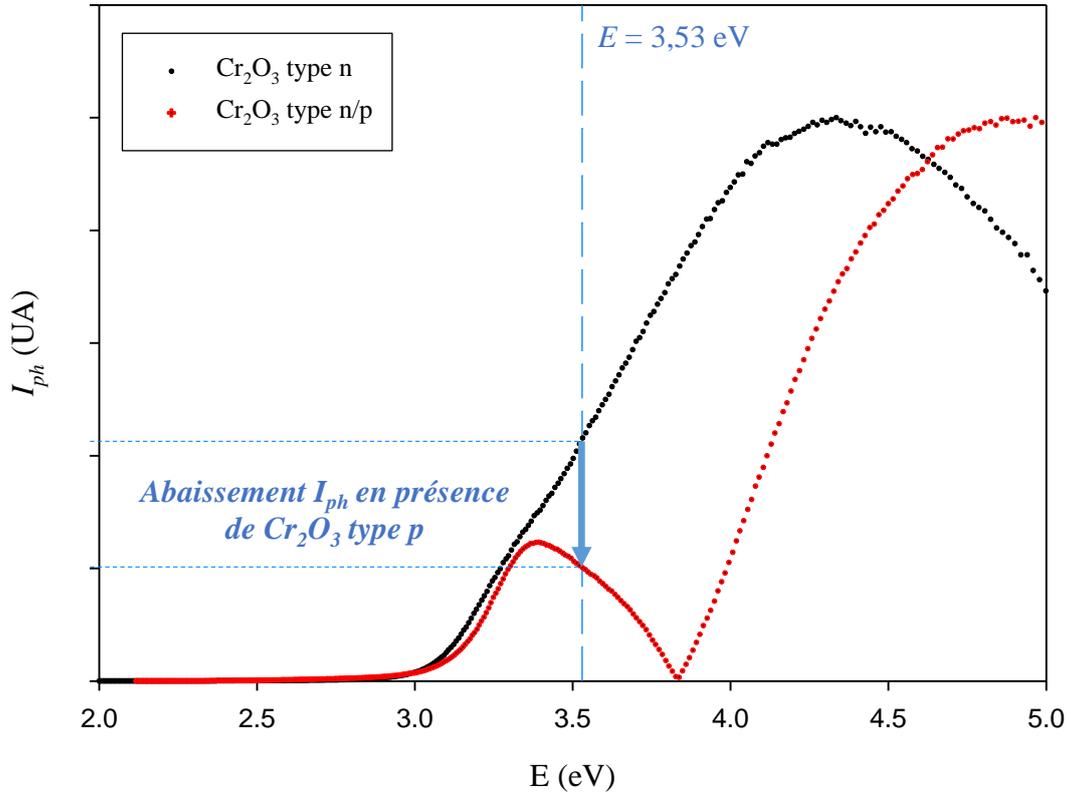


Figure V-23 : Représentation schématique de l'abaissement du photocourant à 3,53 eV entraîné par la présence d'une contribution de type p

Plus intéressant, l'image de qualité structurale met en évidence deux types de chromine n :

- La première, observée dans la zone adhérente, présente une faible densité de centres de recombinaison ($\int I_{ph} dV$ élevée). Elle est vieille de 30 minutes, puisque formée pendant toute la durée de l'oxydation ($\sim 500 \text{ nm}$ d'épaisseur, cf Chapitre III : 3.2 - page 85).
- La seconde, située au niveau des zones écaillées, a une haute densité de centres de recombinaison ($\int I_{ph} dV$ faible). Elle est le résultat d'une réoxydation des zones écaillées pendant le refroidissement, et n'est probablement vieille que de quelques secondes ($\sim 100 \text{ nm}$ d'épaisseur, cf Chapitre V : 3 - page 164).

Lors de la croissance de l'oxyde, des contraintes compressives se développent dans la couche. Une partie de ces contraintes est continuellement convertie en défauts structuraux. Cependant, au fil du temps, une partie de ces défauts (centres de recombinaison) peuvent eux même être restaurés à haute température. Il existe ainsi une compétition entre ces deux phénomènes que sont la formation et la restauration des défauts microstructuraux. Dans la couche d'oxyde des zones écaillées, vieille de quelques secondes, nous supposons que la compétition est en faveur de la formation de défauts structuraux, ce qui explique la haute densité de centres de recombinaison observée sur l'image de qualité structurale. Au contraire, pour une couche

d'oxyde plus vieille telle que celle des zones adhérentes, la restauration est favorisée, justifiant la plus faible densité de centres de recombinaison.

L'ensemble des conclusions tirées de l'analyse de l'image de qualité structurale sont résumées dans la Figure V-24.

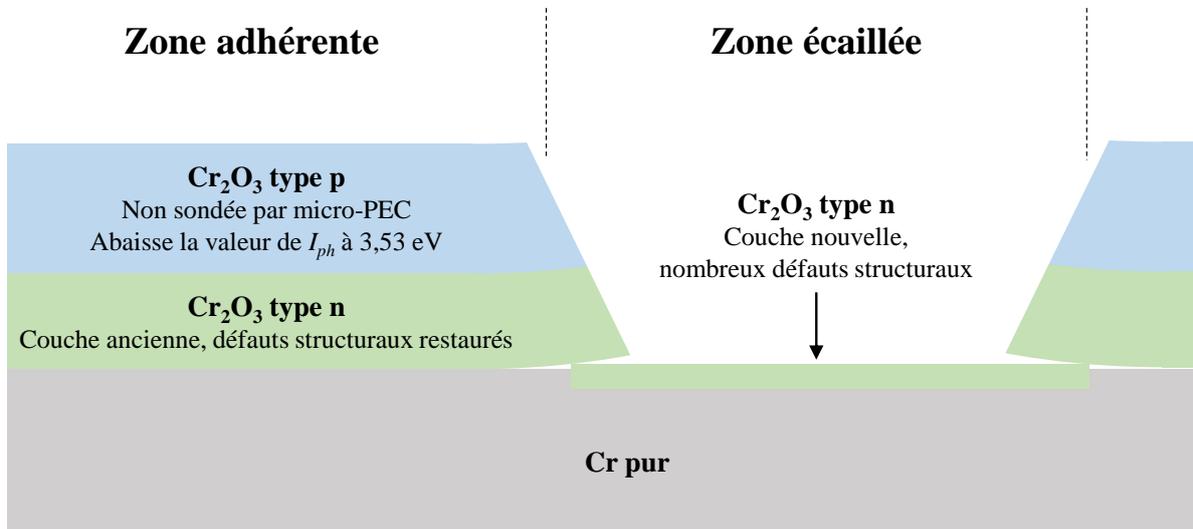


Figure V-24 : Représentation schématique des niveaux de défauts structuraux dans la zone écaillée après oxydation de Cr pur à 900 °C, 30 min, $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm.

7. Scénario d'écaillage

La combinaison de techniques d'analyse microstructurales et photoélectrochimiques à différentes échelles a permis de mettre en évidence le scénario d'écaillage rencontré lors de l'oxydation du chrome pur à 900 °C pendant 30 minutes à $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ atm. (Figure V-25).

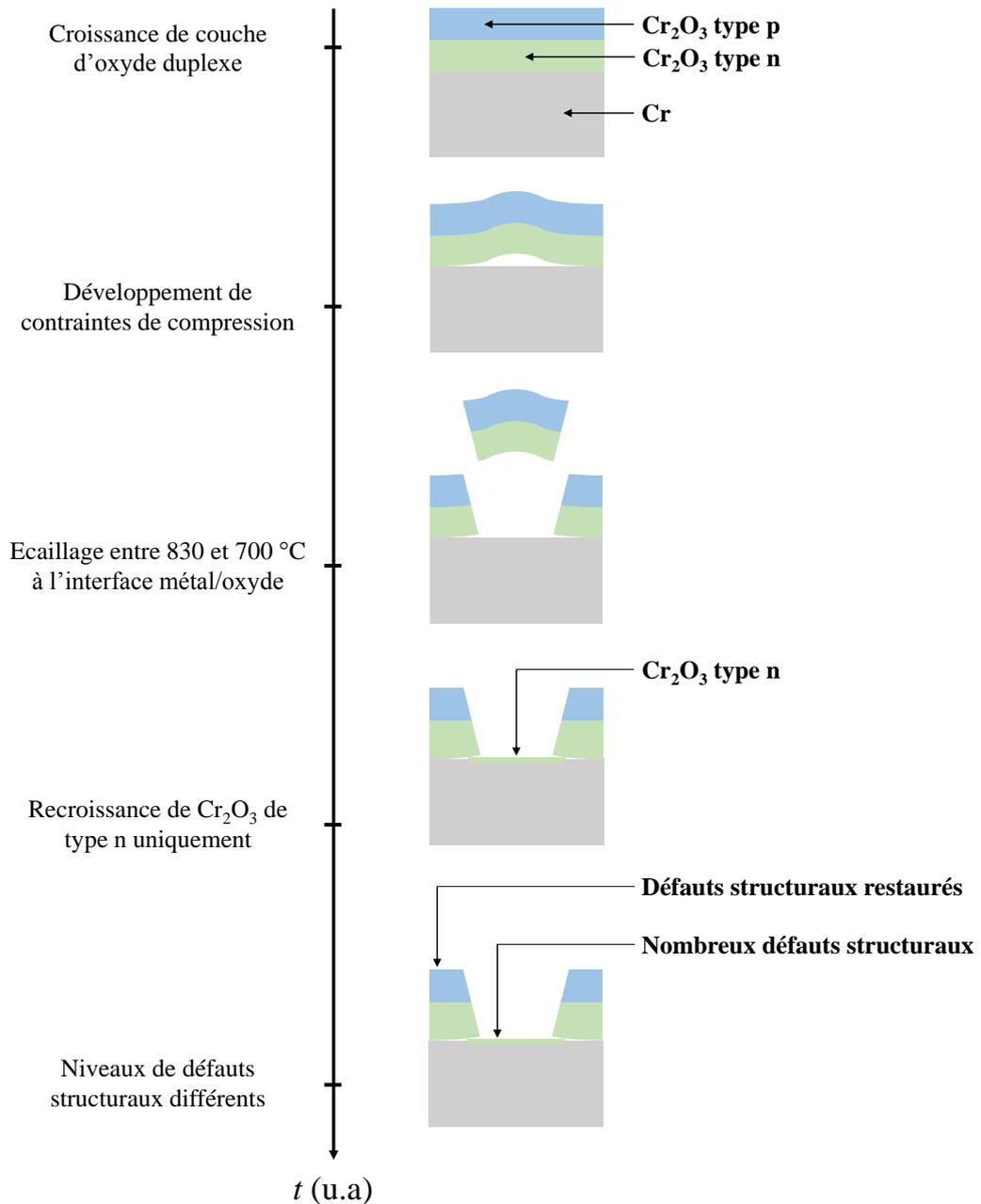


Figure V-25 : Représentation schématique du scénario d'écaillage : écaillage à l'interface métal/oxyde pendant le refroidissement (entre 830 et 700 °C), avec recroissance d'une couche de chromine de type n uniquement

Lors de l'oxydation du chrome pur à 900 °C à $p(O_2) = 10^{-12}$ atm, une couche de chromine duplexe (type n/p) se forme sur le substrat métallique. Lors de cette croissance, des contraintes de compression se développent dans la couche d'oxyde. Au cours du refroidissement, entre 830 et 700 °C, le niveau de contrainte est tel que la décohésion et l'écaillage de la couche se produisent à l'interface métal/oxyde. Dans cette gamme de températures, la cinétique d'oxydation est suffisante pour que la recroissance d'une couche de chromine de type n uniquement se mette en place dans les zones écaillées. Les défauts structuraux de la couche adhérente, vieille de 30 minutes, ont été en partie restaurés. A l'inverse, la chromine des zones écaillées est nouvelle, et les défauts structuraux sont plus nombreux.

Conclusion

Conclusion et perspectives

Conclusion

Devant la nécessité d'améliorer la durabilité des matériaux métalliques utilisés dans le secteur de l'énergie, ces travaux de thèse avaient pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes d'oxydation haute température du chrome pur. L'objectif principal était d'identifier la nature des défauts ponctuels dans la chromine en fonction de ses paramètres d'élaboration. *In fine*, les résultats obtenus devaient permettre de définir les conditions expérimentales nécessaires à la croissance d'une chromine proche de la stœchiométrie, afin d'optimiser son pouvoir protecteur et sa durabilité chimique.

Pour ce faire, des essais d'oxydation de chrome pur en configuration Rhines pack ont été réalisés en collaboration avec l'Institut Jean Lamour. L'utilisation de ce dispositif particulier, ainsi que la création de tampons spécifiquement destinés à cette étude (Ni/NiO et Ni_{1-x}Cu_x/NiO), a permis de balayer une gamme de pression partielle d'oxygène faible, ciblée et restreinte ($p(\text{O}_2)$ de 10^{-14} à 10^{-12} atm. avec un pas d'un demi ordre de grandeur).

La détermination des propriétés semiconductrices de la chromine a été effectuée en utilisant les caractérisations photoélectrochimiques. Il a ainsi été démontré que, quelle que soit la pression partielle d'oxygène du milieu, la couche interne est toujours composée de chromine de type n, alors que la couche externe passe de type n à isolante et enfin type p lorsque la pression partielle d'oxygène augmente.

D'autres part, les nombreuses techniques de caractérisations microscopiques utilisées (MEB, STEM, MET, ASTAR etc.) ont mis en évidence la microstructure duplexe de l'oxyde de chrome, identique pour toutes les conditions d'oxydation étudiées. Ainsi, la couche interne de Cr₂O₃ est toujours composée de grains équiaxes, alors que la couche externe est formée par des grains colonnaires. De plus, les cartographies ASTAR ont révélé la présence d'une couche texturée de chromine à l'interface colonnaire/équiaxe, qui est la toute première couche d'oxyde formée. Il s'agit donc d'un marqueur naturel de la position initiale de la surface de chrome, qui peut être utilisé pour déterminer la direction de croissance de l'oxyde. Il apparaît alors que la croissance de Cr₂O₃ est toujours mixte, puisque la couche équiaxe a une croissance interne (vers l'interface métal/oxyde) et la couche colonnaire une croissance externe (vers l'interface oxyde/gaz). Aux vues de ces résultats, il peut être conclu que la microstructure (toujours colonnaire/équiaxe) ne dépend pas du type de semiconduction de l'oxyde (qui change avec $p(\text{O}_2)$) mais de sa direction de croissance (toujours mixte).

Le couplage de la photoélectrochimie et de l'ASTAR, deux techniques uniques développées au laboratoire, a par ailleurs permis d'identifier avec confiance les défauts ponctuels de la chromine. Dans la sous-couche inférieure de chromine, de type n et à croissance interne quelle

que soit $p(\text{O}_2)$, les défauts majoritaires sont toujours des lacunes d'oxygène. Pour la couche supérieure, dont la croissance est toujours externe, trois situations sont à distinguer.

- Pour les plus faibles $p(\text{O}_2)$ ($< 10^{-14}$ atm.), la couche supérieure est de type n, et les défauts prédominants sont les interstitiels de chrome.
- Pour les pressions d'oxygène les plus élevées ($> 10^{-12}$ atm.), la couche colonnaire est de type p avec des lacunes de chrome comme défauts majoritaires.
- Pour les pressions intermédiaires, la couche est isolante, et l'identification des défauts OD est plus délicate. Il peut s'agir de lacunes d'oxygène et de chrome ou d'interstitiels et lacunes de chrome, bien qu'aucune des deux solutions ne soit pleinement satisfaisante.

A partir de ces défauts ponctuels, des diagrammes de Brouwer originaux ont été construits, afin de décrire la prédominance de ces différents défauts en fonction de la pression partielle $p(\text{O}_2)$.

La croissance d'une couche de chromine stœchiométrique a été réalisée avec succès, et ce en contrôlant uniquement la pression partielle d'oxygène (sans faire varier la température). Dans cet oxyde particulier, la concentration de défauts est minimisée, permettant d'améliorer son caractère protecteur et la durabilité du substrat sous-jacent. Ce point a notamment été démontré lors d'essais de réoxydation, qui ont révélé un gain de masse 3 fois plus faible en présence de préoxyde stœchiométrique (par rapport à un préoxyde classique n/p).

L'étude paramétrique des nombreux essais réalisés a également révélé l'effet prépondérant de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés semiconductrices de la chromine, en comparaison de celui de la température. Il a ainsi été possible d'établir un nouveau diagramme décrivant le domaine d'existence des différents types de chromine en fonction de $p(\text{O}_2)$, et ce avec une précision remarquable. Ainsi, la chromine de type n se forme pour $p(\text{O}_2) \leq 10^{-14}$ atm., celle de type p lorsque $p(\text{O}_2) \geq 10^{-12}$ atm., et la chromine stœchiométrique isolante entre $5 \cdot 10^{-14}$ et $5 \cdot 10^{-13}$ atm.

Enfin, l'utilisation multi-échelle de la photoélectrochimie (micro, meso et macro) a permis d'identifier les phénomènes responsables de l'écaillage de la couche d'oxyde, en accédant à des informations originales telles que la qualité structurale de l'oxyde. De cette manière, il a été démontré que le scénario d'écaillage correspond vraisemblablement à une décohésion de la couche à l'interface métal/oxyde au début du refroidissement, suivi par une recroissance d'oxyde de type n uniquement dans les zones écaillées.

Pour conclure, ces travaux ont démontré que l'étude d'un système simple (Cr/O₂) tel que l'oxydation du chrome pur n'est pas triviale, puisqu'elle a produit des résultats nombreux, complexes et riches d'enseignement.

Perspectives

Les caractérisations photoélectrochimiques ont clairement mis en évidence la multiplicité des gaps de la chromine (3,0 eV pour le type n, 3,5 eV pour le type p et 3,8 eV pour l'isolant). Ce phénomène est encore mal compris, puisqu'il n'y a pas de raison pour qu'un matériau de nature chimique et cristalline unique présente plusieurs valeurs d'énergie de bande interdite. D'autre part, l'équilibre Cr/Cr₂O₃ impose un gradient de $p(\text{O}_2)$ dans la couche de chromine, de telle sorte que les chromines de type p et isolante sont systématiquement associées à la chromine n. Cela rend l'obtention des systèmes modèle Cr₂O₃ type p sur Cr et Cr₂O₃ isolante sur Cr impossible. Un moyen de contourner cette limitation serait de procéder à l'oxydation de feuillards de chrome. En procédant de cette manière, l'intégralité du chrome est oxydée en chromine, de telle sorte que l'équilibre Cr/Cr₂O₃ n'existe plus. Il en résulterait l'obtention de feuillards de chromine (uniquement type n, uniquement type p ou uniquement isolant en fonction de la $p(\text{O}_2)$ sélectionnée), qui pourraient être caractérisés par photoélectrochimie avec le montage pour écailles déjà utilisé. Cela permettrait de mesurer les gaps de ces différents types de chromine en s'affranchissant des interactions qui peuvent exister dans le cas de chromines duplexes, et d'apporter un élément de réponse sur la valeur réelle du gap de Cr₂O₃.

L'étude de la microstructure a mis en évidence la présence de pores à l'interface métal/oxyde, à l'interface colonnaire et équiaxe et dans la couche d'oxyde. Si la porosité à l'interface colonnaire/équiaxe semble provenir de la condensation de lacunes métalliques et d'oxygène, celle à l'intérieure de la couche de l'oxyde est moins bien comprise. Concernant l'interface Cr/Cr₂O₃, il s'agit vraisemblablement d'une décohésion mécanique de l'oxyde, en raison de fortes contraintes de compression que subit la couche. Ce dernier point pourrait être vérifié en reproduisant ces oxydation sur un alliage modèle Ni/Cr, afin de s'affranchir de l'important écaillage observé lors de l'oxydation de chrome pur.

Si les premiers résultats démontrent que la chromine stœchiométrique apporte une réelle amélioration du pouvoir protecteur de l'oxyde, il semble indispensable de compléter ces travaux par une étude plus approfondie. Il serait par exemple intéressant de réaliser une étude cinétique complète sur de longues durées, afin de déterminer si le caractère protecteur de la chromine stœchiométrique se maintient dans le temps. En couplant études thermogravimétriques et systèmes de détection d'écaillage (émission acoustique), il serait par ailleurs possible d'évaluer la durabilité mécanique de cette chromine, un point peu abordé dans cette étude.

Dans cette thèse, le parti a été pris de travailler sur l'oxydation du chrome pur, un système simple mais bien éloigné des réalités industrielles. Il serait à présent judicieux de poursuivre ces travaux avec l'étude d'alliages modèles, puis d'alliages industriels utilisés dans les systèmes de production d'énergie. Cela permettrait d'une part de se rapprocher de la réalité industrielle, et d'autre part de s'affranchir du fort écaillage de l'oxyde observé lors de l'oxydation de chrome pur. De la même manière, le contrôle de la pression partielle d'oxygène par dispositif Rhines pack paraît délicat à adapter aux contraintes de production et d'utilisation à grande échelle. Ainsi, il serait pertinent d'étudier d'autres moyens de contrôle de $p(\text{O}_2)$, tels que l'utilisation de

points de rosée dans des atmosphères H_2/H_2O , largement plus répandus dans les milieux industriels. Cela permettrait par ailleurs d'évaluer l'effet d'une atmosphère humide, qui n'a pas été traité dans ces travaux de thèse, mais connu pour modifier de manière parfois conséquente les mécanismes d'oxydation.

Bibliographie

- [1] H.J.T. Ellingham, Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes, *J. Soc. Chem. Ind.* 63 (1944) 125–133.
- [2] A. Rist, M.-F. Ancey-Moret, C. Gatellier, P.-V. Riboud, Équilibres Thermodynamiques En Sidérurgie, *Tech. L'ingénieur M1730 V1. M1730* (1974) 1–33.
- [3] M. Olette, M.F. Ancey-Moret, Variation de l'énergie libre de formation des oxydes et des nitrures avec la température, *La Rev. Métallurgie.* 60 (1963) 569–581.
- [4] A. Galerie, J. Fouletier, P. Sarrazin, Les mécanisme de la corrosion sèche - Une approche cinétique, *EDP Scienc*, 2012.
- [5] V. Parry, Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude, *Tech. L'ingénieur. M4220 V2* (2015) 1–13.
- [6] C. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, *Z. Phys. Chem.* B21 (1933) 25–41.
- [7] H.H. Uhlig, Initial Oxidation Rate of Metals and the Logarithmic Equation, *Acta Metall.* 4 (1956) 541–554.
- [8] K. Fueki, J.B. Wagner, Studies of the Oxidation of Nickel in the Temperature Range of 900° to 1400°C, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 384–388.
- [9] G.P. Sabol, The Origin of the Cubic Rate Law in Zirconium Alloy Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 316–317.
- [10] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier A, London/New York, 2008.
- [11] P. Lefort, S. Valette, Cinétique des réactions du solide à températures élevées - Notions de base et processus élémentaires, *Tech. L'ingénieur. AF3688* (2009) 1–17.
- [12] J. Oudar, *La chimie des surfaces*, PUF, 1973.
- [13] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* 3 (1956) 307–435.
- [14] Y. Frenkel, Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern (About the thermal motion in solids and liquids), *Zeitschrift Für Phys.* 35 (1926) 652–669.
- [15] M.R. Ardigo, I. Popa, S. Chevalier, S. Weber, O. Heintz, M. Vilasi, Effect of water vapor on the oxidation mechanisms of a commercial stainless steel for interconnect application in high temperature water vapor electrolysis, *Oxid. Met.* 79 (2013) 495–505.
- [16] B. Ter-Ovanessian, C. Alemany-Dumont, B. Normand, Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility, *Electrochim. Acta.* 133 (2014) 373–381.

- [17] G.A. Zhang, Y.F. Cheng, Micro-electrochemical characterization and Mott-Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution, *Electrochim. Acta.* 55 (2009) 316–324.
- [18] F. Di Quarto, F. Di Franco, C. Monarca, M. Santamaria, H. Habazaki, Photoelectrochemical characterization of amorphous anodic films on Ti-6at.%Si, *Electrochim. Acta.* 110 (2013) 517–525.
- [19] A. Srisrual, J.P. Petit, Y. Wouters, A. Galerie, Multiscale photoelectrochemical studies on oxidized duplex stainless steels, *Oxid. Met.* 79 (2013) 337–347.
- [20] N.L. Peterson, C.L. Wiley, Point defects and diffusion in NiO, *J. Phys. Chem. Solids.* 46 (1985) 43–52.
- [21] P. Kofstad, Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides, Wiley Inte, New York, 1972.
- [22] F. Gesmundo, F. Viani, The parabolic rate constant for the high-temperature oxidation of pure or slightly alloyed nickel and the defect structure of Ni oxide, *Solid State Ionics.* 6 (1982) 33–42.
- [23] S.P. Mitoff, Electrical conductivity and thermodynamic equilibrium in nickel oxide, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 882–889.
- [24] Y. Tretyakov, R. Rapp, Nonstoichiometries and defect structures in pure nickel oxide and lithium ferrite, *Trans AIME.* 245 (1969) 1235–1239.
- [25] W.C. Tripp, N.M. Tallan, Gravimetric Determination of Defect Concentrations in NiO, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 531–533.
- [26] C.M. Osburn, R.W. Vest, Defect structure and electrical properties of NiO - I. High temperature, *J. Phys. Chem. Solids.* 32 (1971) 1331–1342.
- [27] G.J. Koel, P.J. Gellingst, The Contribution of Different Types of Point Defect to Diffusion in CoO and NiO During Oxidation of the Metals, *Oxid. Met.* 5 (1972) 185–203.
- [28] R. Bedworth, N. Pilling, The oxidation of metals at high temperatures, *J. Inst.Met.* 1 (1923) 529–535.
- [29] C. Valot, D. Ciosmak, M. Lallemand, Morphological characteristics of the oxidation of niobium II: The role of stresses on high-temperature morphologies, *Oxid. Met.* 41 (1994) 235–250.
- [30] H.E. Evans, Stress effects in high temperature oxidation of metals, *Int. Mater. Rev.* 40 (1995) 1–40.
- [31] H.E. Evans, Cracking and spalling of protective oxide layers, *Mater. Sci. Eng. A.* 120–121 (1989) 139–146.
- [32] H.E. Evans, M.P. Taylor, Creep relaxation and splallation of oxide layers, *Surf. Coatings Technol.* 95 (1997) 27–33.

- [33] O. Kubaschewski, B. Hopkins, Oxidation of metals and alloys, Butterworth, London, 1962.
- [34] P. Kofstad, High temperature oxidation of metals, JOHN WILEY, New York, 1966.
- [35] D. Caplan, M. Cohen, The Volatilization of Chromium Oxide, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 438–442.
- [36] C.S. Tedmon, The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 766–768.
- [37] H.C. GRAHAM, H.H. DAVIS, Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 89–93.
- [38] C.A. Stearns, F.J. Kohl, G.C. Fryburg, Oxidative Vaporization Kinetics of Cr₂O₃ in Oxygen from 1000° to 1300°C, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 945–951.
- [39] G.C. Fryburg, F.J. Kohl, C.A. Stearns, Enhanced Oxidative Vaporization of Cr₂O₃ and Chromium by Oxygen Atoms, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 952–959.
- [40] R. Rapp, High Temperature Corrosion of Aerospace Alloys, in: AGAR Conf. Proc., 1972.
- [41] Y.-W. Kim, G.R. Belton, The Thermodynamics of volatilization of chromic oxides: Part I. The Species CrO₃ and CrO₂OH, Metall. Trans. 5 (1974) 1811–1816.
- [42] K.P. Lillerud, P. Kofstad, On High Temperature Oxidation of Chromium - I Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800-1100°C, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2397–2409.
- [43] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, A Preliminary Study of the Oxidation and Vapor Pressure of Chromium, J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 402–406.
- [44] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, Kinetics of the Oxidation of Chromium, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 334–338.
- [45] C.A. Phalnikar, E.B. Evans, W.M. Baldwin, High Temperature Scaling of Cobalt-Chromium Alloys, J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 429–438.
- [46] W.C. Hagel, Factors controlling the high-temperature oxidation of chromium, Trans. ASM 56. 56 (1963) 583–599.
- [47] D. Caplan, A. Harvey, M. Cohen, Oxidation of chromium at 890°-1200°C, Corros. Sci. 3 (1963) 161–175.
- [48] L. Cadiou, J. Paidassi, Contribution to study of reaction of chromium with oxygen at elevated temperature, Mem. Sci. Rev. Met. 66 (1969) 217–225.
- [49] D. Caplan, G.I. Sproule, Effect of Oxide Grain Structure on the High- Temperature Oxidation of Cr, Oxid. Met. 9 (1975) 459–472.

- [50] M. Skeldon, J.M. Calvert, D.G. Lees, An Investigation of the Growth-Mechanism of Cr₂O₃ on Pure Chromium in 1 atm Oxygen at 950°C, *Oxid. Met.* 28 (1987) 109–125.
- [51] E.A. Polman, T. Fransen, P.J. Gellings, Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena, *Oxid. Met.* 32 (1989) 433–447.
- [52] Z. Žurek, Oxidation of Pure Chromium in Water Vapor AT 1173 - 1373 K, *Solid State Phenom.* 41 (1995) 185–196.
- [53] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund, Hydrogen in Chromium: Influence on the High-Temperature Oxidation Kinetics in H₂O, *Oxide-Growth Mechanisms, and Scale Adherence*, *Oxid. Met.* 54 (2000) 1–10.
- [54] I. Murriss, Y.P. Jacob, V. a C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, High-temperature oxidation behavior of chromium: Effect of different batches, *Oxid. Met.* 55 (2001) 307–331.
- [55] J. Mougin, Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : étude des contraintes et de l'adhérence, 2001.
- [56] Y.P. Jacob, V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, H. Buscail, P. Fielitz, G. Borchardt, The effect of gas composition on the isothermal oxidation behaviour of PM chromium, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2027–2039.
- [57] D.J.Y. M. Hansel, W. J. Quadackers, Role of water vapor in chromia-scale growth at low oxygen partial pressure, *Oxid. Met.* 59 (2003) 285–300.
- [58] K. Taneichi, T. Narushima, Y. Iguchi, C. Ouchi, Oxidation or Nitridation Behavior of Pure Chromium and Chromium Alloys Containing 10 mass % Ni or Fe in Atmospheric Heating, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2540–2546.
- [59] M. Michalik, S.L. Tobing, M. Hänsel, V. Shemet, W.J. Quadackers, D.J. Young, Effects of water vapour on the high temperature nitridation of chromium, *Mater. Corros.* 65 (2014) 260–266.
- [60] A.S. Dorcheh, M. Schütze, M.C. Galetz, Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air, *Corros. Sci.* 130 (2018) 261–269.
- [61] E.I. Alessandrini, V. Brusica, Effect of Varying Oxidizing and Nitriding Parameters on the Surface of Cr Thin Films, *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (1972) 83–86.
- [62] K. Shanker, P.H. Holloway, Atmospheric Oxidation of Chromium Between 270 and 490 °C, *Thin Solid Films.* 105 (1983) 293–303.
- [63] D.J. Young, M. Cohen, Oxidation Behavior of Chromium Between 300° and 600°C, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 769–774.
- [64] R. Benaboud, P. Bouvier, J.P. Petit, Y. Wouters, A. Galerie, Comparative study and imaging by PhotoElectroChemical techniques of oxide films thermally grown on zirconium and Zircaloy-4, *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 151–158.

- [65] S. Virtanen, P. Schmuki, H. Böhni, Artificial Cr- and Fe-Oxide Passive Layers Prepared by Sputter Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 7–12.
- [66] A. Galerie, J.P. Petit, Y. Wouters, J. Mougin, A. Srisrual, P.Y. Hou, Water Vapour Effects on the Oxidation of Chromia-Forming Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 696 (2011) 200–205.
- [67] G. Goodlet, S. Faty, S. Cardoso, P.P. Freitas, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1479–1499.
- [68] A. Loucif, J.P. Petit, Y. Wouters, Semiconducting behavior and bandgap energies of oxide films grown on alloy 600 under PWR simulated primary water conditions with different dissolved hydrogen contents, *J. Nucl. Mater.* 443 (2013) 222–229.
- [69] L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin, M. Pijolat, Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 5384–5392.
- [70] P. Schmuki, M. Büchler, S. Virtanen, H. Böhni, Bulk Metal Oxides as a Model for the Electronic Properties of Passive Films, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3336–3342.
- [71] A. Srisrual, S. Coindeau, A. Galerie, J.P. Petit, Y. Wouters, Identification by photoelectrochemistry of oxide phases grown during the initial stages of thermal oxidation of AISI 441 ferritic stainless steel in air or in water vapour, *Corros. Sci.* 51 (2009) 562–568.
- [72] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J.P. Petit, Oxygen and Water Vapour Oxidation of 15Cr Ferritic Stainless Steels with Different Silicon Contents, *Mater. Sci. Forum.* 461–464 (2004) 839–848.
- [73] Y. Wouters, A. Galerie, J.P. Petit, Photoelectrochemical Characterisation of Chromia Scales Thermally Grown on Various Metal Substrates, *Mater. Sci. Forum.* 595–598 (2008) 1181–1188.
- [74] C.S. Cheng, H. Gomi, H. Sakata, Electrical and Optical Properties of Cr₂O₃ Films Prepared by Chemical Vapour Deposition, *Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci.* 155 (1996) 417–425.
- [75] P. Hones, M. Diserens, F. Lévy, Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films, *Surf. Coatings Technol.* 120–121 (1999) 277–283.
- [76] Y. Guo, S.J. Clark, J. Robertson, Electronic and magnetic properties of Ti₂O₃, Cr₂O₃, and Fe₂O₃ calculated by the screened exchange hybrid density functional., *J. Phys. Condens. Matter.* 24 (2012) 1–8.
- [77] T.C. Kaspar, S.E. Chamberlin, M.E. Bowden, R. Colby, V. Shutthanandan, S. Manandhar, Y. Wang, P. V Sushko, S.A. Chambers, Impact of lattice mismatch and stoichiometry on the structure and bandgap of (Fe, Cr)₂O₃ epitaxial thin films, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 1–12.

- [78] S.E. Chamberlin, Y. Wang, K. Lopata, T.C. Kaspar, A.W. Cohn, D.R. Gamelin, N. Govind, P. V Sushko, S.A. Chambers, Optical absorption and spectral photoconductivity in α -(Fe_{1-x}Cr_x)₂O₃ solid-solution thin films, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 1–6.
- [79] E.A. Moore, First-principles study of the mixed oxide α -FeCrO₃, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 1–7.
- [80] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia: Influence of strong electronic correlations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 1–17.
- [81] S. Shi, A.L. Wysocki, K.D. Belashchenko, Magnetism of chromia from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 1–7.
- [82] Y. Zhang, B. Fluegel, C. Hanna, A. Mascarenhas, L.W. Wang, J. Wang, X. Wei, Impurity perturbation to the host band structure and recoil of the impurity state, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 1–4.
- [83] A. Holt, P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃ - I. High temperatures (> 1000°C), *Solid State Ionics.* 69 (1994) 127–136.
- [84] J.A. Crawford, R.W. Vest, Electrical Conductivity of Single-Crystal Cr₂O₃, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2413–2418.
- [85] P. Kofstad, K.P. Lillerud, On High Temperature Oxidation of Chromium - II. Properties of Cr₂O₃ and Oxidation Mechanism of Chromium, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2410.
- [86] M.-Y. Su, G. Simkovich, Point Defect of chromium (III) oxide, *Non-Stoichiometric Compd. Springer* (1989) 93–113.
- [87] A. Srisrual, J.P. Petit, Y. Wouters, C. Pascal, A. Galerie, Photoelectrochemical investigations on individual ferritic and austenitic grains of a duplex stainless steel oxidized in water vapour, *Mater. High Temp.* 28 (2011) 349–354.
- [88] S. Chandra-Ambhorn, Y. Wouters, L. Antoni, F. Toscan, A. Galerie, Adhesion of oxide scales grown on ferritic stainless steels in solid oxide fuel cells temperature and atmosphere conditions, *J. Power Sources.* 171 (2007) 688–695.
- [89] L. Latu-romain, S. Mathieu, M. Vilasi, G. Renou, S. Coindeau, A. Galerie, The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy, *Oxid. Met.* 88 (2017) 481–493.
- [90] P. Kofstad, K.P. Lillerud, Chromium transport through Cr₂O₃ scales I. On lattice diffusion of chromium, *Oxid. Met.* 17 (1982) 177–194.
- [91] K.P. Lillerud, P. Kofstad, Reoxidation of chromium with densified Cr₂O₃ Scales, *Oxid. Met.* 17 (1982) 127–138.
- [92] H. Hindam, D.P. Whittle, Evidence for the Growth Mechanism of Cr₂O₃ at Low Oxygen Potentials, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1519–1523.

- [93] P. Kofstad, Defects and Transport Properties of Metal Oxides, *Oxid. Met.* 44 (1995) 3–27.
- [94] T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, C.M. Chun, R.A. Petkovic, Transport through chromia films, *Solid State Ionics*. 136–137 (2000) 83–90.
- [95] A. Holt, P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃ - II. Reduced temperatures (< 1000°C), *Solid State Ionics*. 69 (1994) 137–143.
- [96] K.P. Lillerud, P. Kofstad, Chromium transport through Cr₂O₃ scales. II. Changes in scale morphology during high vacuum treatment of oxidized chromium specimens, *Oxid. Met.* 17 (1982) 195–203.
- [97] A. Atkinson, Dissusion along grain boundaries and dislocations in oxides, alkali halides and carbides, *Solid State Ionics*. 12 (1984) 309–320.
- [98] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: oxygen and chromium diffusion oxidation kinetics and effect of yttrium, *Mater. Scie.* 212 (1996) 6–13.
- [99] A. Holt, P. Kofstad, Electrical Conductivity of Cr₂O₃ doped with TiO₂, *Solid State Ionics*. 117 (1999) 21–25.
- [100] K.J.W. Atkinson, R.W. Grimes, M.R. Levy, Z.L. Coull, T. English, Accommodation of impurities in Al₂O₃, Cr₂O₃ and Fe₂O₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3059–3070.
- [101] F. Lebreau, M.M. Islam, B. Diawara, P. Marcus, Structural, Magnetic, Electronic, Defect, and Diffusion Properties of Cr₂O₃: A {DFT}+ U Study, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 18133–18145.
- [102] B. Medasani, M.L. Sushko, K.M. Rosso, D.K. Schreiber, S.M. Bruemmer, Vacancies and vacancy-mediated self diffusion in Cr₂O₃: A first-principles study, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 1817–1831.
- [103] C. Poulain, A. Seyeux, S. Voyshnis, P. Marcus, Volatilization and Transport Mechanisms During Cr Oxidation at 300 ° C Studied In Situ by ToF-SIMS, *Oxid. Met.* 88 (2017) 423–433.
- [104] X. Ledoux, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, P. Del-Gallo, M. Wagner, Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1050°C, *Oxid. Met.* 80 (2013) 25–35.
- [105] R. Lindner, A. Akerstrom, Self-Diffusion and Reaction in Oxide and Spinel Systems, *Z. Phys. Chem. FM.* 6 (1956) 162–165.
- [106] W.C. Hagel, A.U. Seybolt, Cation Diffusion in Cr₂O₃, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 1146–1152.
- [107] L.C. Walters, R.E. Grace, Self diffusion of ⁵¹Cr in single crystals of Cr₂O₃, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2331–2332.

- [108] K. Hoshino, N.L. Peterson, Cation Self Diffusion in Cr_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 202–203.
- [109] R.I. Atkinson, A. Taylor, Diffusion of ^{51}Cr Tracer in Cr_2O_3 and the Growth of Cr_2O_3 Films, *Transp. Non-Stoichiometric Compounds (Serie B Physics)*. 129 (1985) 285–295.
- [110] J. Park, W.E. King, S.J. Rothman, Cation Tracer Diffusion in Cr_2O_3 and Cr_2O_3 -0.09 wt % Y_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (1987) 880–885.
- [111] A.C.S. Sabioni, B. Lesage, A.M. Huntz, Self-diffusion in Cr_2O_3 I. Chromium diffusion in single crystals, *Philos. Mag. A.* 66 (1992) 333–350.
- [112] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Millot, C. Monty, U.F. De Ouro, Self-diffusion in Cr_2O_3 III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals, *Philos. Mag. A.* 66 (1992) 361–374.
- [113] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, C. Monty, Study by SIMS of the ^{54}Cr and ^{18}O Diffusion in Cr_2O_3 and in Cr_2O_3 Scales, *Mikrochim. Acta S13*. 13 (1996) 587–595.
- [114] C.M. Cotell, K. Przybylski, G.J. Yurek, Oxidation behavior of chromium and a chromium-yttrium binary alloy, in: 169th Meet. Electrochem. Soc., 1986: pp. 364–368.
- [115] W.C. Hagel, Anion diffusion in α - Cr_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 70–75.
- [116] D. Schwanke, Komponentendiffusion und Fehlordnung in Cr_2O_3 , 1986.
- [117] H.G. Sockel, B. Saal, M. Heilmaier, Determination of the grain boundary diffusion coefficient of oxygen in Cr_2O_3 , *Surf. Interface Anal.* 12 (1988) 531–533.
- [118] W.E. King, J.H. Park, Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting, in: Reno, Nevada, 1988: pp. 193–195.
- [119] M.J. Graham, J.I. Eldrige, D.F. Mitchell, R.J. Hussey, Anion Transport in Growing Cr_2O_3 Scales, *Mater. Sci. Forum.* 43 (1989) 207–242.
- [120] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Millot, C. Monty, U.F. De Ouro, Self-diffusion in Cr_2O_3 II. Oxygen diffusion in single crystals, *Philos. Mag. A.* 66 (1992) 351–360.
- [121] M.. Bennett, High temperature corrosion of advanced materials and protective coatings, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [122] J. Birnie, C. Craggs, D.J. Gardiner, P.R. Graves, Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by raman microscopy, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1–12.
- [123] J.G. Goedjen, J.H. Stout, Q. Guob, D.A. Shores, Evaluation of stresses in Ni/NiO and Cr/ Cr_2O_3 during high temperature oxidation by in situ X-ray diffraction, *Mater. Sci. Eng. A.* 177 (1994) 115–124.
- [124] J. Mougín, N. Rosman, G. Lucazeau, A. Galerie, In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 739–744.

- [125] M. Michalik, M. Hänsel, J. Zurek, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low pO_2 - environments at 1000 and 1050 C, *Mater. High Temp.* 22 (2005) 213–221.
- [126] J. Stringer, A. Hed, G. Wallwork, B. Wilcox, The Effect of a Thoria Dispersion on the High Temperature Oxidation of Chromium, *Corros. Sci.* 12 (1972) 625–636.
- [127] J. Robertson, M.I. Manning, Limits to adherence of oxide scales, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 81–92.
- [128] A.G. Evans, J.W. Hutchinson, Effects of non-planarity on the mixed mode fracture resistance of bimaterial interfaces, *Acta Metall.* 37 (1989) 909–916.
- [129] A. Aubry, F. Armanet, G. Beranger, J.L. Lebrun, G. Maeder, Measurement of residual stresses by X-ray diffraction in a Ni/NiO system obtained by high temperature oxidation, *Acta Metall.* 36 (1988) 2779–2786.
- [130] H. Bordet, M. Ignat, M. Dupeux, Analysis of the mechanical response of film on substrate systems presenting rough interfaces, *Thin Solid Films.* 315 (1998) 207–213.
- [131] W.J. Quadakkers, J.F. Norton, S. Canetoli, K. Schuster, A. Gil, Hot stage microscopy of the nucleation and growth of oxide scales on Cr and Cr-based alloys, *Microsc. Oxid.* 3 (1996) 609–619.
- [132] R.A. Rapp, The high Temperature Oxidation of Metals Forming Cation-Diffusing Scales, *Metall. Trans. A.* 15 (1984) 765–782.
- [133] H. Hindam, D.P. Whittle, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxid. Met.* 18 (1982) 245–284.
- [134] W. Dong, D. Lees, G.W. Lorimer, D. Johnson, An investigation of the effect of sulphur on the adhesion and growth mechanism of chromia formed on low-sulphur chromium, *Microsc. Oxid.* 2. (1993) 205–213.
- [135] S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit, A. Galerie, Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidising atmospheres, *Microsc. Oxid.* 17 (2000) 231–234.
- [136] H. Swanson, C.M. Evans, L. Ulmer, Chromium, *Natl. Bur. Stand.* V (1955) 20.
- [137] A. Defrance, *Métallurgie du chrome*, Tech. L'ingénieur. M 2245 (1998) 1–10.
- [138] Y. Lee, S. Houser, G. Noland, A. Arnold, US6106765A - Purification process for chromium, 1998.
- [139] F. Rhines, A Metallographic Study of Internal Oxidation in the Alpha Solid Solutions of Copper, *Trans. Met. Soc. AIME.* 137 (1940) 246–286.
- [140] J.-F. Marucco, *Chimie des solides*, EDP Scienc, Paris, 2006.
- [141] H.O. Finklea, Photoelectrochemistry: Introductory concepts, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 325–327.

- [142] A.J. Bard, Photoelectrochemistry, *Science*. 207 (1980) 139–144.
- [143] Krishnan Rajeshwar, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, *Encycl. Electrochem.* (2007) 1–51.
- [144] J.K. Barton, Progress in Inorganic Chemistry Advisory Board, *Prog. Inorg. Chem.* 41 (2002) 1–471.
- [145] W. Gärtner, Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors, *Phys. Rev.* 116 (1959) 84–87.
- [146] M.A. Butler, Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2 , *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1914–1920.
- [147] U. Stimming, Photoelectrochemical studies of passive films, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 415–429.
- [148] R.A. Portier, P. Vermaut, Diffraction électronique : illumination parallèle, *Tech. L'ingénieur*. M4127 (2008) 1–24.
- [149] M. Karlik, B. Jouffrey, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction, *Tech. L'ingénieur*. M4134 (2008) 1–16.
- [150] P.. Hirsch, A. Howie, R.. Nicholson, D.. Pashley, M.. Whelan, *Electron microscopy of thin crystal*, Butterworth, London, 1965.
- [151] P. Vermaut, R.A. Portier, Diffraction électronique dans les métaux et alliages : illumination convergente, *Tech. L'ingénieur*. 33 (2008) 1–21.
- [152] A. Valery, Microtexture characterization by Automated Crystal Orientation Mapping in TEM for the development of advanced technologies in microelectronics, (2017).
- [153] J.. Morniroli, G. Ji, Identification of the kinematical forbidden reflections from precession electron diffraction, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1184 (2009).
- [154] P.A. Midgley, A.S. Eggeman, Precession electron diffraction - A topical review, *IUCrJ.* 2 (2015) 126–136.
- [155] P.. Hawkes, *Advances in imaging and electron physics*, 2012.
- [156] M. Gemmi, S. Nicolopoulos, Structure solution with three-dimensional sets of precessed electron diffraction intensities, *Ultramicroscopy.* 107 (2007) 483–494.
- [157] A. Avilov, K. Kuligin, S. Nicolopoulos, M. Nickolskiy, K. Boulahya, J. Portillo, G. Lepeshov, B. Sobolev, J.P. Collette, N. Martin, A.C. Robins, P. Fischione, Precession technique and electron diffractometry as new tools for crystal structure analysis and chemical bonding determination, *Ultramicroscopy.* 107 (2007) 431–444.
- [158] E.F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, P. Moeck, Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction, *Z. Krist.* 225 (2010) 103–109.

- [159] P. Moeck, S. Rouvimov, E.F. Rauch, M. Véron, H. Kirmse, I. Häusler, W. Neumann, High spatial resolution semi-automatic crystallite orientation and phase mapping of nanocrystals in transmission electron microscopes, *Cryst. Res. Technol.* 46 (2011) 589–606.
- [160] E.F. Rauch, M. Véron, Automated crystal orientation and phase mapping in TEM, *Mater. Charact.* 98 (2014) 1–9.
- [161] Q. Jeangros, A. Faes, J.B. Wagner, T.W. Hansen, U. Aschauer, J. Van herle, A. Hessler-Wyser, R.E. Dunin-Borkowski, In situ redox cycle of a nickel-YSZ fuel cell anode in an environmental transmission electron microscope, *Acta Mater.* 58 (2010) 4578–4589.
- [162] J. Abed, Characterization and Modification of Solar Energy Water Splitting Material for Storable Fuel Generation, Khalifa University, 2017.
- [163] J. Mougín, T. Le Bihan, G. Lucazeau, High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids.* 62 (2001) 553–563.
- [164] M. Hänsel, V. Shemet, E. Turan, I. Kijatkin, D. Simon, B. Gorr, H. Christ, Scaling kinetics and scale microstructure of chromia scales formed on Ni-25% Cr model alloy during oxidation in H₂O-containing high and low pO₂ test Gas at 1000 °C, *ECS Trans.* 66 (2015) 1–21.
- [165] M. Skocic, Etude (photo)-électrochimique en réacteur simulé du phénomène de shadow corrosion des alliages de zirconium, 2016.
- [166] G. Brouwer, A general asymptotic solution of reaction equations common in solid-state chemistry, *Philips Res. Rep.* 9 (1954) 366–376.
- [167] L. Latu-romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, A. Galerie, Y. Wouters, Towards the growth of stoichiometric chromia on pure chromium by the control of temperature and oxygen partial pressure, *Corros. Sci.* 126 (2017) 238–246.
- [168] G. Fournet, H.A.L. Id, Etude de la loi de Vegard, *J. Phys. Radium.* 14 (1953) 374–380.
- [169] A. Galerie, F. Toscan, M. Dupeux, J. Mougín, G. Lucazeau, C. Valot, M. Huntz, L. Antoni, Stress and Adhesion of Chromia-Rich Scales on Ferritic Stainless Steels in Relation with Spallation, *Mater. Res.* 7 (2004) 81–88.
- [170] S. Guillou, C. Desgranges, S. Chevalier, Study of conductivity of K41X chromia forming alloy in high temperature electrolysis environment, *Oxid. Met.* 79 (2013) 507–516.
- [171] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O₂) Atmosphere: I. Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Mesoscale, *Oxid. Met.* (2018) 1–12.
- [172] J.F. Pierson, C. Rousselot, Stability of reactively sputtered silver oxide films, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 276–279.

- [173] Y.-C. Her, Y.-C. Lan, W.-C. HSU, S.-Y. TSAI, The Characteristics of Reactively Sputtered AgO_x Films Prepared at Different Oxygen Flow Ratios and Its Effect on Super-Resolution Near-Field Properties, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 267–272.
- [174] Y.C. Her, Y.C. Lan, W.C. Hsu, S.Y. Tsai, Effect of constituent phases of reactively sputtered AgO_x film on recording and readout mechanisms of super-resolution near-field structure disk, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1283–1288.
- [175] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O₂) Atmosphere: II—Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Microscale, *Oxid. Met.* (2018) 1–11.
- [176] Y. Marfaing, Aspects théoriques sur les jonctions solides dans les semi-conducteurs, in: *Ec. Interface Semi-conducteur/Electrolyte*, Aussois, CNRS, 1984: pp. 35–47.
- [177] Y. Wouters, A. Galerie, P. Bouvier, M. Mermoux, J.-P. Petit, Photoelectrochemical and Raman imaging studies of chemical and mechanical properties of thermally grown titanium oxide scales, *Mater. High Temp.* 22 (2005) 315–320.
- [178] Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galerie, J.P. Petit, Photoelectrochemical imaging of metal-scale decohesion on titanium thermally oxidised in oxygen, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1122–1131.
- [179] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, Thermal oxidation of titanium by water vapour, *Solid State Ionics.* 104 (1997) 89–96.
- [180] A. Galerie, Y. Wouters, J.-P. Petit, Interfacial reactions and diffusion during the thermal oxidation of titanium in water vapour, *Mater. Sci. Forum.* 251–254 (1997) 113–118.
- [181] H. Gerischer, W. Ekardt, Fermi levels in electrolytes and the absolute scale of redox potentials, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 393–395.

Résumé

Ces travaux de thèse ont pour objectif d'identifier les défauts ponctuels et mécanismes responsables de la croissance de chromine lors de l'oxydation haute température de chrome pur. Dans ce but, des essais d'oxydation en atmosphère contrôlée ont été réalisés en atmosphère contrôlée, afin d'évaluer l'effet de température et de la pression partielle d'oxygène.

Les caractérisations microstructurales ont démontré que la morphologie de l'oxyde est toujours duplexe. La couche inférieure équiaxe est issue d'une croissance interne, alors que la couche supérieure colonnaire résulte d'une croissance externe. Ces sous-couches sont séparées par une interface décohésive texturée selon l'axe c $\langle 0001 \rangle$, qui est la première couche de Cr_2O_3 formée. Si la couche interne est toujours de type n , la couche externe passe de type n à isolante puis type p lorsque la $p(\text{O}_2)$ augmente. Le couplage ASTAR/photoélectrochimie a permis d'identifier les défauts ponctuels de Cr_2O_3 , qui peuvent être $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ou $V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}$ selon les conditions d'oxydation.

Il a également été établi que la chromine stœchiométrique croît dans une gamme de $p(\text{O}_2)$ allant de 5.10^{-14} à 5.10^{-13} atm. Des essais de réoxydation ont révélé que cette chromine est plus protectrice qu'une classique n/p , puisqu'elle permet de réduire la cinétique d'oxydation par 3.

Enfin, l'utilisation de la photoélectrochimie multi-échelle a permis de prouver qu'un écaillage de la couche d'oxyde se produit à l'interface métal/oxyde au début du refroidissement, avec recroissance de chromine de type n dans les zones écaillées.

Mots-clés : Chrome, chromine, défauts ponctuels, MET-ASTAR, oxydation haute température, photoélectrochimie, propriétés semiconductrices

Abstract

The purpose of this work is to identify the point defect and mechanism responsible of chromia growth during pure chromium oxidation. For this, oxidation tests were performed in controlled atmosphere, in order to assess the temperature and oxygen partial pressure effect.

Microstructural characterization showed that the oxide morphology is always duplex. The internal equiaxed scale grows inward, whereas the external columnar one is growing outward. These two subscales are separated by a c -oriented $\langle 0001 \rangle$ textured decohesive interface, which is the very first grown chromia layer. While the inner layer is always n type, the outer one shifts from n type to insulating and finally p type when $p(\text{O}_2)$ increases. More, ASTAR/photoelectrochemistry association allowed chromia point defect identification, which can be $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ or $V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}$ depending on the oxidation parameters.

It is also shown that stoichiometric chromia is grown for $p(\text{O}_2)$ between 5.10^{-14} and 5.10^{-13} atm. Reoxidation tests revealed that this peculiar chromia is more protective than classical n/p one, because it reduces oxidation kinetics by 3.

Finally, multiscale photoelectrochemistry proved that oxide spallation occurs at metal/oxide interface during cooling, with n type chromia regrowth in spalled areas.

Keywords: Chromia, chromium, high temperature oxidation, photoelectrochemistry, point defects, semiconducting properties, TEM-ASTAR