

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N⁰ d'ordre:.....

Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN PHYSIQUE

Spécialité:

RAYONNEMENTS ET APPLICATIONS

Thème

**INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LE COMPORTEMENT
DU NICKEL PUR (Ni) ET DE SES ALLIAGES**

Par Mr: MOUNIR SOUCI

Soutenu-le : 04 / 07 / 2007

Devant le jury :

<u>Président :</u>	N. KEGHOUCHE	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Rapporteur :</u>	A. ROUSTILA	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Examineurs :</u>	N. ROUAG	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
	M.S. AIDA	Prof.	Univ. Mentouri Constantine

Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,
Grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serai très loin,
Vous restez toujours dans mon cœur.*

*A mes adorables frères Mohamed et Hamza
A mes sœurs Amina, Sara, Iman, et la petite Rahil
Pour leurs encouragements, soutien moral, et leur compréhension,
Je leur souhaite tout le bonheur du monde.*

A mes chères amis et collègues,

A toute personne de ma grande famille.

Remerciements

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Microstructure et Défauts du Département de Physique de l'Université Mentouri – Constantine.

Je prie Madame Atikā Roustila, Maître de Conférences de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir dirigé mon travail de recherche. Je veux lui exprimer mes sincères remerciements pour ses orientations, pour ses conseils, pour sa disponibilité, et spécialement pour sa patience et sa grande gentillesse tout au long de la réalisation de cette thèse. Je lui adresse mes sincères respects pour sa compétence scientifique et son esprit critique.

Je tient à remercier tout particulièrement et chaleureusement Madame N. Kegouche, Professeur à l'Université Mentouri – Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je suis infiniment reconnaissant à remercie Madame N. Rouag, Professeur à l'Université Mentouri – Constantine, d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner ce travail.

Monsieur M. S. Aïda, Professeur à l'Université Mentouri – Constantine, m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et d'apporter sa compétence pour apprécier cette étude. Qu'il trouve ici, l'expression de mes plus vifs remerciements.

Mes remerciements vont également à Madame Z. Larouk, Maître de Conférences à l'Université Mentouri – Constantine, et Mademoiselle A. Rabehi pour l'aide qu'elles m'ont apportées.

Il m'est agréable de remercier Monsieur S. Harouni pour son aide très précieuse. J'adresse mes remerciements les plus fraternels à D. Boumala, Ch. Lakhal, F. Torche, et S. Benaïche, et à tous mes collègues des laboratoires de Microstructure et Défauts, et Physique Mathématique et Subatomique.

Sommaire

	Page
Introduction générale.....	1

Chapitre I :

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	4
I.3. Principe de la photoémission	4
I.4. Niveaux de référence.....	6
I.5. Instrumentation.....	8
I.5.1. Source de rayons X	8
I.5.2. Echantillon et dispositif porte-échantillon.....	8
I.5.3. La chambre d'analyse et de préparation.....	10
I.5.4. Analyseur à électrons.....	10
I.5.4.a. Principe de fonctionnement.....	10
I.5.4.b. Mode de fonctionnement.....	11
I.5.5. La détection et acquisition des données.....	12
I.6. Structure des spectres (XPS).....	14
I.6.1. Bruit de fond.....	14
I.6.2. Structures principales.....	14
I.6.2.a. Niveaux de cœur	14
I.6.2.b. Bande de valence.....	16
I.6.3. Structures secondaires	16
I.6.3.a. Pics Auger	16
I.6.3.b. Pics satellites	17
I.6.3.c. Pics fantômes	18
I.7. Traitement du signal.....	18
I.7.1. Analyse qualitative.....	19
I.7.2. Analyse quantitative	19

I.7.2.a. Intensité des pics.....	19
I.7.2.b. Libre parcours moyen – Profondeur d’analyse.....	24
I.7.2.c. Analyse angulaire	25
I.7.3. Traitement des pics	25
I.7.4. Abrasion ionique.....	27
I.7.4.a. Principe du décapage ionique.....	29
I.7.4.b. Les paramètres du canon à ions.....	29
I.7.5. Déplacement chimique	29
I.8. Application de la technique XPS à cette étude.....	30

Chapitre II :

Rôle de l’hydrogène et de la température sur les propriétés électroniques du nickel

II.1. Introduction.....	32
II.2. Caractéristiques principales de l’hydrogène.....	32
II.3. Adsorption et désorption.....	34
II.3.1. Adsorption d’un gaz ou d’un liquide dans un solide.....	34
II.3.2. Adsorption et désorption d’hydrogène à la surface d’un métal propre.....	35
II.4. Comportement thermodynamique des hydrures.....	38
II.5. Le nickel.....	41
II.5.1. Historique.....	41
II.5.2. Caractéristiques notables.....	41
II.5.3. Propriétés physiques et chimiques.....	42
II.5.4. Hydrures du nickel.....	43
II.5.5. Applications.....	43
II.6. Hydrogénation de la surface du nickel par chargement cathodique.....	44
II.6.1. Généralités.....	44
II.6.2. Conditions d’hydrogénation cathodique.....	44

II.6.2.a. Nature de l'électrolyte.....	44
II.6.2.b. Conditions électrochimiques.....	47
II.7. Etude par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	48
II.7.1. Rappels bibliographiques des propriétés électroniques du nickel.....	48
II.7.1.a. Nickel non hydrogéné.....	48
II.7.1.b. Nickel hydrogéné.....	49
II.7.2. Résultats expérimentaux.....	50
II.7.2.a. Bande de conduction.....	50
II.7.2.b. Niveaux de cœur.....	52
II.7.2.c. Rôle d'un maintien en température sur les propriétés électroniques de la surface du nickel.....	54
II.8. Discussion	59

Chapitre III :

Etude bibliographique des propriétés structurales et électroniques de ZrNi et ses hydrures

III.1. Introduction.....	61
III.2. Stockage de l'hydrogène.....	61
III.3. Aspect thermodynamique de la formation des hydrures.....	62
III.4. Etude du composé intermétallique ZrNi.....	67
III.4.1. Cristallographie du composé intermétallique ZrNi.....	67
III.4.2. Microstructure et micrographie du composé intermétallique ZrNi.....	67
III.5. Hydrures du composé intermétallique ZrNi	69
III.5.1. Système : composé intermétallique ZrNi-Hydrogène.....	69
III.5.2. Propriétés thermodynamiques du composé intermétallique ZrNi.....	73
III.5.3. Cristallographie du monohydrure ZrNiH et du trihydrure ZrNiH ₃	73
III.5.4. Microstructure des hydrures du composé intermétallique ZrNi.....	75
III.6. Rappels bibliographiques des propriétés électroniques de ZrNi et de ses hydrures.....	75
III.7. Influence de l'oxygène et l'hydrogène sur la surface de ZrNi.....	78

Chapitre IV :

Rôle de la température et de l'abrasion ionique sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi

IV.1. Introduction.....	80
IV.2. Analyse par XPS de l'effet de la température de maintien et de l'abrasion ionique sur les propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi.....	80
IV.2.1. Maintien à 350°C in situ suivi d'une abrasion ionique.....	82
IV.2.1.a. Résultats expérimentaux.....	82
IV.2.1.b. Interprétation des résultats.....	82
IV.2.2. Maintien à 400°C in situ suivi d'une abrasion ionique.....	96
IV.2.2.a. Résultats expérimentaux	96
IV.2.2.b. Interprétation des résultats.....	96
IV.2.3. Maintien à 450°C in situ suivi d'une abrasion ionique	107
IV.2.3.a. Résultats expérimentaux	107
IV.2.3.b. Interprétation des résultats.....	107
IV.2.4. Maintien à 500°C in situ suivi d'une abrasion ionique	118
IV.2.4.a. Résultats expérimentaux	118
IV.2.4.b. Interprétation des résultats.....	118
IV.2.5. Synthèse des résultats obtenus.....	130
Conclusion générale.....	139
Références.....	141

Introduction générale

Dominé par les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), notre système énergétique actuel fait planer une double menace sur notre environnement : il contribue à l'effet de serre et expose la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles au fur et à mesure de leur exploitation, contrairement aux énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, éolienne,..). L'hydrogène pourrait s'imposer comme un nouveau vecteur énergétique après l'électricité et la chaleur. L'hydrogène n'existe pratiquement pas dans la nature à l'état pur, mais il pourrait être converti en énergie de façon inépuisable, il se trouve dans chaque molécule d'eau, dans les hydrocarbures et dans les organismes vivants, animal ou végétal : la biomasse est une autre source potentielle d'hydrogène.

A l'avenir, il permettra de produire de la chaleur mais également de l'électricité, grâce à la pile à combustible qui offre de larges perspectives d'utilisation dans le domaine d'application mobile. Contrairement aux énergies fossiles, sa combustion ne rejette pas de gaz à effet de serre. Sur ce chemin, il peut devenir le parfait complément des énergies renouvelables. En pratique, les énergies solaire ou éolienne ont l'inconvénient d'être intermittentes (alternance jour/nuit pour le solaire, vents irréguliers pour l'éolien). Grâce à l'hydrogène, il devient disponible de gérer ces aléas : en cas de sur-production, l'électricité excédentaire peut servir à produire de l'hydrogène; lorsque la production est insuffisante, l'hydrogène peut à son tour être converti en électricité. Les potentialités de l'hydrogène ne se limitent pas à la production d'électricité. L'hydrogène peut fournir de l'énergie par combustion. C'est déjà le cas dans le domaine spatial, où il sert à la propulsion des fusées. Dans le secteur de transport, des véhicules électriques alimentés par une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène pourront remplacer avantageusement nos véhicules : de nos voitures, ne s'échappera plus que de l'eau.

Inépuisable, respectueux de l'environnement, souple dans son utilisation, l'hydrogène offre de nombreux avantages. Mais avant que l'hydrogène n'entre dans notre vie quotidienne, des progrès doivent être faits à chaque étape de la filière : production, transport, stockage et utilisation. Ceci peut se faire par l'application de nombreuses techniques, parmi lesquelles une méthode qui consiste à stocker à basse pression l'hydrogène sous forme atomique dans la structure cristalline des métaux, en formant ce qu'on appelle des *hydrures métalliques*.

Le stockage de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Certains matériaux, plus connus sous le nom d'hydrures, sont

capables de l'absorber de façon réversible. Cette forme de stockage présente deux avantages principaux : la sûreté, puisque les pressions mises an œuvre peuvent être fiables (souvent inférieures à la pression atmosphérique) et la compacité puisque les hydrures métalliques possèdent des capacités volumiques d'absorption élevées.

Le nickel et ses alliages ont des applications potentielles intéressantes pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure. La première étude de ce mémoire concerne l'influence de l'hydrogène sur les propriétés électroniques de surface du nickel pur. La deuxième partie concerne l'étude des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a permis de suivre l'évolution des propriétés électroniques avant et après hydrogénation cathodique, et après différents maintiens en température.

Le travail entrepris dans le cadre de ce mémoire est présenté sous forme d'une introduction générale suivie par quatre parties :

Le premier chapitre est consacré à la description de la spectroscopie de photoélectrons X, qui est la principale technique utilisée dans le cadre de ce travail.

Le deuxième chapitre présente l'étude du rôle de l'hydrogène et de la température sur les propriétés électroniques du nickel.

Le troisième chapitre regroupe dans une étude bibliographique les propriétés structurales, thermodynamiques et électroniques du composé intermétallique ZrNi et de ses hydrures.

Le quatrième chapitre concerne les résultats obtenus par XPS, sur le rôle de la température et de l'abrasion ionique sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi, et leurs interprétations.

Enfin ce mémoire est terminé par une conclusion et les perspectives ouvertes par cette étude.

Chapitre I

La spectroscopie de photoélectrons X

I.1. Introduction

La surface d'un matériau et les quelques premières couches atomiques forment une partie très importante de ce matériau, la première raison évidente est que la surface constitue la zone par laquelle le matériau interagit directement avec son environnement. La seconde raison est qu'on traite la surface qui est la seule zone véritablement facile d'accès, on peut modifier certaines propriétés des matériaux, et en particulier le protéger, le coupler à un autre matériau (métallisation collage, soudure, dépôt, ...). Parfois un simple examen à l'oeil nu suffit pour savoir si un matériau a des propriétés métalliques ou isolantes, s'il est oxydé. Mais dans la majorité des cas, cette image que l'on perçoit et qui n'est autre que la surface de l'échantillon est imprécise. Comment, en effet, rendre compte des phénomènes de contamination, d'adsorption moléculaire, ou encore de dépôts de couche minces ?

Pour étudier les surfaces à l'échelle macroscopique, et avoir l'information sur sa composition chimique, il nous faut donc un outil qui nous permette de suivre ces évolutions et nous laisse la possibilité de modifier ces surfaces pour les améliorer. Il existe de multiples techniques expérimentales de caractérisation qui seules ou couplées entre-elles, regroupées sous le terme général d'analyses de surface, permettent d'étudier les propriétés physico-chimiques des surfaces.

La technique d'analyse de surface que nous avons exploitée est la spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Cette méthode qui renseigne sur la nature des atomes et des liaisons chimiques, est particulièrement la mieux adaptée à la caractérisation de la chimie des surfaces. C'est pourquoi, elle est aussi appelée spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

L'interaction des rayonnements avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques excités. A la sortie du matériau irradié, certains de ces électrons ont une énergie caractéristique de leur niveau d'origine. Par spectrométrie, on peut alors les utiliser pour identifier les atomes, ainsi que pour mesurer les niveaux d'énergie de ces derniers. L'émission des photoélectrons X intéresse tous les niveaux, ils fournissent également des informations sur les états de liaison des atomes du matériau étudié [1]. Suivant la nature du rayonnement incident, on observe l'émission de rayonnements électroniques de diverses origines. Dans notre étude où l'excitation est effectuée par des photons X, provoque l'émission des photoélectrons. Les

photoélectrons X émis ont généralement une énergie faible et sont donc fortement absorbés. Ceux qui arrivent à la surface, avec une énergie suffisante pour fournir le travail de sortie, ne proviennent donc que d'une mince couche superficielle, dont l'épaisseur est de l'ordre de leur libre parcours moyen. La spectrométrie des photoélectrons X est donc une méthode d'analyse de surface, ce qui lui a valu un rapide développement dans ce domaine particulier de la physique et de chimie du solide.

I.2. Historique

L'origine des principes de base de cette technique [2] est la découverte en 1887 par Hertz de l'effet photoélectrique, son explication a été donnée en 1905 par Einstein. A partir des années cinquante, les travaux du professeur Kai Siegbahn et de son équipe à l'université d'Uppsala (Suède) ont permis de donner naissance à l'XPS [3]. Les premiers spectres révélant des pics photoélectriques induits par rayons X ont été obtenus en 1957, avec un spectromètre magnétique à haute résolution. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. La même équipe a découvert le déplacement chimique des niveaux de cœur : une variation de l'énergie de liaison des niveaux 1s du cuivre a été observée entre Cu et CuO [4]. Le sigle ESCA est alors proposé pour mieux définir les potentialités de cette nouvelle technique.

Parallèlement, Spicer [5] aux Etats-Unis et Turner [6] en Angleterre ont développé dans les années 1960 à 1970 la spectroscopie de photoélectrons induits par UV et l'ont respectivement appliquée aux solides et aux gaz. Cela a concouru au développement des techniques des surfaces à partir des années 1970 et a mis sur le marché des spectromètres performants permettant à l'XPS de s'imposer comme une technique de référence pour l'étude des surfaces. Actuellement, la spectroscopie de photoélectrons X est devenue une technique de routine dans l'analyse de la composition des surfaces des solides.

I.3. Principe de la photoémission

Comme le montre la figure (I.1), les photons X dotés d'une énergie $h\nu$ interagissant en profondeur avec la matière, rendent instables les atomes qui la composent. Afin de conserver son état de stabilité initial, l'atome absorbe par interaction inélastique la totalité de l'énergie du photon incident, cette énergie qui est relativement élevée, provoque par effet photoélectrique l'émission d'un électron appartenant à un niveau de cœur dont l'énergie de liaison E_L est inférieure à $h\nu$. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace dans le vide avec une

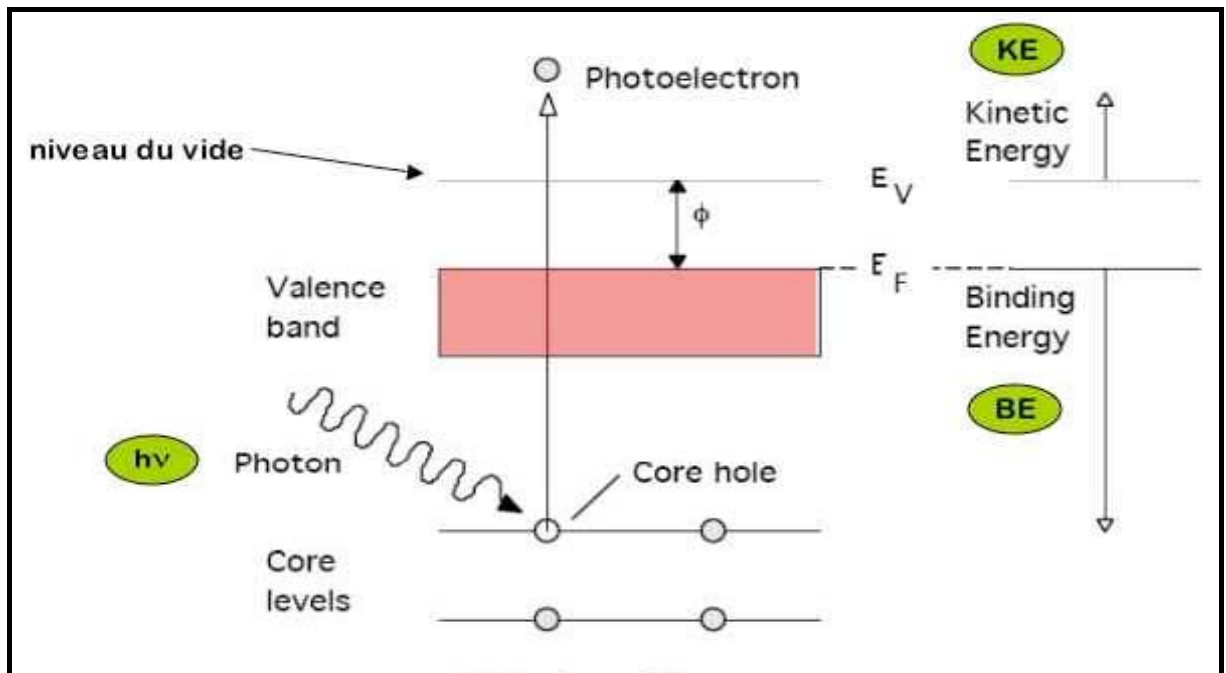


Figure (I.1): Processus de photoionisation d'électrons de cœur.

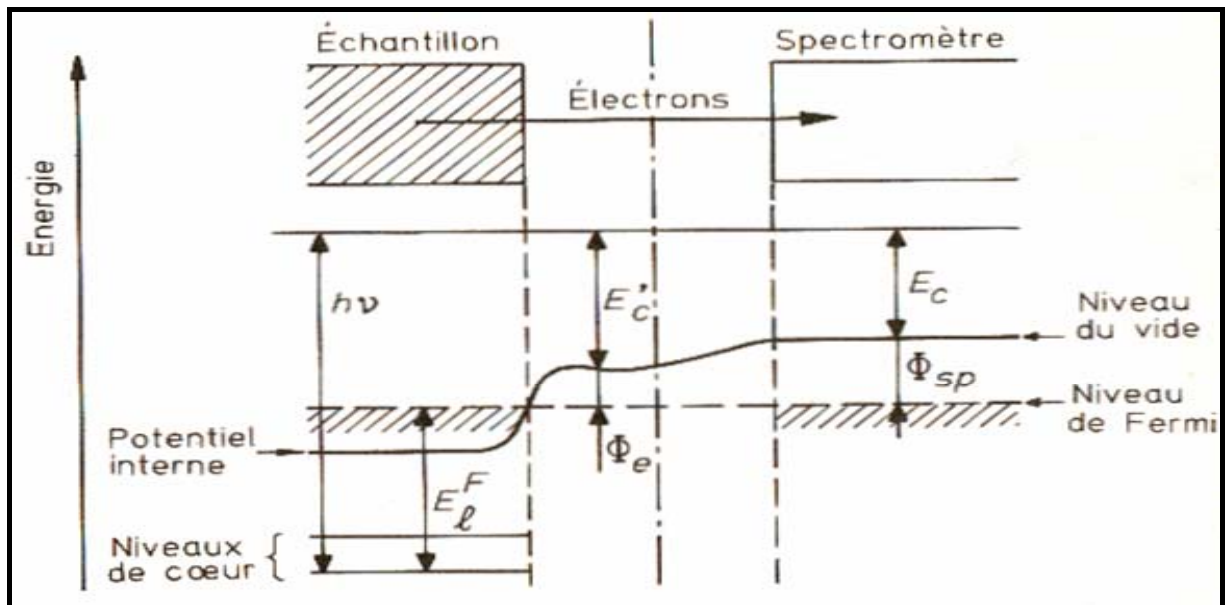


Figure (I.2): Relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons X dans le cas d'un solide métallique.

énergie cinétique E_0 ($E_0 = h\nu - E_L$), pour atteindre l'analyseur avec une énergie cinétique E_C égale à $(E_0 - \Phi_{sp})$. La constante Φ_{sp} est le travail de sortie du spectromètre, elle résulte de la différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur.

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_L + E_C + \Phi_{sp} \quad (\text{I.1})$$

Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique s'effectue par émission radiative d'un photon X (phénomène de fluorescence X), ou par transition Auger. Le processus de fluorescence X intervient essentiellement pour les éléments lourds, alors que les éléments légers se relaxent par effet Auger.

I.4. Niveaux de référence

La figure (I.2) représente schématiquement les niveaux d'énergie d'un solide métallique en équilibre thermodynamique avec le spectromètre. On remarque que, si le niveau de Fermi est utilisé comme référence pour les énergies de liaison, la relation (I.1) est vérifiée. L'énergie cinétique E_C est mesurée effectivement dans le spectromètre, l'énergie de liaison E_L avec le niveau de Fermi pris comme référence (zéro des énergies), et Φ_{sp} le travail de sortie du spectromètre qui est l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide.

Notons que le choix d'un autre niveau de référence, comme le niveau du vide de l'échantillon, imposerait de connaître pour chaque mesure le travail de sortie de l'échantillon Φ_e , qui est une grandeur caractéristique de l'état de surface ; cela n'est pas envisageable en pratique. La méthode impose donc, dans le cas des solides, de prendre le niveau de Fermi comme référence; cela aura des conséquences importantes dans certaines applications, pour lesquelles la comparaison de mesures d'échantillons différents est nécessaire, ou lorsque les échantillons sont des semi-conducteurs. Dans le cas d'échantillons gazeux, le niveau de référence possible reste le niveau du vide, car il n'existe pas de niveau de Fermi dans les gaz.

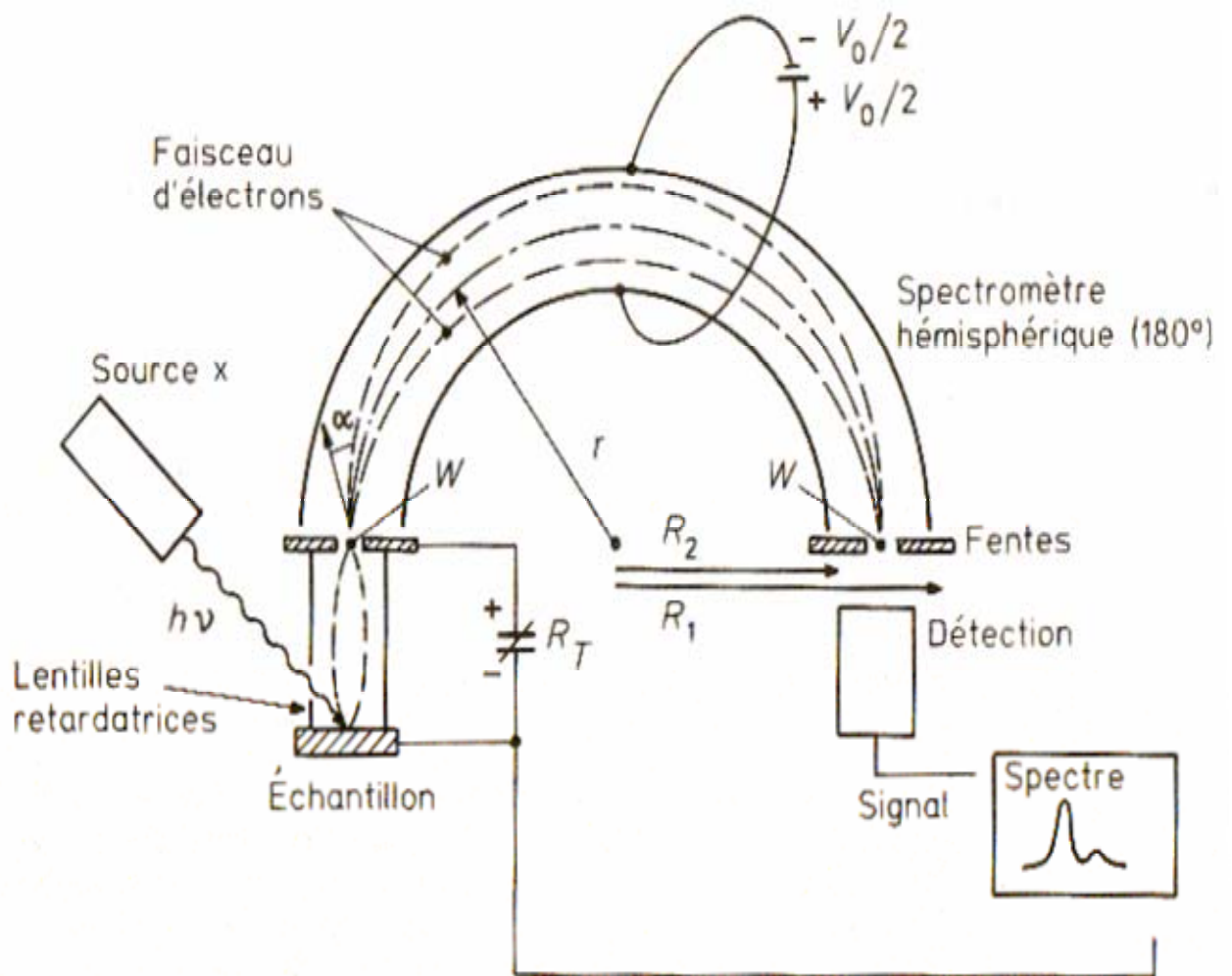


Figure (I.3): Schéma de principe d'un ensemble de spectroscopie de photoélectrons X.

R_T : potentiel retardateur

V_0 : potentiel appliqué entre les hémisphères de l'analyseur

I.5. Instrumentation

Une installation de spectroscopie de photoélectrons X [7] (figure I.3), comprend une source de rayons X, un échantillon, un analyseur à électrons, et un système de détection souvent associé à un ordinateur.

I.5.1. Source de rayons X

Le flux des photons X est obtenu en bombardant une anode métallique à l'aide d'un faisceau d'électrons issu d'un canon à filament de tungstène (W). Les sources X les plus communément utilisées sont des tubes à rayons X, à anode en aluminium ($h\nu = 1486.6$ eV) ou en magnésium ($h\nu = 1253.6$ eV). Elles délivrent une raie principale intense K_{α} , qui est utilisée pour la spectroscopie, mais aussi des raies satellites et un fond continu qui produisent des contributions parasites.

Les largeurs à mi-hauteur des raies $Al K_{\alpha}$ et $Mg K_{\alpha}$ sont respectivement égales à 0.8 et 0.6 eV. La dispersion énergétique des raies X est trop grande pour mesurer des niveaux d'énergie dont la largeur naturelle est inférieure à 1 eV.

En pratique, pour améliorer la résolution en énergie du spectromètre (en diminuant la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice), et éliminer la contribution gênante des raies satellites et du fond continu (en augmentant le rapport signal/bruit), ainsi que pour focaliser la source sur la cible, il est possible de monochromatiser la source de photons, en général la raie $Al K_{\alpha}$. Cela permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 0.2 à 0.3 eV. La source idéale serait parfaitement monochromatique. Par contre, la monochromatisation se traduit par une perte d'intensité du signal d'au moins un facteur 10, et réduit la sensibilité de la détection [8].

I.5.2. Échantillon et dispositif porte-échantillon

La majorité des installations ESCA est destinée à l'analyse des solides, elles sont applicables pour les liquides et les gaz après congélation. Les échantillons solides peuvent être massifs ou sous forme de poudres. Leurs dimensions latérales doivent être supérieures à la surface analysée, qui est définie par la section efficace du faisceau de photons et l'aire réglable vue par le spectromètre. En revanche, l'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à la profondeur d'analyse (une dizaine de nanomètres).

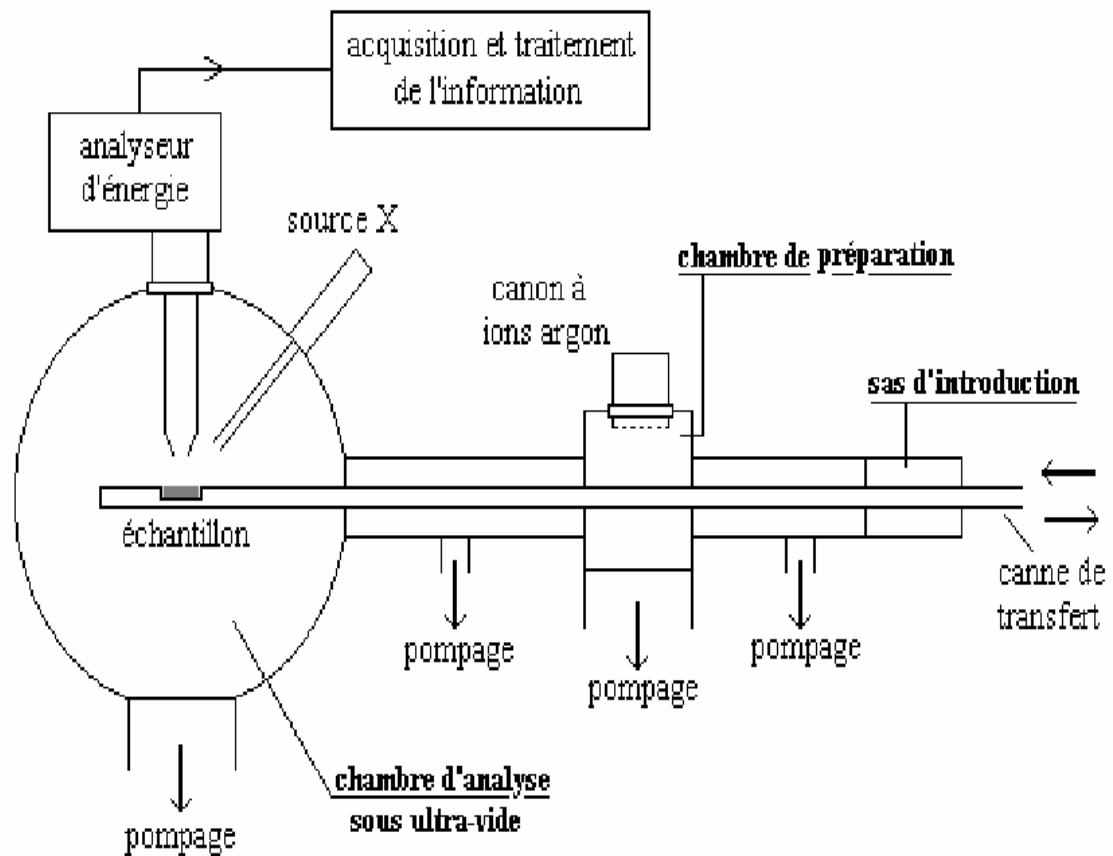


Figure (I.4): Chambre de préparation et d'analyse XPS.

La mise en œuvre de la spectroscopie de photoélectrons X nécessite de travailler sous ultra-vide ($p < 10^{-6}$ Pa), pour limiter l'absorption des molécules polluantes (H_2O , O_2 , CO_2 ...) sur la surface à étudier. L'échantillon est placé sur une canne coulissante qui permet son positionnement au centre de la chambre de préparation et son extraction sans modification des caractéristiques d'ultra-vide. La plupart des appareils sont munis d'une chambre de préparation, qui permet de stocker plusieurs échantillons d'épaisseur différente et de préparer leurs surfaces, et pourront être étudiés successivement.

I.5.3. La chambre d'analyse et de préparation

Le dispositif XPS, comporte deux enceintes sous ultra-vide figure (I.4) : la chambre de préparation permet la préparation directe des échantillons en couches minces, le polissage mécanique de l'échantillon,... etc. Elle est équipée d'un canon à ions pour éventuellement enlever les couches successives d'atomes de la surface à l'aide d'un faisceau d'ions Argon, dont l'énergie de bombardement peut atteindre 5 keV ; la chambre d'analyse est séparée du spectromètre par un pompage différentiel classique, elle peut être équipée d'un canon d'ions.

I.5.4. Analyseur à électrons

I.5.4.a. Principe de fonctionnement

Les premiers prototypes d'analyseur proposés par Siegbahn [9] étaient des spectromètres magnétiques, mais les analyseurs modernes sont tous des appareils électroniques. L'analyseur le plus courant, est de type condensateur hémisphérique à double focalisation (à 180°) ou hémisphérique concentrique C.H.A (*Concentric Hemispheriel Analyser*) figure (I.3).

Le C.H.A permet d'analyser l'énergie cinétique des électrons qui ont franchi la surface de l'échantillon. Le photoélectron, comme l'on a vu, lorsqu'il possède une énergie cinétique suffisante, quitte la matière. Pour déterminer l'énergie de liaison qu'il avait dans cette matière, nous devons d'abord connaître son énergie cinétique à la sortie.

Un système de lentilles électroniques attire l'électron à la fente d'entrée du spectromètre vers l'analyseur. Cet analyseur est constitué de deux hémisphères, qui sont portées à un potentiel V_0 . En entrant dans l'analyseur, l'électron est soumis à un champ électrique, dont les forces résultantes lui font décrire une trajectoire répondant à l'équation :

$$F = q E = m (v^2/r) \quad (I.2)$$

où :

F : force

v : vitesse

r : rayon moyen de la trajectoire

E : champ électrique résultant du potentiel V_0

m : masse de l'électron

q : charge de l'électron

D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel V_0 , correspond une énergie cinétique. L'analyseur hémisphérique concentrique se comporte en filtre d'énergie.

Les C.H.A se sont imposés en spectroscopie XPS parce qu'ils permettent de conserver une transmission élevée, donc une bonne luminosité (produit de l'angle solide d'entrée par la transmission) de haute résolution en énergie, cela grâce à l'absorption d'optique d'entrée retardatrice.

I.5.4.b. Mode de fonctionnement

La résolution en énergie dépend de la qualité des lentilles constituant l'optique d'entrée. Pour un analyseur hémisphérique concentrique, le pouvoir de résolution s'exprime par [10, 11]:

$$\frac{\Delta E}{E_C} = \left(\frac{W}{2r} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (I.3)$$

Avec :

W : largeur de fente d'entrée et de sortie.

r : rayon moyen de la trajectoire.

α : angle d'ouverture de l'analyseur.

ΔE : largeur à mi-hauteur du pic de photoélectron.

L'analyse en énergie des électrons peut se faire selon deux modes :

- Mode C.A.T (*Constant Analyse Transmission*) : Les électrons sont retardés (ralentis) par l'optique d'entrée qui assure le balayage en énergies, jusqu'à l'énergie d'analyse E (10 à 100 eV). La résolution absolue ΔE est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques, mais la transmission de l'analyseur diminue quand l'énergie cinétique augmente.

Ce mode favorise la quantification du signal, et diminue le rapport signal sur bruit, donc il ne met pas en évidence les pics à faible intensité. C'est pratiquement le mode le plus courant.

- Mode C.R.R (*Constant Relative Resolution*) : L'analyse à résolution relative $\Delta E / E_c$ constante. Il n'y a pas de potentiel retardateur, la sélection des électrons est assurée par l'analyseur hémisphérique, et l'énergie d'analyse varie pendant la mesure. La résolution se dégrade quand l'énergie cinétique des électrons croît, mais la transmission augmente.

Ce mode permet de balayer le spectre sur plusieurs centaines d'électrons-volts ce qui rend difficile la quantification du signal, mais il met en évidence les pics à faible intensité.

I.5.5. La détection et acquisition des données

Le détecteur est en général un multiplicateur d'électrons, placé après la fente de sortie de l'analyseur. Cela permet d'amplifier le courant d'électrons d'un facteur 10^8 et d'utiliser un mode de comptage en impulsions. La chaîne de comptage électronique et les alimentations fournissant les tensions de l'analyseur peuvent être pilotées par un microprocesseur. Les spectres sont enregistrés sur table X-Y [10], visualisés sur écran et archivés sur support magnétique.

Afin de diminuer le temps des mesures ou (et) gagner en intensité, le système de fente de sortie et détecteur unique peut être remplacé par un multidétecteur. L'obtention du spectre nécessite alors un traitement électronique ou informatique plus complexe mais le gain en intensité peut atteindre un facteur de 10. La multidétection est pratiquement indispensable pour compenser les pertes d'intensité occasionnées dans le cas d'une monochromatisation de la source de photons X.

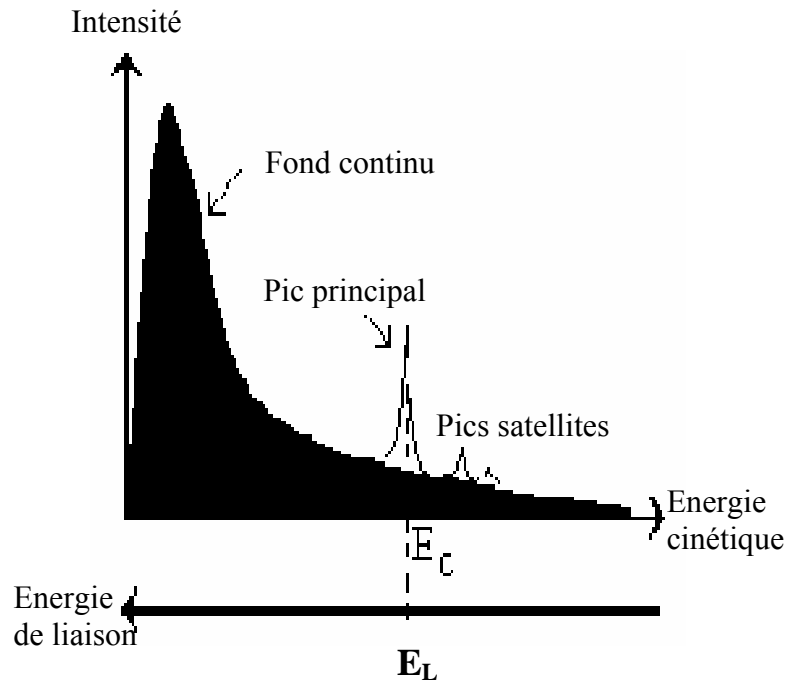


Figure (I.5): Aspect général du spectre XPS.

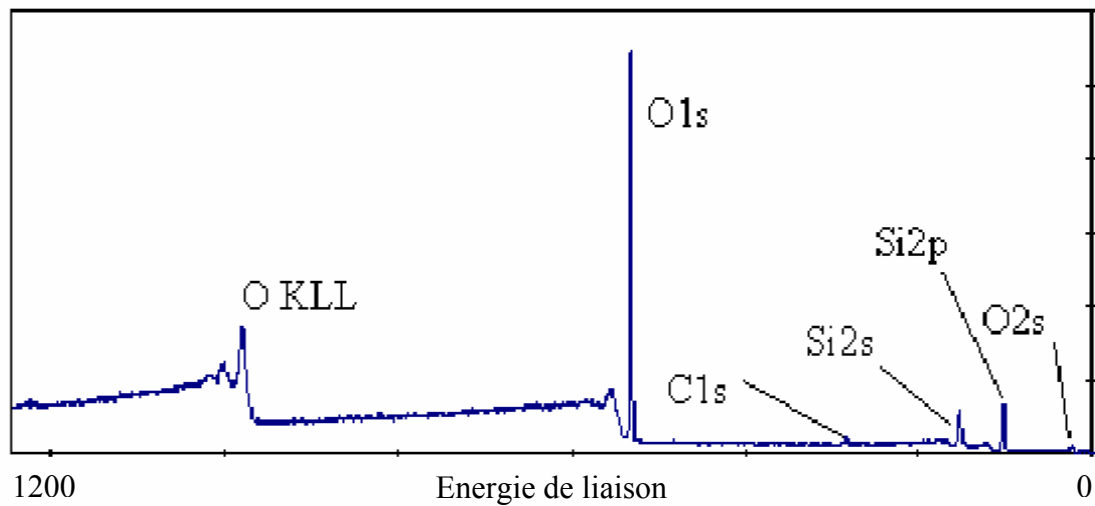


Figure (I.6): Spectre XPS de survol de la silice montrant l'évolution du bruit de fond en fonction de l'énergie de liaison.

I.6. Structure des spectres (XPS)

Le spectre XPS est généralement étalonné en énergies de liaison ce qui permet l'identification directe de la nature et l'origine des pics étudiés par l'intermédiaire des tables des énergies de liaison des espèces. Il est composé d'un certain nombre de structures principales qui sont les pics photoémissions et les structures secondaires, se superposant sur un bruit de fond continu [8], comme le montre la figure (I.5).

I.6.1. Bruit de fond

L'intensité du bruit de fond augmente vers les énergies de liaison élevées du photoélectron, en raison de l'accumulation des queues de pics du côté des faibles énergies cinétiques, donc il n'est visible qu'aux faibles valeurs d'énergie cinétique (I.5, 6). L'origine du bruit de fond est liée aux photoélectrons éjectés par le rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*) et aux raies émises par la cathode excitatrice [12,13].

De plus, un certain nombre de photoélectrons émis à l'énergie caractéristique du pic, vont subir au cours de leur trajet vers la surface, des pertes d'énergie par interaction inélastique dans le solide, cette dernière provoque l'émission des électrons secondaires, qui vont contribuer à l'augmentation du bruit de fond au voisinage du pic.

I.6.2. Structures principales

I.6.2.a. Niveaux de cœur

Les pics de photoémission relèvent directement de la structure électronique de l'atome excité. Un niveau électronique n (n nombre quantique principal) est caractérisé par son nombre quantique de moment angulaire total ou spin-orbite j ($j = l + s = l \pm \frac{1}{2}$, avec l et $j > 0$), ou l est le nombre quantique du moment angulaire. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques dont sont issus les photoélectrons figure (I.6).

Les niveaux s (pour lesquels $l = 0$ et $j = \frac{1}{2}$) sont révélés par un pic unique de photoémission, contrairement aux niveaux (p, d, f, \dots) qui sont dédoublés par l'interaction spin-orbite, ce qui donne lieu à deux pics de photoémission qui correspondent à $j = (l + \frac{1}{2})$ et $j = (l - \frac{1}{2})$. L'écart entre les raies d'un doublet spin-orbite varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV.

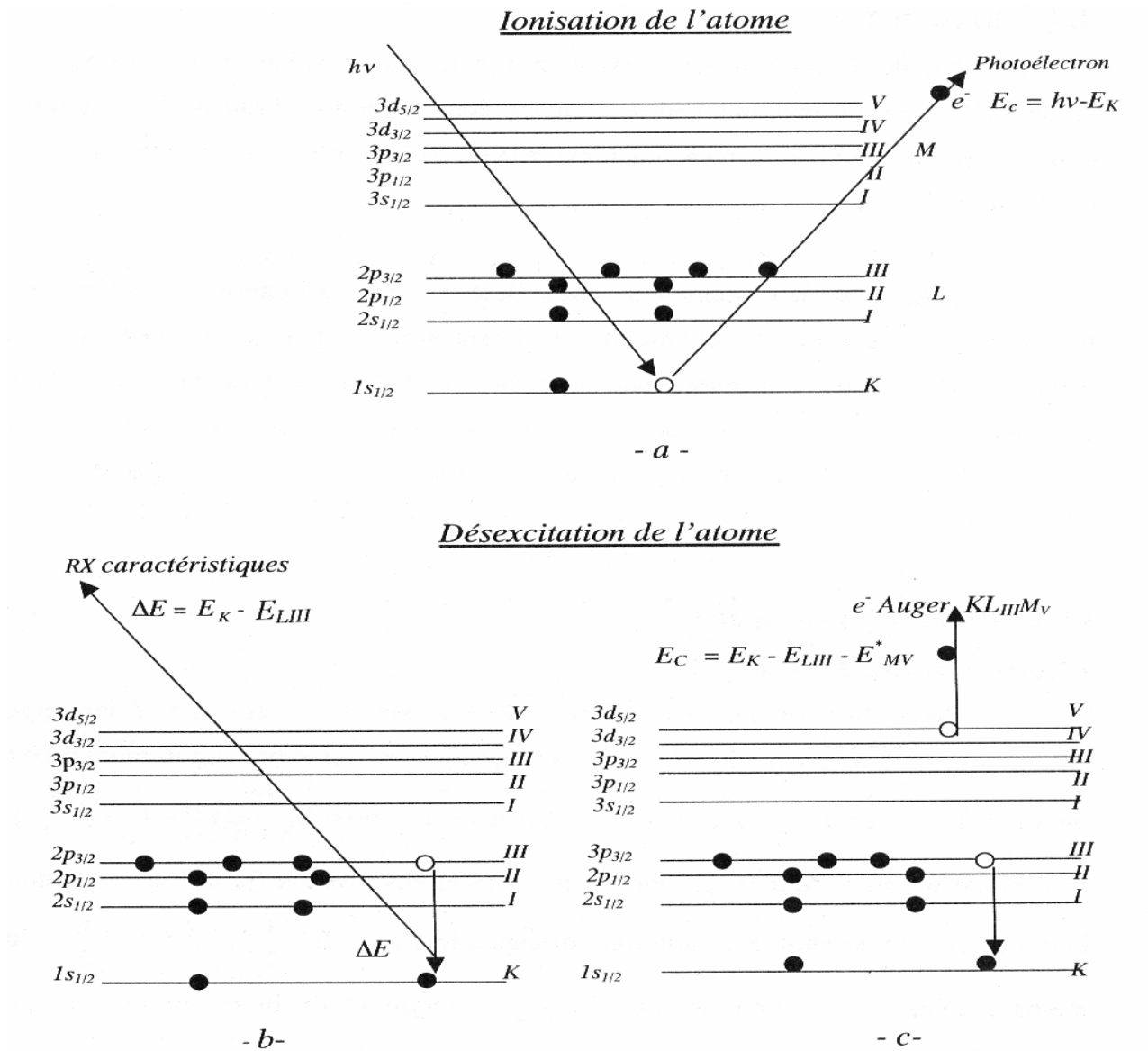


Figure (I.7) : Mode d'émission électronique XPS.

- a) Photoémission directe.
- b) Désexcitation par émission des RX (fluorescence X).
- c) Désexcitation par émission Auger (effet Auger).

Quelque soit le niveau électronique considéré, le pic de photoémission présente une certaine largeur énergétique, généralement caractérisée par sa valeur à mi-hauteur et fréquemment désignée dans la littérature par l'abréviation FWHM (*Full Width at Half Maximum*) [11]. Cette largeur est la convolution de diverses contributions, elle est donnée par :

$$\Delta E_{FWHM} = (\Delta E_C^2 + \Delta E_P^2 + \Delta E_S^2)^{1/2} \quad (I.4)$$

Avec :

ΔE_C : la largeur intrinsèque du niveau de cœur.

ΔE_P : la largeur de la raie X excitatrice.

ΔE_S : la résolution en énergie de l'ensemble du système d'analyse.

I.6.2.b. Bande de valence

Dans un solide, les niveaux de valence sont occupés par des électrons de faible énergie de liaison, comprise entre 0 et 20 eV. Ces états ne forment pas un spectre de niveaux discrets, mais une densité d'états $\rho(E)$, occupée jusqu'au niveau de Fermi dans le cas des métaux, et jusqu'au seuil de la bande interdite dans le cas des semi-conducteurs ou des isolants.

Pour compléter l'étude des propriétés électronique des matériaux, effectuée par la spectroscopie XPS, on fait appel à une autre méthode dit spectroscopie UPS (*Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy*). Contrairement à l'XPS qui concerne les niveaux de cœur, cette technique utilisant une source de photons ultra-violets (UV) concerne les niveaux de valence. Elle permet d'accéder à la largeur de la bande de valence. Les spectroscopies XPS et UPS sont alors complémentaires.

I.6.3. Structures secondaires

I.6.3.a. Pics Auger

La première étape de la relaxation de l'atome ionisé est amorcée par la chute d'un électron provenant d'un niveau moins profond sur le niveau K figure (I.7.b.et c). Dans cet exemple, un électron du niveau L_{III} tombe sur le niveau K pour combler la lacune causée par le photoélectron émis figure (I.7.a). En passant de l'état énergétique L_{III} à l'état K , l'atome perd un

quantum d'énergie ΔE . La loi de la conservation de l'énergie impose que ΔE soit libéré. Deux possibilités se présentent :

- ΔE permet d'émettre un photon d'énergie :

$$\Delta E = E_K - E_{LIII} \quad (I.5)$$

C'est le phénomène de fluorescence X.

- ΔE permet d'éjecter un électron appartenant à un niveau beaucoup plus externe : c'est l'électron Auger, qui sera noté dans l'exemple $KL_{III} M_V$. Contrairement à l'énergie cinétique du photoélectron qui dépend de la source, l'énergie cinétique caractéristique de l'électron Auger est indépendante de l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident. Elle est donnée par :

$$E_C = E_K - E_{LIII} - E_{M_V}^* \quad (I.6)$$

$E_{M_V}^*$: est l'énergie du niveau M_V en présence d'un trou sur le niveau L_{III} .

Afin d'éviter toute confusion, il est nécessaire de distinguer sur un spectre expérimental un pic d'électron Auger, d'un pic de photoélectron. L'identification est rendue possible, en changeant la source, donc d'énergie d'excitation $h\nu$, ce qui donne une différence en énergie égale à :

$$h\nu (K\alpha Al) - h\nu (K\alpha Mg) = 233 \text{ eV} \quad (I.7)$$

On commence l'enregistrement du spectre XPS avec une anode d'aluminium, puis avec une anode de magnésium, les pics Auger seront déplacés de 233 eV vers les faibles énergies de liaison, par contre les pics de photoémission (niveaux de cœur) demeureront à la même valeur d'énergie de liaison.

I.6.3.b. Pics satellites

Parmi les structures secondaires observables sur un spectre XPS, certaines sont liées à la relaxation des électrons de valence, qui suit l'émission du photoélectron. Ces phénomènes de relaxation entraînent une modification du spectre fondamental, sous forme de pics satellites (figure I.5) ou d'élargissement de raies [14].

Les spectres XPS des conducteurs et des semi-conducteurs présentent des pics satellites (distants de l'ordre de 10 eV) du côté des faibles énergies cinétiques, associées à la perte d'énergie par excitation de plasmons ainsi qu'à la bande de conduction. Pour certains solides, il se produit des transitions bande à bande (des électrons sont transférés de leur niveau vers des niveaux supérieurs vides), qui donnent naissance à des pics secondaires proches du pic principal vers les plus faibles énergies cinétiques ; c'est le cas des effets *shake-up* (l'électron est éjecté de la bande de valence vers la bande de conduction) et *shake-off* (l'électron est éjecté de la bande de valence vers le continuum).

L'apparition des pics multiples est due à la présence de plusieurs électrons dans l'état final de l'ionisation. Ces multiplets sont observés lorsque le spin des trous créés par l'émission des photoélectrons se couple avec des électrons non appariés. La présence de ce phénomène est identifiée dans les composés de métaux de transition et les terres rares [8].

I.6.3.c. Pics fantômes

Les photons $h\nu$ de la source des rayons X sont produits par un bombardement d'électrons sur une anticathode. Si on suppose que cette anticathode est légèrement oxydée, les atomes d'oxygène vont être excités par le bombardement électronique, de la même manière que les atomes de l'anticathode. Les $h\nu$ de cette anticathode vont alors s'ajouter à ceux de l'oxygène. L'échantillon excité par deux raies donne deux réponses qui se superposent. Le spectre final contient donc des pics fantômes dûs à la contamination de l'anode par l'oxygène.

L'oxygène n'est pas la seule source de pollution sur une source de rayons X. En général, les sources utilisées sont à double anode, et peuvent se polluer entre elles (contamination de l'aluminium par le magnésium et vice versa).

I.7. Traitement du signal

L'analyse d'un échantillon commence par l'enregistrement du spectre XPS en mode CRR, afin de déterminer quels sont les éléments présents en surface. On utilise les raies $Al K_\alpha$ et $Mg K_\alpha$ pour différencier les pics ESCA des pics Auger. Ensuite, on effectue un enregistrement en mode C.A.T du pic de photoélectron le plus intense de chaque élément afin de localiser sa position, et de déterminer sa surface, ainsi que sa forme. L'accumulation des spectres améliore le

rapport signal sur bruit de fond. Le traitement des spectres obtenus est effectué par un logiciel spécialisé.

I.7.1. Analyse qualitative

Les informations analytiques sont essentiellement accessibles par la spectroscopie XPS des niveaux de cœur. Les énergies de liaison sont caractéristiques de l'atome et permettent l'identification de tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium qui n'ont pas de niveaux de cœur. La sensibilité de détection, indépendamment des conditions expérimentales (puissance de la source de photons X, luminosité du spectromètre), est fonction des probabilités de photo-ionisation. Les rapports des probabilités de photo-ionisation d'un élément à un autre sont inférieurs à 50. Les éléments les moins sensibles à détecter sont Li, B, C, N, Al, Si, S, P ; parmi les plus sensibles, il y a Ge, As, In, Sn, I, Ba, U. Appliquée à un échantillon massif homogène, la spectroscopie XPS n'est pas très sensible. La limite de détection qui dépend de l'intensité du signal, du rapport signal sur bruit de fond et du temps d'accumulation [13] se situe aux environs de 1 à 0.1% de la concentration atomique, selon les cas. Par contre, le signal étant issu des couches superficielles, il est possible de détecter jusqu'à 1% d'une monocouche ($\approx 10^{13}$ atome/cm²) pour une espèce en surface. Cette sensibilité permet de détecter des traces à des profondeurs de quelques dizaines de monocouches.

La profondeur d'analyse varie entre 0.1 nm et 1 nm par rotation angulaire; quant à l'aire analysée, elle varie entre 10 nm² et 100 μm². La résolution latérale est 10 μm mais on ne peut détecter que les éléments purs (pour conserver des limites de 0.1% atomique à la résolution 10 μm il faut améliorer la sensibilité d'un facteur 100). L'ESCA est une méthode fiable, elle offre une reproductibilité meilleure que 3%.

I.7.2. Analyse quantitative

I.7.2.a. Intensité des pics

Théoriquement, l'XPS est s'imposée comme étant la technique quantitative d'analyse des surfaces. En pratique, elle n'est que semi-quantitative en raison de l'extrême sensibilité de l'émission d'électrons à l'état de surface. La précision à attendre sur les concentrations est de l'ordre de 10 à 30%.

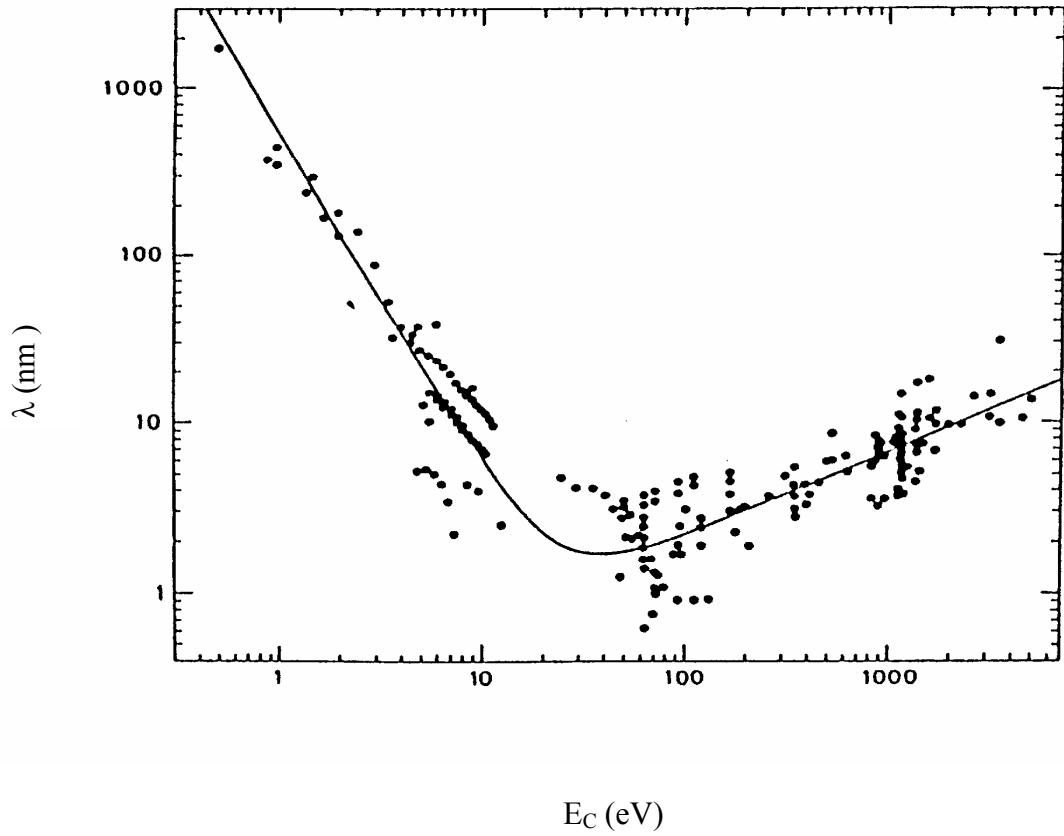


Figure (I.8) : Variation du libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron [11].

L'intensité d'un pic photoélectrique permet d'effectuer l'analyse quantitative d'un élément ou d'un composé chimique donnée et de déterminer la stœchiométrie et la concentration des différents éléments constituant l'échantillon analysé. Elle est fonction des trois étapes: photoémission, transport et détection.

- L'étape de photoionisation est régie par la section efficace σ . Les valeurs de σ ont été calculées par Scofield et peuvent être utilisées pour l'analyse quantitative en admettant une incertitude absolue de 20% [15].
- Le transport de l'électron dans la matière à une profondeur Z jusqu'à la surface est régie par le libre parcours moyen λ . Le libre parcours moyen λ est une valeur importante dans l'analyse quantitative, la détermination de ce paramètre dépend de l'énergie cinétique des électrons, de la nature, de la composition, de la structure et de la densité du matériau. Pour différents éléments purs, diverses lois de variations ont été proposées, la plus généralement utilisée est celle de Seah et Dench [11].

$$\lambda(nm) = d \left(538 E_C^{-2} + 0.41 d \cdot E_C \right)^{1/2} \quad (I.8)$$

d est la distance interatomique, et E_C est l'énergie cinétique du photoélectron. La figure (I.8) représente la variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons pour des matrices de diverses distances interatomiques.

Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique $\lambda = (E_C)^{1/2}$ [11].

- La probabilité de détection est régie par la fonction de transmission qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée. La fonction de transmission varie comme une fonction de l'énergie cinétique, des photoélectrons et de l'énergie de passage de l'analyseur.

Dans le cas d'un échantillon de composition homogène, d'épaisseur infinie et si l'on admet que l'émission est isotrope. L'intensité d'un pic ESCA, mesurée après soustraction du bruit de fond, dépend de la concentration atomique N de l'élément considéré selon la relation :

$$I_Z = KT(E) \frac{d\sigma}{d\Omega} N \lambda (1 - \exp(-\frac{Z}{\lambda \cos \theta})) \quad (I.9)$$

- K : constante qui dépend de l'appareillage et du flux de photons.
- T : la fonction de transmission de l'appareil.
- N : nombre d'atomes considérés par unité de volume.
- σ : est la section efficace de photoionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré).
- λ : libre parcours moyen de l'électron qui est la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux collisions inélastiques successives.
- θ : l'angle d'analyse défini par rapport à la normale de l'échantillon.
- Z : profondeur d'analyse.
- $\exp(-\frac{Z}{\lambda \cos \theta})$: fraction des électrons transmis n'ayant subi aucune perte d'énergie par collision inélastique au cours du parcours $\frac{Z}{\lambda \cos \theta}$ avant de sortir de la matière.

Pour un alliage binaire a-b homogène, l'intensité de la photoémission du niveau x de l'élément a est I_a et I_b celle du niveau y de l'élément b, on obtient:

$$I_a = KT(E_x) \frac{d\sigma_x}{d\Omega} N_a \lambda_a (1 - \exp(-\frac{Z}{\lambda_a \cos \theta})) \quad (I.10)$$

$$I_b = KT(E_y) \frac{d\sigma_y}{d\Omega} N_b \lambda_b (1 - \exp(-\frac{Z}{\lambda_b \cos \theta})) \quad (I.11)$$

Si on considère que E_x et E_y sont proches, alors $T(E_x) \approx T(E_y)$, et si l'on admet de plus l'approximation $\lambda_a = \lambda_b$, on peut écrire :

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \cdot \frac{N_a}{N_b} \quad (I.12)$$

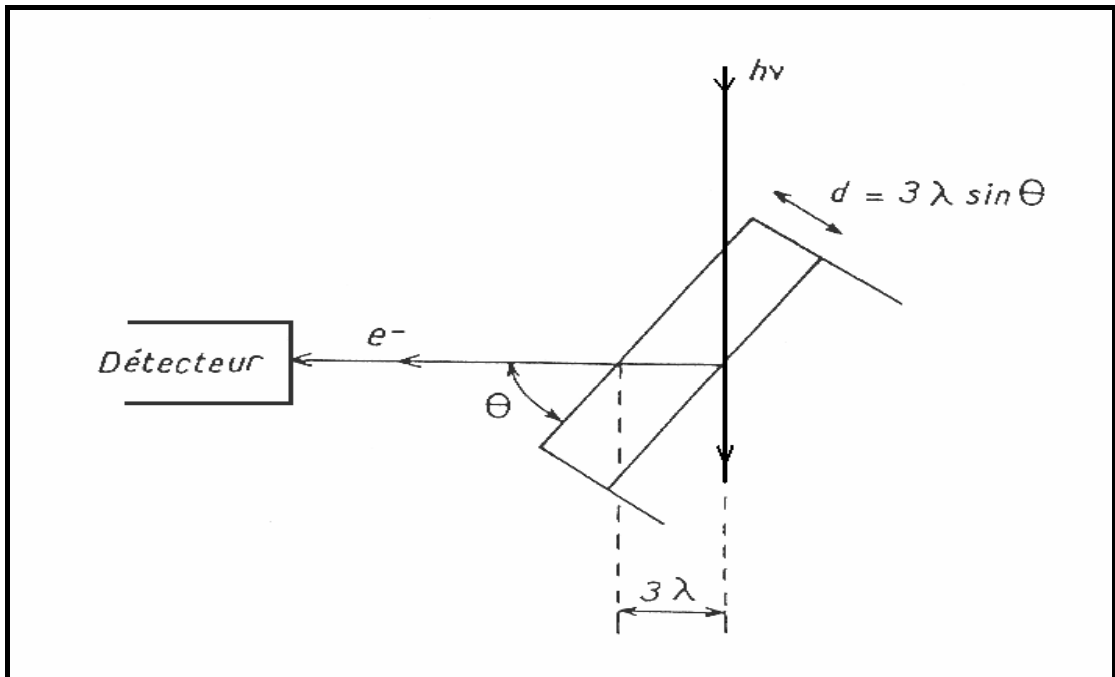


Figure (I.9) : Variation de la profondeur d’analyse en fonction du libre parcours moyen et l’angle de détection.

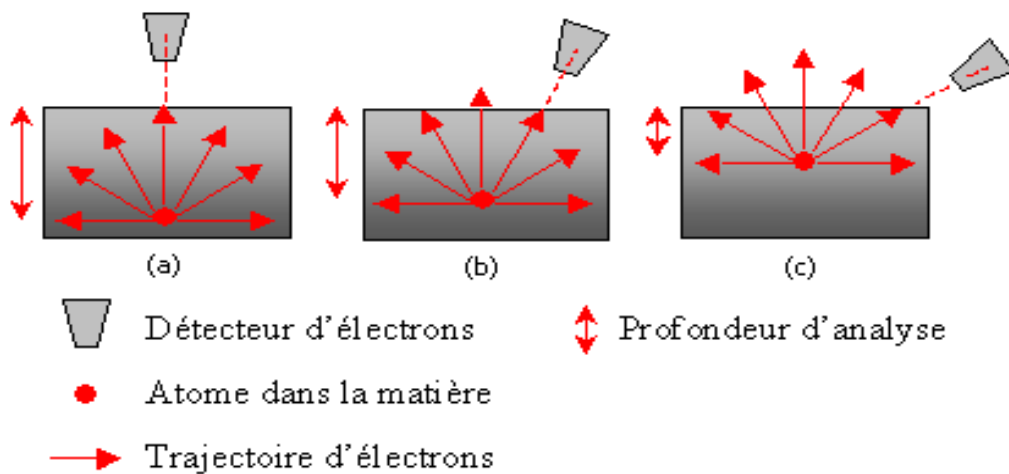


Figure (I.10) : Variation de la profondeur d’analyse en fonction de l’angle de détection: a: normal, b: 10° , c: 45° .

La détermination des densités volumiques des éléments présents en surface est liée directement à la détermination des intensités des pics par le biais des sections efficaces d'ionisation des niveaux analysés.

I.7.2.b. Libre parcours moyen - Profondeur d'analyse

L'ensemble des interactions inélastiques se traduit par l'existence d'un libre parcours moyen qui correspond à la distance moyenne au-delà de laquelle l'électron ne s'échappera pas du solide sans subir de perte d'énergie. Le libre parcours moyen λ des photoélectrons dans la matière est faible et très inférieur notamment à celui des photons incidents.

En XPS la profondeur d'analyse est gouvernée par :

- le libre parcours moyen λ des photoélectrons
- l'angle d'émergence θ des photoélectrons.

La loi d'absorption des électrons dans la matière est de type exponentiel et conduit à des épaisseurs analysées de l'ordre de 3λ . L'angle d'émergence peut varier de 10° à 90° .

La figure (I.9) montre que l'épaisseur analysée d est donné par la relation :

$$d = 3 \cdot \lambda \cdot \sin \theta \quad (\text{I.13})$$

Ainsi, pour un libre parcours moyen λ de 1.5 nm et un angle d'émergence θ de 10° , 45° , 90° , l'épaisseur d analysé sera respectivement de 0.8, 3.2, et 4.5 nm. L'épaisseur analysée sera donc maximale pour $\theta = 90^\circ$ ($d = 3\lambda$), toutefois la relation suivante :

$$I = I_0 \left(1 - e^{-d/\lambda \sin \theta} \right) \quad (\text{I.14})$$

montre, dans ces conditions, que 63.2 % de l'intensité du signal provient de 1λ , 23 % de 2λ , et 8.5 % de 3λ .

La faible valeur de λ , limitant la profondeur d'analyse rend la technique XPS particulièrement bien adaptée à l'étude des surfaces.

I.7.2.c. Analyse angulaire

On peut faire varier la profondeur d'analyse en faisant varier le libre parcours moyen en utilisant des raies X d'énergie différentes. En pratique l'analyse angulaire est une manière efficace de varier la profondeur d'analyse sondée de la surface.

Lors de l'émission des photoélectrons dans toutes les directions, ceux émis avec un angle différent de la normale à la surface doivent parcourir une plus grande distance pour atteindre cette surface figure (I.10.a). A la profondeur limite d'analyse, seuls ceux émis dans l'axe de cette normale arrivent à la surface du matériau. Les autres, du fait d'un parcours trop important, se perdent dans la matière. Pour que ces électrons arrivent à la surface, il doivent être émis par des atomes plus proches de celle-ci figure (I.10.b, c). Ainsi, plus l'angle de détection est important, plus l'atome doit être près de la surface. Par conséquent, on remarque que la détection des photoélectrons à un angle plus rasant permet de sonder les couches plus superficielles de l'échantillon, alors que l'émission normale favorise l'analyse en volume [10]. Par cette méthode, on obtient une répartition en profondeur plus précise des espèces au sein du matériau.

I.7.3. Traitement des pics

Le calcul des concentrations atomiques nécessite la mesure de la hauteur et de l'aire sous le pic XPS. Bien souvent, sur le spectre expérimental, les raies des sous-niveaux étudiés (par exemple 3d_{5/2} et 3d_{3/2} ; 4f_{7/2} et 4f_{5/2}) interfèrent lors de l'engagement des éléments dans des liaisons chimiques différentes, ce qui les rendent proches en énergie. D'une manière générale, cette interférence présente une difficulté pour l'identification directe de ces pics en déterminant leurs positions en énergie et leurs intensités respectives. Il est donc nécessaire de procéder à une méthode de reconstruction des pics. Cette méthode est fréquemment utilisée dans la plupart des techniques spectroscopiques. Elle consiste à attribuer, à la raie de photoémission une équation analytique combinant la forme gaussienne et lorentzienne [8]. La figure (I.11) illustre un exemple de reconstruction des pics des niveaux O1s et C1s dans un échantillon contenant de l'oxygène et du carbone.

La reconstruction des pics est précédée par la soustraction du bruit de fond. Dans notre étude, la soustraction du bruit de fond est effectuée par l'utilisation de la méthode de Shirley [16]. Cette méthode consiste à donner au fond continu une forme non linéaire sous les pics (une forme S de part et d'autre du pic XPS sur la figure I.12). En chaque point, le fond continu est considéré

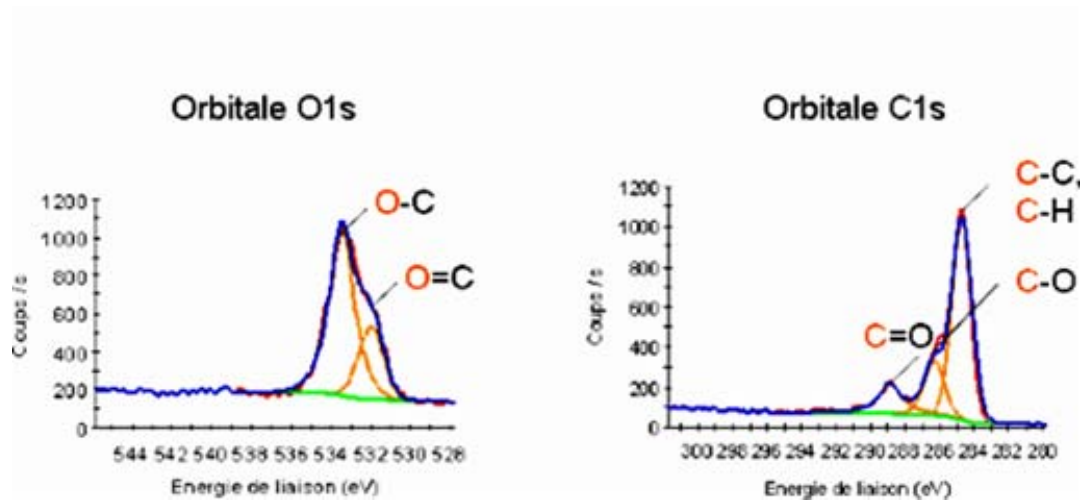


Figure (I.11) : Décomposition des contributions pour deux orbitales dans le cas d'une liaison C-O.

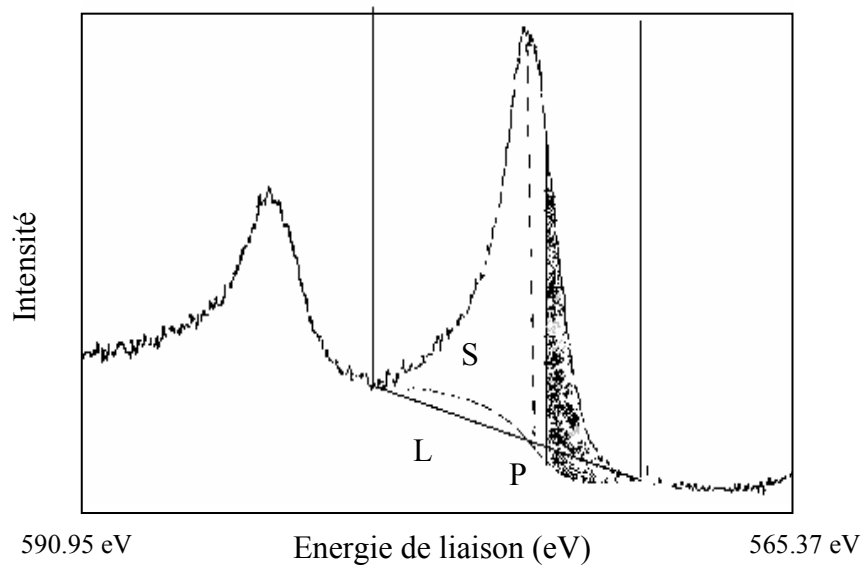


Figure (I.12) : Soustraction du bruit de fond par la méthode Shirley (S) et la méthode linéaire des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du Chrom.

proportionnel à la fraction d'aire du pic mesurée aux faibles énergies de liaison. Sur la figure (I.12) la hauteur du fond continu au point P est proportionnelle à l'aire hachurée. Une autre méthode plus simple, dite linéaire. Elle propose un fond linéaire en joignant par une droite deux points convenablement choisis de part et d'autre part du pic (L sur la figure I.12).

Pour la synthèse des pics, notre démarche a toujours été d'essayer d'utiliser un minimum de pics. L'évaluation de la faisabilité est appréciée à partir :

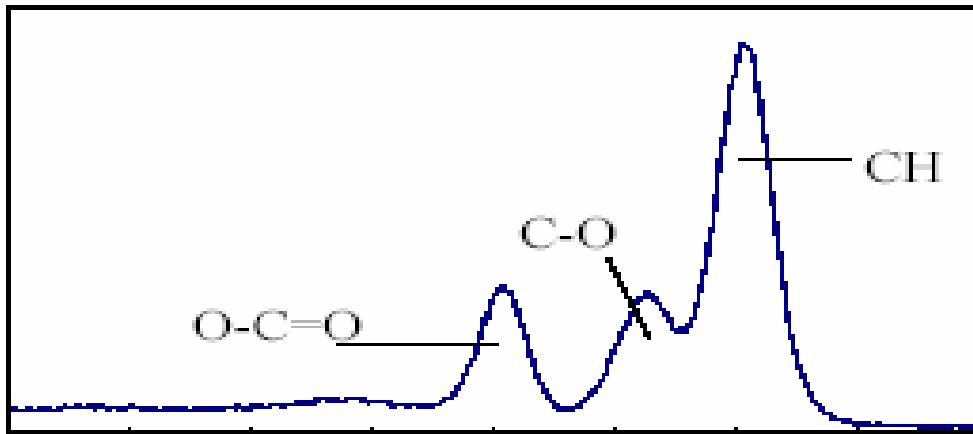
- de la superposition de la courbe somme calculée et de la courbe expérimentale.
- de la valeur de FWHM (*Full Width at Half Maximum*)
- du rapport lorentzien et gaussien L/G de chaque pic.

Pour la reconstruction élémentaire des pics Zr3d, le rapport des niveaux de 3d_{5/2} et 3d_{3/2} doit être du même ordre de grandeur que le rapport des sections efficaces calculées par Scofield [15].

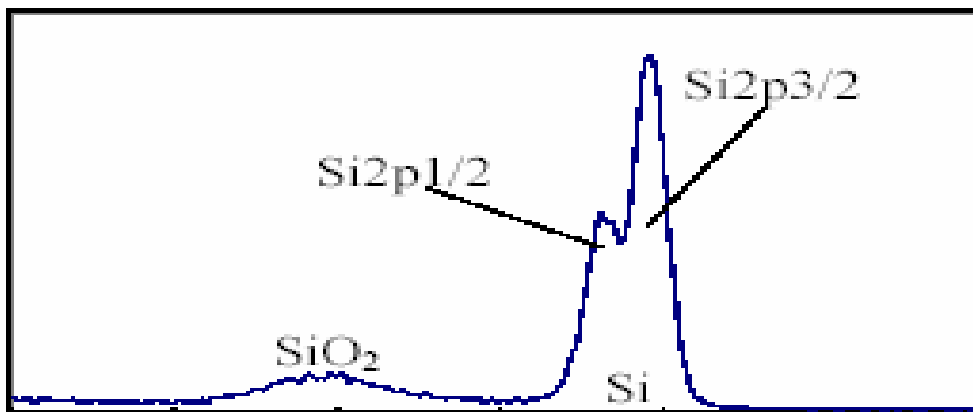
I.7.4. Abrasion ionique

L'étude de la composition de surface d'un matériau est parfois insuffisante. Dans le cas d'implantation ionique, de dépôt de couches minces ou de couche de passivation, il devient nécessaire de connaître la composition chimique des couches internes. Pour accéder à ces couches, il est possible de décaper plus au moins vite les couches successives de la surface d'un échantillon par l'abrasion ionique à l'aide d'un canon qui produit un faisceau d'ions focalisés. Cette technique destructive induit macroscopiquement des irrégularités topographiques superficielles et détériore la résolution en profondeur du profil de concentration et microscopiquement. Elle modifie la surface étudiée par l'enrichissement de cette dernière par les éléments présents dans les couches internes de la matière. Pour les alliages, l'enrichissement superficiel concerne l'élément dont le rendement d'émission ionique est le plus faible [10]. Ainsi elle conduit à la dégradation des composés chimiques. Donc c'est une technique complémentaire de l'XPS, permet de tracer un profil de concentration des espèces constituant le matériau.

Il est important de noter que la résolution des profils de concentration est d'autant plus mauvaise que la profondeur érodée est importante et pour remédier à un tel problème il faut choisir les bonnes conditions de travail.



(a)



(b)

Figure (I.13) : Déplacement chimique – C1s (PET) et spectres Si2p (silicium oxydé).

I.7.4.a. Principe du décapage ionique

Le faisceau d'ions est obtenu par collision entre un gaz et des électrons. Les électrons sont ainsi obtenus à partir de l'émission thermoélectronique, on fait passer un courant dans un filament et on le soumet à un potentiel afin d'en extraire des électrons. Plus le courant d'émission du filament augmente et plus on obtient des ions. Ces ions sont accélérés et condensés en faisceau puis soumis à un balayage qui vient bombarder la surface de l'échantillon. A flux constant, la surface balayée est inversement proportionnelle à la densité de courant. On conclut que la vitesse de décapage des éléments diminuera d'autant que la surface décapée sera grande, et elle diffère selon la composition de l'échantillon. On parle alors de décapage préférentiel. L'impact des ions sur le matériau arrache les atomes de la surface. Ce décapage fait apparaître une nouvelle couche que l'on caractérise par spectroscopie XPS.

I.7.4.b. Les paramètres du canon à ions

Tout au long de notre étude, nous avons utilisée les ions Argon, l'intensité du courant du filament a été fixée à 3 mA et l'énergie de bombardement à 3 keV. L'amplitude de balayage du faisceau d'ions a toujours été choisie maximale (10 mm×10mm) afin de nous affranchir de problèmes éventuels liés aux bords de la zone érodée (surface analysée très supérieure à la surface érodée). La vitesse d'abrasion est estimée entre 0.5 et 0.7 nm/mn [17, 18].

I.7.5. Déplacement chimique

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie de liaison d'orbitale de 0.1 à quelques eV. Cette variation est appelée déplacement chimique ou "*shift*" chimique, car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur. Ce déplacement est associé à l'abaissement de la coordinance des atomes de surface par rapport au volume. Le déplacement d'un pic de photoélectron est calculé par rapport à un pic témoin d'un élément pur, dont l'état métallique (degré d'oxydation zéro) est pris comme référence.

En XPS les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques des éléments (groupements fonctionnels : cas du carbone C1s du PET sur la figure 13.a), l'identification de composés, l'état de valence, la détermination des degrés

d'oxydation (pic Si2p du silicium avec une couche d'oxyde figure 13.b), etc. ... L'ESCA est une méthode d'analyse chimique.

Le déplacement chimique est exprimé par la relation suivante :

$$\Delta E_L = \Delta(-\varepsilon_{HF}) + \Delta E_{relax} \quad (I.15)$$

Avec :

- $\Delta(-\varepsilon_{HF})$ reflète les effets de l'état initial. Il dépend de la polarité statistique des liaisons et des transferts de charge.
- ΔE_{relax} reflète l'influence de la relaxation dans l'état final. Il dépend de la mobilité des électrons et de la polarisation des liaisons.

De nombreuses interprétations théoriques décrivent le concept de ces déplacements chimiques à l'aide des modèles, dont le plus simple dit "modèle à potentiel électrostatique". Ce modèle fait intervenir des lois de l'électrostatique, en tenant en compte les propriétés de l'état initial. Les atomes sont considérés comme des sphères creuses dont la surface est peuplée par les électrons de valence alors que les électrons de cœur se localisent à l'intérieur. Dans ce cas, le déplacement chimique des niveaux de cœur dépend de la variation de potentiel à l'intérieur des sphères. Cette variation est due au changement de la population des électrons de valence. D'après ce modèle qui permet d'estimer l'ordre de grandeur des déplacements ainsi que leur sens, tous les niveaux de cœur ont la même valeur de déplacement et l'énergie de liaison croît algébriquement avec le degré d'oxydation.

Le modèle qui prend en considération les effets de l'état final est le modèle thermodynamique. Le déplacement chimique est calculé par un bilan thermodynamique caractérisant la substitution d'un noyau Z avec une vacance en couche profonde par un noyau (Z+1) [13].

I.8. Application de la technique XPS à cette étude

Les objectifs principaux de cette étude, étaient d'étudier en premier lieu le rôle de l'hydrogène et de la température sur les propriétés électroniques du nickel, et en second lieu

l'évolution en fonction de la température et de l'abrasion ionique des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi.

L'exploitation de la spectroscopie de photoélectrons X, a constituée l'outil principal, et la mieux adaptée pour atteindre notre objectif. Il s'agit en particulier de comparer les propriétés électroniques de la surface du nickel avant et après hydrogénation cathodique, et après différents maintiens en température, en distinguant les influences propres de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur, ainsi que l'effet de la température de maintien.

L'utilisation de l'ESCA permet l'accès à l'identification de l'environnement chimique de la surface du composé intermétallique ZrNi. À l'aide des spectres XPS obtenus après différents maintiens en température, dans la chambre de préparation du spectromètre, suivi par une série d'abrasion ionique sous Argon (Ar^+), nous avons étudié l'évolution des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi dans ces conditions expérimentales.

Chapitre II

Rôle de l'hydrogène et de la température sur les propriétés électroniques du nickel

II.1. Introduction

Le stockage de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Cette méthode consiste à stocker à basse pression l'hydrogène sous forme atomique dans la structure cristalline des métaux en formant ce qu'on appelle des hydrures métalliques.

La réaction directe entre un gaz tel que l'hydrogène et la surface d'un solide tel que le nickel nécessite d'étudier ce processus d'interaction dans un système hydrogène-métal dans des conditions thermodynamiques de température et de pression.

Un des objectifs de cette étude est d'étudier l'influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur, par l'analyse de l'évolution des propriétés électroniques de surface avant et après introduction de l'hydrogène par chargement cathodique. Nous allons aussi étudier le rôle du maintien en température sur ces propriétés.

II.2. Caractéristiques principales de l'hydrogène

Environ 90% des atomes et 75% de la masse dans l'univers sont composés d'hydrogène, le plus léger de tous les éléments. Sur la terre, on trouve l'hydrogène lié sous forme chimique principalement à l'oxygène (eau) ou au carbone (matières organiques) [19].

L'hydrogène est un élément d'électronégativité moyenne, il peut être présent sous la forme d'un gaz pur moléculaire (H_2), sous forme des atomes d'hydrogènes (H), ou sous forme des atomes ionisés (H^+), dans le but de l'implantation de l'hydrogène, il possède trois isotopes (hydrogène 1_1H , deutérium 2_1H , tritium 3_1H), et caractérisé par :

- Masse molaire $H_2 = 2.016$ g.
- $1 \text{ cm}^3 H_2 = 5,38 \cdot 10^{19}$ atomes.
- Distance interatomique métal-hydrogène $d_{M-H} \approx 1,5 \cdot 10^{-1}$ nm.
- Distance interatomique hydrogène-hydrogène $d_{H-H} \approx 0,74 \cdot 10^{-1}$ nm.
- Rayon atomique de l'hydrogène $r_H \approx 0,52 \cdot 10^{-1}$ nm.
- Volume molaire partiel = $2 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

L'hydrogène est un gaz non toxique mais hautement inflammable. Dans l'air, son domaine d'inflammabilité est compris entre 4 et 75%. La molécule d'hydrogène est composée de deux atomes dont le rayon atomique est le plus petit existant dans la nature. Ceci constitue à la fois un désavantage - la moindre petite fuite du système sera perméable - et un avantage, puisque la seule précaution d'ouvrir la fenêtre du laboratoire est déjà une mesure efficace de sécurité grâce à la volatilité du gaz.

L'interaction entre les molécules d'hydrogène est faible en comparaison avec les autres gaz. Ceci se remarque principalement aux environs de la température critique ($T_c = 33.0$ K) de l'hydrogène. En dessus des températures critiques et en dessous de la pression critique ($P_c = 13$ bars), l'hydrogène se comporte presque comme un *gaz parfait*. L'équation de Van der Waals donne le comportement de n'importe quel *gaz réel* pour n moles de ce gaz s'il ne peut être assimilé à un gaz parfait,

$$\left(P + \frac{n^2}{V^2} \cdot a \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{II.1})$$

Avec les coefficients $R = 8.3144$ J/K/mol; $a = 2.476 \cdot 10^{-2}$ m⁶ Pa/mol²; $b = 2.661 \cdot 10^{-5}$ m³/mol.

Le coefficient a corrige l'interaction entre les molécules d' H_2 et b compense le volume propre des molécules.

Le contenu énergétique de l'hydrogène se trouve sous forme chimique. L'ion H^+ ne possédant aucun électron, devient très attractif pour les autres atomes. Ainsi, la stabilisation avec les électrons des atomes voisins libère de grandes quantités d'énergie. L'atome d'hydrogène est l'élément dont le gain d'énergie par électron est le plus grand du tableau périodique des éléments car le rapport entre les électrons de valence et les protons du noyau est le plus élevé.

En tant que combustible, l'hydrogène fournit de l'énergie thermique ou électrique à partir de la transformation chimique de la liaison de l'hydrogène avec d'autres atomes. Cette liaison provient de l'interaction de Coulomb entre l'électron de valence et le proton [19].

II.3. Adsorption et désorption

II.3.1. Adsorption d'un gaz ou d'un liquide dans un solide

L'adsorption est un fait bien connu, que les solides poreux peuvent retenir des volumes importants de gaz condensable. Il est généralement accompagné d'un dégagement de chaleur et croit avec la facilité de liquéfaction du gaz. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser [20] en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

Quand un gaz réagit avec une surface solide, il faut bien admettre que dans une première étape, le gaz arrive en surface il interagit puis réagit avec le solide. De plus, à l'intérieur d'un solide, les ions, les atomes ou les molécules du réseau sont maintenus par des liaisons chimiques à des positions d'équilibre bien définies, de ce fait il existera en surface des liaisons qui ne sont pas utilisées, cette surface peut être considérée comme un polyradical, dont les liaisons libres peuvent être saturées par des ions, des atomes, ou des molécules, qui peuvent être ceux ou celles d'un gaz ou un liquide. Ce phénomène est celui de l'adsorption.

Généralement, l'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. L'équilibre s'établit à une vitesse, qui dépend de la température, de la pression, et des forces qui entrent en jeu entre le gaz ou le liquide appelé « adsorbat » et le solide appelé « adsorbant » [21]. On caractérise deux types d'adsorption :

- La physisorption : due à l'interaction faible des nuages électroniques du gaz ou du liquide avec la surface solide, ces forces à longue distance de Van's der Wall sont très peu énergétiques (< 0.3 eV), et certains espèces comme les gaz rares ne peuvent se lier que de cette manière, d'autre part sont des forces attractives, comme l'interaction dipole-dipole, et les forces similaires se produisant lors de la condensation de vapeur sur un liquide de même composition. Des surfaces particulièrement inertes (graphite, silicium passivé à l'hydrogène, rhénium sulfuré) peuvent favoriser la physisorption mais en général la température de celle-ci doit être basse car l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire à la désorption [22].
- La chimisorption : elle implique les liaisons chimiques similaires celles se produisant lors d'une réaction chimique, et un transfert d'électrons entre le solide, et le gaz, c'est-

à-dire des électrons sont partagés entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, donc les orbitales électroniques de ses derniers se recouvrent. Ce type d'adsorption est localisé et très énergétique (>1 eV) [22].

Expérimentalement, il est possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères comme : la chaleur d'adsorption et la vitesse du processus [21].

La vitesse d'adsorption est donnée par la loi suivante :

$$\frac{dN_i}{dt} = \chi \cdot \frac{AN^*}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot T \cdot k_B}} \cdot P \quad (\text{II.2})$$

Avec :

N_i : le nombre de molécules identiques adsorbées.

N^* : le nombre total des centres d'adsorption (par unité de surface).

A : la surface effective d'une molécule adsorbée.

M : la masse de l'atome, P est la pression du gaz, T la température absolue.

k_B : constante de Boltzman.

Le facteur χ se présente, comme la probabilité pour qu'une molécule gazeuse après avoir frappée un centre d'adsorption de la surface Y reste fixée.

- L'adsorption est non activée si $\chi = 1$
- L'adsorption est activée si $\chi = \exp(-E_A/k_B T)$.

E_A : l'énergie d'activation.

II.3.2. Adsorption et désorption d'hydrogène à la surface d'un métal propre

L'hydrogène possède un rayon de même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique ce qui lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion dans les métaux. Il se dissout dans le réseau métallique sous forme atomique. Donc, la réaction $H_2 \leftrightarrow 2H$ doit se dérouler à la surface métallique pour l'adsorption et la désorption, et l'énergie de dissociation est assez grande et représente une barrière énergétique qui diminue la vitesse de réaction.

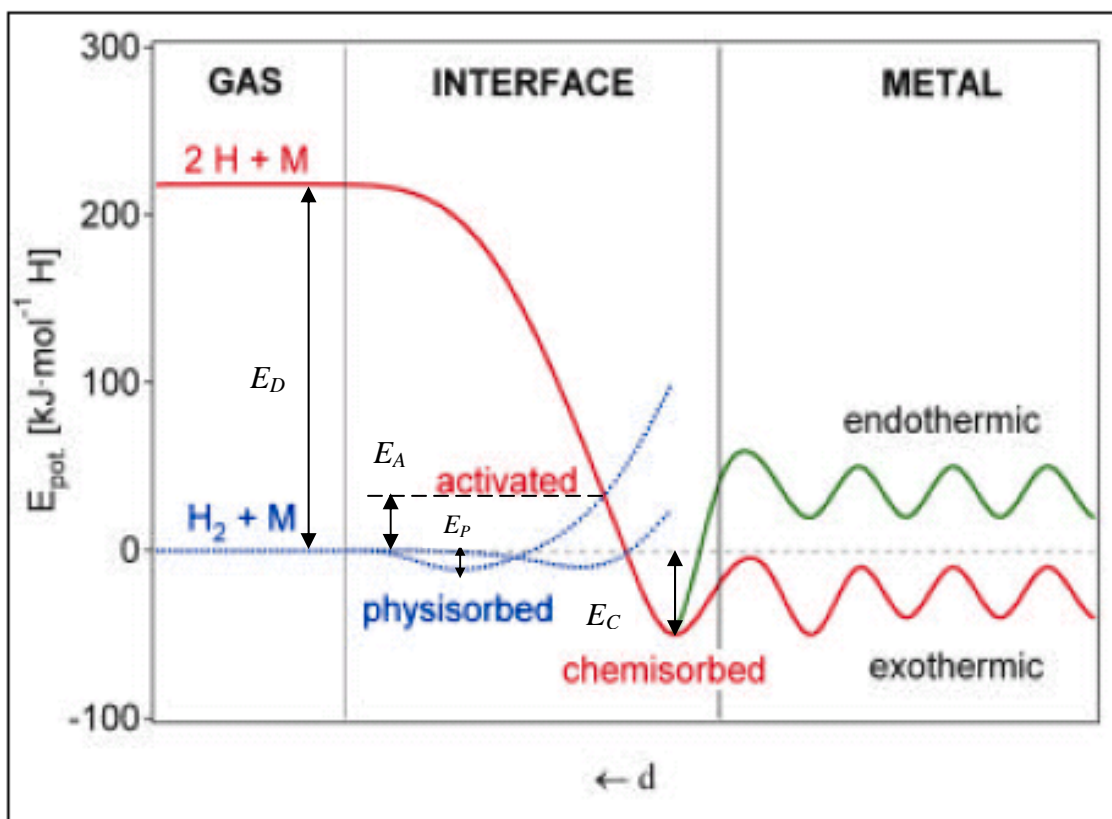


Figure (II.1) : Courbes d'énergie potentielle dans le modèle de Lennard-Jones pour le système hydrogène- métal.

Les courbes de l'énergie potentielle d'une molécule H_2 , respectivement de deux atomes $2H$ en fonction de la distance d de la surface du métal M calculée dans le modèle de Lennard-Jones sont représentées sur la figure (II.1) [19]. Loin de la surface, les deux courbes ' H_2+M ' et ' $2H+M$ ' sont séparées par l'énergie de dissociation : $E_D = 436 \text{ kJ/mol } H_2$. Le faible minimum de la courbe ' H_2+M ' correspond à la physisorption de H_2 avec une énergie de physisorption $E_p = 30 \text{ kJ/mol } H_2$, tandis que le minimum profond de la courbe ' $2H+M$ ' correspond à l'hydrogène atomique chimisorbé avec une énergie de chimisorption $E_c = 100 \text{ kJ/mol } H_2$ [23]. On parle de chimisorption activée (non activée) si l'interaction des deux est en dessus (dessous) de l'énergie zéro [21].

Une molécule qui adhère à la surface doit dissiper son énergie cinétique ainsi que l'énergie de vibration et de rotation. Il est probable que l'énergie est dissipée selon deux processus :

- L'excitation de phonons,
- La création des paires électron-trou.

L'adsorption et la désorption de l'hydrogène sont des processus réversibles, ils peuvent être décomposés en stades successifs [23] :

- La molécule H_2 dépasse l'énergie d'activation E_A .
- Dissipe son énergie cinétique et chimisorbée par dissociation.
- Après une migration à la surface, les deux atomes H pénètrent dans la première couche et diffusent dans le réseau métallique.

Pour la désorption, les atomes H :

- Diffusent en direction de la surface.
- Pénètrent la première couche et atteignent l'état chimisorbé.
- Avant d'être capable de quitter la surface, ils doivent se recombinaison en molécule H_2 par migration en surface (désorption associative). L'énergie d'activation de la désorption est $(E_A + E_C)$.

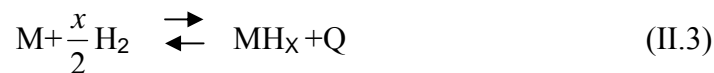
La liaison métal-*H* est de nature électronique, la compréhension de la surface et de l'adsorption de l'hydrogène demande une description des propriétés structurales, thermodynamiques (chaleur d'adsorption, composition d'équilibre, phases) et les propriétés électroniques et magnétiques (nature de la liaison chimique) aussi bien que les propriétés dynamiques et cinétiques (vibration, rotation, diffusion).

Des études théoriques et expérimentales de l'adsorption d'hydrogène sont accomplies sur des surfaces monocristallines et idéales. L'adsorption sur les surfaces réelles est un phénomène plus complexe probablement à cause de l'hétérogénéité physique et chimique des surfaces. Les défauts surfaciques (joints de grains) et la présence des impuretés (atomes étrangers) affectant l'adsorption [24].

II.4. Comportement thermodynamique des hydrures

La formation de l'hydrure va dépendre des conditions de température et de pression d' H_2 appliquées au système *métal-hydrogène*. Ainsi, la grandeur thermodynamique de l'enthalpie de formation qui caractérise la stabilité d'un hydrure est déterminée à partir des pressions d'équilibre des différentes isothermes de pression-concentration d'hydrogène.

La thermodynamique est l'étude des échanges énergétiques au sein d'un système. Elle permet de prévoir si une réaction peut se faire ou non. Le processus de formation des hydrures métalliques consiste à mettre l'hydrogène gazeux en contact avec un métal, pour que les molécules de l'hydrogène pénètrent dans le réseau métallique à la surface du métal suivant la réaction :



- M : le métal
- MH_x : l'hydrure
- Q : quantité de chaleur libérée de la réaction exothermique. Elle est égale à l'enthalpie de formation de l'hydrure.
- $X = \frac{C_H}{C_M}$ est la capacité, c'est une valeur expérimentale.

La réaction (II.3) est décrite par un réseau d'isothermes de diagramme pression-composition représenté sur la figure (II.2).

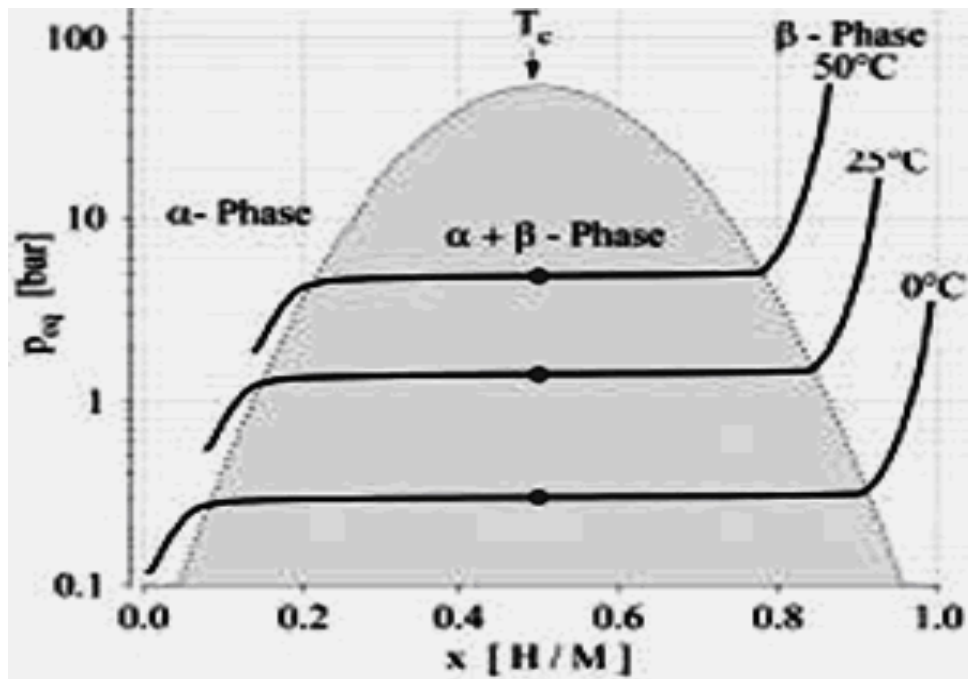


Figure (II.2) : Diagramme d'équilibre pression-composition d'un hydrure métallique, isotherme idéal.

En électrochimie, les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène sur la surface du métal sont les mêmes que dans la phase gazeuse, à part qu'en électrochimie, l'hydrogène se présente sous forme d'eau au départ et se dissocie ensuite pour former un hydrogène atomique. Dans l'interaction avec le métal, la seule différence intervient dans le fait que la pression d'hydrogène correspond à une différence de potentiel. L'enthalpie de formation d'une telle réaction représente la chaleur endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$) lors de la formation de l'hydrure, mesurée calorimétriquement à pression constante. L'entropie de réaction varie très peu pour les hydrures, elle est donc donnée principalement par l'hydrogène.

La thermodynamique de l'interaction *hydrogène-métal* se décrit par l'utilisation de diagrammes de phase. Ils se déduisent à partir de la température et de la pression d'équilibre d'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène dans le métal.

Sur la représentation graphique (II.2), dans la phase α , l'hydrogène moléculaire approche la surface et se dissocie en hydrogène atomique H et se lie sur le métal dans des états de chimisorption. Les atomes d'hydrogène commencent à diffuser dans le métal et forment la solution solide α . Dans cette phase, la concentration ($X < 0.1$ H/M) dépend de la pression selon l'équation de Sievert [25],

$$X = \frac{1}{K_s} \cdot \sqrt{P} \quad (\text{II.4})$$

où K_s est la constante de Sievert dépendante de la température, X est la concentration d'hydrogène et P est la pression. Dans cette loi qui ne s'applique qu'avec une faible concentration d'atomes d'hydrogène, l'interaction entre les atomes d'hydrogène voisins est négligée.

Si l'hydrure continue d'absorber de l'hydrogène, la concentration augmente et la phase α va devenir saturée. L'interaction entre les atomes d'hydrogène $H-H$ devient importante. La phase d'hydrure β commence par la nucléation et la diffusion de l'hydrogène atomique H dans le *bulk* du métal. Les atomes d'hydrogène occupent les interstices du réseau de métal et forment une liaison métallique. Ce type de liaison existe uniquement dans le cas des hydrures métalliques avec les métaux de transition. L'intercalation de l'hydrogène atomique chimisorbé depuis la

surface dans le *bulk* s'accompagne d'une réaction endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$) figure (II.1).

L'occupation des interstices de métal par l'hydrogène va provoquer une extension du réseau (élevant jusqu'à 30% son volume initial). Cette étape correspond au plateau de pression où les phases α et β coexistent. Lors de la première absorption d'hydrogène, les tensions dans le réseau vont devenir si grandes, que le métal va être réduit en poudre avec une taille des grains entre 5 et 10 μm . Une fois l'hydure formé, dans chaque grain de métal, tout le système se trouve dans la phase β , et la pression augmente en même temps que la concentration d'hydrogène [19].

II.5. Le nickel

II.5.1. Historique

L'utilisation du nickel est très ancienne, et l'on peut remonter jusqu'à - 3500. Toutefois vu que le minerai du nickel était souvent confondu avec celui d'argent, sa connaissance et ses usages ne seront développés que bien plus tard.

Le minerai contenant du nickel, la niccolite, était très apprécié pour sa capacité à colorer le verre en vert. En 1751, le chimiste Suédois Axel Frederik Cronstedt essaya d'extraire du cuivre du Kopparnickel (faux cuivre), appelé maintenant niccolite et obtint à la place un métal blanc qu'il appela nickel. Signalons que la première pièce de monnaie en nickel date de 1881.

II.5.2. Caractéristiques notables

Le nickel est un métal blanc argenté (reflet gris) qui possède un état éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline.

Dans l'échelle des potentiels normaux le nickel est noble par rapport au fer et actif par rapport à l'hydrogène. Le nickel résiste aux acides non-oxydants dilués et ne se corrode pas dans l'eau désaérée à température ambiante mais à l'eau de mer il subit une corrosion par piquuration. A des températures supérieures à 875°C, le nickel a une très bonne résistance à l'oxydation à l'air mais pour des températures plus élevées, il se corrode tout au long des joints de grains.

Grâce à cette résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est fréquemment accompagné de cobalt. Il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme.

II.5.3. Propriétés physiques et chimiques

Le nickel est un métal de transition de symbole Ni, sa masse atomique est 58.96, dont le numéro atomique est 28. Dans le tableau périodique, le nickel est un élément du groupe VIII de configuration électronique [Ar] 3d⁸ 4s², il possède une structure cristalline cubique à faces centrées avec un paramètre de maille égale à 0.3524 nm. Après traitement de recuit, le nickel devient ductile avec une elongation de 30%.

A l'état ordinaire de 25°C, le nickel est un solide ferromagnétique. La molécule typique du nickel est l'oxyde de nickel NiO. Il existe d'autres molécules comme le sulfite de nickel Ni₃S₂, ainsi que la molécule NiSb (Nickel Antimoine), et la molécule NiAs (Nickel Arsenic).

Sur le tableau (II.1) ci-dessous, nous avons reporté les principales propriétés physiques et chimiques du nickel pur.

Propriété	Valeur
Densité à 20°C	8.9 g/cm ³
Résistivité à 20°C	6.8 microhm-cm
Vélocité du son à 20°C	4970 m/s
Abondance	0.01%
Electronégativité	1.91
Volume molaire	6.59×10 ⁻⁶ m ³ /mol
Masse volumique	8908 kg/m ³
Chaleur massique	440 J/kg.K
Conductivité électrique	14.3×10 ⁶ S/m
Conductivité Thermique	90.7 W/m.K
Température de fusion	1728 K
Température de vaporisation	3186 K
Energie de fusion	17.47 kJ/mol

Energie de vaporisation	370.4 kJ/mol
Pression de la vapeur	237 Pa à 1726 K

Tableau (II.1) : Propriétés du nickel pur.

II.5.4. Hydrures de nickel

L'introduction de l'hydrogène dans le nickel pur est réalisée par la technique de l'hydrogénation électrolytique, cette méthode conduit à la formation d'un hydrure NiH_{0.7}. Tavares et al [26] ont montré que la phase hydrogénée du nickel déterminée par la diffraction X, indique la formation d'une phase métastable paramagnétique NiH_{0.67} (phase β). Cette phase possède une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille égale à 0.371 nm, et une densité égale à 7.66 g/cm³. Shizuki et al ont tracé le diagramme de phase (pression-composition-température) à haute pression [27].

Récemment, des chercheurs ont réalisé une étude sur la formation des hydrures et des alliages à base de nickel. Ils se sont intéressés au rôle de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques et les propriétés de transport [28].

II.5.5. Applications

Les applications du nickel pur sont beaucoup moins importantes que celles sous formes d'alliages avec d'autres composantes. Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des alliages), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories :

- Alliages fer-nickel : ils sont utilisés pour leurs propriétés physiques, parfois étonnantes. Par exemple, l'invar, alliage fer-nickel contenant 36% de nickel (FeNi), est quasiment indilatable en-dessous de 200°C. Il est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), et dans les écrans de téléviseurs cathodiques. Cet alliage ainsi destiné à des domaines où les pièces sont soumises à des variations de température (horlogerie).
- Alliages cuivre-nickel : ils présentent une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide ou marin, ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage. Ces alliages sont employés pour le dessalement de l'eau de mer.

- Superalliages : c'est ainsi qu'on appelle une famille d'alliages de composition complexe, à base de nickel (ou de cobalt), présentant une excellente résistance à la corrosion. Ce sont des matériaux de choix pour les turboréacteurs (aéronautique). Le développement de ces alliages a accompagné celui des moteurs d'avions depuis le milieu du XX^{ème} siècle.

Le nickel forme avec le titane un alliage appelé Nitrinol, cet alliage est considéré comme étant un biomatériau puisqu'il appliqué dans l'implantologie, et la fabrication des montures de lunette. Le nickel est aussi utilisé dans la cathode des accumulateurs Nickel-Cadmium et Nickel-Métal Hydrure composant les batteries rechargeables. Le nickel est aussi utilisé dans la fabrication des appareils ménagers (résistances électriques chauffantes), automobile (soupape d'échappement de moteur), et pour certains type de cordes métalliques.

II.6. Hydrogénation de la surface du nickel par chargement cathodique

II.6.1. Généralités

L'hydrogénation des matériaux sous forme de poudre est généralement réalisée en phase gazeuse. Nous avons choisi d'introduire de l'hydrogène dans des échantillons massifs de nickel par chargement cathodique, en milieu aqueux à température ambiante.

La technique du chargement cathodique est facile de mise en œuvre et bien connue pour être efficace du point de vue de l'hydrogénation d'un bon nombre de matériaux ; elle consiste en l'électrolyse d'un mélange ou d'une solution aqueuse acide ou basique, l'hydrogène se dégageant sur l'échantillon qui joue le rôle de cathode. Elle permet de développer des fugacités d'hydrogène très élevées à la surface de la cathode [29].

De plus, à l'inverse des techniques d'hydrogénation en phase gazeuse, elle permet de s'abstraire facilement des couches superficielles d'oxyde ou d'hydroxyde, par une réduction ou par étape préliminaire de dissolution de la surface destinée à éliminer la couche superficielle.

II.6.2. Conditions d'hydrogénation cathodique

II.6.2.a. Nature de l'électrolyte

Il est bien connu que la pénétration de l'hydrogène introduit par chargement cathodique

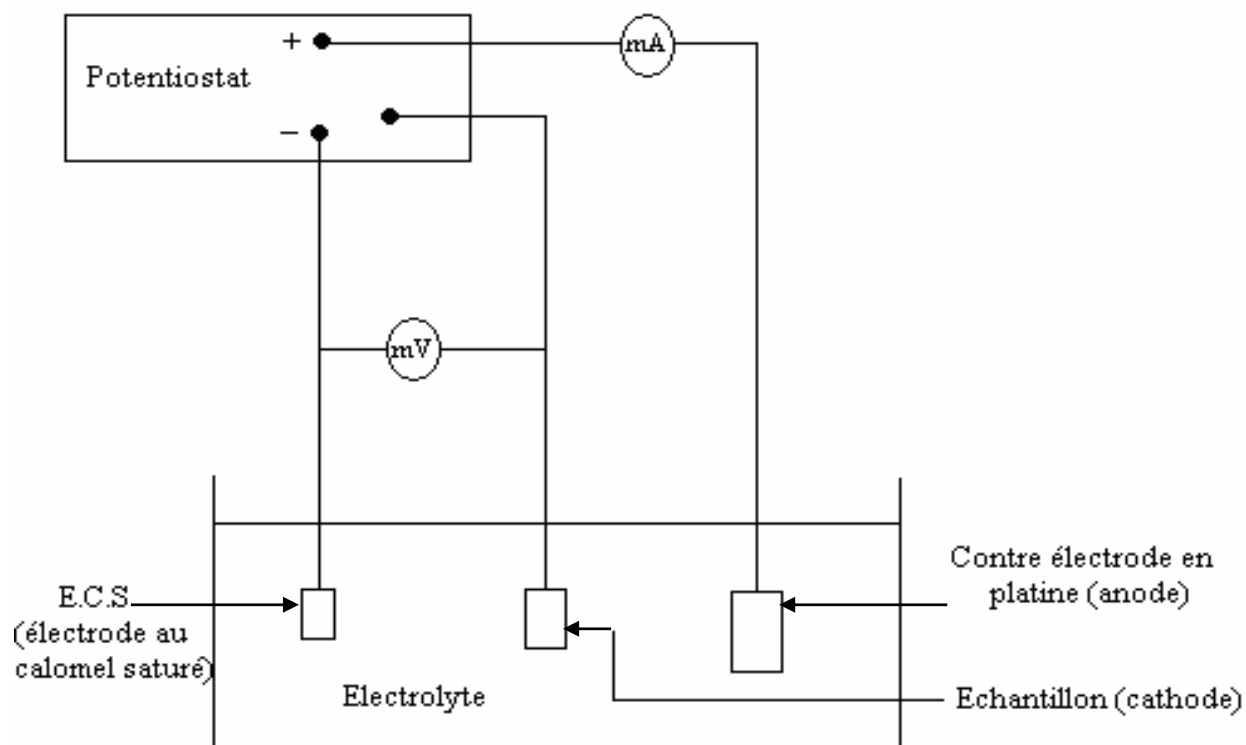


Figure (II.3) : Schéma du chargement cathodique.

dans les matériaux se fait plus facilement à partir de milieux acides que de milieux basiques.

Dans le cas du nickel, les chargements ont été réalisés à la température ambiante pour bénéficier de très fortes fugacités d'hydrogène associées à ces conditions, les essais à température ambiante ont été réalisés de façon classique par chargement potentiostatique dans une solution aqueuse.

Le schéma du chargement cathodique est représenté sur la figure (II.3). Il s'agit d'un montage classique à trois électrodes :

- une électrode en platine branchée au pôle positif (+) du potentiostat, c'est l'anode.
- une deuxième électrode branchée au pôle négatif (-) du potentiostat, c'est la cathode (échantillon).
- la troisième électrode est une électrode au calomel saturé E.C.S, elle est prise comme une électrode de référence standard. Elle est constituée de mercure en équilibre avec Hg_2^{++} , dont l'activité ($[\text{Hg}^{++}]$) est déterminée par la solubilité de Hg_2Cl_2 (chlorure mercurique au calomel). Ces trois électrodes sont immergées dans l'électrolyte considéré.

Ce chargement électrolytique s'effectue préférentiellement à partir des milieux acides pour lesquels le processus de décharge cathodique est direct :



Les chargements en milieux basiques (par exemple : NaOH) nécessitent un processus différent, du type :



dont le rendement semble moins élevé [30].

Les milieux fréquemment utilisés sont des solutions d'acide sulfurique normale H_2SO_4 (1N). Les effets de l'hydrogène introduit par chargement électrolytique dans la solution H_2SO_4 sur le nickel pur ont été étudiés par Tavares et al [26]. On peut ajouter dans ces solutions des éléments qui jouent le rôle d'accélérateur de la pénétration de l'hydrogène dans le métal ; par exemple l'ajout de faible quantité de "poison" tel que As_2O_3 favorise une forte adsorption d'hydrogène sur la surface du métal et le fort gradient de concentration qui en résulte augmente le flux d'hydrogène dans le matériaux [31]. Nous avons utilisé l'électrolyte : H_2SO_4 (1N) + 0.05 g/l As_2O_3 pour l'hydrogénation cathodique à 20°C du nickel.

II.6.2.b. Conditions électrochimiques

Le flux de l'hydrogène susceptible de pénétrer dans le métal est fonction de la surtension imposée à partir de laquelle on peut estimer la pression équivalente d'hydrogène sur la surface du métal sous réserve de connaître le mécanisme de décharge de l'hydrogène dans les conditions considérées [32].

Compte tenu des impératifs du diagramme de POURBAIX, qui définit pour une température donnée, la stabilité des espèces en présence, en fonction du pH du milieu (l'électrolyte) où [$pH = -\log [H^+]$] et du potentiel imposé, nous avons choisi $V_{E.C.S} = -850$ mV, qui d'une part, nous situe dans le domaine d'immunité et d'autre part correspond à des valeurs de courant de décharge relativement élevées qui laissent espérer une bonne hydrogénation du nickel.

Sur le diagramme de POURBAIX, les valeurs du potentiel sont données par rapport à l'électrode à hydrogène. Nous avons utilisé une électrode de référence au calomel saturé E.C.S.

$$V_{E.C.S.} = V_{H_2} + 250 \text{ mV} \quad (II.7)$$

alors $V_{H_2} = -1100$ mV

La durée du chargement cathodique est de 60 mn à 25°C en raison de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans le nickel. Généralement, la diffusion de l'hydrogène dans les métaux est extrêmement rapide, atteignant dans certains cas 10^{-4} cm²/s à hautes températures [33]. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les métaux est donné par une fonction d'Arrhenius de type :

$$D = D_0 \exp (-E_A/k_B T) \quad (\text{II.8})$$

Où le facteur pré-exponentiel D_0 présente le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau à la température ambiante, E_A est l'énergie d'activation de diffusion de l'hydrogène dans le matériau. Les valeurs très élevées du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau correspondent aux valeurs très faibles de l'énergie d'activation E_A .

Dans le cas du chargement en milieux basiques (NaOH 0.1N ou NaOH 45% poids) le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel est égal à $(4.8 \pm 0.25) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 25°C. Pour des températures supérieures à la température ambiante, le coefficient de diffusion D est égal à $(14.6 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 60°C, et à 100°C D égal à $(95 \pm 6) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [34], donc la diffusion de l'hydrogène devient rapide à haute température.

II.7. Etude par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Pour étudier la surface hydrogénée tout en limitant la cinétique de décomposition de l'hydrure, nous avons utilisé un porte-échantillon permettant de maintenir l'échantillon à basse température (-150°C). Ce dispositif a l'avantage de limiter (aux basses températures) la cinétique de désorption de l'hydrogène et par conséquent la décomposition de l'hydrure (cas du nickel) permettant ainsi la comparaison sur un même échantillon, de spectres dans les états hydrogéné puis déshydrogéné.

II.7.1 Rappels bibliographiques des propriétés électroniques du nickel

II.7.1.a. Nickel non hydrogéné

Les métaux de transition sont des métaux dont les états de valence ont un caractère d très marqué. Les électrons d ont la propriété d'être partiellement localisés, et partiellement itinérants. L'originalité de cet état tient au fait que leurs orbitales sont petites comparées à celles des autres états de valence de même énergie [35].

Différents auteurs [35] ont fait l'historique de la rivalité qui a existé entre les deux approches possibles pour la description des électrons d : l'image atomique d'orbitales localisées ou l'image d'orbitales moléculaires. Les deux approches ont été affinées : l'introduction des termes d'échanges interatomiques a permis de rendre compte des corrélations dans le modèle

localisé ; dans le modèle de bande on tient compte de corrélations interatomiques de Coulomb et d'échange.

Initialement défendue par Pauling [36] dans une fameuse dispute avec Mott, l'approche "atomique" a connu un regain d'intérêt dans les problèmes de magnétisme [37] et d'énergie de cohésion [38]. Mais pour expliquer un certain nombre d'autres propriétés, il semble que le modèle de bande est mieux adapté.

Ce dernier proposé par Mott [39] et Slater [40] est très simple :

- une bande d assez étroite (de largeur 5 à 10 eV typiquement) chevauche une bande s très large (celle-ci englobe dans ses zones supérieures une partie appréciable de caractère p).
- l'hybridation s-d, considérée comme une perturbation ne modifie la structure de bandes que localement dans l'espace réciproque.

Différentes mesures par spectrométrie XPS ont montré que les pics de photoémission du nickel comprenaient une structure satellite, à 5 eV environ de la raie principale. Hüfner et Wertheim [41] montrent qu'un satellite est associé à toutes les raies du nickel et suggèrent que ce pic additionnel est dû à la création d'un trou dans les états 3d en même temps que la photoémission de l'électron de cœur.

On peut s'attendre en effet à un fort couplage entre le trou créé dans un niveau de cœur et la bande de conduction puisque les spectres des niveaux de cœur présentent une forte assymétrie. Cette diffusion d'un électron d par le trou créé serait favorisée dans le nickel du fait de la forte densité d'états d au niveau de Fermi. Si l'électron d diffusé provient de l'ion sur lequel le trou de cœur a été créé, on a un état final à deux trous dont l'énergie serait environ 6 eV plus faible que celle d'un état à un trou. Une grande particularité du nickel qui rend possible l'observation de cet état final à deux trous est la faible largeur de la bande d (5 à 10 eV typiquement) [42], ce qui signifie une grande localisation des électrons d [35].

II.7.1.b. Nickel hydrogéné

La formation de l'hydrure conduit à des changements dans la structure électronique d'un métal de transition.

- rétrécissement de la largeur de bande à cause de l'expansion du réseau.
- abaissement des états occupés du métal pour former la bande induite par l'hydrogène avec les états H(1s).
- abaissement de quelques états vides dans la bande de conduction.
- déplacement de E_F pour accommoder la partie restante de l'électron ajouté.

L'hydrogène se dissout dans le nickel par réaction endothermique, et l'hydrure est instable dans les conditions normales de température et de pression [43]. L'hydrogénation cathodique et l'implantation ionique ont été utilisées pour préparer NiH_x dans l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 2$.

L'aimantation décroît linéairement avec la concentration en hydrogène et atteint la valeur zéro pour $x = 0.8$; cela correspond à la formation de la phase $\beta NiH_{0.8}$ qui est non magnétique.

La structure de bandes calculée pour le composé NiH par Gupta et Burger [44] conduit à un résultat compatible avec les mesures d'aimantation : les trous dans la bande d qui existent dans le métal sont remplis dans l'hydrure.

L'étude par photoémission angulaire de la bande de valence de Ni monocristallin, hydrogéné par implantation ionique à basses températures, a été réalisée par Chandris [35]. Elle montre l'existence dans la bande de valence du nickel deux satellites situés à 6 et 13 eV au dessous du niveau de Fermi. Dans le nickel hydrogéné, le satellite à 13 eV disparaît complètement, et l'intensité du satellite à 6 eV a diminué d'un facteur 2 ; ceci est en accord avec le remplissage des états 3d.

II.7.2. Résultats expérimentaux

II.7.2.a. Bande de conduction

L'analyse par spectroscopie des photoélectrons de l'hydrure de nickel n'avait pas été réalisée jusqu'ici en raison de l'instabilité de cet hydrure à la température ambiante [43].

Nous avons pu constater une rapide évolution des spectres en fonction du temps de maintien dans le spectromètre, que l'on peut associer à une forte désorption de l'hydrogène et qui limite considérablement les observations.

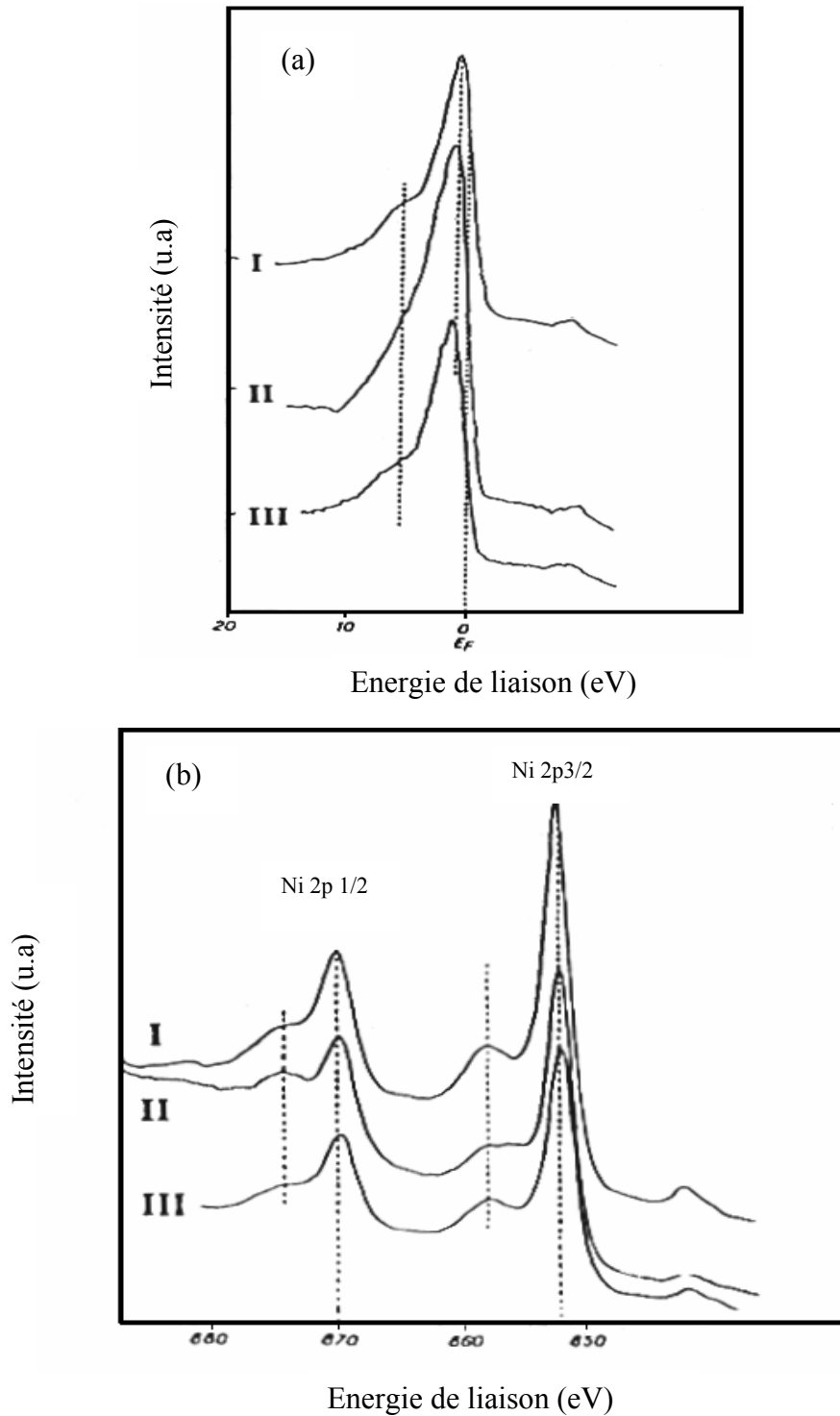


Figure (II.4): Rôle de l'hydrogène cathodique sur la bande de valence et les niveaux de cœur du nickel.

- a) Bande de valence, b) Ni2p (niveaux de cœur)
- 1) non hydrogéné + Ar⁺ 20 mn
- 2) hydrogéné + Ar⁺ 0 mn
- 3) hydrogéné + Ar⁺ 15 m

Le spectre du nickel non hydrogéné représenté sur la figure (II.4.a), montre que le niveau de Fermi est situé dans une région d'une forte densité d'états. La bande d n'est pas entièrement remplie comme en témoigne la présence du satellite à environ 6 eV en dessous de E_F , ce satellite est caractéristique d'une bande d incomplète en présence d'effets de corrélation. Il a été attribué à la configuration $3d^8$ d'états finaux pour lesquels l'interaction intra-atomique coulombienne entre trous localisés sur Ni est importante [45].

Après l'introduction de l'hydrogène cathodique, on remarque bien que l'intensité du satellite est diminuée, ce qui traduit un remplissage progressif de la bande d, accompagné en même temps par un léger déplacement de E_F vers les plus fortes énergies par rapport au sommet du pic de la bande de conduction.

Les spectres obtenus après abrasion ionique s'expliquent par la forte instabilité de l'hydruure et par une désorption accélérée de l'hydrogène lorsque la surface est soumise au faisceau d'ions Argon (Ar^+).

II.7.2.b. Niveaux de cœur

Nous avons suivi le rôle de l'hydrogène sur l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p de l'état non hydrogéné et des états hydrogéné et abrasé sous argon (Ar^+).

Sur la figure (II.4.b) nous présentons les spectres XPS sur la même courbe pour pouvoir effectuer une analyse comparative entre les différents états. La forme générale et la position des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p que nous avons obtenus, sont identiques à ceux du nickel trouvés par des études antérieures [46, 47].

Le nickel métallique présente pour les niveaux cœur 2p un spectre bien connu et très intense par rapport aux autres états figure (II.4.b) spectre 1. La position du pic principal Ni2p_{3/2} varie peu d'un auteur à l'autre dans les travaux antérieurs [48,49].

La reconstruction du pic Ni2p_{3/2} figure (II.5-1), indique pour l'état non hydrogéné et abrasé 20 mn sous argon (Ar^+) que la composante Ni2p_{3/2} est localisée à 852.7 eV.

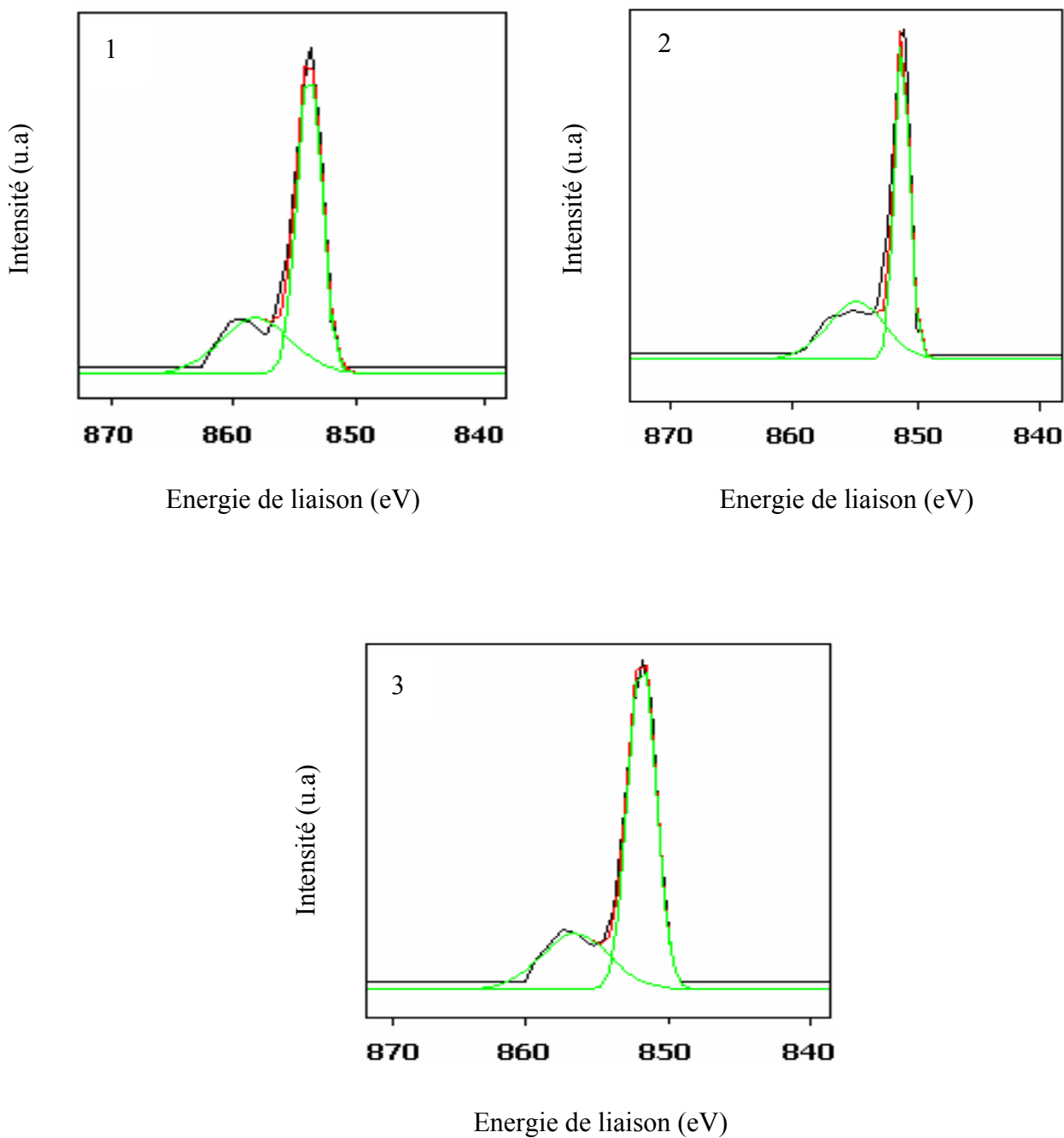


Figure (II.5): Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p.

- 1) non hydrogéné + Ar⁺ 20 mn
- 2) Hydrogéné + Ar⁺ 0 mn
- 3) Hydrogéné + Ar⁺ 15 mn

Après introduction de l'hydrogène cathodique dans le nickel pur, les spectres 2 et 3 de la photoémission des niveaux de cœur Ni2p_{3/2} et Ni2p_{1/2} figure (II.4.b), illustrent l'influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur.

Nous constatons une diminution importante de l'intensité du signal des niveaux de cœur Ni2p. La diminution de l'intensité des satellites traduit une contribution de l'hydrogène au remplissage de la bande 3d. Après une abrasion de 15 mn, l'intensité du satellite augmente.

La reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p figure (II.5-2, 5-3) relative à l'état hydrogéné et à l'état hydrogéné puis abrasé sous argon (Ar⁺), montre que la composante Ni2p_{3/2} est située respectivement à 852.5 et 852.4 eV, ce qui est en accord avec les valeurs trouvés par la littérature [46].

On note, un faible déplacement chimique de 0.3 eV du niveau de cœur 2p vers les plus fortes énergies de liaison. Cela indique un faible transfert de charge du nickel vers l'hydrogène.

II.7.2.c. Rôle d'un maintien en température sur les propriétés électroniques de la surface du nickel

Un des objectifs de cette étude est de caractériser l'évolution des propriétés électroniques de la surface du nickel, lorsqu'il soumis à des maintiens in situ en température.

L'objectif ici n'est pas de réaliser la décomposition thermique d'un hydrure préalablement formé sur la surface, puisque dans le cas du nickel, l'hydrure est instable dès la température ambiante.

Il s'agit plutôt d'étudier le comportement d'impuretés telles que l'oxygène ou le soufre et leur influence possible sur l'évolution des spectres XPS du nickel. Nous nous sommes donc limités à l'étude du matériau non hydrogéné.

L'évolution des propriétés électroniques du nickel en fonction de la température est représentée sur la figure (II.6). Les spectres de photoémission ont été obtenus après un maintien de 60 mn à des températures comprises entre 25 et 500°C.

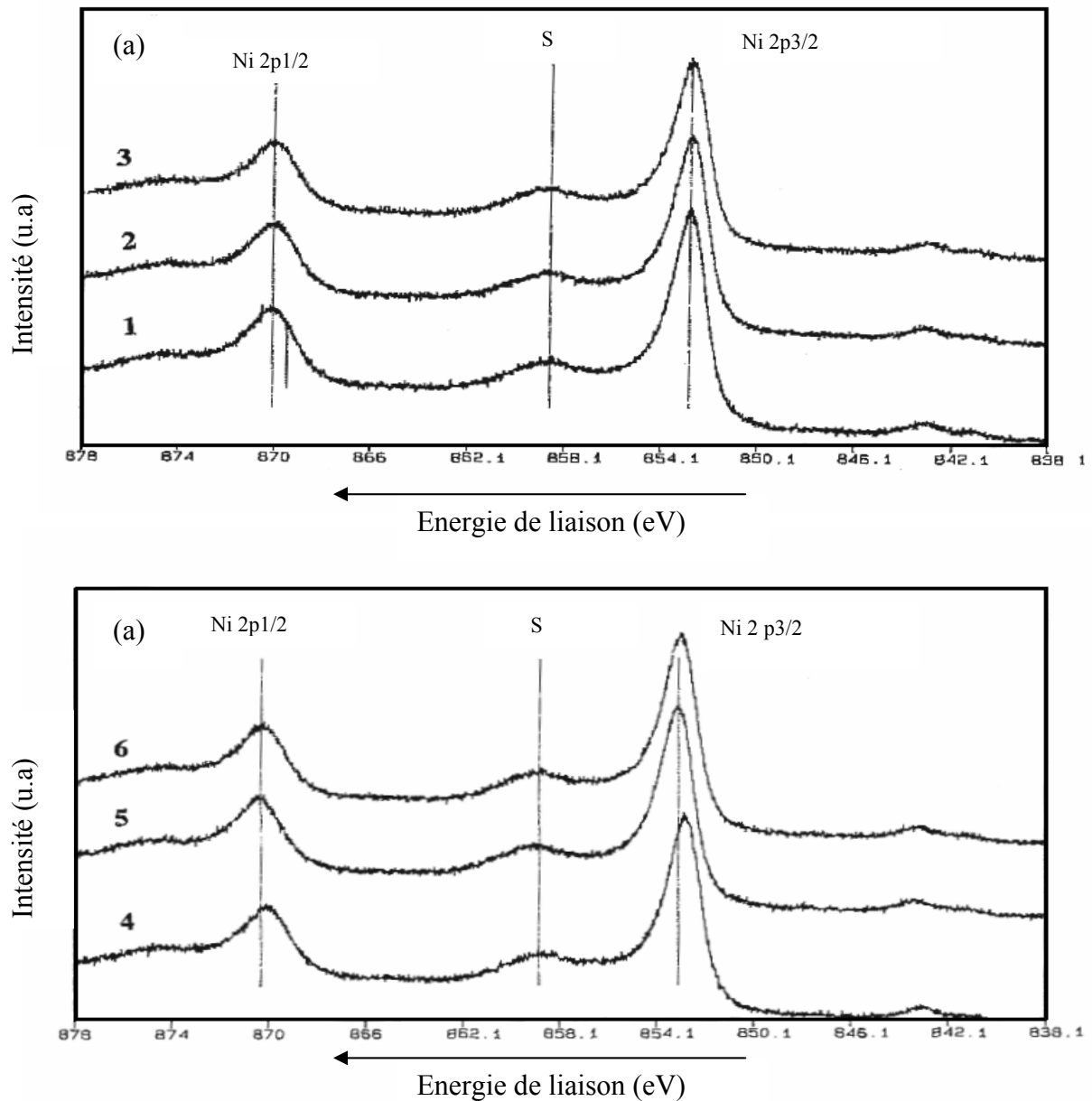


Figure (II.6): Evolution en fonction de la température de maintien des propriétés électroniques de la surface du nickel.

a) Ni 2p

- 1) Ni2p + Ar⁺ 15 mn, 2) idem + maintien 100°C (60 mn), 3) idem + maintien 200°C (60 mn),
- 4) idem + maintien 300°C (60 mn), 5) idem + maintien 400°C (60 mn), 6) idem + maintien 500°C (60 mn).

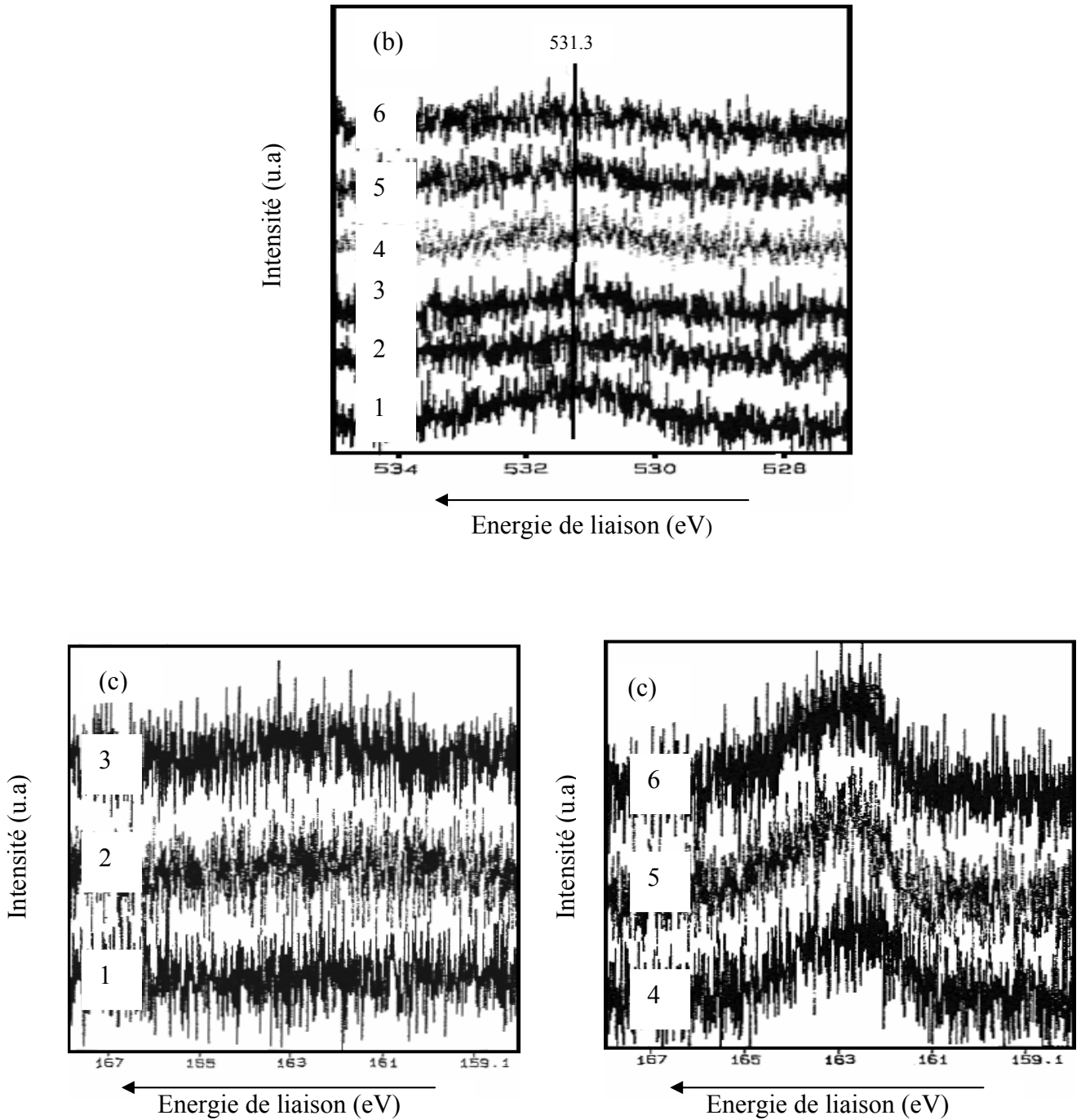


Figure (II.6): Evolution en fonction de la température de maintien des propriétés électroniques de la surface du nickel (suite).

b) O1s, c) S 2p.

Chapitre II Rôle de l'hydrogène et de la température sur les propriétés électroniques du nickel

L'évolution des niveaux de cœur Ni2p figure (II.6.a) montre que le maintien en température ne modifie pas l'intensité des pics caractéristiques. La reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p figure (II.7), indique que la composante Ni2p3/2 relative aux différentes températures de maintien, est localisée à 852.8 eV. Sur le tableau (II.2) ci-dessous, nous avons reporté les résultats de la reconstruction associés aux différents états. Le maintien en température conduit à un faible déplacement chimique (≈ 0.1 eV) par rapport à l'état de référence.

La contamination par l'oxygène est réduite au fur et à mesure que la température augmente figure (II.6.b), l'énergie de liaison du pic O1s est située à 531.3 eV. Le soufre est une impureté présente dans le nickel et qui est susceptible de ségréger en surface. On note à 300°C la présence d'un pic situé dans l'intervalle 161-165 eV figure (II.6.c) qui correspond aux niveaux 2p du soufre. Ce phénomène de ségrégation du soufre à la surface du nickel a été observé précédemment [50].

Niveaux	Ni2p3/2	Satellite	a) Ni + Ar ⁺ 15 mn
Energie de liaison (eV)	852.7	858.5	
Niveaux	Ni2p3/2	Satellite	b) Ni + maintien à 100°C (60 mn)
Energie de liaison (eV)	852.8	858.5	
Niveaux	Ni2p3/2	Satellite	c) Ni + maintien à 200°C (60 mn)
Energie de liaison (eV)	852.8	858.6	
Niveaux	Ni2p3/2	Satellite	d) Ni + maintien à 300°C (60 mn)
Energie de liaison (eV)	852.7	858.6	
Niveaux	Ni2p3/2	Satellite	e) Ni + maintien à 400°C (60 mn)
Energie de liaison (eV)	852.8	858.5	
Niveaux	Ni2p3/2	Satellite	f) Ni + maintien à 500°C (60 mn)
Energie de liaison (eV)	852.8	858.6	

Tableau (II.2) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p, maintien en température 25-500°C.

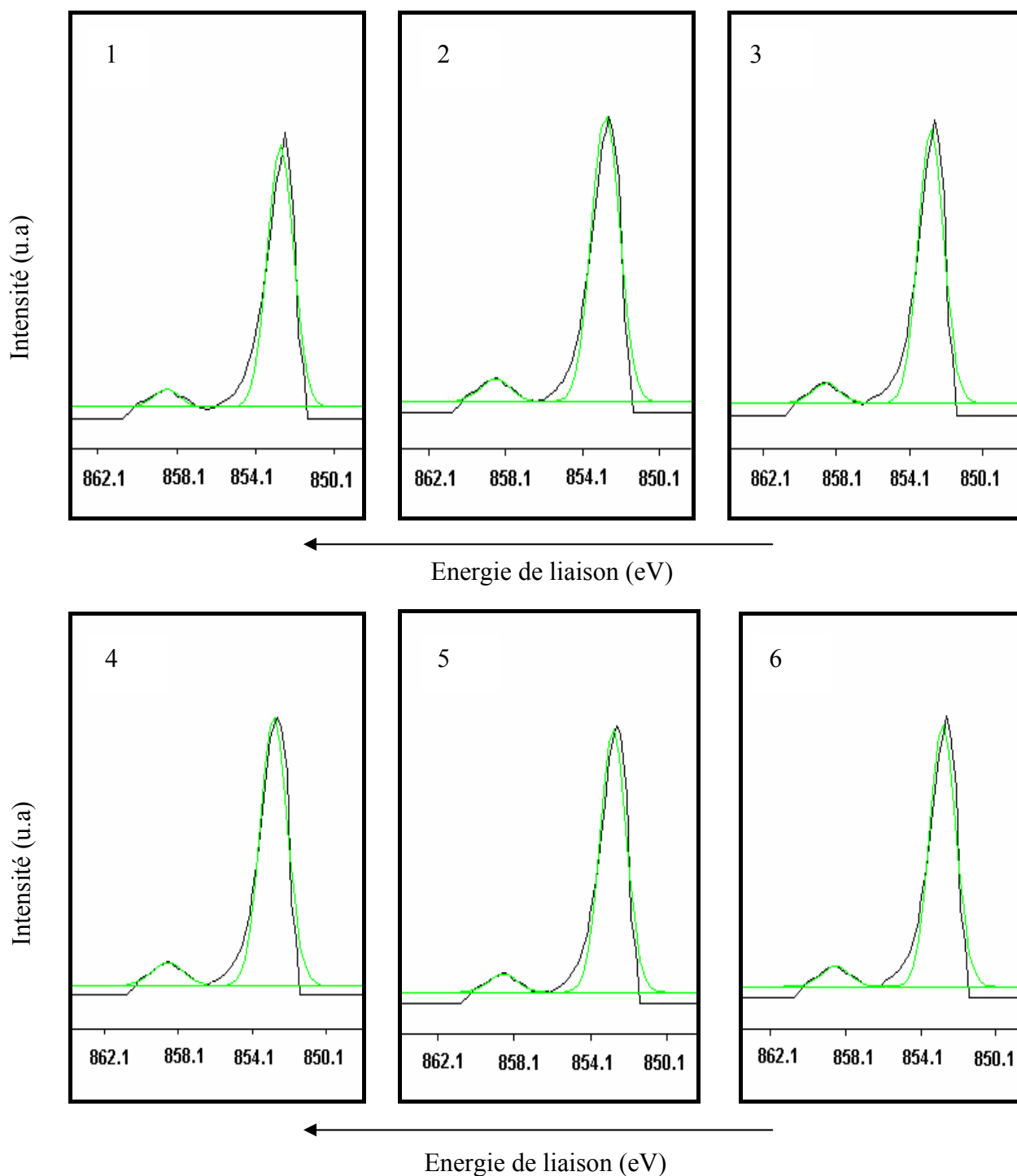


Figure (II.7): Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p, maintien in situ en température 25-500°C

1) Ni + Ar⁺ 15 mn, 2) Ni + maintien à 100°C (60 mn), 3) Ni + maintien à 200°C (60 mn), 4) Ni + maintien à 300°C (60 mn), 5) Ni + maintien à 400°C (60 mn), 6) Ni + maintien à 500°C (60 mn).

Afin de mieux suivre l'évolution en fonction de la température de maintien des propriétés électroniques de la surface du nickel, nous avons reporté sur la figure (II.8) la variation de l'intensité du pic caractéristique Ni2p_{3/2} en fonction de la température de maintien dans l'intervalle 25-500°C.

Nous constatons que le rôle de la température sur la surface du nickel n'est pas significatif. Cela est bien indiqué sur la courbe $I = f(T)$, où l'intensité du pic caractéristique Ni2p_{3/2} reste relativement stationnaire dans l'intervalle de température de maintien 25-500°C.

II.8. Discussion

L'étude par spectroscopie XPS montre que la présence d'hydrogène dans le nickel conduit au remplissage de la bande 3d, initialement incomplète. Ceci est illustré par la diminution de l'intensité du satellite situé à environ 6 eV en dessous du E_F . Cette diminution est également observée dans les satellites des niveaux de cœur Ni2p. Après un décapage ionique d'une durée de 15 mn, les propriétés électroniques de la surface sont à nouveau voisines de celles du nickel non hydrogéné. La couche hydrogénée est de faible épaisseur, et très instable du fait de la décomposition rapide de l'hydrure à la température ambiante.

La température de maintien n'a pas une grande influence sur les propriétés électroniques de la surface du nickel, où l'intensité des pics caractéristiques des niveaux de cœur reste stationnaire en fonction de la température.

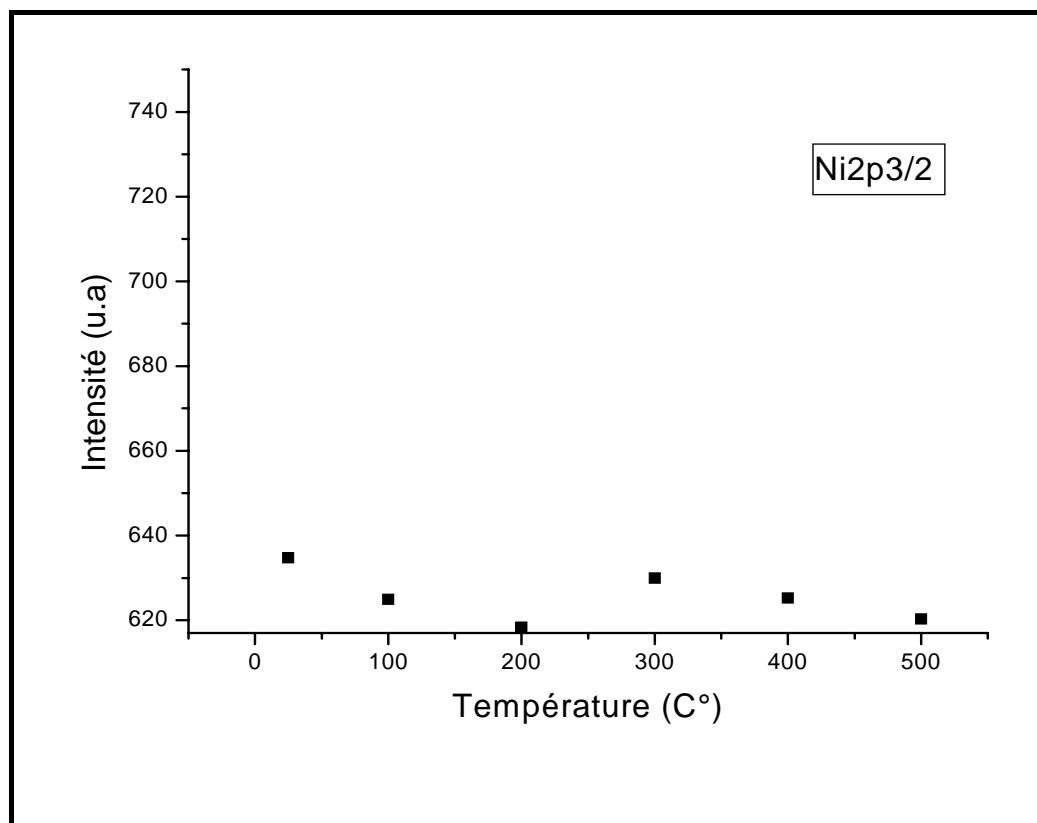


Figure (II.8): Evolution en fonction de la température de l'intensité des pics XPS du nickel.

Chapitre III

Etude bibliographique des propriétés structurales et électroniques de ZrNi et ses hydrures

III.1. Introduction

Actuellement, plusieurs méthodes de stockage de l'hydrogène fournissent des potentialités intéressantes. Pour des voies d'application basées sur l'hydrogène des problèmes majeurs subsistent liés au comportement et à l'endommagement des matériaux et des structures, et à leur fiabilité en terme de sécurité, donc les matériaux sont l'une des possibilités pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques et intermétalliques. Le composé intermétallique ZrNi, sur le quel est basée notre étude est le premier à être investi en raison de ses propriétés favorables au stockage de l'hydrogène, et de ses propriétés d'absorption réversibles d'hydrogène [51]. Il est utilisé dans plusieurs applications et domaines, comme la production de froid cryogénique destiné pour les applications en espace [52], la séparation des isotopes, et au stockage du tritium [53], ainsi que pour la séparation gazeuse de l'hydrogène [54].

L'utilisation du composé intermétallique ZrNi nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques, structurales, et électroniques. Ces propriétés feront l'objet de l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre.

III.2. Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké sous différentes méthodes, dont les hydrures, parmi lesquels nous distinguons deux types [19]:

- Hydrures de composés intermétalliques:

La plupart des éléments métalliques peuvent former des hydrures. L'interaction de l'hydrogène gazeux avec les éléments plus électropositifs (élément solide, un composé intermétallique ou une solution solide), formes les hydrures métalliques, qui sont des composés solides cristallisés ou amorphes aux propriétés très diverses, allant des cristaux ioniques jusqu'aux semi-conducteurs et métaux. Ces composants produisent des propriétés qui sont complètement différentes de celles du métal de base, comme la structure cristalline, les propriétés mécaniques et électroniques.

Les hydrures intermétalliques sont des alliages de métaux composés de mélanges d'un métal de terre rare (souvent le lanthane (*La*)) avec 5 moles d'un métal de *transition d*, comme le

nickel (*Ni*) par exemple, ce qui donne du $LaNi_5$. On les appelle les alliages AB_5 . Les alliages AB_2 sont également très répandus. Il s'agit d'un mélange de titane (*Ti*) ou zirconium (*Zr*) pour *A* avec également des métaux de *transition d* comme le vanadium (*V*), le fer (*Fe*) ou le nickel (*Ni*) pour *B*.

- Hydrures complexes:

Les hydrures complexes représentent un nouveau type de matériau permettant de stocker de l'hydrogène. Ils sont composés d'un métal alcalin (*Li*, *Na*, *K*) et d'un élément de transition comme le bore (*B*) ou le métal d'aluminium (*Al*). Ils forment des borides ($LiBH_4$, $NaBH_4$) ou des alanates ($LiAlH_4$, $NaAlH_4$) par des liaisons ioniques et covalentes.

L'avantage principal des hydrures est d'absorber de grandes quantités d'hydrogène en n'augmentant pas ou modérément la pression (max. 5 bars au-dessus de la pression atmosphérique) dans le récipient. Cependant, le poids de l'alliage à transporter reste un problème. C'est pourquoi, il est nécessaire de trouver l'alliage le plus léger possible afin d'absorber la plus grande quantité d'hydrogène par rapport à la masse de métal.

Pour stocker l'hydrogène efficacement, il est important de connaître aussi bien les densités volumétriques que gravimétriques d'hydrogène de chaque matériau [19].

Les hydrures ont l'avantage de posséder de grandes densités volumétriques d'hydrogène comparés aux récipients pressurisés ou à la physisorption d' H_2 sur du carbone. Dans ces deux dernières solutions de stockage, la pression varie proportionnellement au volume d'hydrogène introduit. Par contre, dans le cas de l'hydrure, une transition de phase permet de stabiliser la pression à quelques bars seulement.

III.3 Aspect thermodynamique de la formation des hydrures

Mise à part les densités volumétriques et gravimétriques d'hydrogène dans le métal, la température et la pression d'équilibre, la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène, la durée de vie ainsi que le prix du matériau sont des paramètres importants afin de définir les qualités et les défauts d'un hydrure en fonction du type d'application à utiliser.

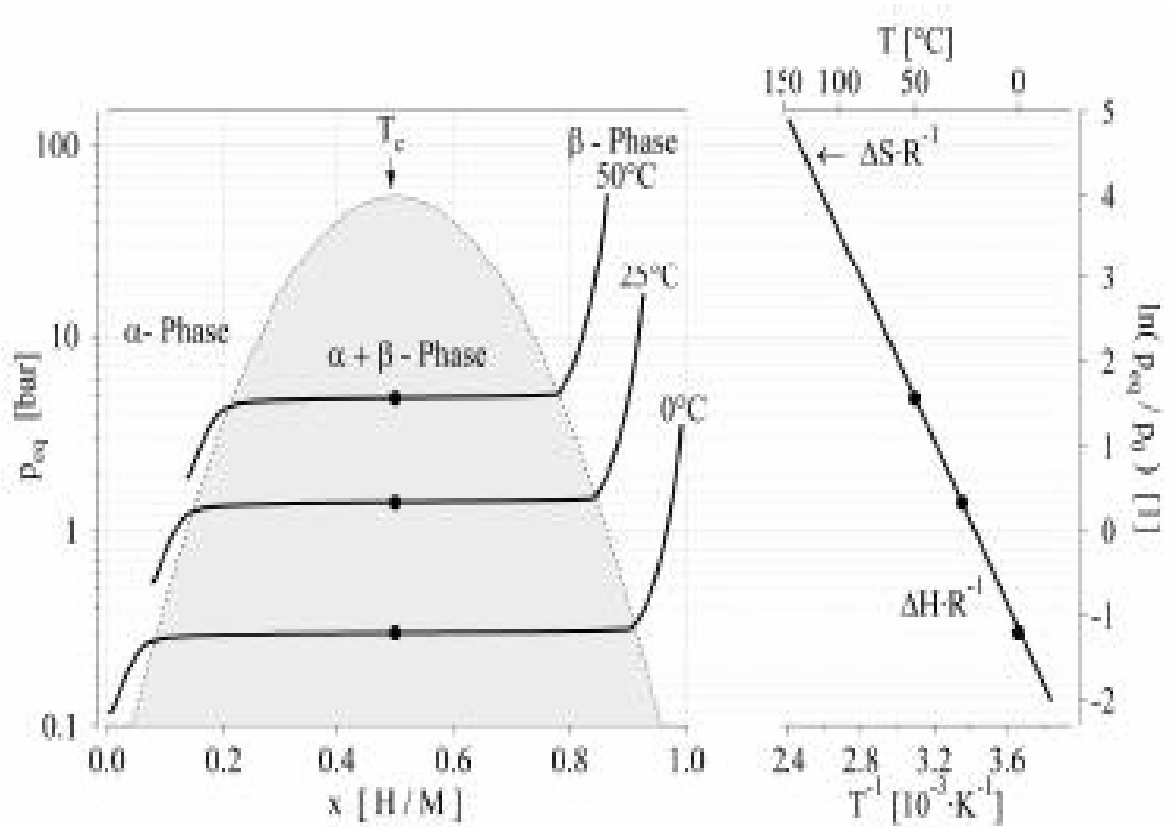
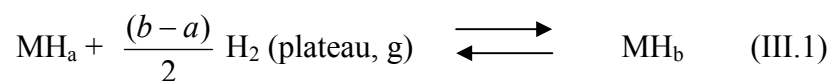


Figure (III.1): Isothermes de pression-concentration *PCT* (côté gauche) pour un hydrure métallique. A droite, c'est un plot de Van't Hoff qui exprime la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température, et à partir duquel on détermine ΔH et ΔS .

La formation de l'hydrure va dépendre des conditions de température et de pression d' H_2 appliquées au système *métal-hydrogène*.

Les aspects thermodynamiques de la formation de l'hydrure de l'hydrogène gazeux sont décrits par les isothermes pression-concentration déduits à partir de la température et de la pression d'équilibre d'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène dans le métal (les courbes *PCT*) figure (III.1) [19, 55, 56]. Quel que soit l'application, les propriétés les plus importantes sont reliées à la "pression du plateau" pendant laquelle la phase solide et les deux phases condensées α et β coexistent [55, 56, 57], où l'absorption et désorption de l'hydrogène s'effectue à pression constante ; α la solution saturée d'hydrogène dans le métal et β l'hydrure caractérisé par sa teneur en hydrogène [58].

Pour des conditions d'équilibres isothermes et réversibles, l'absorption d'hydrogène par les composés intermétalliques obéit à la loi thermodynamique de Gibbs. La formation de l'hydrure suit la réaction suivante [57]:



Où :

- a et b les compositions aux limites de phases exprimée en rapport atomique (H/Métal).
- MH_a et MH_b sont respectivement la solution solide saturée d'hydrogène et la phase hydrure précipitée dans leurs états standard.

Cette réaction illustre la précipitation de la phase hydrure dans la solution solide saturée d'hydrogène à pression constante représentée graphiquement par un palier à gauche de la figure (III.1). La règle de Gibbs donne une variance de 1 pour les deux constituants, l'hydrogène et le composé intermétallique et trois phases (une phase gazeuse et deux phases solides) [57].

Pour les alliages qui subissent des transformations allotropiques les d'isothermes *PCT* sont caractérisés par plusieurs paliers. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la hauteur du palier ainsi que la diminution de sa largeur.

Dans la phase pure β la pression de l'hydrogène augmente abruptement avec la concentration. A la température critique T_c le domaine biphasé se termine, au-dessus de laquelle aucune transition de la phase α à la phase β est observée [55, 56].

Le potentiel chimique relatif pour l'équation (III.1) s'écrit [57] :

$$\Delta\mu_{plat} = \mu_{H, a} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 = \mu_{H, b} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 = \frac{1}{2} RT \ln(P_{plat}) \quad (III.2)$$

Où:

- $\Delta\mu_{plat}$ est la variation d'énergie standard de Gibbs pour l'équation (III.1) à la pression d'hydrogène gazeux à 1 bar.
- $\mu_{H, a}$, $\mu_{H, b}$ et $\mu_{H_2}^0$ sont respectivement les potentiels chimiques de la solution saturée, la phase hydrure et l'hydrogène gazeux.

Lorsque les isothermes des courbes *PCT* donnent une pression d'équilibre p_{eq} en fonction de l'inverse de la température avec un plateau bien défini, il est possible de représenter le plot de Van't Hoff indiqué à droite de la figure (III.1). A partir du graphique, on détermine l'enthalpie de formation $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ et l'entropie de formation $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ en utilisant l'équation de Van't Hoff, où la pression d'équilibre est reliée aux variations de l'enthalpie et de l'entropie de formation [19, 55, 56];

$$\ln\left(\frac{P_{eq}(\alpha \rightarrow \beta)}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \quad (III.3)$$

Où $P_0 = 1.013 \times 10^5$ Pa est la pression standard.

Cette équation décrit une situation d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la réaction ou la formation de l'hydrure cesse. Ceci se traduit par une variation de l'enthalpie libre de formation $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = 0$ [19]. Comme le changement de l'entropie correspond au changement de l'hydrogène moléculaire gazeux à l'hydrogène solide dissous, c'est approximativement l'entropie standard de l'hydrogène ($S_0 = 130 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), et par conséquent l'entropie de formation égale à $130 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$ pour tous les systèmes métal-hydrogène. Pour atteindre une pression d'équilibre de 1 bar à 300 K, l'enthalpie de formation devrait monter à $39.2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ H}_2$ [56].

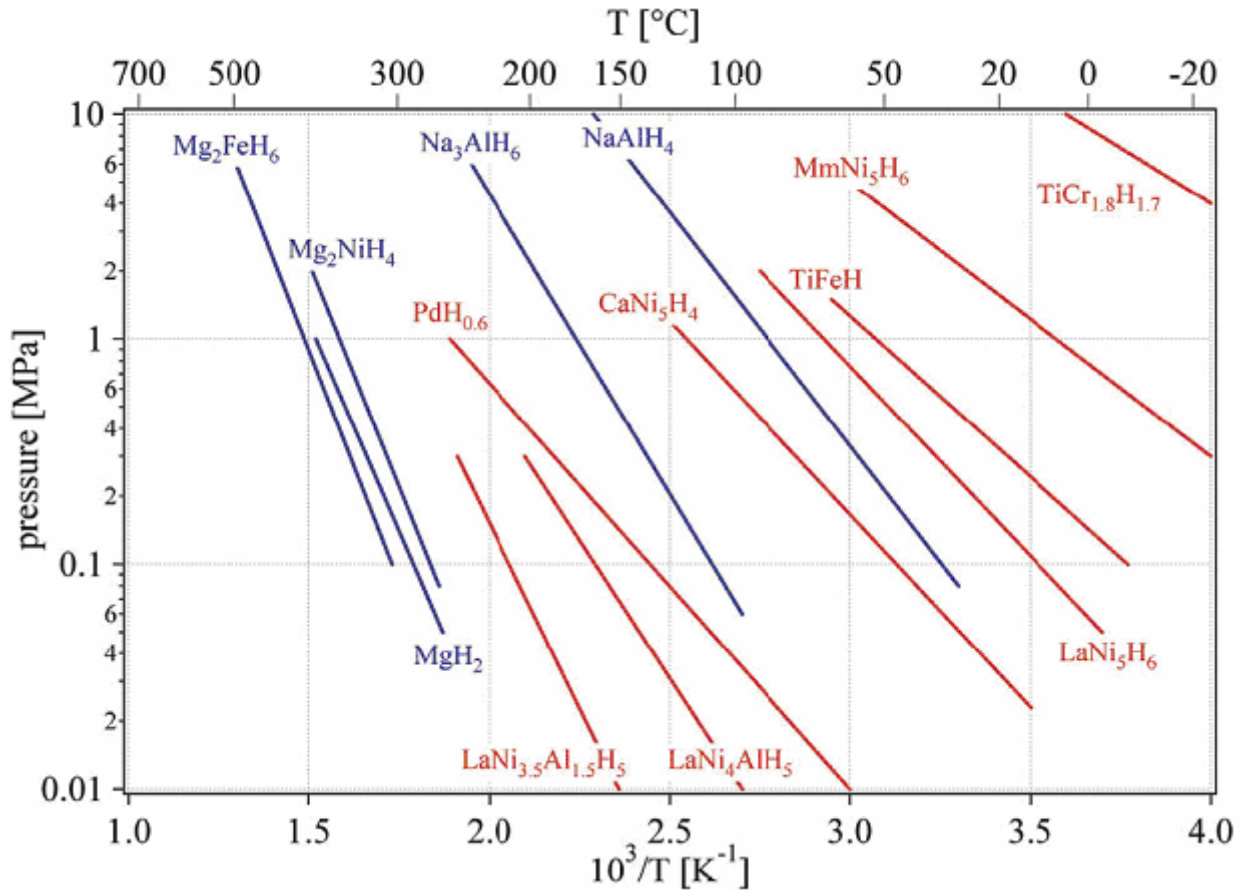


Figure (III.2): Variation de la pression de décomposition d'hydrures de métaux purs et

alliages en fonction de la température : $\ln P = \left(\frac{1}{T} \right)$.

Le terme de l'enthalpie caractérise la stabilité de l'hydrure métallique, elle est présentée habituellement dans la forme du plot de Van't Hoff selon l'équation (III.3) figure (III.2) [56]. La stabilité de l'hydrure dépend de la valeur d'enthalpie de formation (plus l'enthalpie est négative plus l'hydrure est stable).

III.4. Etude du composé intermétallique ZrNi

III.4.1. Cristallographie du composé intermétallique ZrNi

Le composé intermétallique ZrNi cristallise dans une structure orthorhombique figure (III.3.a), avec les paramètres de maille : $a = 0.3268$ nm, $b = 0.9937$ nm, $c = 0.408$ nm [59, 60].

La maille élémentaire est construite par un empilement alterné de deux types de plans. Les atomes sont localisés aux positions $(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0) \pm (0, y, 1/4)$ de la maille élémentaire décrite dans le groupe d'espace Cmc₂m, avec $y = 0.418$ pour les atomes de nickel et $y = 0.139$ pour ceux de zirconium [61].

L'étude effectuée par Roustila [62] montre aussi que la matrice ZrNi a une structure orthorhombique, dont les paramètres de maille obtenus à partir des micrographies électroniques sont : $a = 0.324$ nm, $b = 0.985$, $c = 0.416$ nm.

III.4.2. Microstructure et micrographie du composé intermétallique ZrNi

Le diagramme d'équilibre du système ZrNi représenté sur la figure (III.4) [63], indique l'existence des phases suivantes :

- deux phases obtenues par réaction eutectique; Zr_9Ni_{11} ; βZr .
- quatre phases obtenues par réaction péritectique ; $ZrNi_5$; Zr_7Ni_{10} ; Zr_9Ni_{11} ; Zr_8Ni_{21}
- une phase formée par réaction peritectoïde $ZrNi_3$.
- trois phases formées par fusion congruente; Zr_2Ni ; $ZrNi$; Zr_2Ni_7 .

Le composé intermétallique ZrNi, obtenu par fusion à 1260°C, est un composé défini dur et cassant. La micrographie optique figure (III.5) montre une structure biphasée, dendritique, et très hétérogène caractéristique d'un état brut de solidification.

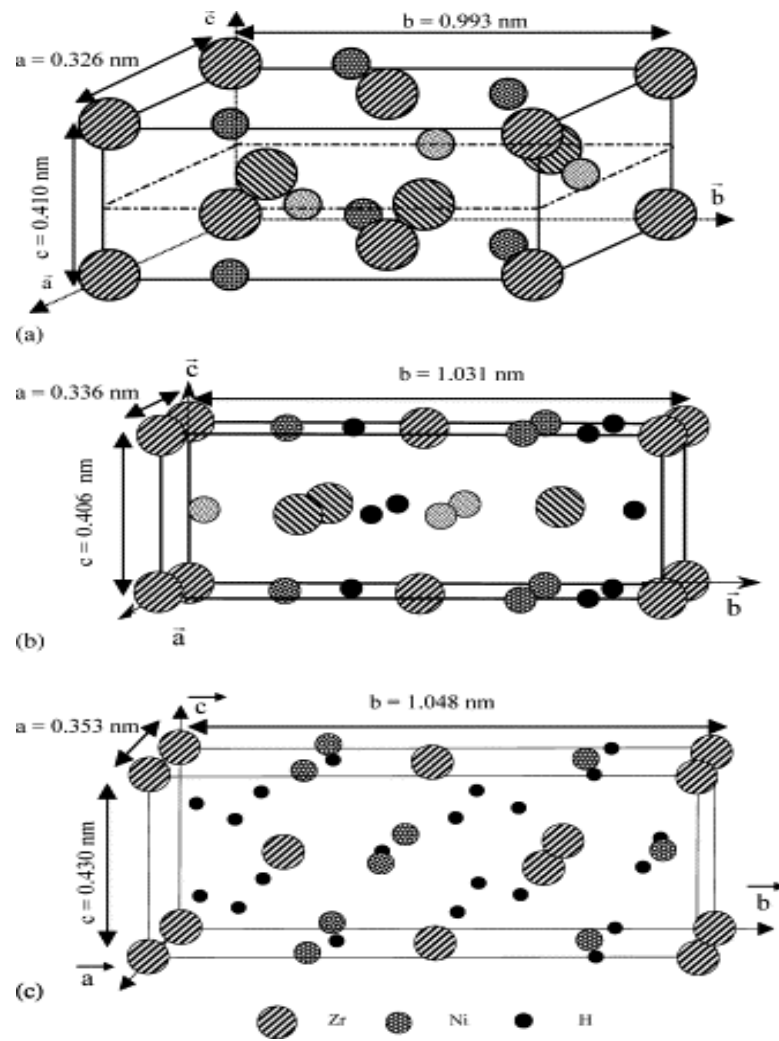


Figure (III.3) : Arrangement atomique dans la structure de : a) ZrNi, orthorhombique ; b) ZrNiH ; triclinique, c) ZrNiH₃ ; orthorhombique.

D'autres études en microscopie électronique en transmission [64, 65, 66] confirment l'aspect biphasé du composé intermétallique ZrNi et montrent qu'il existe :

- une phase majoritaire ZrNi, ayant une structure en plume très compliquée et fortement déformée. Elle est caractérisée par la présence de bandes de déformation et de nombreuses macles selon deux directions principales bien définies figure (III.6.B, C, D) [64]. Deux familles de dislocations ont été identifiées par Galy et Boulaner [67]; dislocations mixtes avec le système de glissement (111) $[\bar{1} \bar{1} 2]$ et dislocations vis caractérisées par un vecteur de Burgers égal à $[100]$. L'interaction entre ces deux dislocations produit une autre dislocation.
- une phase minoritaire, plus riche en nickel, est moins écrouie que la matrice. Cette seconde phase est localisée aux interfaces dendritiques sous forme de fines lamelles allongées ou globulaires. La figure (III.6.A) montre une phase secondaire, identifiée comme étant $Zr_{10}Ni_7$ [64], à l'intérieur d'une dendrite ZrNi.

Une étude récente basée sur des analyses en MET du composé intermétallique ZrNi indiquent une forte densité des dislocations essentiellement localisées autour des précipités de la seconde phase minoritaire Zr_9Ni_{11} . Des dislocations sont observées à proximité des grains globulaires de cette phase minoritaire avec un vecteur de Burgers $b = [100]$ et des lignes de dislocation parallèles à $[121]$ figure (III.7) [68].

Les grains de cette phase sont entourés par une concentration très importante de dislocations et de macles. Les macles présentent deux types de plans d'accolement $\{110\}$ et $\{021\}$ dont les directions de maillage sont respectivement $[0 0 \bar{1}]$ et $[\bar{2} \bar{1} 2]$.

La figure (III.6.F) met aussi en évidence la présence des précipités intragranulaires d'oxyde de zirconium ZrO_2 .

III. 5. Hydrures du composé intermétallique ZrNi

III.5.1. Système : composé intermétallique ZrNi-Hydrogène

Les systèmes composés intermétalliques-hydrogène ont été et sont intensivement étudiés, parce qu'ils fournissent à des matériaux plusieurs applications technologiques [69].

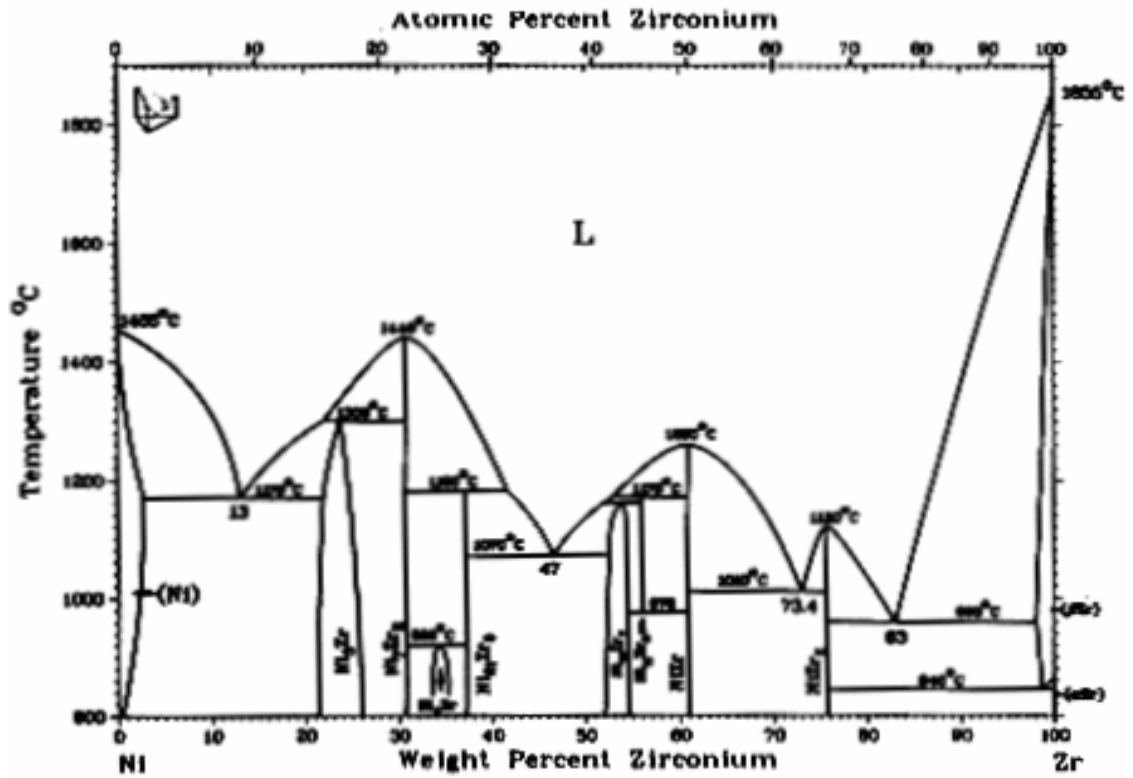


Figure (III.4) : Digramme d'équilibre du système ZrNi [63].

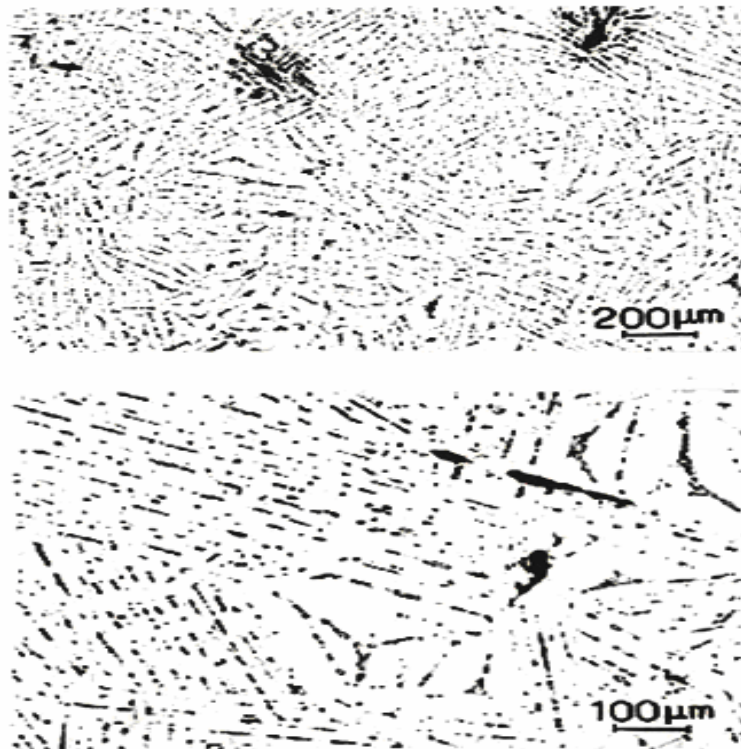


Figure (III.5) : Micrographie optique du composé intermétallique ZrNi.

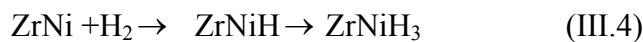
La fabrication des hydrures métalliques pour l'usage industriel a été réussie pour la première fois vers la fin de 1950 pour le modérateur réflecteur et des composants d'armature pour le réacteur nucléaire mobile de haute température. L'utilisation spécifique des interstitiels de ces composés est fortement corrélée avec la compatibilité de maintenir les propriétés de stockage à long terme [70].

La stabilité et la stoechiométrie des hydrures ont été le sujet de nombreux travaux antérieurs [71, 72, 73]. Lundin et ses collaborateurs [71] ont montré que la stabilité des hydrures augmente si la dimension des sites interstitiels est grande.

Switendick et al [72] ont prouvé que la stabilité des hydrures, n'est pas seulement liée à la taille critique des sites interstitiels, mais elle dépend aussi de la distance entre deux sites (voisins) interstitiels. Une distance minimale de 0.21 nm, entre deux atomes d'hydrogène voisins, est indispensable pour la stabilité de l'hydrure.

En prenant en compte les deux considérations géométriques précédentes, la stoechiométrie des hydrures a été prédite par un modèle empirique proposé par Westlake [73]. Ainsi, l'évolution en fonction du temps de la microstructure des composés pendant la formation et la décomposition de l'hydrure représente un problème fondamental qui doit être clarifié et compris [70].

D'après Westlake [74], le diagramme de phases de ZrNi-H₂ indique la présence de deux hydrures : le monohydrure ZrNiH (phase-β) et le trihydrure ZrNiH₃ (phase-γ). La formation du trihydrure a lieu selon la transformation suivante :



Cela veut dire que le dihydrure ZrNiH₂ n'existe pas.

Les spectres de diffraction des RX obtenus à T=280°C, sous vide et sous différentes pressions confirment l'existence d'une phase stable ZrNiH qui peut coexister avec la solution solide de H dans ZrNi. Les pics de diffraction de ZrNi et ZrNiH₃ ne subissent aucun changement de position, donc la solubilité de l'hydrogène dans ces deux phases est faible ou nulle [74].

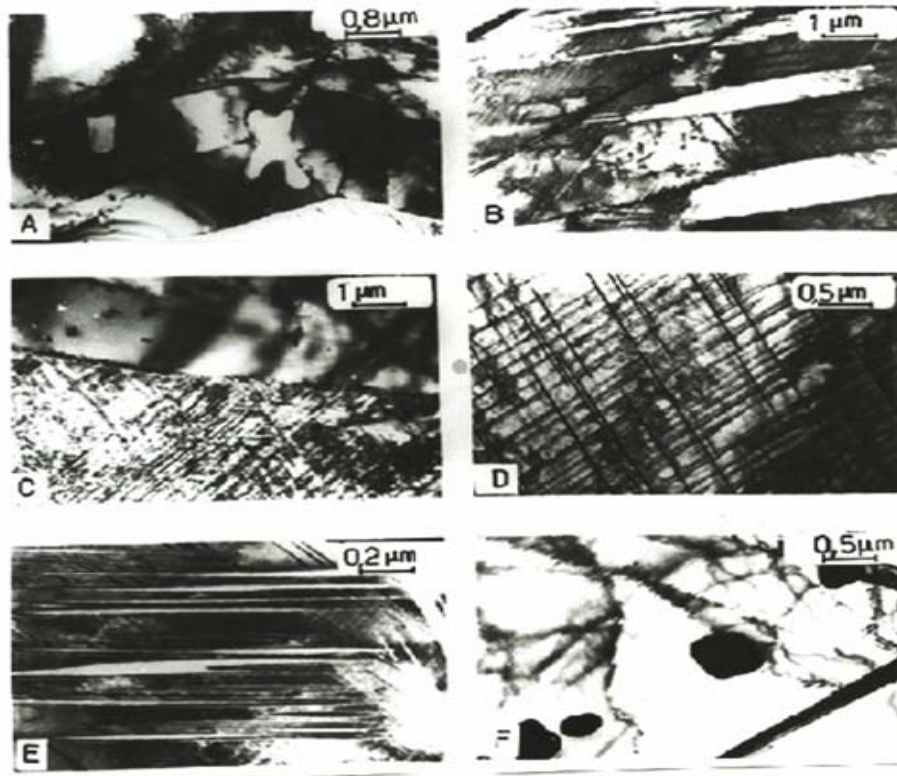


Figure (III.6) : Micrographie électronique du composé intermétallique ZrNi [64].

- A. Vue d'ensemble de la structure (structure dendritique ; la phase Zr_7Ni_{10} apparaît en claire à l'intérieur d'une dendrite ZrNi)
- B. Présence de bandes de déformation dans le composé ZrNi.
- C. Vue de deux dendrites dont l'une est fortement maclée.
- D. Macles orientées selon deux directions bien définies.
- F. Précipités intragranulaires de ZrO_2 .

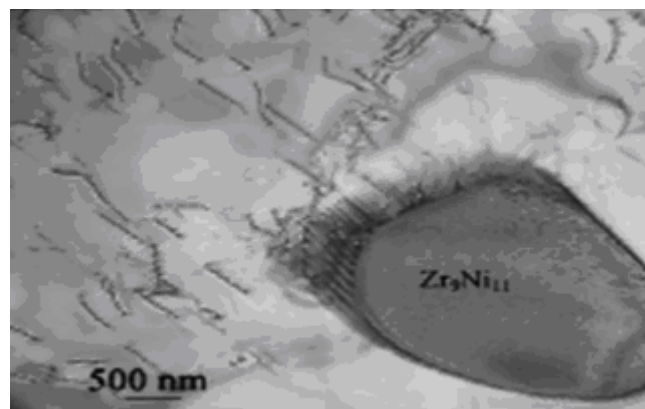


Figure (III.7) : Image claire du grain globulaire de la phase précipité Zr_9Ni_{11} entourée par des dislocations [68].

III.5.2. Propriétés thermodynamiques du composé intermétallique ZrNi

Le réseau isotherme PCT du système ZrNi-H à la température 377 K représenté sur la figure (III.8) [77] montre deux plateaux de pression ; le premier de $x = 0.03$ à 0.25 H/M ($M \equiv \text{Zr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$) pour une pression égale à 0.005 Pa, dans ce domaine une phase orthorhombique α est en équilibre avec une phase triclinique β . Le deuxième plateau de $x = 0.55$ à 1.3 H/M pour une pression égale à 100 Pa, est dû à la coexistence de la phase β et la phase orthorhombique γ . La phase β se décompose pour donner la phase α à la température 547 K, par contre la phase γ résulte d'une transformation peritectoïde de la phase ($\alpha + \beta$) à la température 508 K.

Le digramme de phases du système ZrNi-H à été proposé par Kronski et Schober [78]. Ce digramme de phase montrant une phase orthorhombique α coexiste avec la phase triclinique β approximativement juste au-dessous de 550 K. Une phase orthorhombique γ est formée de la phase β au-dessus de la concentration d'hydrogène de $x = [\text{H}]/[\text{ZrNi}] = 1.0$. La phase γ est non-stoechiométrique dans l'intervalle de concentration de $x = 2.3$ à 3.0 à la température ambiante [79]. Dans le digramme de phases proposé par Kronski et Schober [78] la phase β se décompose convenablement à 547 K, et la phase γ issu d'une décomposition peritectoïde dans la phase ($\alpha + \beta$) à 508 K. Cependant, cette dernière description est en contradiction avec les plateaux d'isotherme d'absorption et de désorption mesurés par Luo et al [79] pour $x > 1.0$ et à des températures au-dessus de 673 K.

Les régions de la pression du plateau qui correspondent à la phase ($\beta + \gamma$), existent dans les isothermes d'absorption et de la désorption, jusqu'aux températures près de 700 K [80]. Le diagramme de phases proposé par Kronski et Schober [78], est incorrect à des températures élevées, car seulement la phase α apparaît au-dessus de 550 K [80].

III.5.3. Cristallographie du monohydrure ZrNiH et du trihydrure ZrNiH₃

Le monohydrure ZrNiH (phase- β) possède une structure cristalline triclinique figure (III.3.b). Les paramètres de maille sont : $a = 0.336$ nm, $b = 1.031$ nm, $c = 0.406$ nm ; ($\alpha = 89.18^\circ$, $\beta = 89.60^\circ$, $\gamma = 89.43^\circ$ [74, 75]. L'hydrogène occupe les sites tétraédriques, chaque site est entouré par 4 atomes de Zr. Le trihydrure ZrNiH₃ (phase- γ) a une structure orthorhombique (III.3.c) dont les paramètres de maille sont: $a = 0.353$ nm, $b = 1.048$ nm, $c = 0.430$ nm [74, 51]. Cette structure se forme quand les sites occupés au départ par l'hydrogène se vident et que deux sites différents se remplissent (site pyramidal et site tétraédrique).

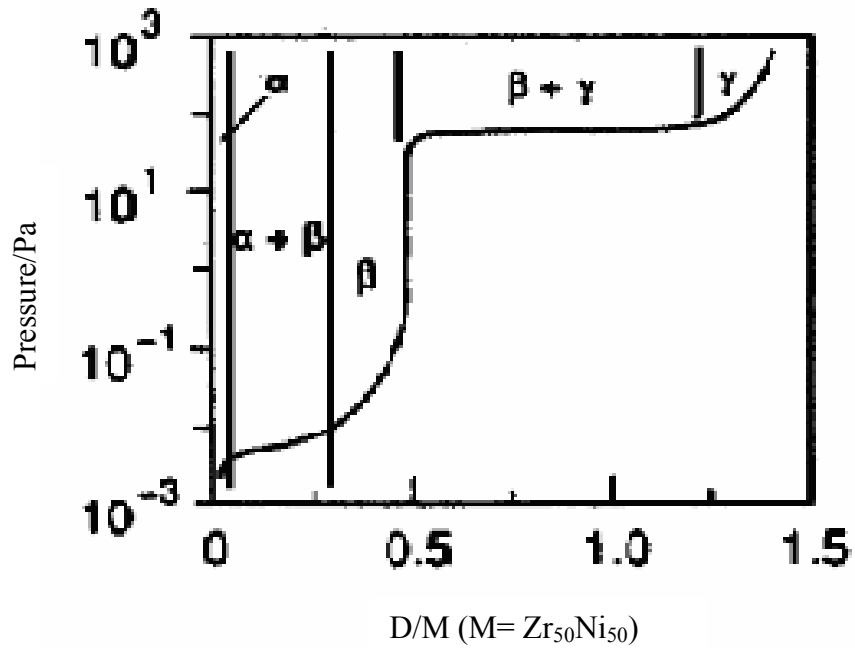


Figure (III.8) : Diagramme isotherme de NiZr-D. Il illustre les deux plateaux de pression correspondant à deux phases de deutérium. Le même comportement est observé pour le système ZrNi-H [77].

L'hydrure $ZrNiH_3$, est composé de 4 atomes de Zr et 4 atomes de Ni occupant les positions $(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0) \pm (0, y, 1/4)$ avec $y_{Zr} = 0.140$ et $y_{Ni} = 0.429$. Les atomes d'hydrogène sont localisés en position 4 et 8 du groupe d'espace orthorhombique $Cmcm$ donc : 4 atomes sur les sites $(0, y, 1/4)$, $y = 0.067$ et 8 atomes sur les sites $(0, y, z)$, $y = -0.312$ et $z = 0.509$. Le site pyramidal est entouré de trois atomes de zirconium et de deux atomes de nickel alors que le site tétraédrique est entouré par trois atomes de zirconium et d'un atome de nickel.

L'addition de l'hydrogène conduit à la dilatation de 18% du réseau métallique de ZrNi [64], Korst [76] a montré que : $\Delta a/a = 8.3\%$; $\Delta b/b = 4.5\%$ et $\Delta c/c = 5\%$. Cette expansion de la maille est insignifiante pour ZrNiH et très grande pour ZrNiH₃.

III.5.4. Microstructure des hydrures du composé intermétallique ZrNi

Il existe sur les échantillons massifs du composé intermétallique ZrNi un phénomène de fissuration différée associée à la désorption locale de l'hydrogène, accompagné d'une fragmentation et détachement, sous forme de poudre, des zones fortement hydrurées. Il est la conséquence de l'augmentation importante du volume de la maille lors de l'hydruration. La figure (III.9) montre le mécanisme de déformation et de décomposition de l'hydrure. Il se forme et se développe préférentiellement à partir des fissures préexistantes dans le matériau. Au cours des deux premières heures de maintien figure (III.9 -A, B, C), un intense réseau de fissures se développe à l'intérieur des germes, mais au-delà de 24 h le phénomène de fissuration n'évolue pratiquement pas figure (III.9-D). La croissance de l'hydrure s'effectue à partir des interfaces interdendritiques ZrNi - Zr₇Ni₁₀ figure (III.9-E). On note que la phase Zr₇Ni₁₀ ne subit aucune fissuration, elle n'est pas perturbée par la présence de l'hydrogène [64].

III.6. Rappels bibliographiques des propriétés électroniques de ZrNi et de ses hydrures

Les propriétés électroniques des hydrures diffèrent de celles du métal de base. L'aptitude de l'hydrogène à transférer sa charge permet d'expliquer les modifications des propriétés en considérant : soit le modèle protonique qui suppose que l'hydrogène se comporte comme un donneur d'électrons ce qui produit un déplacement du niveau de Fermi vers les grandes énergies ; soit par le modèle anionique, dans ce cas il y a dépeuplement de la bande de valence du métal et un déplacement du niveau de Fermi vers les faibles énergies.

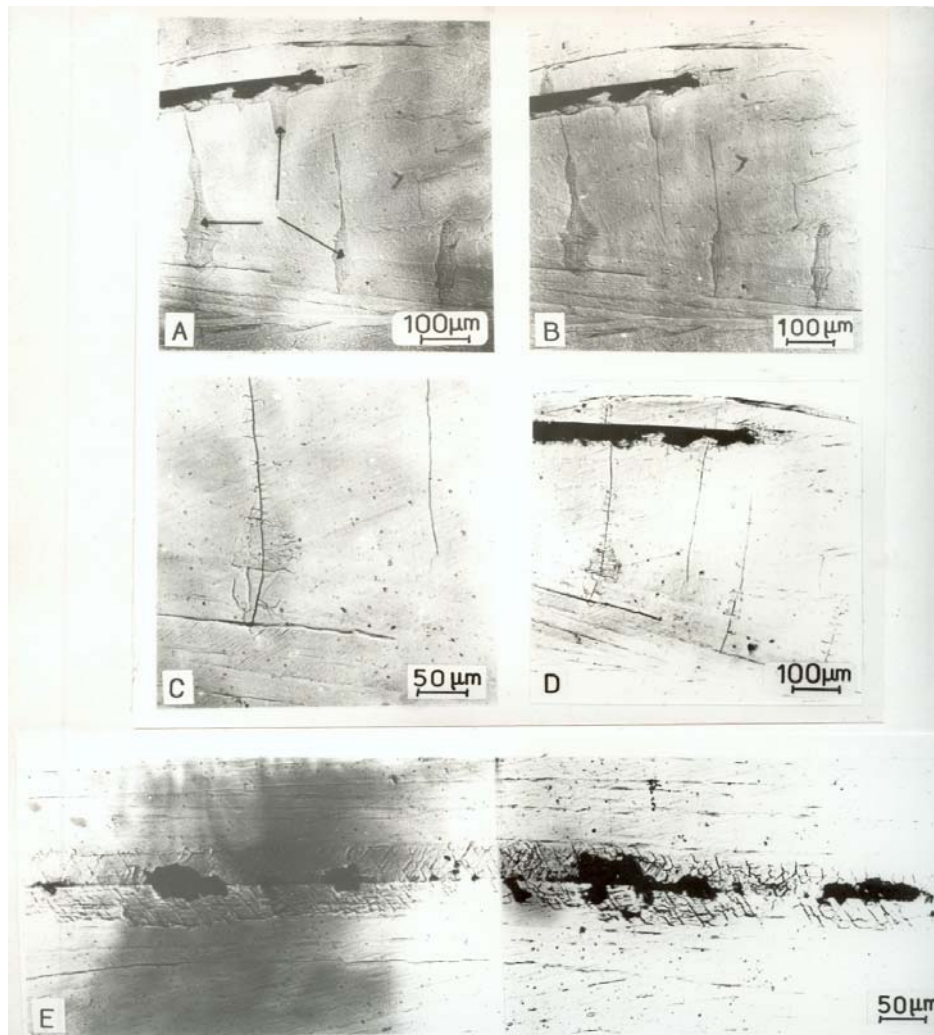


Figure (III.9) : Mise en évidence des premiers stades d'hydruration du composé ZrNi et l'évolution des zones hydrurées (indiquées par des flèches) en fonction du temps du maintien à 20°C après hydrogénation.

A : maintien 13 mn, B : 65 mn, C : 2h30, D : 24h, E : autre plage après 2h de maintien [64].

On relève des changements importants dans la structure électronique d'un métal après hydrogénation :

- L'expansion du réseau est accompagnée par la réduction de la symétrie du cristal, donc modification de la symétrie des niveaux d'énergies et le rétrécissement de la largeur de la bande de valence.
- Déplacement du niveau de Fermi pour accommoder la partie restante de l'électron ajouté.
- Le potentiel attractif du proton ajouté, abaisse des états occupés du métal et conduit à la formation des bandes liantes métal-hydrogène.
- Abaissement de quelques états vides dans la bande de conduction.

La spectroscopie des photoélectrons U.V du composé amorphe $Zr_{75}Ni_{25}$ [81] ne montre pas de différence comparé au composé cristallisé. La bande de conduction se sépare en deux sous-bandes, un pic centré à 0.7 eV et un autre à 2.2 eV, plus une émission à 6 eV due à la contamination par une quantité d'oxygène résiduel.

La superposition des deux spectres, de l'hydrure de $Zr_{75}Ni_{25}H_x$ obtenu après exposition de $Zr_{75}Ni_{25}$ à l'hydrogène (à 47°C sous 40 bars) et du composé intermétallique $Zr_{75}Ni_{25}$ indique un déplacement chimique des niveaux de cœur Zr 3d5/2 (178.8 eV) de 0.8 eV vers les grandes énergies de liaison, ainsi qu'une émission centrée à 6.5 eV. Les niveaux de cœur Ni 2p3/2 ne subissent pas de déplacement chimique.

L'émission centrée à 6.5 eV au-dessous de l'énergie de Fermi est reliée aux bandes induites par l'hydrogène. Le potentiel attractif du proton H ajouté va baisser quelques états d souvent occupés dans la matrice de base, ces états vont être hybridés avec les états s de l'hydrogène, ce qui conduit à la formation des bandes liantes.

L'analyse des interactions atomiques Zr-Ni, Zr-H et Ni-H à partir d'états et de leur décomposition en onde partielle autour des différents sites [65, 66] ont permis de mettre en évidence les modifications de la structure électronique du composé intermétallique ZrNi associée à la formation des hydrures.

La densité d'état du composé intermétallique ZrNi indique ; une première structure étroite et forte d'intensité (située entre -6 à -3 eV) due aux états 3d des atomes du nickel ; une seconde structure (entre -3 à +3 eV) associée aux états 4d du zirconium. La contribution au niveau de Fermi ($N(E_F) = 7.5$ états/eV-maille) est due essentiellement à la contribution de 68% des états du zirconium.

La structure électronique du monohydrure ZrNiH dépend des occupations possibles des sites interstitiels par l'hydrogène. L'occupation des sites tétraédriques (Zr_4) conduit à l'apparition, à basses énergies, des états liants métal-hydrogène, situés entre - 9 et - 5 eV. Ces états sont essentiellement dûs à l'interaction zirconium-hydrogène. L'interaction nickel-hydrogène stabilise en énergie les états s, p, d (déjà occupés dans le composé ZrNi) des atomes de nickel. Les états d (vides dans le composé ZrNi) du zirconium sont abaissés en-dessous du niveau de Fermi. La densité de Fermi subit un abaissement de 13.3%, elle est plus proche du pic associé aux états 3d du nickel que dans l'intermétallique.

Pour l'hydrure ZrNiH₃, l'apport de 12 électrons de valence supplémentaires, associés à 12 atomes d'hydrogène, conduit à une augmentation de 20% du volume de la maille. Les bandes liantes associés à l'interaction hydrogène - ZrNi sont localisées entre 9 eV et 5eV en dessous de l'énergie de Fermi. Les pics associés aux états 3d du nickel et 4d des atomes de zirconium sont plus étroits. L'énergie de Fermi est déplacée vers les basses énergies et elle est plus proche du pic du nickel que dans le cas du composé intermétallique. La densité d'états totale au niveau de Fermi est égale à 7.34 états/ eV-maille et la contribution des états de zirconium est de 62%.

L'interaction hydrogène-zirconium joue un rôle important dans la stabilité du composé intermétallique à base de zirconium (ZrNi et ZrCo) puisqu'elle conduit à la création des états supplémentaires en dessous du niveau de Fermi. Ces interactions dépendent de l'environnement et contrôlent l'occupation des sites interstitiels par l'hydrogène [82].

III.7. Influence de l'oxygène et l'hydrogène sur la surface de ZrNi

Pour un échantillon ZrNi polycristallin, un maintien à 293 K, en présence d'une quantité importante d'oxygène induirait une ségrégation de Zr sur la surface. Le recuit de la surface à la température de 500 K augmente également la concentration en zirconium à la surface elle passe de 65% à 82% qui correspond à une épaisseur de deux couches atomiques [83].

Une étude effectuée sur des rubans amorphes $Zr_{75}Ni_{25}$ [81], montre qu'il n'y a pas de différence des propriétés de structure avec les alliages cristallins. En présence de l'oxygène, il y a toujours une ségrégation de la surface qui conduit à l'enrichissement des couches surfaciques de Zr et la décomposition de $Zr_{75}Ni_{25}$ en ZrO_2 et Ni, l'épaisseur de ces couches atteint 10 nm ou 60 nm. Donc les propriétés catalytiques des alliages amorphes sont dues à la ségrégation induite par l'oxygène.

Contrairement aux surfaces oxydées qui n'absorbent pas d'hydrogène, les composés intermétalliques réagissent instantanément avec l'hydrogène malgré l'oxydation de la surface car il se produit un phénomène de ségrégation de surface qui favorise l'absorption.

Chapitre IV

*Rôle de la température et de
l'abrasion ionique sur les
propriétés de surface du
composé intermétallique ZrNi*

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous étudions l'évolution des propriétés électroniques de surface du composé intermétallique ZrNi en fonction de la température et de l'abrasion ionique. La spectroscopie des photoélectrons X est la technique la mieux adaptée à notre objectif, afin de pouvoir effectuer une étude comparative. Pour cette raison nous allons faire une reconstitution des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi. L'identification des espèces présentes en surface est effectuée à partir de la valeur de l'énergie de liaison obtenue par la reconstruction des spectres XPS. De plus nous allons étudier l'influence de l'oxygène sur les propriétés de surface du composé. L'utilisation de l'ESCA permet l'accès à la détermination de la composition chimique des éléments présents en surface du composé intermétallique ZrNi.

IV.2. Analyse par XPS de l'effet de la température de maintien et de l'abrasion ionique sur les propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi

L'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie, exige des méthodes de stockage et de transfert sûre et efficace. Les composés intermétalliques ZrNi sont utilisés pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques, l'intérêt est dû essentiellement à leur capacité volumique d'absorption. Pour cette raison de nombreuses recherches sont effectuées sur le composé intermétallique ZrNi et ses hydrures, en particulier les propriétés de surface, qui contrôlent la réactivité du matériau en présence d'hydrogène.

L'étude récente effectuée par Rabehi [84], a pour but d'étudier le rôle de l'hydrogène et de la température, ainsi que l'abrasion ionique sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi hydrogéné en phase gazeuse et non hydrogéné. La technique XPS est l'outil principal utilisé dans cette étude. L'analyse des spectres XPS permet d'interpréter l'évolution des propriétés électroniques de la surface et les modifications de l'environnement chimique du composé intermétallique ZrNi.

L'hydrogénation in situ du composé intermétallique ZrNi a été réalisée dans la chambre de préparation du spectromètre, ensuite un maintien dans un intervalle de température 25-500°C. Puis un bombardement ionique de quelques minutes est effectué sous Argon après chaque maintien en température.

Cette étude [84] montre des résultats intéressants; nous présentons les principaux résultats.

L'hydrogène n'est pas le seul élément qui conduit à des modifications des propriétés électroniques, la température de maintien contribue elle aussi à d'autres modifications. Le maintien en température dans l'intervalle :

- 20-200°C induit une forte contamination par l'oxygène et la surface dans ce cas est caractérisée par la coségrégation du zirconium et de l'oxygène.
- 250-500°C conduit à la décontamination progressive de la surface accompagnée par la ségrégation du zirconium. Un fort enrichissement de la surface en zirconium est observé au-delà de la température de 250°C.

Le nickel n'est pas contaminé par l'oxygène. Les sous-oxydes obtenus sont relatifs aux états de liaison de l'oxygène avec le zirconium. Cette étude a permis l'identification de trois états d'oxydation Zr^{2+} , Zr^{3+} et Zr^{+4} correspondant respectivement aux sous-oxydes ZrO , Zr_2O_3 et ZrO_2 .

L'effet de l'hydrogène introduit dans le composé intermétallique ZrNi est traduit par un déplacement chimique des niveaux de cœur du zirconium vers les grandes énergies. Ce déplacement est la conséquence du transfert de charge entre l'hydrogène et le zirconium. Les niveaux de cœur du nickel restent inchangés en présence d'hydrogène.

Le phénomène de coségrégation de l'oxygène et du zirconium est bien mis en évidence entre 20 et 200°C. Au-delà le zirconium ségrège préférentiellement sur la surface revêtue d'une couche d'oxyde. Le maintien à des températures plus élevées (250 – 500°C) induit une forte ségrégation prépondérante du zirconium. La composition en surface atteint des valeurs proche de $Zr_{95}Ni_5$.

L'abrasion ionique provoque un phénomène de pulvérisation préférentielle. Le maintien à 200°C de la surface du composé intermétallique ZrNi suivi d'abrasion ionique de 4 à 24 mn a pour effet d'enlever les couches du zirconium ségrégé en surface ainsi que les couches superficielles d'oxyde préexistantes. L'abrasion ionique de 24 mn de la surface après maintien à la température 300°C conduit à l'enrichissement superficiel en oxyde ZrO_2 et à une évolution stationnaire du zirconium métallique et du nickel.

Notre travail consiste à étudier le rôle de la température et de l'abrasion ionique sur les propriétés du composé intermétallique ZrNi. Cette étude est la poursuite du travail effectué par Rabehi [84]. L'abrasion ionique de la surface du composé ZrNi est réalisée après maintien à différentes températures 350°C, 400°C, 450°C, et 500°C. Ainsi nous compléterons l'étude effectuée précédemment sur le composé intermétallique ZrNi [84].

L'objectif de ce travail est de suivre l'évolution en fonction de la température et de l'abrasion ionique des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi. Cette étude est basée sur les spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s et Ni2p du composé intermétallique ZrNi, et les résultats de la reconstruction obtenus par un maintien in situ aux températures 350°C, 400°C, 450°C et 500°C sous ultra-vide dans la chambre de préparation du spectromètre ($p = 10^{-5}$ Pa), et suivi d'une série d'abrasion ionique (Ar^+) de 4 mn.

IV.2.1. Maintien à 350°C in situ suivi d'une abrasion ionique

IV.2.1.a. Résultats expérimentaux

Les spectres XPS reportés sur les figures (IV.1, 2, 3) sont relatifs à une surface du composé intermétallique ZrNi après un maintien in situ à 350°C pendant 90 mn dans la chambre de préparation du spectromètre, suivie d'une série d'abrasion ionique de 4 mn sous argon (Ar^+).

La figure (IV.4) présente la reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s et Ni2p pour l'état abrasé 15 mn sous Argon, et les valeurs des énergies de liaison sont présentées sur le tableau (IV.1).

Les résultats de la reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s et Ni2p, correspondant aux différents temps d'abrasion ionique, sont présentés sur les figures (IV.5, 6, 7), et les valeurs des énergies de liaison dans les tableaux (IV.2, 3, 4, 5).

IV.2.1.b. Interprétation des résultats

Le spectre XPS des niveaux de cœur Zr3d figure (IV.1) spectre 1 relatif à une abrasion ionique de 15 mn sous argon de la surface du composé intermétallique ZrNi, indique que la surface est fortement contaminée par l'oxygène, ceci est traduit par l'apparition des pics caractéristiques intenses de la couche d'oxyde présente sur la surface du composé

intermétallique ZrNi [85], et par la minime intensité de l'état métallique de zirconium, ce qui est confirmé par l'intensité importante enregistrée du signal O1s figure (IV.2) spectre 1.

La reconstruction du spectre Zr3dA15 représenté sur la figure (IV.4-a), est réalisée à l'aide de trois doublets ; le premier dont les composantes Zr3d5/2 et Zr3d3/2 sont situées respectivement à 183.1 eV et 185.5 eV sont en accord avec les valeurs trouvées par la littérature [85, 86]. Ce doublet de pics est associé à l'oxyde ZrO₂ (degré d'oxydation + 4). Le deuxième doublet correspond à un état oxydé du zirconium Zr₂O₃ (degré d'oxydation + 3), la composante Zr3d5/2 localisée à 182.1 eV est en accord avec la valeur de la littérature [86, 87], et déplacée de 1 eV par rapport à celle de l'oxyde ZrO₂ ; enfin le troisième doublet de pics dont les composantes Zr3d5/2 et Zr3d3/2 sont situées respectivement à 179.3 eV et 181.1 eV est associé à l'état métallique, en accord avec les résultats de la littérature [88].

Nous avons suivi l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d du zirconium, O1s de l'oxygène et Ni2p du nickel obtenus après un maintien à la température 350°C, suivie d'une série d'abrasion ionique de 4 mn sous Argon. Sur les figures (IV.1, 2, 3) nous présentons les spectres XPS sur une même courbe pour pouvoir effectuer une analyse comparative entre les différents états. Ces figures montrent que le maintien à la température 350°C et l'abrasion ionique ont modifié la surface du composé intermétallique ZrNi. La forme générale des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d et Ni2p du composé intermétallique ZrNi est identique à ceux du zirconium et du nickel trouvés par des études antérieurs [46, 62, 85, 89], mais la position des niveaux de cœur Zr3d est largement décalée. La comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés montre que la position en énergie des pics élémentaires et les maxima sur la courbe expérimentale sont en bonne coïncidence.

Après un maintien à 350°C figure (IV.1) spectre 2, les pics caractéristiques de l'oxyde ZrO₂ sont élargis et atténués en intensité, tandis qu'au contraire, on remarque que l'intensité des pics caractéristiques du zirconium métallique ont subi une augmentation importante, ce qui montre que la surface est légèrement décontaminée de l'oxygène et enrichie en zirconium métallique. Cela est confirmé par l'intensité réduite du signal des niveaux de cœur O1s et Ni2p figure (IV.2, 3) spectre 2.

La reconstruction du spectre des niveaux de cœur Zr3dM350 figure (IV.5-1) tableau (IV.2), est réalisée à l'aide de trois doublets ; le premier doublet dont la composante Zr3d5/2 est localisée à 179.8 eV déplacée de 0.5 eV par rapport à celle de l'état métallique de référence (179.3 eV), correspond au zirconium métallique faiblement oxydé, le deuxième doublet dont la composante Zr3d5/2 est située à 181.5 eV associé à un état faiblement oxydé de zirconium ZrO (degré d'oxydation + 2). L'oxyde ZrO préexiste réellement sur la surface [90], et peut être aussi la conséquence de l'abrasion ionique de la surface [91]. Le dernier doublet dont la composante Zr3d5/2 est localisée à 183.8 eV associé à l'oxyde ZrO₂, en accord avec la valeur donnée par la littérature [86, 88, 92]. Nous remarquons que l'oxyde ZrO₂ est décalé de 4.0 eV par rapport aux niveaux de cœur du métal (179.8 eV), ce qui est en accord avec la valeur trouvée par Morant et al [87].

Le maintien à 350°C provoque la ségrégation du zirconium métallique à la surface du composé ZrNi, ce qui est confirmé par l'intensité élevée enregistrée pour les pics caractéristiques de l'état métallique du zirconium, et par une forte diminution de l'intensité du signal des niveaux de cœur O1s et Ni2p.

La figure (IV.1) spectres 3-10 est relative à une surface du composé intermétallique ZrNi après maintien in situ à 350°C et pulvérisation sous argon par une série d'abrasion ionique de 4 mn. Ces spectres montrent des niveaux de cœur Zr3d correspondant à un état fortement oxydé. L'allure des spectres tend vers l'oxyde de zirconium (ZrO₂), car les spectres contiennent uniquement deux pics caractéristiques de la couche d'oxyde présente en surface.

Comme la forme des spectres après différents temps d'abrasion est équivalente, nous avons effectué la reconstruction des niveaux de cœur correspondante à trois temps d'abrasion 8, 16, et 24 mn. La reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d figure (IV.5-2, 5-3, 5-4) est réalisée à l'aide de deux doublets ; le premier est associé au sous-oxyde ZrO_x (x très proche de 2), dont les composantes Zr3d5/2 sont situées respectivement à 183.1, 183.3 et 183.6 eV. Ce déplacement vers les grandes énergies de liaison augmente avec le temps d'abrasion ionique. Le deuxième doublet est attribué à l'oxyde ZrO₂.

Ces pics caractéristiques des couches d'oxyde deviennent plus intenses, cela est dû essentiellement à la forte contamination de la surface par l'oxygène. Ce résultat traduit le rôle de

l'abrasion ionique dans l'intervalle 4-32 mn, qui fait apparaître cette couche riche en oxygène, ceci est confirmé également par la disparition totale des pics caractéristiques de l'état métallique du zirconium, ainsi que par l'augmentation du signal O1s figure (IV.2) spectres 3-10.

La figure (IV.2) spectre 1 présente pour l'état abrasé durant 15 mn sous Argon de la surface du composé intermétallique ZrNi un pic O1s très intense. La reconstruction du spectre O1sA15 représentée sur la figure (IV.4-b) est effectuée à l'aide de deux pics élémentaires. Le premier associé à la double liaison O^- situé à 531.0 eV est en bon accord avec la valeur trouvée par la littérature [85, 88], et le deuxième situé à 532.8 eV dû à l'oxygène adsorbé [86].

Après un maintien à la température 350°C figure (IV.2) spectre 2, l'intensité du pic du niveau de cœur O1s est atténuée, ce qui indique l'enrichissement de la surface en zirconium métallique. Les résultats de la reconstruction du spectre O1sM350 figure (IV.6-1) indiquent que les deux pics élémentaires associés respectivement à la double liaison et à l'oxygène adsorbé sont situés à 531.1 eV et à 532.9 eV.

Après différents temps d'abrasion ionique de 4-32 mn, l'intensité du signal O1s devient importante puis stationnaire figure (IV.2) spectres 3-10. Cette augmentation est l'indication de la contribution importante de l'oxygène sur la surface. Les énergies de liaisons des niveaux de cœur O1s obtenus après la reconstruction correspondant respectivement à l'abrasion de 8, 16 et 24 mn figure (IV.6-2, 6-3, 6-4), sont associées à la couche d'oxyde présente à la surface du composé intermétallique ZrNi, en accord avec les résultats de la littérature [84].

Contrairement au zirconium fortement oxydé, le spectre des niveaux de cœur Ni2p du nickel obtenu après l'abrasion ionique de 15 mn sous argon présenté sur la figure (IV.3) spectre 1, ne montre aucune contamination par l'oxygène. La reconstruction du spectre figure (IV.4-c) indique que la valeur de l'énergie de liaison de la composante Ni2p_{3/2} est de 852.9 eV. Cette valeur est en accord avec celle trouvée sur du nickel pur [46, 62].

La figure (IV.3) spectre 2 qui correspond à un maintien de 350°C, montre que les niveaux de cœur Ni2p ont subi une atténuation rapide du signal. Cette atténuation résulte de la ségrégation en surface en zirconium métallique. La composante Ni2p_{3/2} obtenue après reconstruction figure (IV.7-1) est située à 853.1 eV en accord avec la littérature [46].

Pour les différents temps d'abrasion ionique figure (IV.3) spectres 3-10, nous avons remarqué que l'intensité du signal augmente au fur et à mesure que le temps d'abrasion augmente, en revanche l'allure des spectres reste inchangée. Cette augmentation de l'intensité est proportionnelle à la concentration du nickel sur la surface du composé intermétallique ZrNi. La reconstruction pour les temps d'abrasion 8, 16 et 24 mn figure (IV.7-2, 7-3, 7-4) indique que la composante Ni_{2p3/2} est localisée à 853.2 eV, cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature [46]. Il n'existe pas de déplacement chimique des niveaux de cœur Ni_{2p}, ce qui montre que le nickel n'est pas contaminé par l'oxygène.

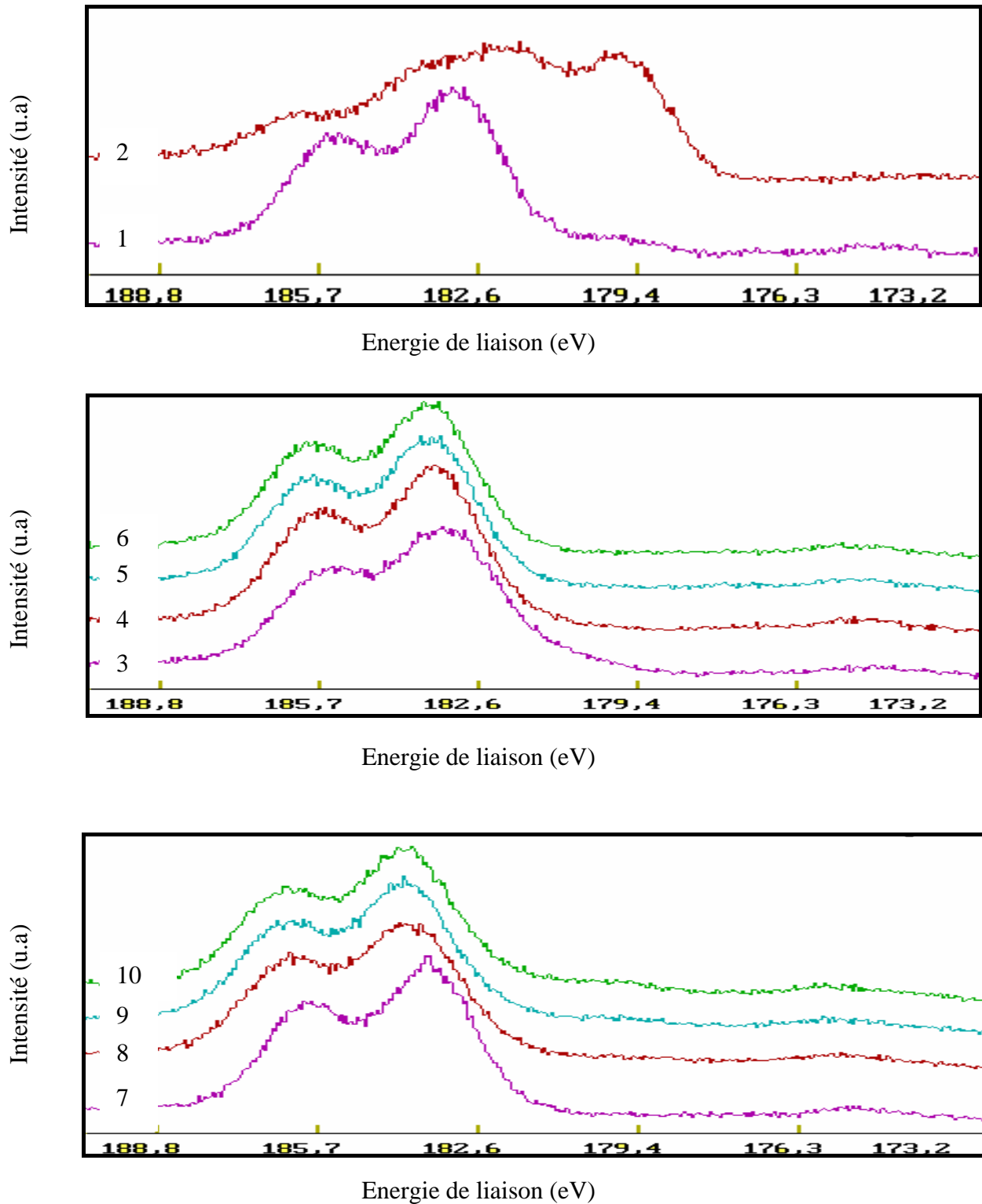


Figure (IV.1) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 350°C.

1) Zr3d + Ar⁺ 15 mn, 2) Zr3d + maintien 350°C (90 mn), 3) idem + Ar⁺ 4 mn, 4) idem + Ar⁺ 8 mn , 5) idem + Ar⁺ 12 mn, 6) idem + Ar⁺ 16 mn, 7) idem + Ar⁺ 20 mn, 8) idem + Ar⁺ 24 mn, 9) idem + Ar⁺ 28 mn, 10) idem + Ar⁺ 32 mn.

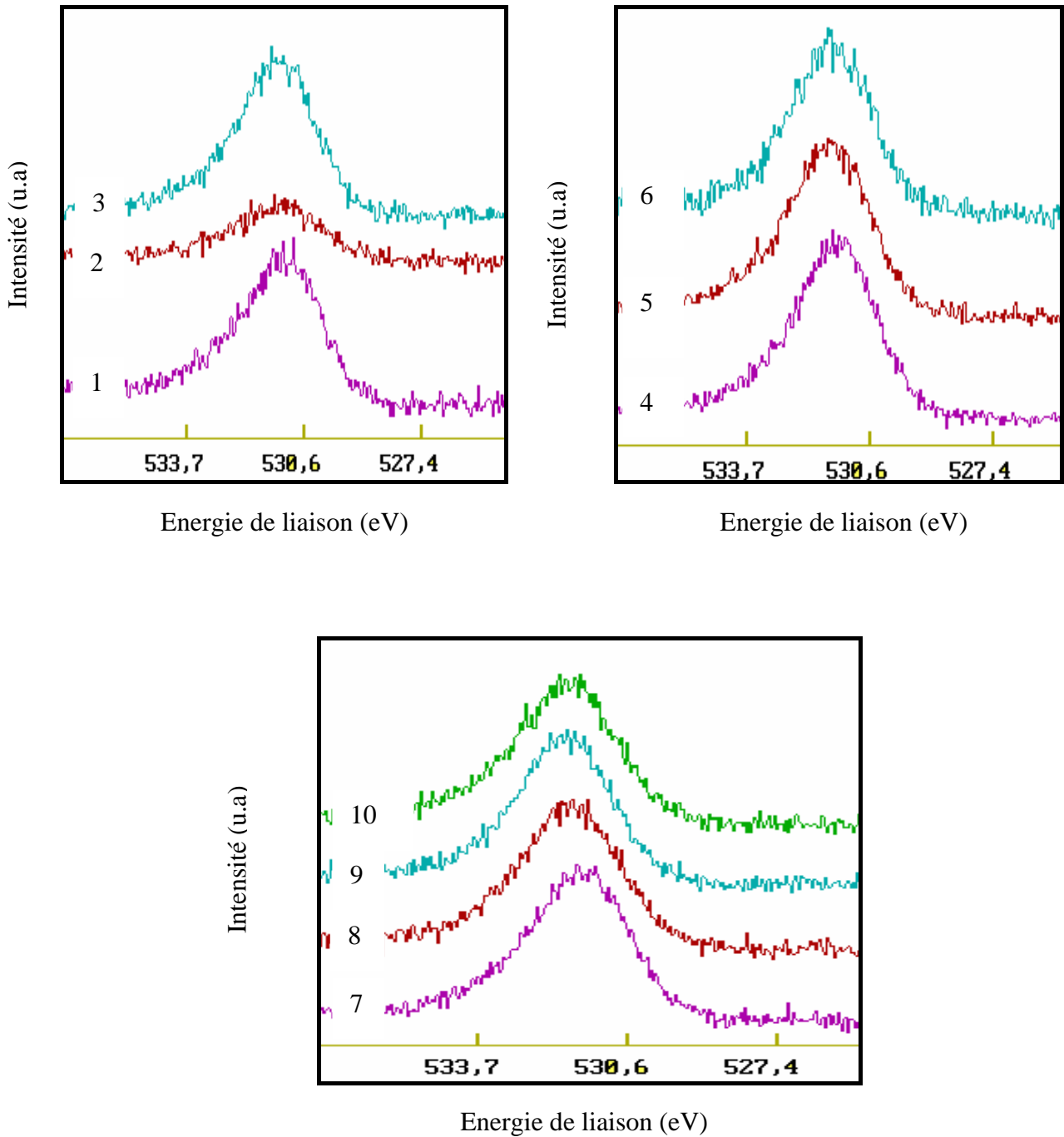


Figure (IV.2) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 350°C.

1) O1s + Ar⁺ 15 mn, 2) O1s + maintien 350°C (90 mn), 3) idem + Ar⁺ 4 mn, 4) idem + Ar⁺ 8 mn, 5) idem + Ar⁺ 12 mn, 6) idem + Ar⁺ 16 mn, 7) idem + Ar⁺ 20 mn, 8) idem + Ar⁺ 24 mn, 9) idem + Ar⁺ 28 mn, 10) idem + Ar⁺ 32 mn.

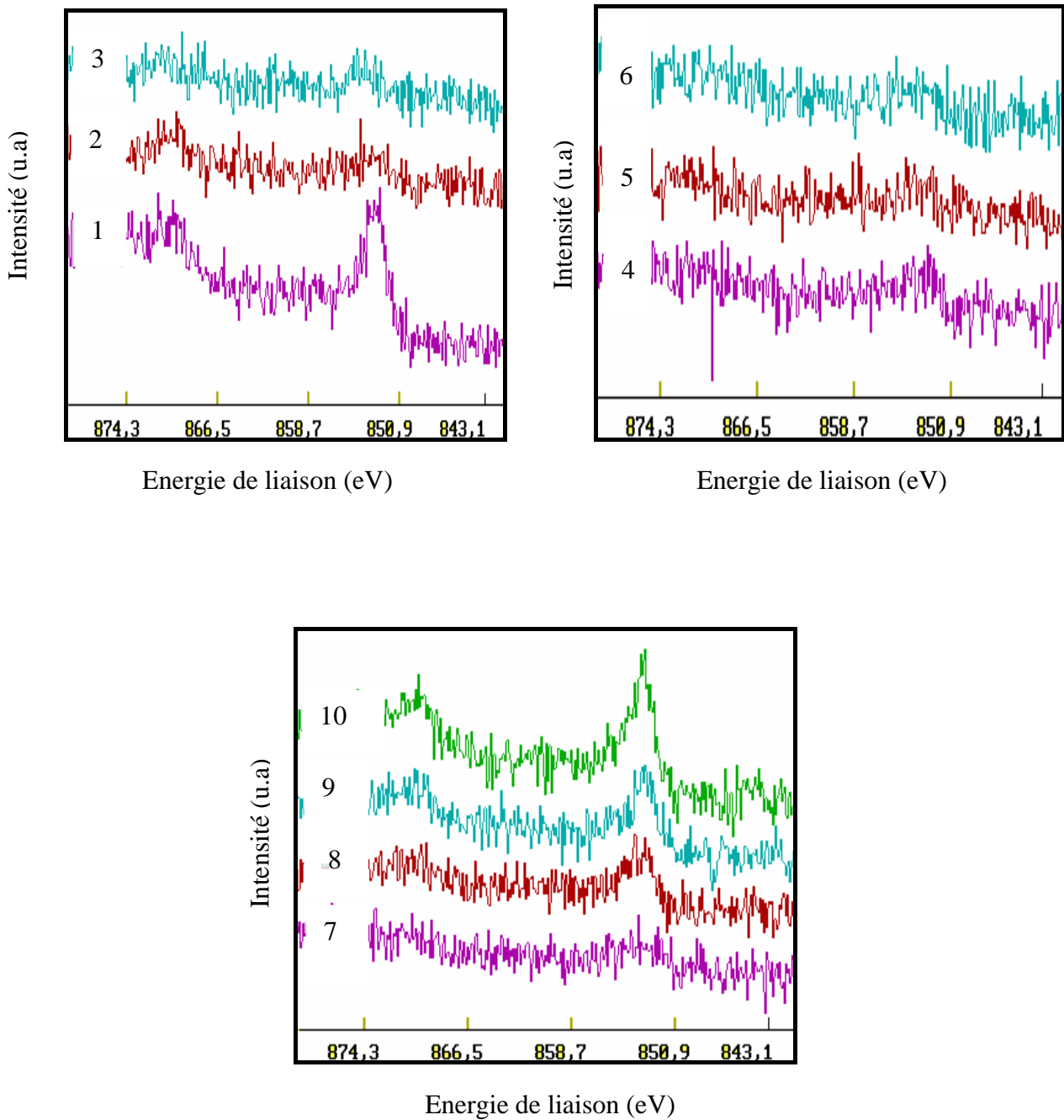


Figure (IV.3) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 350°C.

1) Ni2p + Ar⁺ 15 mn, 2) Ni2p + maintien 350°C (90 mn), 3) idem + Ar⁺ 4 mn, 4) idem + Ar⁺ 8 mn, 5) idem + Ar⁺ 12 mn, 6) idem + Ar⁺ 16 mn, 7) idem + Ar⁺ 20 mn, 8) idem + Ar⁺ 24 mn, 9) idem + Ar⁺ 28 mn, 10) idem + Ar⁺ 32 mn.

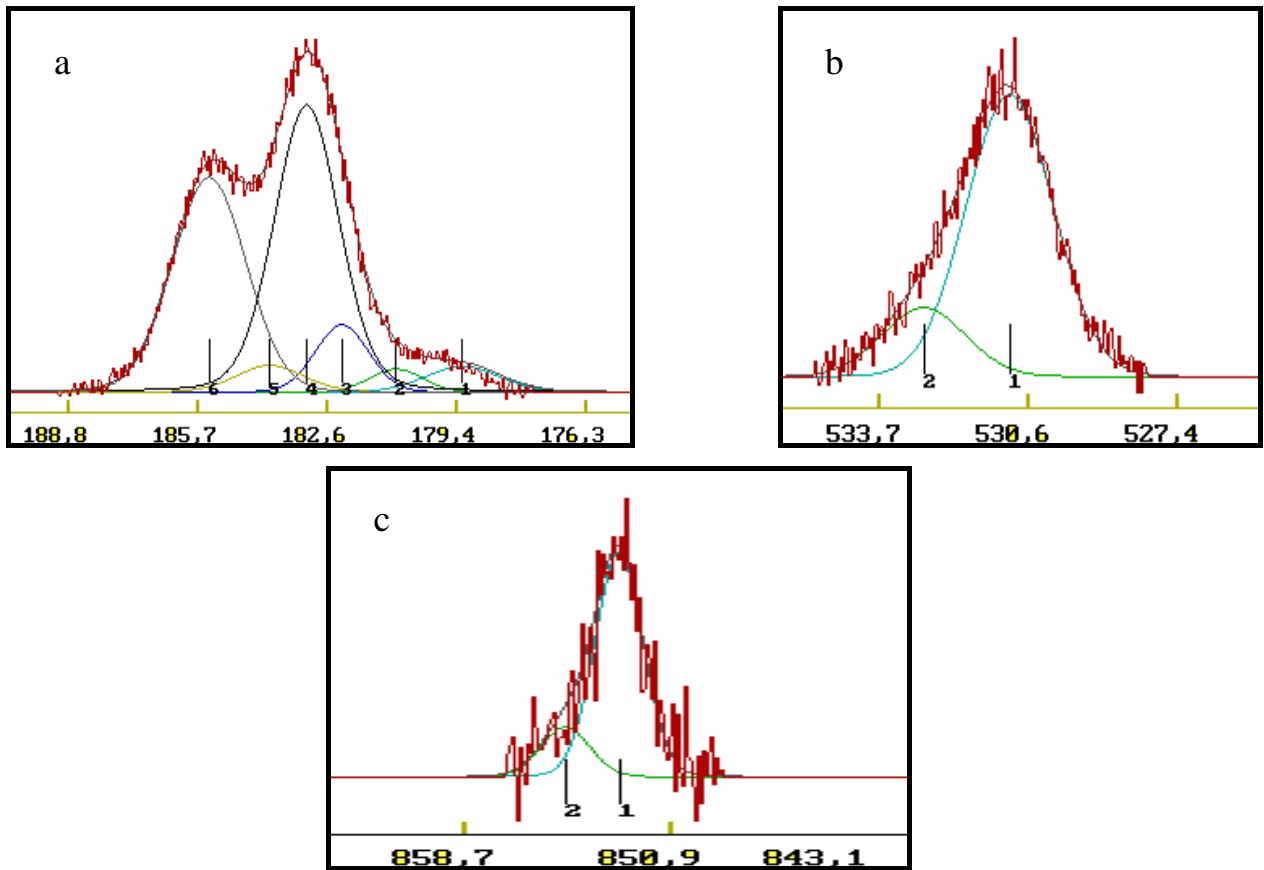


Figure (IV.4) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi après une abrasion ionique de 15 mn. a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ⁰		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.3	181.1	182.1	184.0	183.1	185.5

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.0	532.8

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	852.9

-c-

Tableau (IV.1) : Valeurs des énergies de liaison. a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

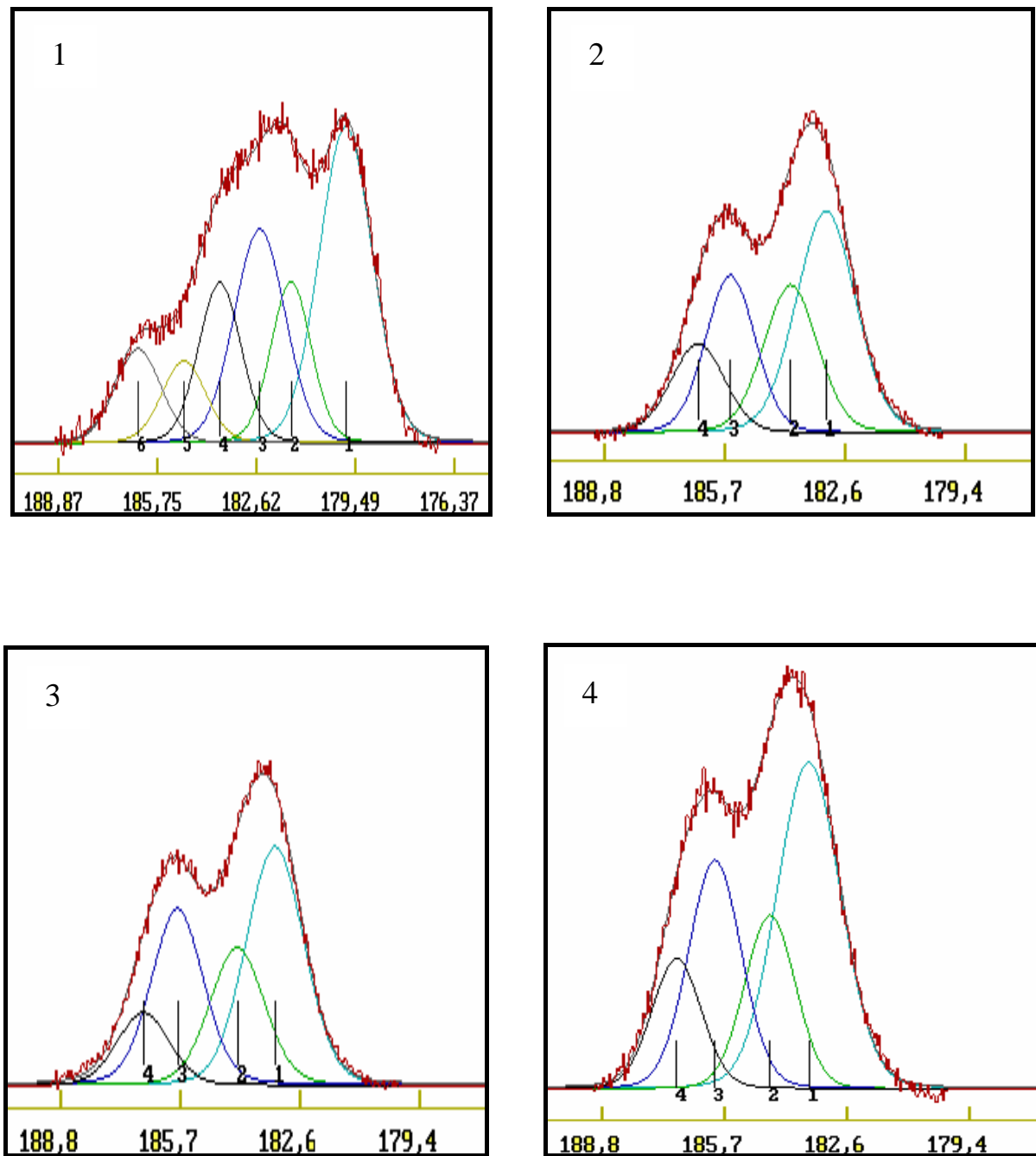


Figure (IV.5) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Zr3d du composé intermétallique ZrNi après maintien à 350°C (90 mn).

- 1) Zr3d + maintien à 350°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 24 mn

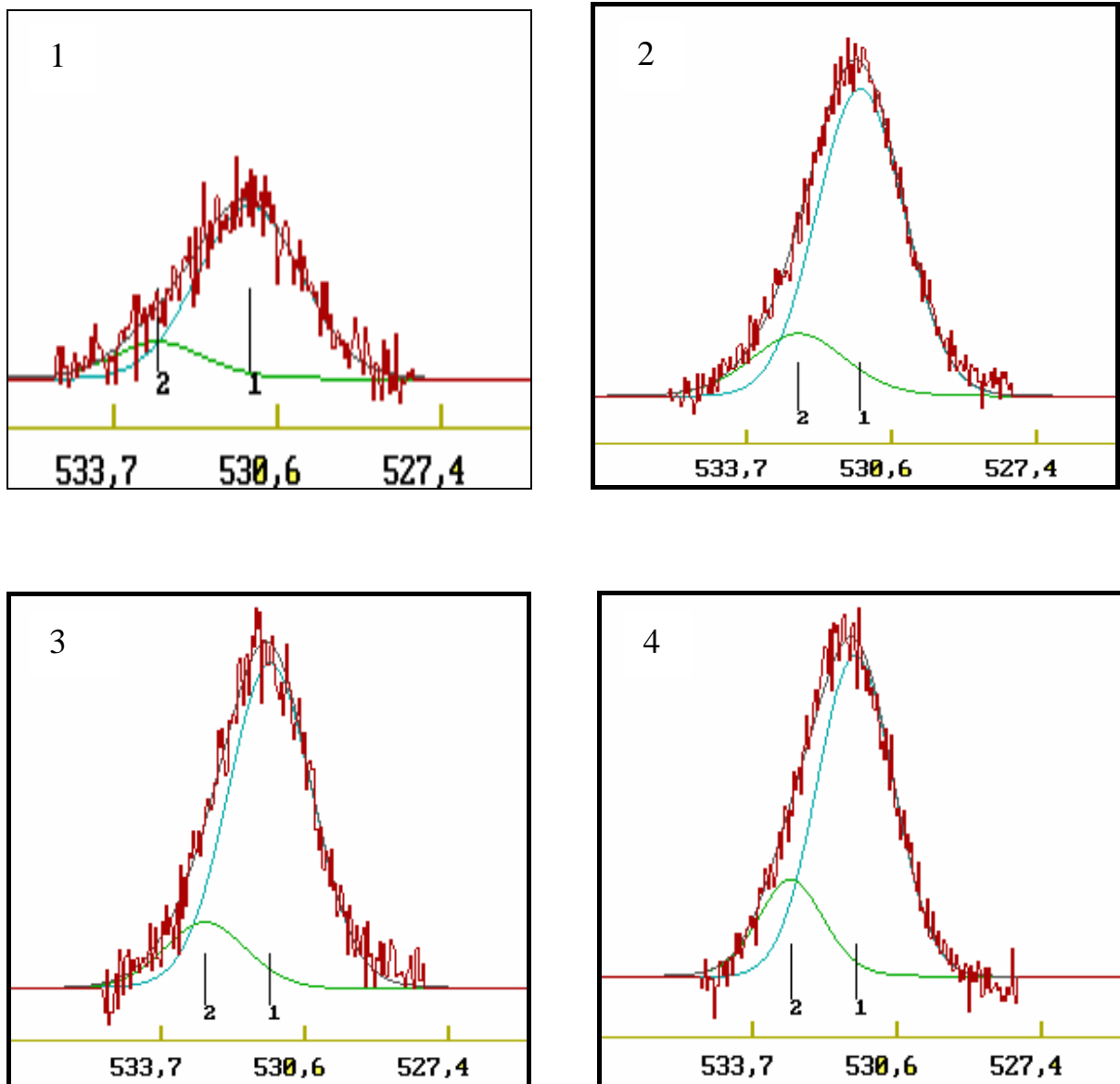


Figure (IV.6) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur O1s du composé intermétallique ZrNi après maintien à 350°C (90 mn).

- 1) O1s + maintien à 350 °C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 24 mn

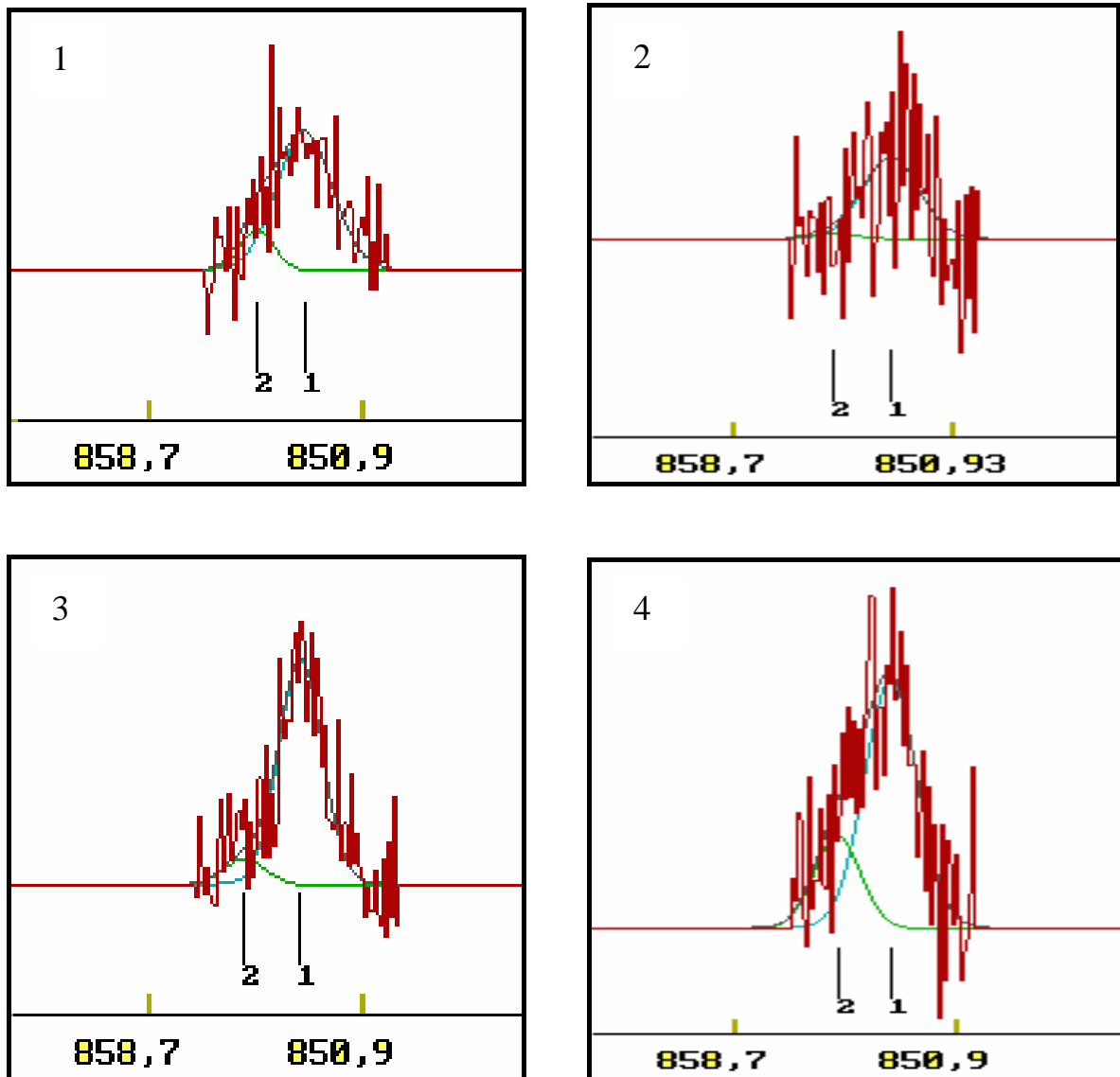


Figure (IV.7) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Ni2p du composé intermétallique ZrNi après maintien à 350°C (90 mn).

- 1) Ni2p + maintien à 350°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 24 mn

Espèce	Zr ⁰		ZrO (Zr ²⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.8	182.5	181.5	184.9	183.8	186.4

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.1	532.9

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.1

-c-

Tableau (IV.2) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 350°C (90 mn).

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	ZrO _x		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	183.1	185.6	184.0	186.4

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.6

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.2

-c-

Tableau (IV.3) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 350°C (90 mn) + A⁺ 8 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	ZrO _x		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	183.3	185.8	184.2	186.7

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.4	532.8

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.2

-c-

Tableau (IV.4) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 350°C (90 mn) + A⁺ 16 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	ZrO _x		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	183.6	186.0	184.6	187.00

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.4	532.9

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.3

-c-

Tableau (IV.5) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 350°C (90 mn) + A⁺ 24 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

IV.2.2. Maintien à 400°C in situ suivi d'une abrasion ionique

IV.2.2. a. Résultats expérimentaux

Les spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p correspondant à une surface du composé intermétallique ZrNi, après maintien in situ à 400°C pendant 90 mn dans la chambre de préparation du spectromètre suivi d'une série d'abrasion ionique de 4 mn sous argon (Ar^+), sont reportés respectivement sur les figures (IV.8, 9, 10).

Nous avons représenté sur les figures (IV.11, 12, 13) la reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p après un maintien à 400°C suivi par des abrasions ioniques successives de 4 mn. Sur les tableaux (IV.6, 7, 8, 9) nous avons rassemblé les résultats obtenus après la reconstruction.

A l'aide de la valeur de l'énergie de liaison, nous avons identifié les différents états d'oxydation correspondant aux niveaux de cœur Zr3d. Nous avons suivi également l'évolution des niveaux de cœur O1s et Ni2p.

IV.2.2.b. Interprétation des résultats

Les figures (IV.8, 9, 10) des spectres XPS, montre que la température et l'abrasion ionique conduisent à la modification de la surface du composé intermétallique ZrNi. Le maintien à la température 400°C des niveaux de cœur Zr3d figure (IV.8) spectre 1, montre une surface correspondante au zirconium métallique. La reconstruction du spectre Zr3dM400 figure (IV.11-1) est réalisée à l'aide de trois doublets ; le premier doublet correspond au zirconium métallique, dont la composante Zr3d5/2 est située à 179.7 eV ; le deuxième doublet dont la composante Zr3d5/2 est localisée à 181.2 eV associée à un état faiblement oxydé de zirconium ZrO (degré d'oxydation + 2) ; et le troisième doublet dont la composante Zr3d5/2 est située à 183.5 eV, correspond à l'oxyde ZrO₂ (degré d'oxydation + 4). L'oxyde ZrO₂ est décalé par rapport au niveaux de cœur Zr3d5/2 de l'état métallique (179.7 eV) de 3.8 eV, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par la littérature [86].

Le maintien à 400°C favorise la décontamination par l'oxygène de la surface, et l'apparition des niveaux de cœur Zr3d métallique au détriment de l'oxyde [62], ce qui est indiqué par l'intensité importante des pics caractéristiques de l'état métallique en comparaison

avec les intensités des oxydes. Ceci est l'illustration de la ségrégation de zirconium sur la surface, ce qui est confirmé de plus par la faible intensité enregistrée pour les niveaux de cœur O1s figure (IV.9) spectre 1. D'autre part, l'atténuation du signal des niveaux de cœur Ni2p figure (IV.10) spectre 1, est l'indication de l'enrichissement en zirconium de la surface du composé intermétallique ZrNi après un maintien à 400°C.

Après une série d'abrasion ionique de 4-32 mn figure (IV.8) spectres 2-9, les pics caractéristiques de l'état métallique ont subi une atténuation rapide, tandis qu'au contraire l'intensité des pics caractéristiques des oxydes devient plus intense, ce qui traduit l'existence d'un état oxydé. Les valeurs des énergies de liaison résultant de la reconstruction des spectres XPS relatifs aux temps d'abrasion 8, 24, et 32 mn figures (IV.11-2, 11-3, 11-4), ont permis d'identifier deux états d'oxydation Zr^{3+} , et Zr^{4+} correspondant respectivement aux sous-oxydes Zr_2O_3 , et ZrO_2 .

Dans cet intervalle d'abrasion ionique, nous observons un épaulement à haute énergie de liaison, il correspond à l'état d'oxydation (+4) dû à l'augmentation de la concentration de l'espèce ZrO_2 à la surface, cela est indiqué par l'intensité élevée des pics caractéristiques de l'oxyde ZrO_2 , et à celle du signal O1s figure (IV.9) spectres 2-9. L'enrichissement de la surface en ZrO_2 , montre l'influence de l'oxygène sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi [83].

L'intensité des pics élémentaires caractéristiques des différents états d'oxydation de zirconium, augmente au fur et à mesure que le temps d'abrasion ionique augmente. Un phénomène de pulvérisation préférentielle se manifeste donc [84, 86], qui a pour conséquence de provoquer un enrichissement superficiel en oxygène au détriment des atomes de Zr. Ceci peut s'interpréter par l'élimination de la couche ségrégée après maintien à 400°C, et par l'apparition de la couche d'oxyde naturel.

Le signal des niveaux de cœur O1s devient intense figure (IV.9) spectres 2-9. Cette augmentation reste inchangée dans l'intervalle de 4-32 mn d'abrasion ionique. Les énergies de liaisons du niveau de cœur O1s obtenu après reconstruction correspondant respectivement à l'abrasion de 8, 24 et 32 mn figure (IV.12-2, 12-3, 12-4), sont associées à la couche d'oxyde

présente à la surface du composé intermétallique ZrNi, en accord avec les résultats de la littérature [62, 85, 86].

La faible intensité enregistrée pour les niveaux de cœur Ni2p figure (IV.10) spectre 1, est la conséquence de la ségrégation en zirconium à la surface du composé ZrNi. La composante Ni2p_{3/2} obtenue après reconstruction figure (IV.13-1) est localisée à 853.0 eV. Cette valeur est en accord avec les valeurs de la littérature [46, 62, 48].

L'allure des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p obtenus après le maintien à 400°C, et abrasions successives, reste inchangée figure (IV.10) spectres 2-9. Mais nous avons enregistré une augmentation de l'intensité du signal Ni2p au fur et à mesure que le temps d'abrasion augmente. Cet effet est la conséquence de l'abrasion ionique qui favorise l'augmentation de la concentration des atomes du nickel sur la surface. La reconstruction des spectres XPS représentés sur les figures (IV.13-2, 13-3, 13-4), relatifs aux temps d'abrasion ionique 8, 24, et 32 mn, indique que l'énergie de liaison de la composante Ni2p_{3/2} n'a pas subi un changement significatif. Ceci montre que l'influence de l'oxygène n'est pas importante sur le nickel, contrairement au zirconium.

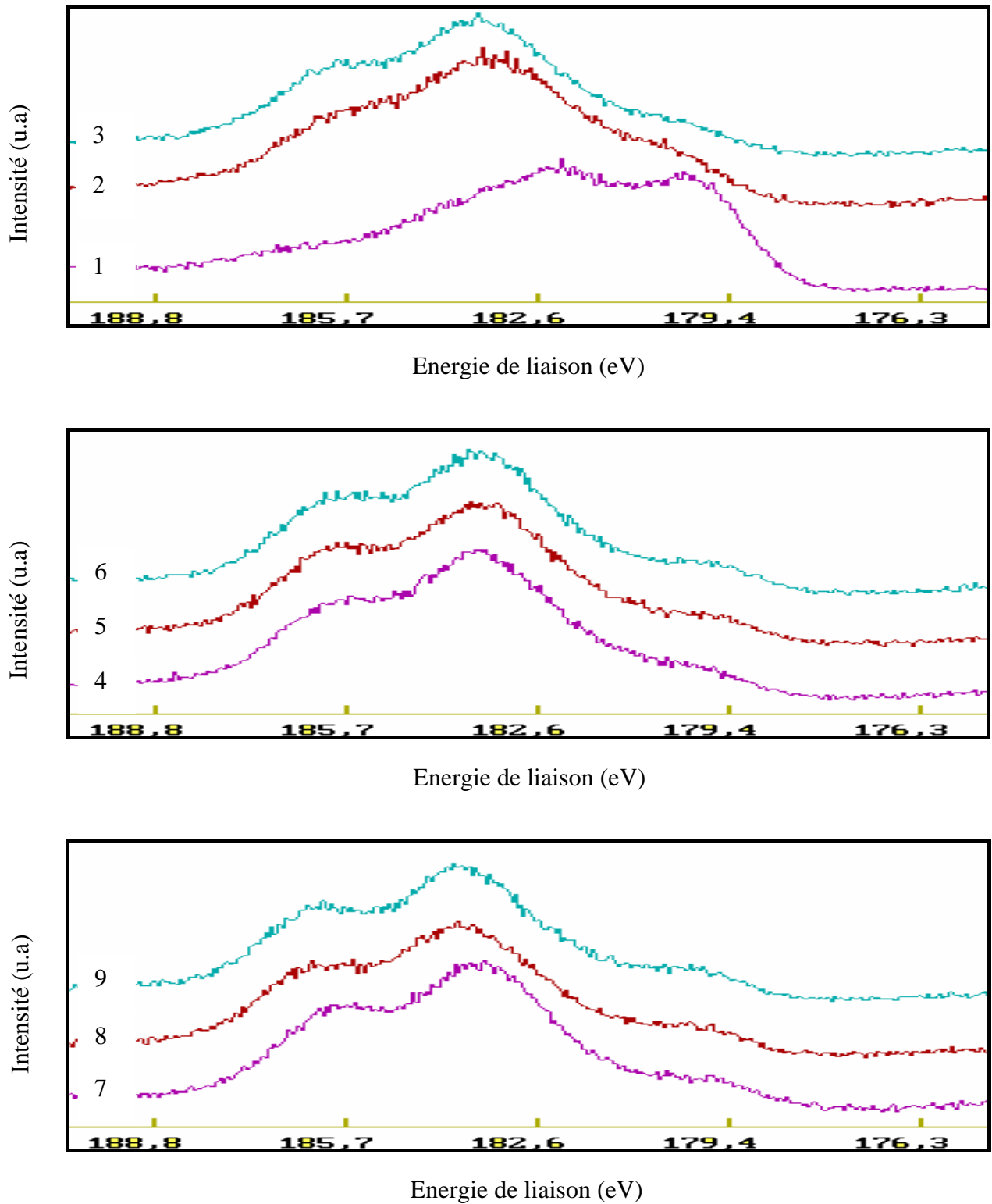


Figure (IV.8) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 400°C.

1) Zr3d + maintien 400°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn, 4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn.

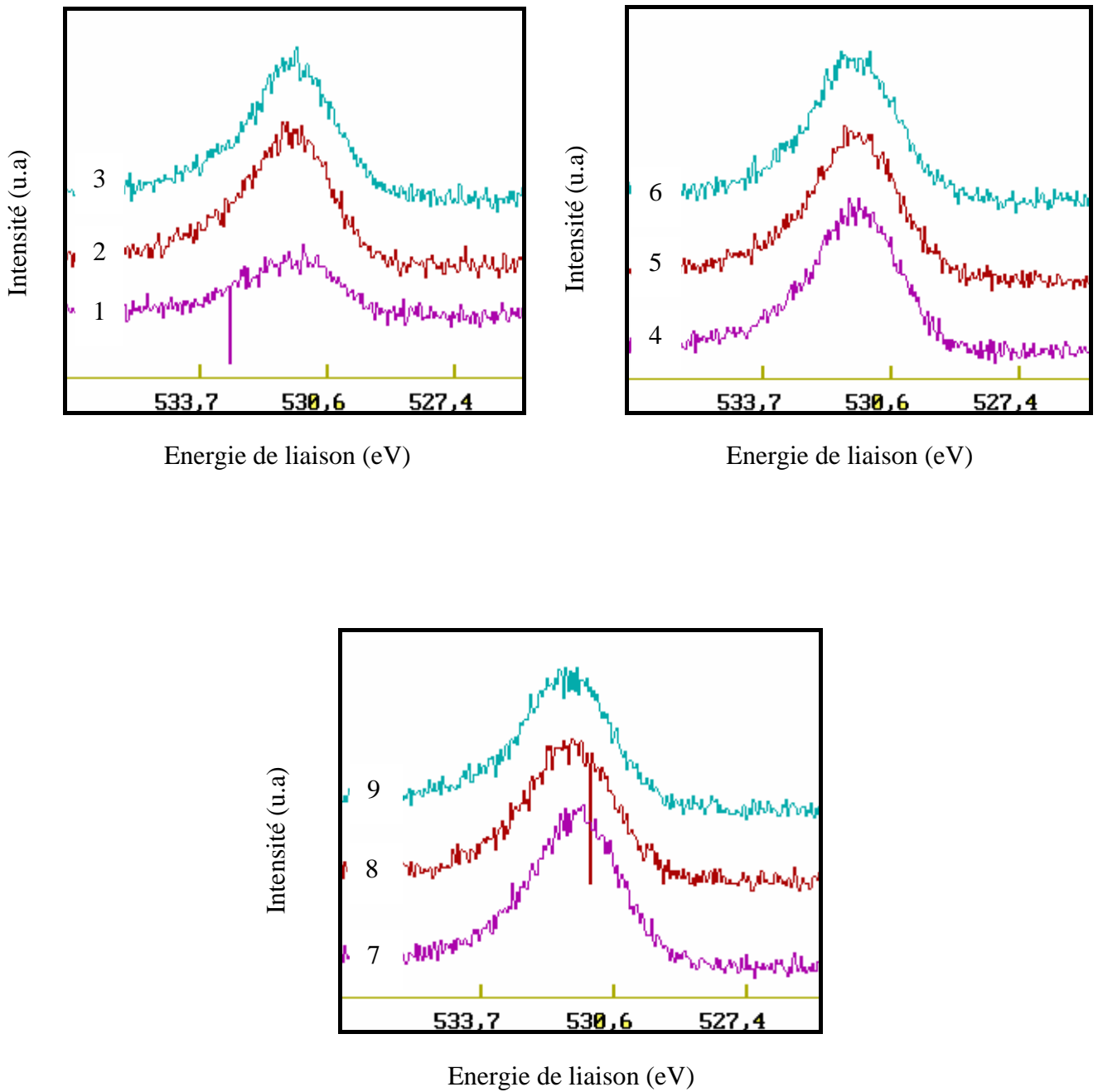


Figure (IV.9) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 400°C.

1) O1s + maintien 400°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn ,4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn.

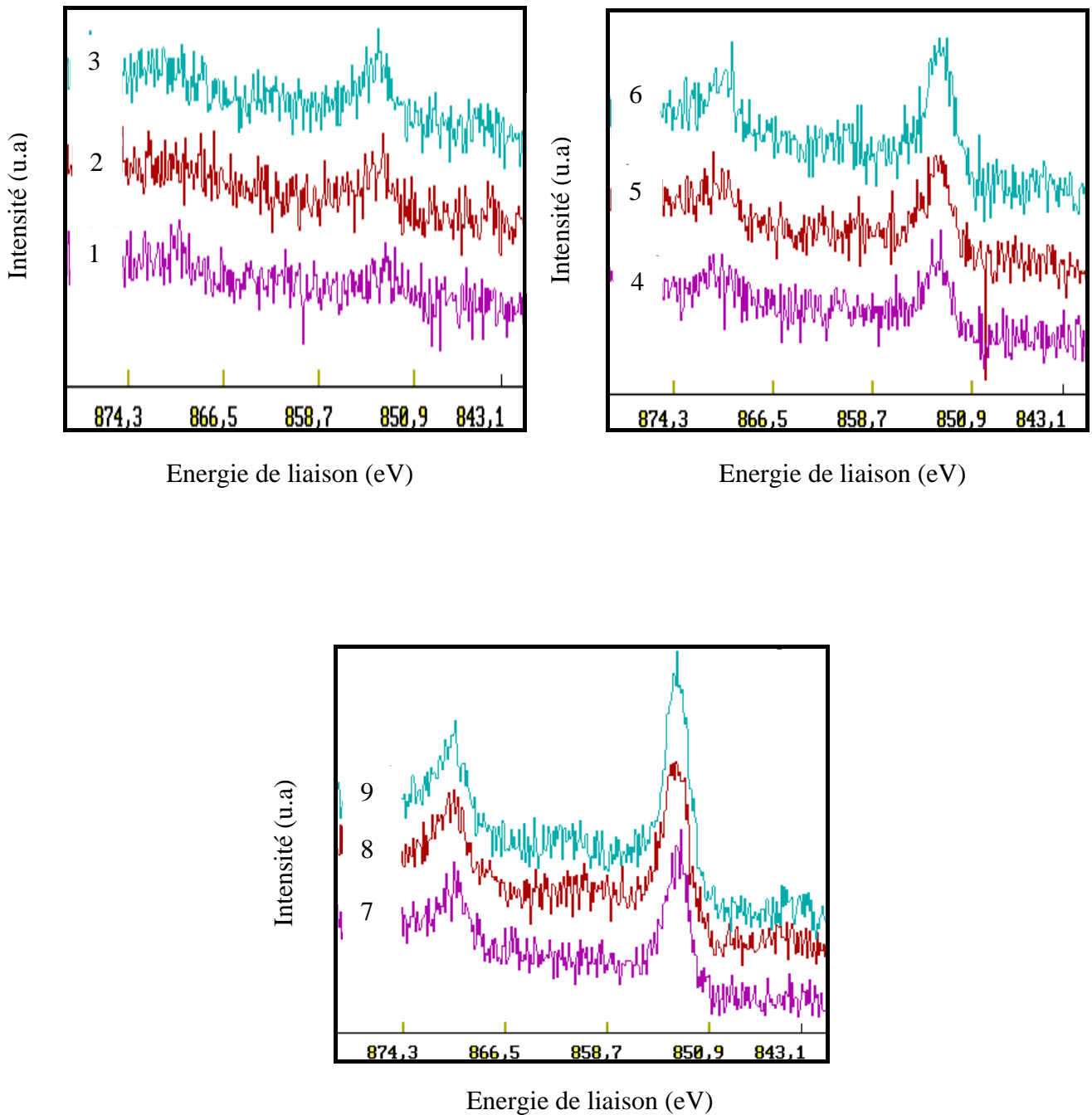


Figure (IV.10) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 400°C.

1) Ni2p + maintien 400°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn ,4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn.

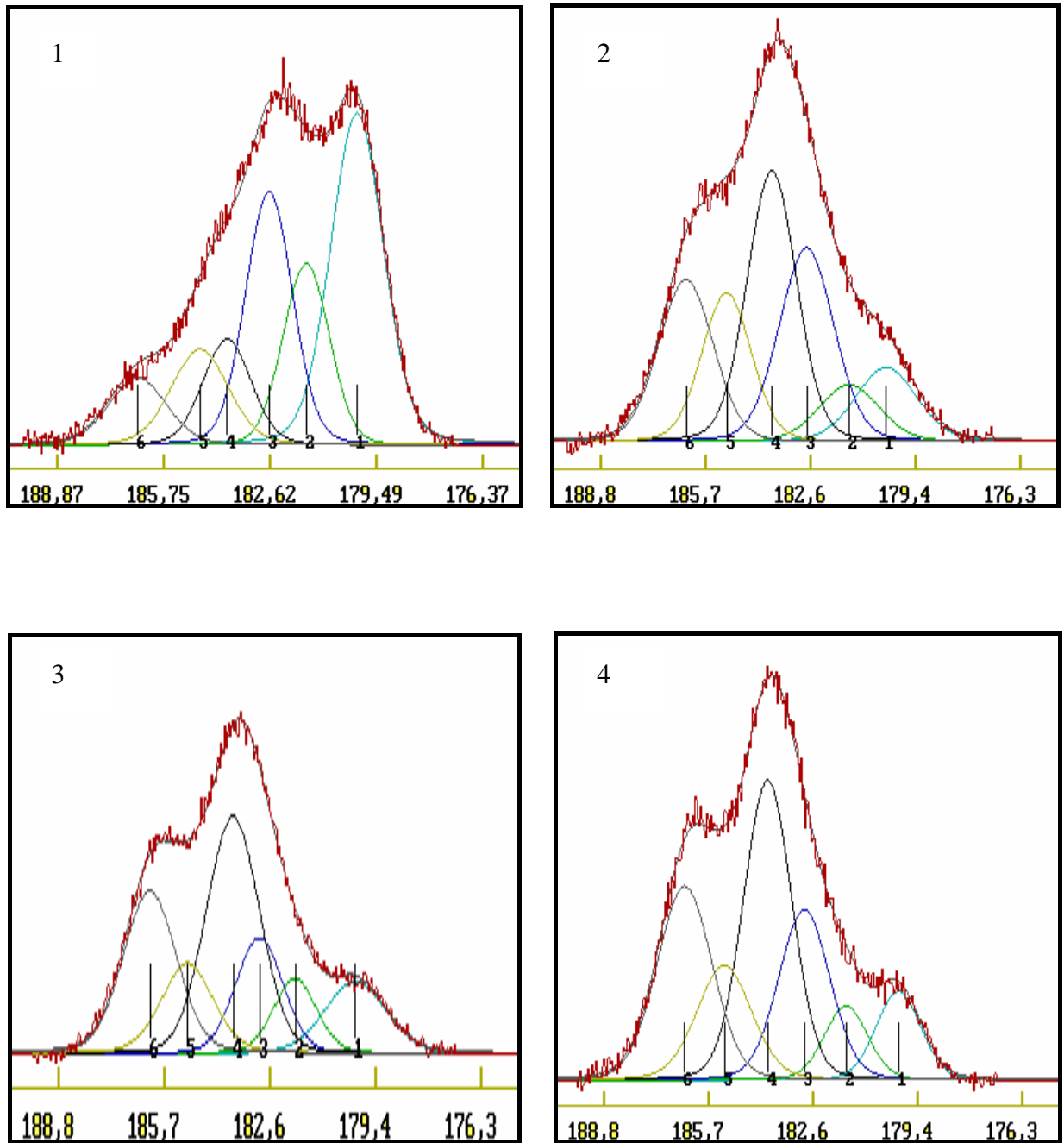


Figure (IV.11) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Zr3d du composé intermétallique ZrNi après maintien à 400°C (90 mn).

- 1) Zr3d + maintien à 400°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 24 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

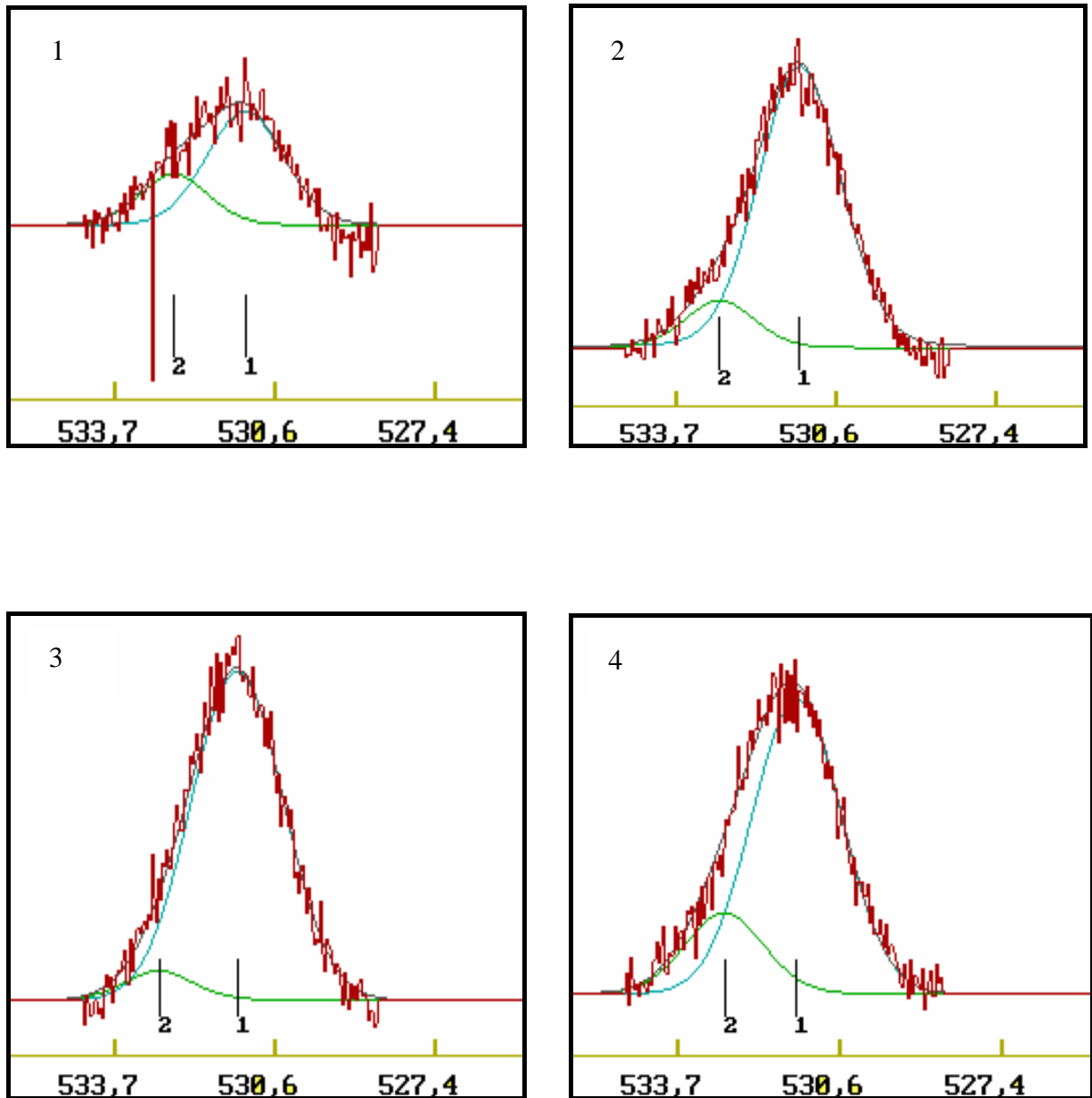


Figure (IV.12) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur O1s du composé intermétallique ZrNi après maintien à 400°C (90 mn).

- 1) O1s + maintien à 400°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 24 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

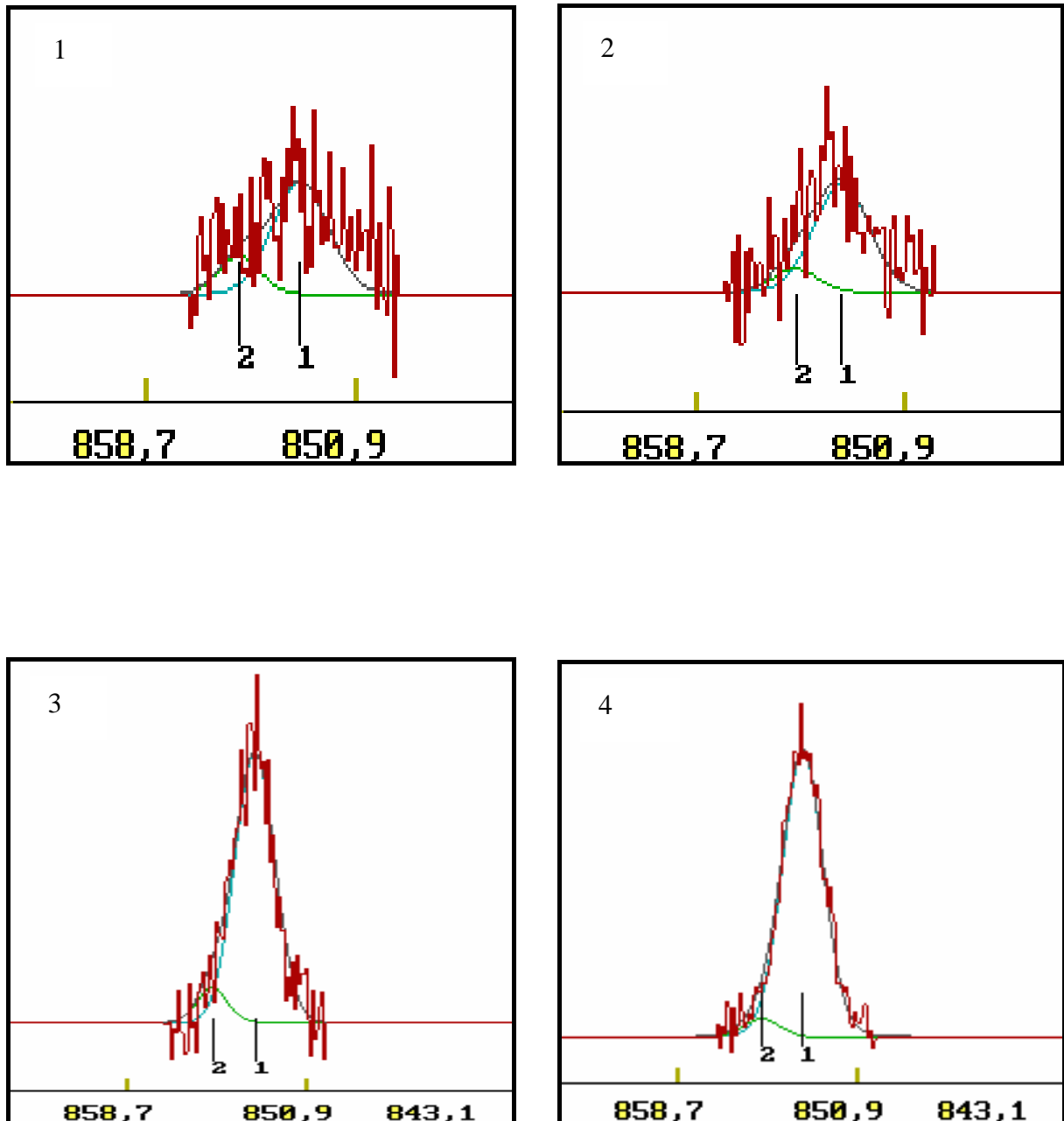


Figure (IV.13) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p du composé intermétallique ZrNi après maintien à 400°C (90 mn).

- 1) Ni2p + maintien à 400°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 24 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

Espèce	Zr ⁰		ZrO (Zr ²⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.7	182.3	181.2	184.3	183.5	186.1

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.1	532.6

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.0

-c-

Tableau (IV.6) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 400°C (90mn).

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ⁰		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.8	181.5	182.4	184.8	183.4	185.9

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.8

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.3

-c-

Tableau (IV.7) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 400°C (90 mn) + A⁺ 8 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ⁰		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.7	181.5	182.5	184.7	183.3	185.8

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.8

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.2

-c-

Tableau (IV.8) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 400°C (90 mn) + A⁺ 24 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ⁰		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.7	181.3	182.5	184.9	183.6	186.1

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.4	532.8

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.3

-c-

Tableau (IV.9) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 400°C (90 mn) + A⁺ 32 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

IV.2.3. Maintien à 450°C in situ suivi d'une abrasion ionique

IV.2.3.a. Résultats expérimentaux

Nous avons reporté sur les figures (IV.14, 15, 16) les spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p relatifs à une surface du composé intermétallique ZrNi après maintien in situ à 450°C pendant 90 mn dans la chambre de préparation du spectromètre, suivi d'une série d'abrasion ionique de 4 mn sous Argon (Ar⁺).

Les résultats de la reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p correspondant aux différents temps d'abrasion ionique, sont présentés sur les figures (IV.17, 18, 19).

Les valeurs des énergies de liaisons obtenues après la reconstruction sont rassemblées dans les tableaux (IV.10, 11, 12, 13). La reconstruction des spectres permet l'identification des différentes espèces présentes à la surface du composé intermétallique ZrNi après différents traitements.

IV.2.3.b. Interprétation des résultats

Les figures (IV.14, 15, 16) montrent l'évolution en fonction de la température et de l'abrasion ionique des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p sur la surface du composé intermétallique ZrNi.

Les spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d obtenus après maintien à 450°C suivi d'une série d'abrasion ionique de 4 mn figure (IV.14), montrent que le maintien à 450°C favorise la coexistence du zirconium métallique et oxydé figure (IV.14) spectre 1.

La reconstruction du spectre Zr3dM450 figure (IV.17-1) est interprétée à l'aide de trois doublets ; le premier doublet associé au zirconium métallique, dont la composante Zr3d5/2 est située à 179.6 eV; la composante Zr3d5/2 localisée à 181.0 eV du deuxième doublet correspond à un état faiblement oxydé de zirconium ZrO (degré d'oxydation + 2). Enfin le troisième doublet dont la composante Zr3d5/2 située à 183.0 eV correspond à l'oxyde ZrO₂ (degré d'oxydation +4). On note que l'oxyde ZrO₂ est décalé par rapport au niveaux de cœur Zr3d5/2 de l'état métallique (179.6 eV) de 3.4 eV.

L'intensité importante des pics caractéristiques de l'état métallique, indique que le maintien à 450°C provoque le phénomène de ségrégation du zirconium à la surface du composé intermétallique ZrNi. L'atténuation du signal des niveaux de cœur Ni2p figure (IV.16) spectre 1, et de l'oxygène O1s figure (IV.15) spectre 1, confirme que la surface est enrichie en zirconium métallique.

La figure (IV.14) spectre 2-9, montre que l'abrasion ionique dans l'intervalle 4-32 mn conduit à des spectres XPS différents au ceux observés pour le maintien à 450°C. La reconstruction des spectres XPS relatifs aux temps d'abrasion 8, 16 et 32 mn figure (IV.17-2, 17-3, 17-4), indique l'existence des trois états d'oxydation Zr^+ , Zr^{3+} et Zr^{4+} associés respectivement aux sous- oxydes Zr_2O , Zr_2O_3 et ZrO_2 .

L'élargissement important observé à haute énergie de liaison, s'explique par une augmentation de la concentration des espèces Zr_2O , Zr_2O_3 et ZrO_2 en surface. Ceci est confirmé par l'augmentation des intensités correspondantes à ces différentes espèces, et à celle du signal du niveau de cœur O1s figure (IV.15) spectre 2-9. Ce résultat traduit l'influence de l'oxygène sur la surface, qui fait apparaître la couche d'oxyde naturel.

Ce comportement des différents états d'oxydation, est le phénomène de pulvérisation préférentielle des différentes espèces préexistantes en surface. La disparition de la couche superficielle riche en zirconium métallique ségrégée à 450°C, et l'apparition de la couche enrichie en oxygène, est le résultat de l'effet direct de l'abrasion ionique sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi.

D'autre part on note que les résultats de la reconstruction du spectre O1sM450 figure (IV.18-1), indique que les deux pics élémentaires sont associés respectivement à la double liaison et à l'oxygène adsorbé, en accord avec les valeurs de la littérature [62, 86]. Pour les temps d'abrasion de 8, 16, et 32 mn figure (IV.18-2, 18-3, 18-4), les valeurs des énergies de liaison obtenues sont constantes.

Le spectre 1 relatif à la figure (IV.16), montre que la concentration du nickel par rapport au zirconium est minimale, ce qui est confirmé par la faible intensité enregistrée pour les niveaux

de cœur Ni2p. La reconstruction représentée sur la figure (IV.19-1) indique que la composante Ni2p_{3/2} est localisée à 853.0 eV, en accord avec les résultats de la littérature [46].

L'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p figure (IV.16) spectres 2-9 correspondant aux différents temps d'abrasion dans l'intervalle 4-32mn, montre que l'intensité du signal augmente au fur et à mesure que le temps d'abrasion ionique augmente. L'intensité du niveau Ni2p_{3/2} après abrasion de 32 mn, est deux fois plus élevée que dans l'état abrasé 4 mn. Mais l'allure générale des spectres reste inchangée, ainsi que la position en énergie, ce qui est indiqué par les valeurs des énergies de liaison obtenues après reconstruction des spectres XPS figure (IV.19-2, 19-3, 19-4), relatifs aux temps d'abrasion de 8, 16, et 32 mn, l'oxygène n'a donc aucun effet sur le nickel.

On note que cette augmentation progressive de l'intensité du signal Ni2p en fonction de l'abrasion ionique, est proportionnelle à la concentration du nickel sur la surface du composé intermétallique ZrNi.

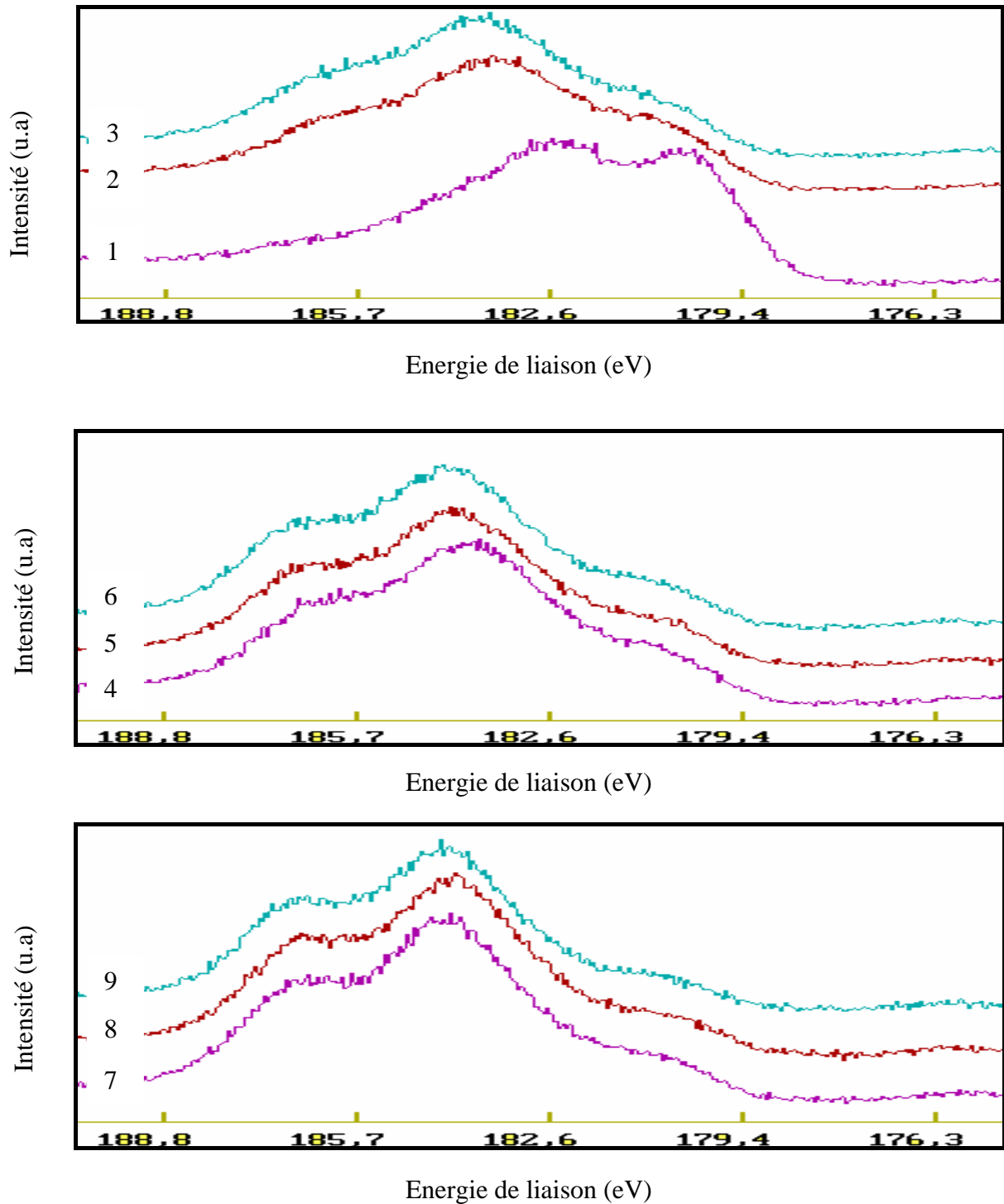


Figure (IV.14) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 450°C.

1) Zr3d + maintien 450°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn, 4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn.

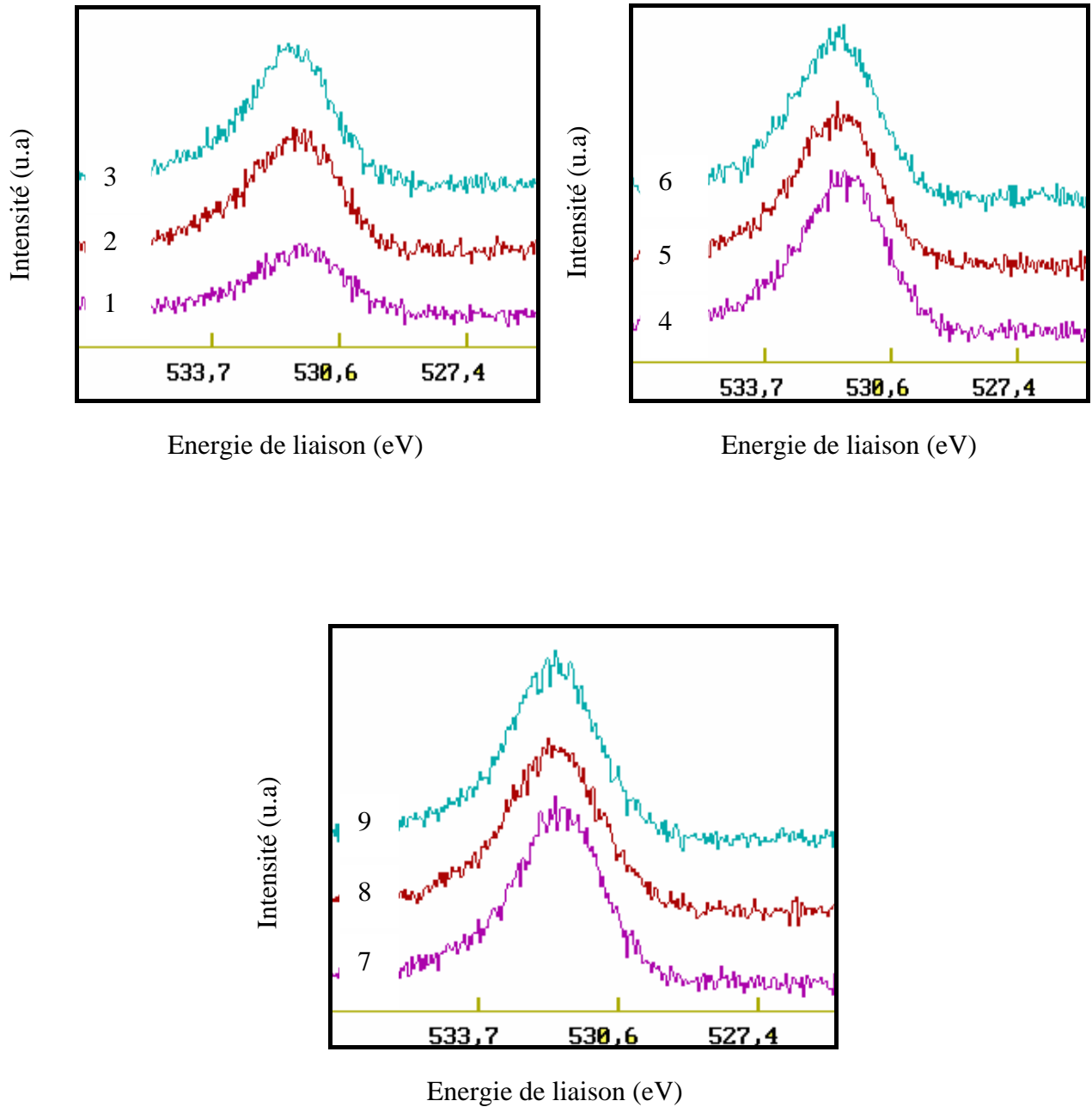


Figure (IV.15) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 450°C.

1) O1s + maintien 450°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn ,4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn.

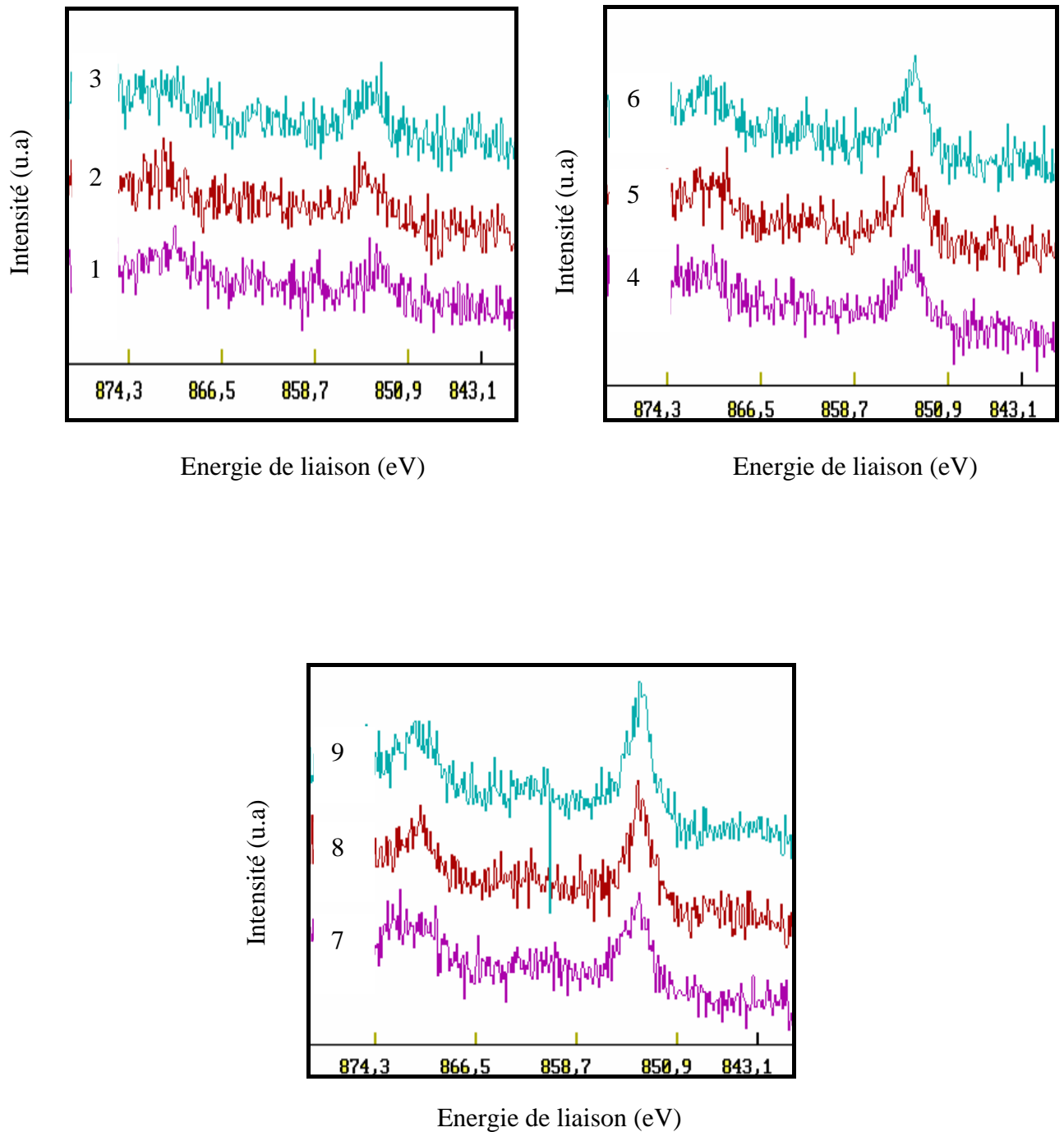


Figure (IV.16) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 450°C.

1) Ni2p + maintien 450°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn, 4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn.

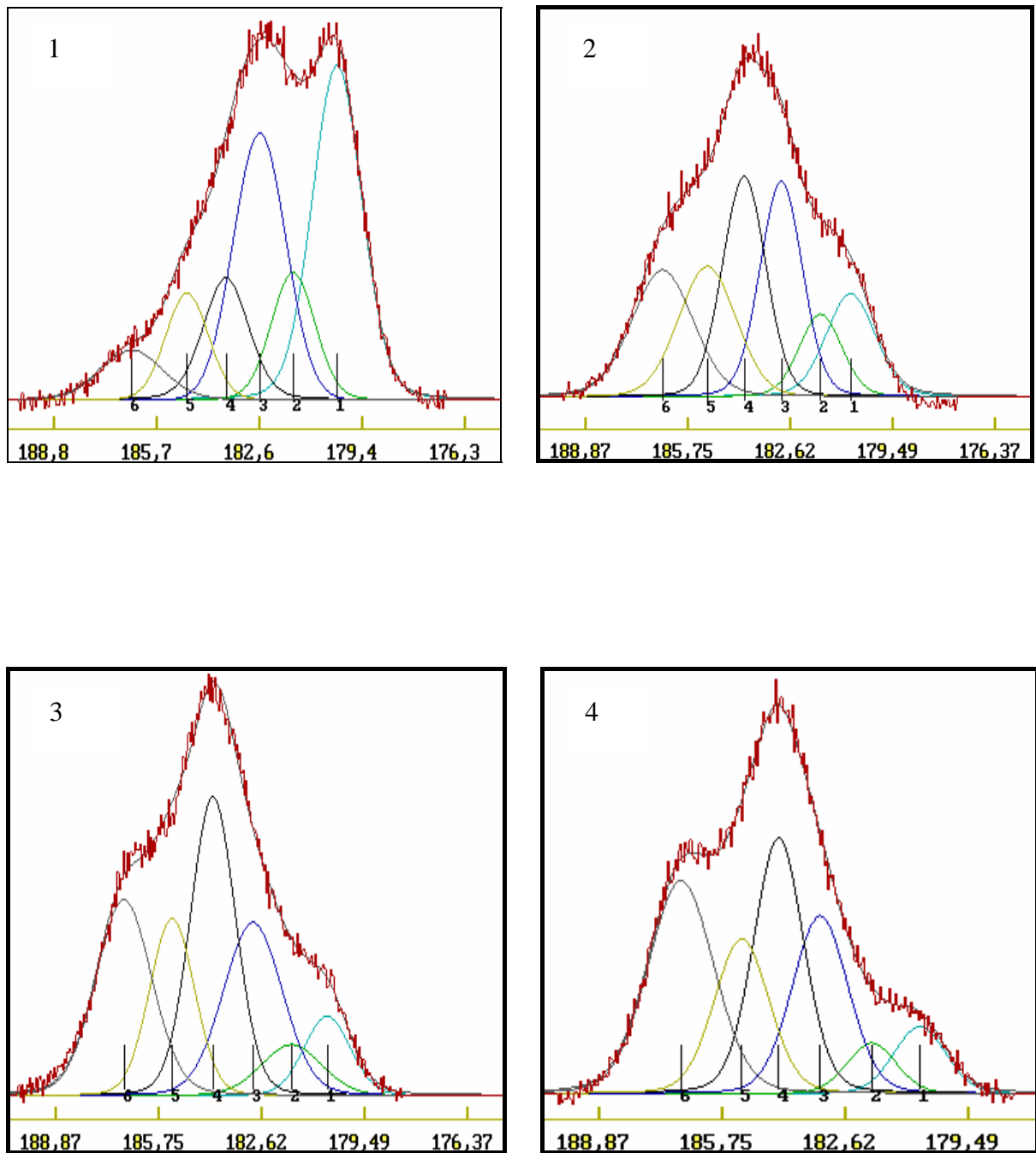


Figure (IV.17) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Zr3d du composé intermétallique ZrNi après maintien à 450°C (90 mn).

- 1) Zr3d + maintien à 450°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

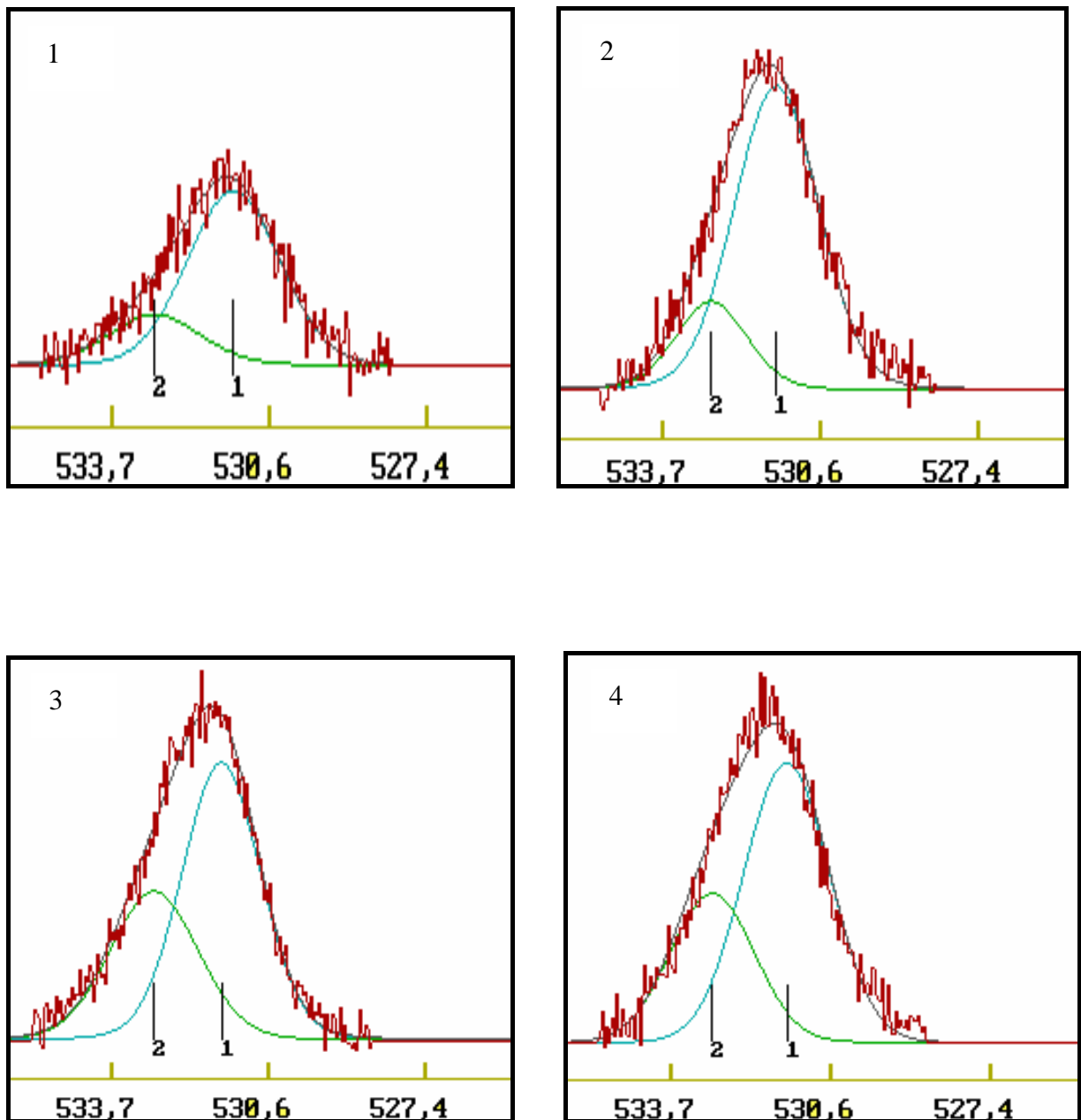


Figure (IV.18) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur O1s du composé intermétallique ZrNi après maintien à 450°C (90 mn).

- 1) O1s + maintien à 450°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

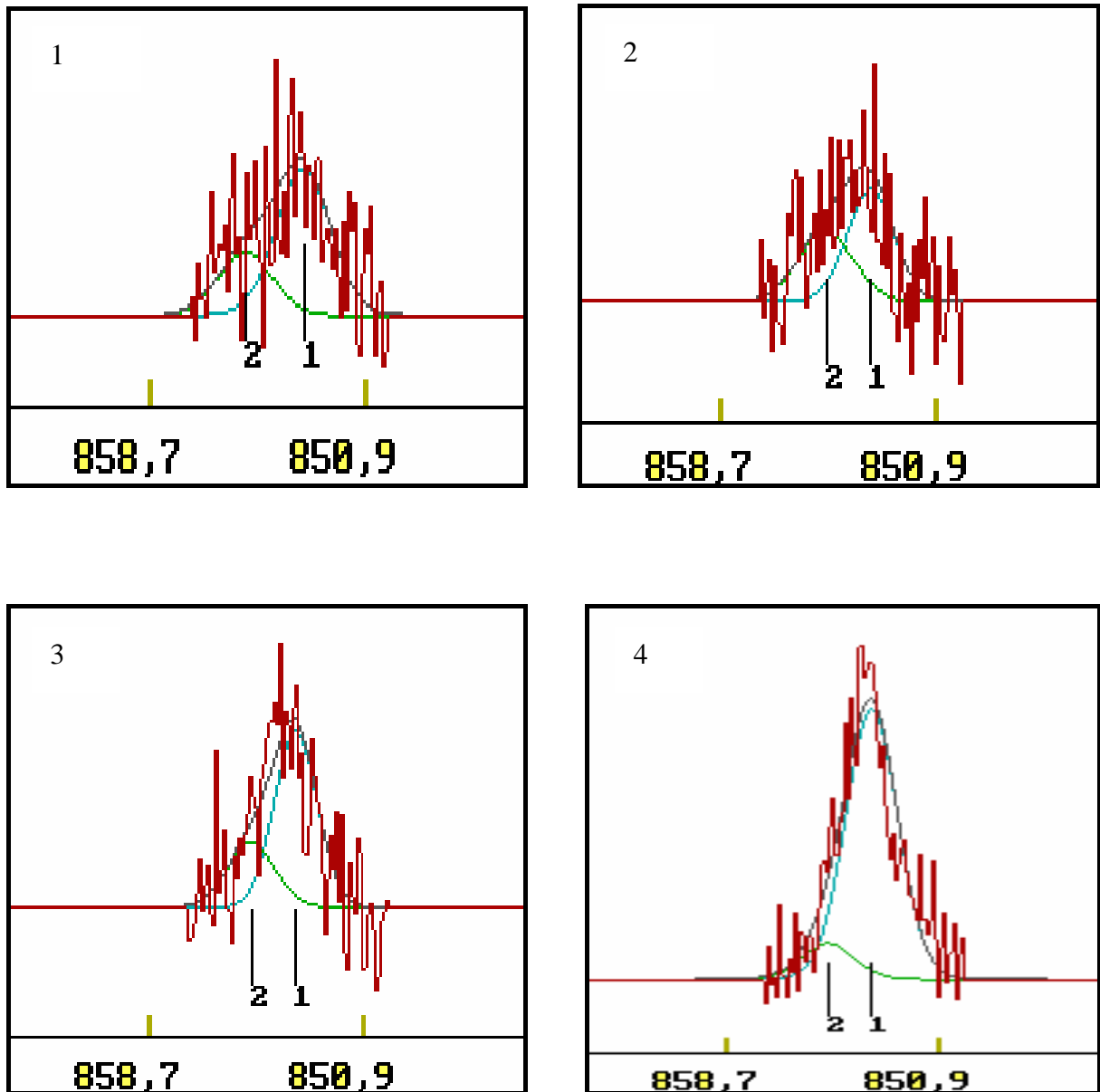


Figure (IV.19) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Ni2p du composé intermétallique ZrNi après maintien à 450°C (90 mn).

- 1) Ni2p + maintien à 450°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

Espèce	Zr ⁰		ZrO (Zr ²⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.6	182.0	181.0	184.2	183.0	185.9

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.1	532.7

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.0

-c-

Tableau (III.10) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 450°C (90mn)

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ₂ O (Zr ⁺)		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
Niveaux	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	180.1	181.1	182.3	184.5	183.4	185.9

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.6

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.2

-c-

Tableau (IV.11) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 450°C (90 mn) + A⁺ 8 mn

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ₂ O (Zr ⁺)		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	180.0	181.1	182.3	184.7	183.5	186.2

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.7

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.3

-c-

Tableau (IV.12) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 450°C (90 mn) + A⁺ 16 mn

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ₂ O (Zr ⁺)		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	180.1	181.3	182.6	184.6	183.7	186.2

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.7

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.3

-c-

Tableau (IV.13) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 450°C (90 mn) + A⁺ 32 mn

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

IV.2.4. Maintien à 500°C in situ suivi d'une abrasion ionique

IV.2.4.a. Résultats expérimentaux

Les spectres XPS présentés sur les figures (IV.20, 21, 22), sont relatifs à la surface du composé intermétallique ZrNi obtenus après un maintien in situ à 500°C pendant 90 mn dans la chambre de préparation du spectromètre, suivi d'une série d'abrasion ionique de 4 mn sous Argon (Ar^+).

Les résultats de la reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p sont représentés sur les figures (IV.23, 24, 25). Les tableaux (IV.14, 15, 16, 17) rassemblent les valeurs des énergies de liaison obtenues après la reconstruction. Ce qui permet de suivre l'évolution de la surface du composé intermétallique ZrNi de façon analytique.

IV.2.4.b. Interprétation des résultats

Nous avons suivi l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s, et Ni2p obtenus après un maintien à 500°C, suivi par une série d'abrasion ionique de 4 mn sous Argon. Nous avons remarqué que la température et l'abrasion ionique apportent des modifications des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi. Les modifications sont principalement enregistrées pour les niveaux de cœur Zr3d figure (IV.20), parallèlement l'évolution des niveaux de cœur O1s et Ni2p figure (IV.21, 22) n'est pas très significative.

Le spectre 1 figure (IV.20) montre que le maintien à la température 500°C correspond à une surface de zirconium métallique. La reconstruction du spectre Zr3dM500 figure (IV.23-1) est effectuée à l'aide de trois doublets. Le premier doublet dont la composante Zr3d5/2 est localisée à 179.5 eV, correspondant au zirconium métallique, cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées par la littérature [83,86]. La composante Zr3d5/2 du deuxième doublet située à 181.0 eV est associée à un état faiblement oxydé d'un sous-oxyde de zirconium ZrO (degré d'oxydation +2), en accord avec la littérature [86, 87], ce sous-oxyde ZrO préexiste réellement sur la surface [90] ; le dernier doublet dont la composante Zr3d3/5 est localisée à 183.0 eV correspond à l'oxyde ZrO₂ (degré d'oxydation +4), en accord avec les résultats de la littérature [86]. Nous remarquons que l'oxyde ZrO₂ est décalé de 3.5 eV par rapport aux niveaux de cœur de l'état métallique.

Le maintien à 500°C favorise l'apparition des niveaux de cœur de l'état métallique au détriment des oxydes [62]. Ce qui est confirmé par l'intensité élevée enregistrée pour les pics caractéristiques du zirconium métallique comparativement à celle des oxydes, ainsi que par la faible intensité du signal des niveaux de cœur O1s et Ni2p figure (IV.21, 22) spectre 1. Ainsi il existe un phénomène de ségrégation du zirconium métallique à la surface du composé ZrNi provoqué après un maintien in situ à 500°C.

Les spectres des niveaux de cœur Zr3d figure (IV.20) spectres 2-10 obtenus après une série d'abrasion ionique dans l'intervalle 4-36 mn, indiquent l'existence d'une couche oxydée. Les spectres 2 et 3 associés à l'abrasion ionique de 4 et 8 mn, montrent que l'intensité des pics caractéristiques de l'état métallique a subi une atténuation rapide, ce qui signifie que l'abrasion ionique commence à faire apparaître une couche riche en oxygène. Cela est accompagné par une augmentation de l'intensité du niveau de cœur O1s figure (IV.21) spectres 2 et 3. La reconstruction des niveaux de cœur Zr3d après une abrasion de 8 mn présentée sur la figure (IV.23-2), est réalisée à l'aide de trois doublets correspondant respectivement au zirconium métallique, et aux oxydes Zr₂O₃ (degré d'oxydation +3), et ZrO₂ (degré d'oxydation +4).

Après 12 mn d'abrasion, nous remarquons la disparition totale de l'état métallique, et la reconstruction relative aux temps d'abrasion 16 et 32 mn figure (IV.23-3, 23-4), permet d'identifier trois états d'oxydation Zr⁺, Zr³⁺, et Zr⁴⁺ correspondant respectivement aux sous-oxydes Zr₂O, Zr₂O₃, ZrO₂.

L'épaulement observé à haute énergie de liaison est important, attribué à l'état oxydé (+4). Cet épaulement est dû à l'augmentation de la concentration de l'espèce ZrO₂ à la surface, et confirmé par l'augmentation progressive de l'intensité des pics caractéristiques de l'oxyde, et celle du pic O1s figure (IV.21) spectres 4-10 au fur et à mesure que le temps d'abrasion augmente. Cet effet a été observé à la surface du zirconium [86]. Ce résultat est traduit par l'enrichissement superficiel en oxygène au détriment des atomes de Zr, qui montre la présence d'une couche d'oxyde, et confirmé de manière significative par la disparition de la couche ségrégée à la surface après le maintien à 500°C.

La figure (IV.24-1) représentant la reconstruction du pic O1s à la température 500°C, montre un pic intense d'énergie de liaison 531.0 eV correspondant à la double liaison O⁻, et le

pic à haute énergie de liaison 532.4 eV d'intensité plus faible, est associé à l'oxygène adsorbé, ces résultats sont en accord avec la littérature [47, 86, 88].

La reconstruction relative aux temps d'abrasion 8, 16, et 32 mn figure (IV.24-2, 24-3, 24-4) est interprétée à l'aide de deux composantes situées respectivement à 531.3 et 532.7 eV, correspondant à la double liaison d'oxygène et à l'oxygène adsorbé, ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature [86]. On note que les deux composantes sont déplacées de 0.3 eV par rapport à celle obtenus pour le maintien à 500°C.

La figure (IV.22) montre que l'allure générale des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p reste inchangée, mais nous avons enregistré une augmentation progressive de l'intensité qui augmente au fur et à mesure que le temps d'abrasion ionique augmente. L'intensité minimale enregistrée pour le spectre 1 montre clairement la ségrégation de zirconium métallique au détriment des atomes de Ni après un maintien à la température 500°C. Ainsi les reconstructions après maintien à 500°C, et aux temps d'abrasion 8, 16, 32 mn figure (IV.25-1, 25-2, 25-3, 25-4), indiquent que l'énergie de liaison du niveau de cœur Ni2p_{3/2} reste constante, et située à 853.1 eV, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [62]. Ce résultat montre que l'oxygène n'a aucun rôle sur le nickel. L'abrasion ionique élimine la couche ségrégée en Zr, et augmente la concentration du nickel à la surface du composé intermétallique ZrNi.

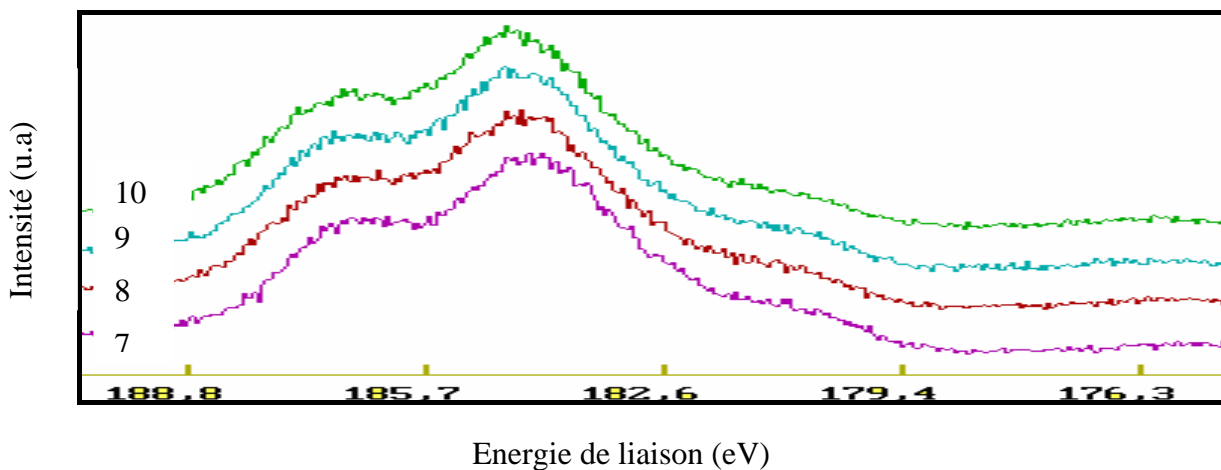
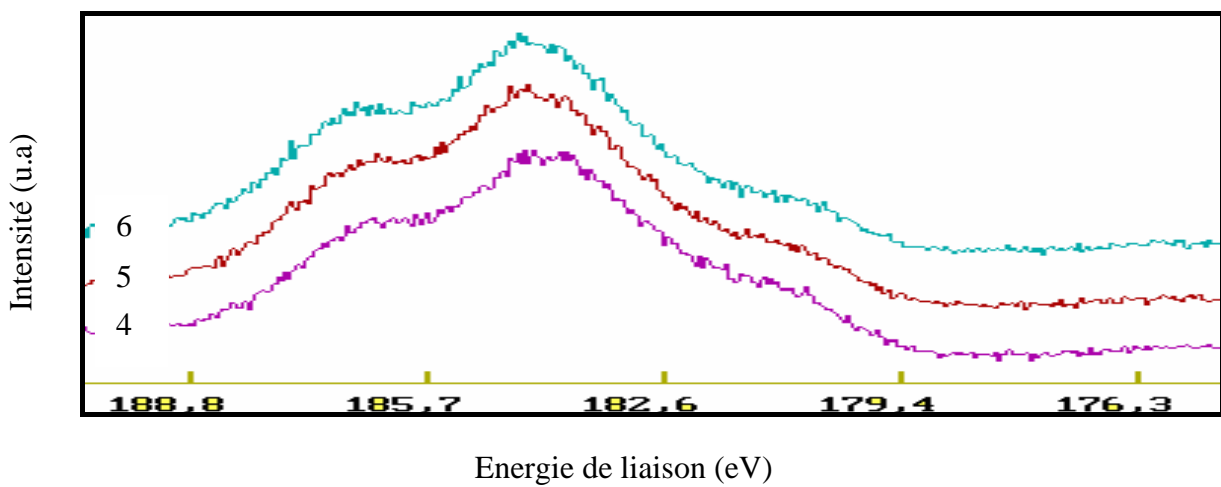
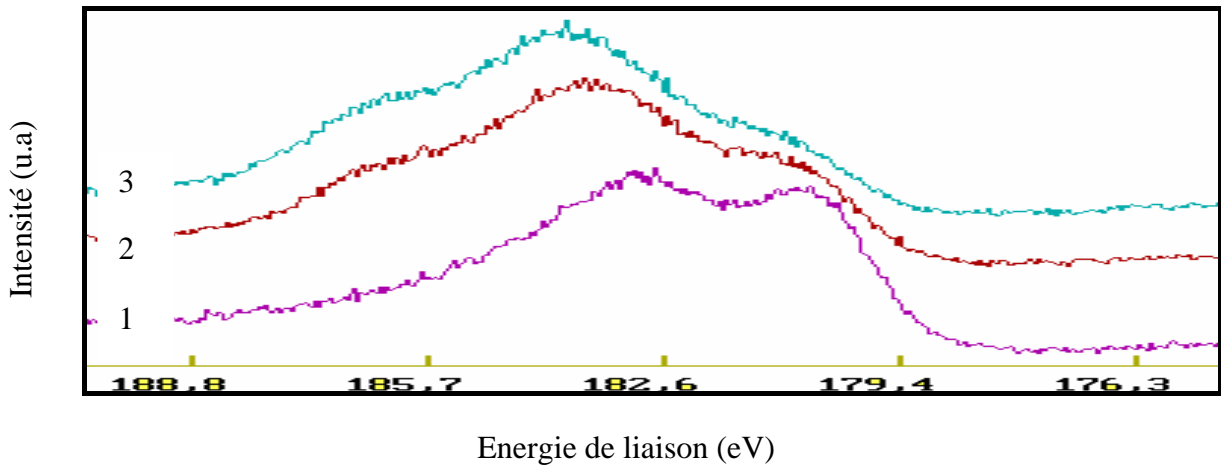


Figure (IV.20) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 500°C.

1) Zr3d + maintien 500°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn, 4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn, 10) idem + Ar⁺ 36 mn.

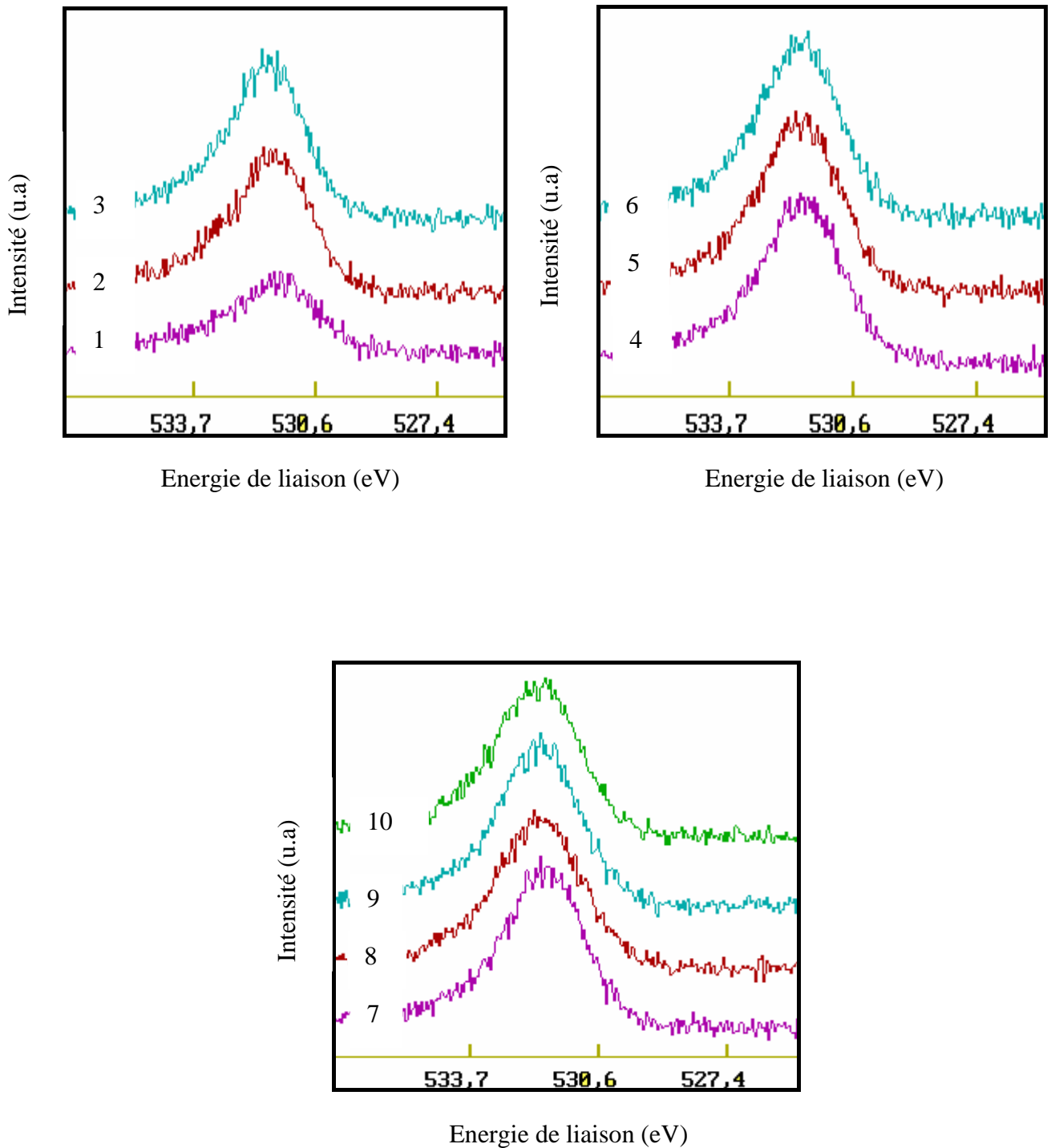
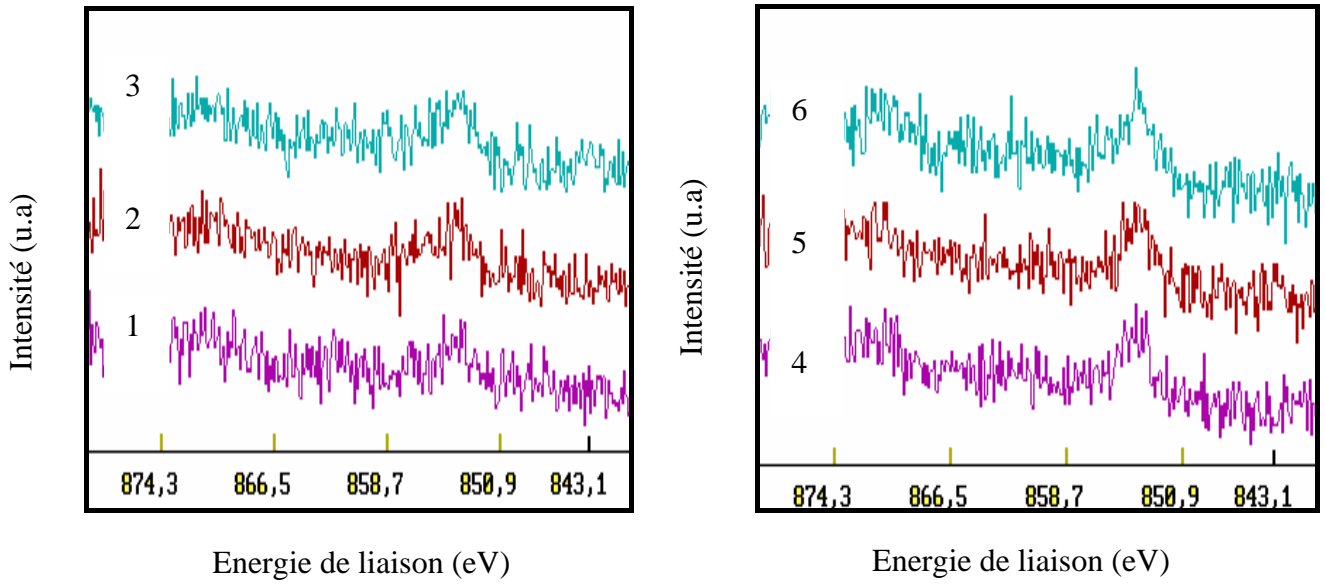


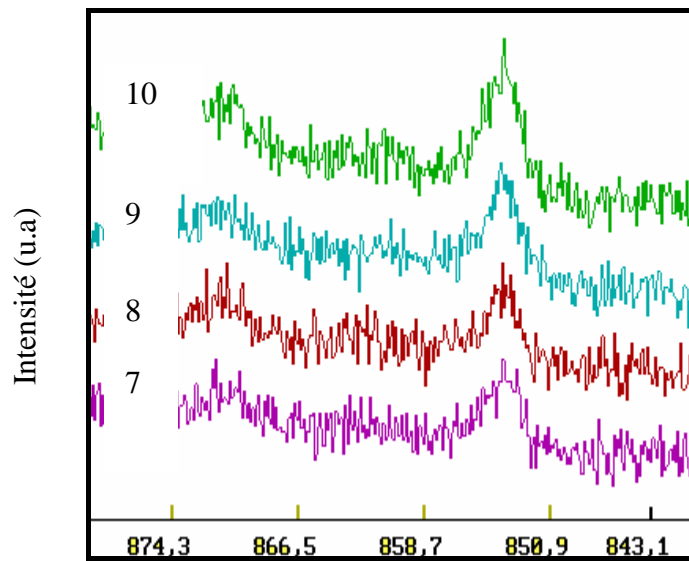
Figure (IV.21) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 500°C.

1) O1s + maintien 500°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn, 4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn, 10) idem + Ar⁺ 36 mn.



Energie de liaison (eV)

Energie de liaison (eV)



Energie de liaison (eV)

Figure (IV.22) : Evolution en fonction de l'abrasion ionique des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien sous ultra-vide à 500°C.

1) Ni2p + maintien 500°C (90 mn), 2) idem + Ar⁺ 4 mn, 3) idem + Ar⁺ 8 mn ,4) idem + Ar⁺ 12 mn, 5) idem + Ar⁺ 16 mn, 6) idem + Ar⁺ 20 mn, 7) idem + Ar⁺ 24 mn, 8) idem + Ar⁺ 28 mn, 9) idem + Ar⁺ 32 mn, 10) idem + Ar⁺ 36 mn.

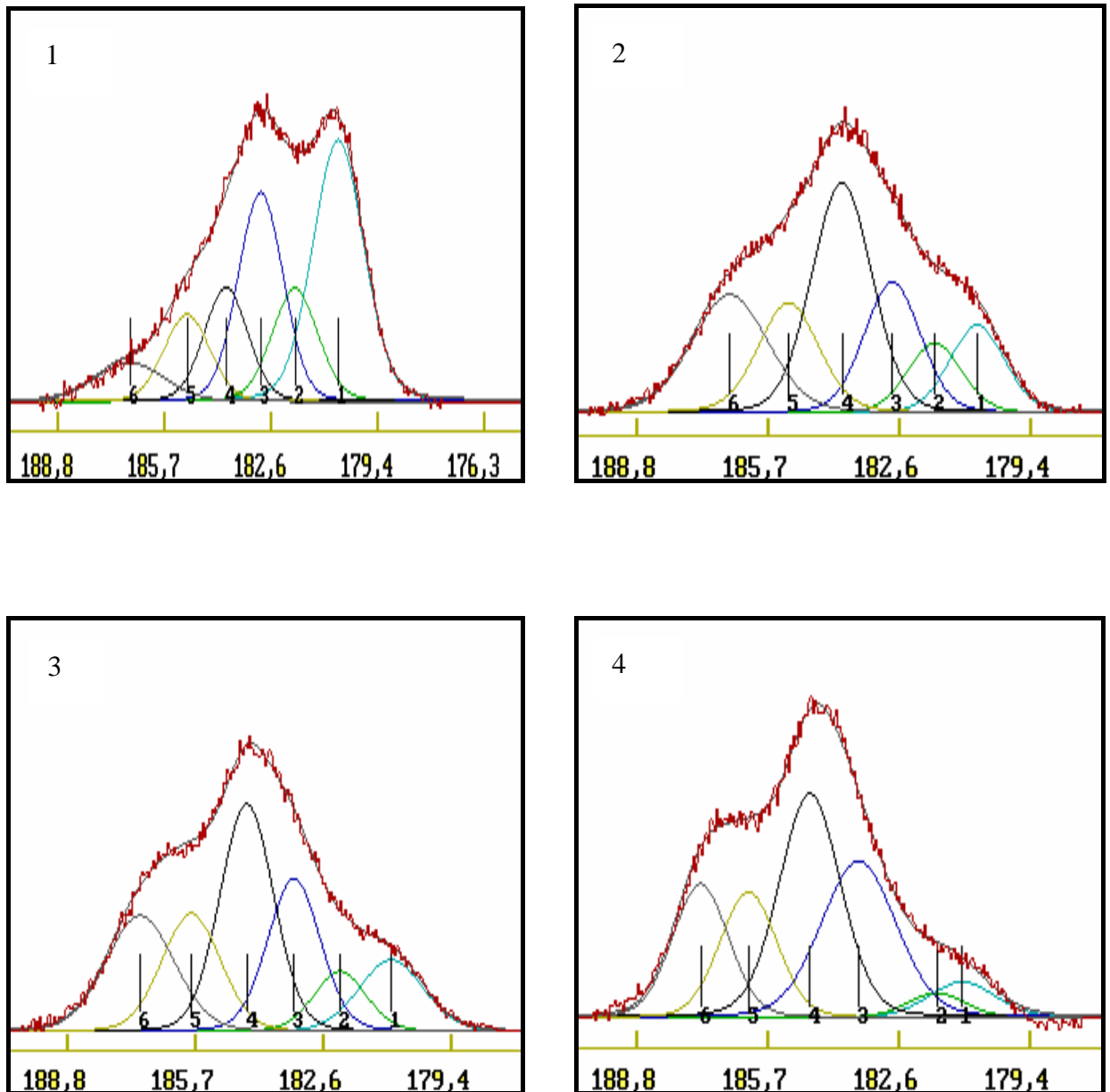


Figure (IV.23) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Zr3d du composé intermétallique ZrNi après maintien à 500°C (90 mn).

- 1) Zr3d + maintien à 500°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

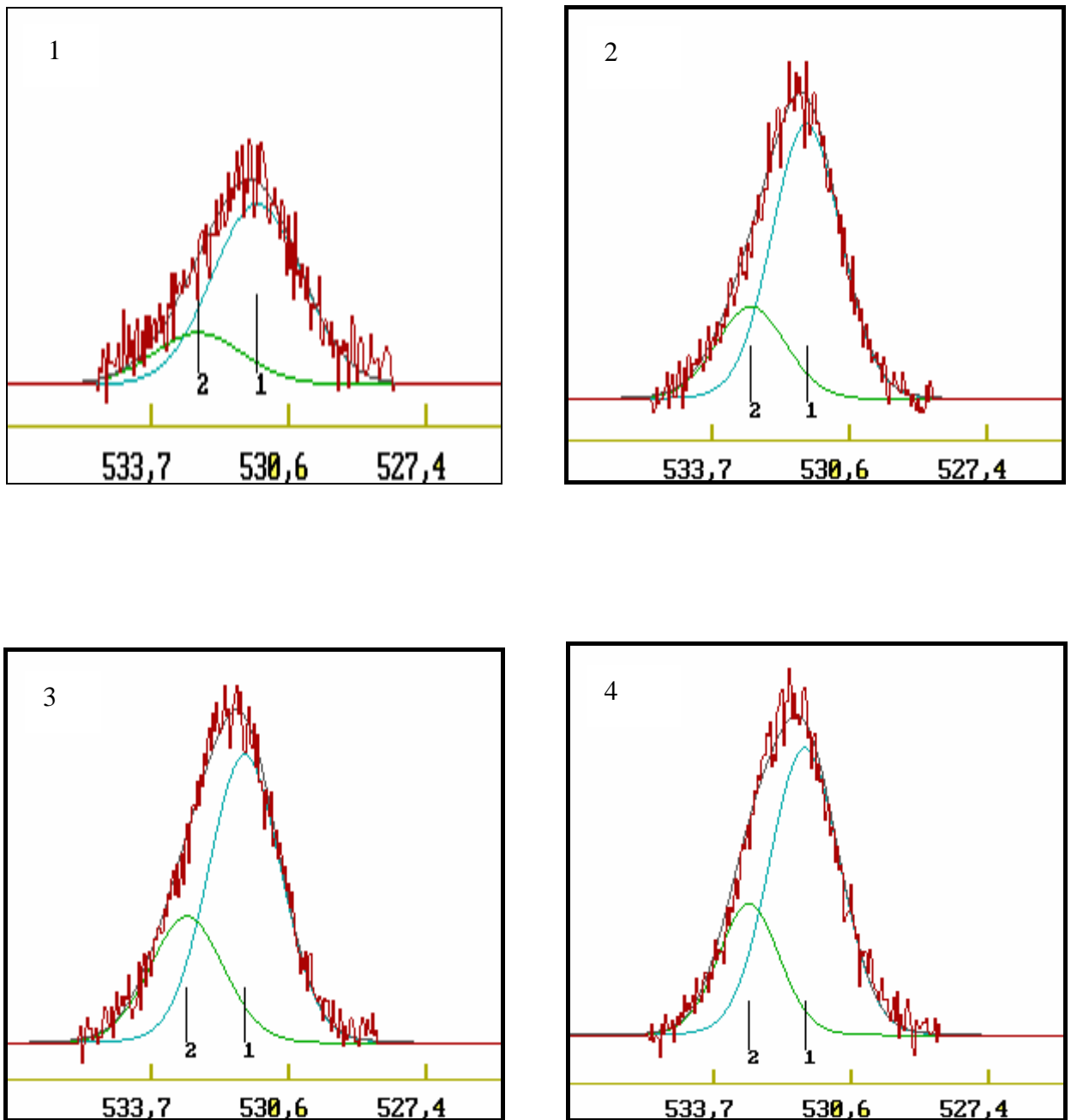


Figure (IV.24) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur O1s du composé intermétallique ZrNi après maintien à 500°C (90 mn).

- 1) O1s + maintien à 500°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

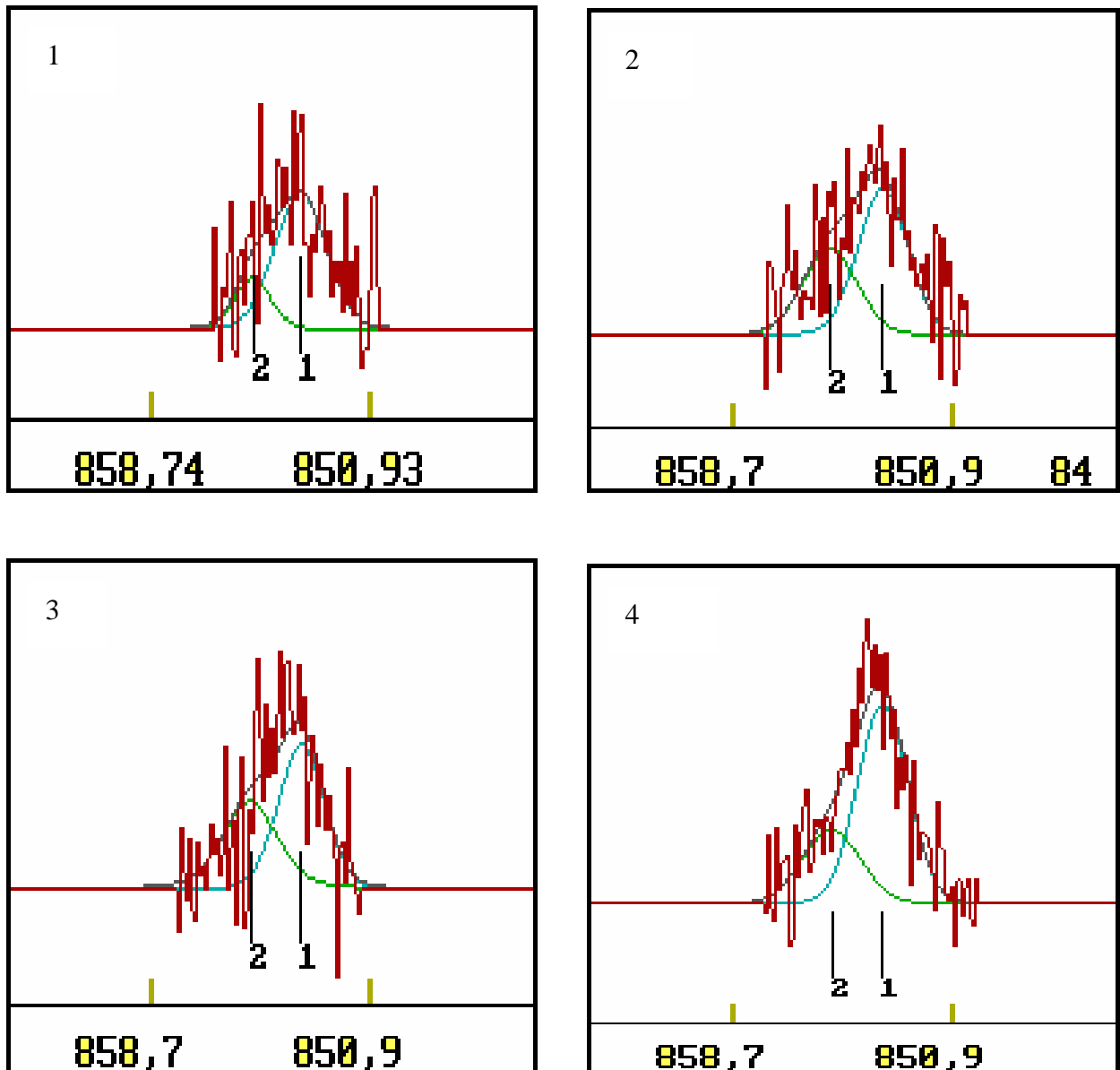


Figure (IV.25) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de coeur Ni2p du composé intermétallique ZrNi après maintien à 500°C (90 mn).

- 1) Ni2p + maintien à 500°C (90 mn)
- 2) Idem + Ar⁺ 8 mn
- 3) Idem + Ar⁺ 16 mn
- 4) Idem + Ar⁺ 32 mn

Espèce	Zr ⁰		ZrO (Zr ²⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.5	182.0	181.0	184.1	183.0	185.8

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.0	532.4

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.1

-c-

Tableau (IV.14) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 500°C (90mn).

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ⁰		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	179.8	180.8	181.8	184.3	183.0	185.7

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.6

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.1

-c-

Tableau (IV.15) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 500°C (90mn) + A⁺ 8 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ₂ O (Zr ⁺)		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	180.0	181.2	182.4	184.9	183.5	186.1

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.7

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.1

-c-

Tableau (IV.16) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 500°C (90mn) + A⁺ 16 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

Espèce	Zr ₂ O (Zr ⁺)		Zr ₂ O ₃ (Zr ³⁺)		ZrO ₂ (Zr ⁴⁺)	
	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2	Zr3d5/2	Zr3d3/2
Energie (eV)	180.1	180.8	182.6	185.2	183.7	186.4

-a-

Niveaux	O1s (1)	O1s (2)
Energie (eV)	531.3	532.7

-b-

Niveaux	Ni2p3/2
Energie (eV)	853.1

-c-

Tableau (IV.17) : Reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur du composé intermétallique ZrNi, maintien à 500°C (90mn) + A⁺ 32 mn.

a) Zr3d, b) O1s, c) Ni2p.

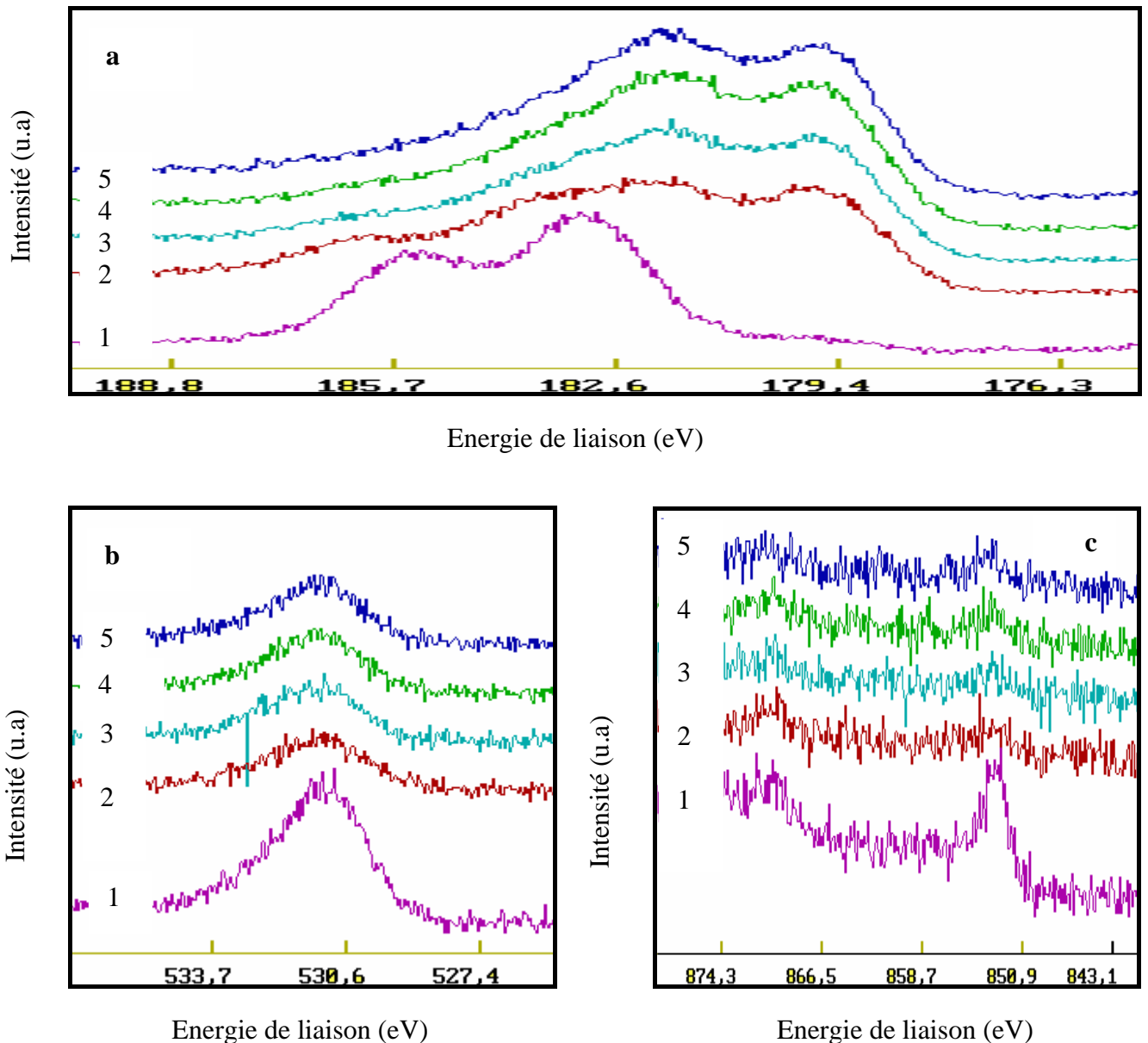


Figure (IV.26) : Evolution des spectres XPS du composé intermétallique ZrNi en fonction de la température de maintien sous ultra-vide.

- a) - 1) Zr3d + Ar⁺ 15 mn, 2) Zr3d + maintien 350°C (90 mn), 3) Zr3d + maintien 400°C (90 mn),
4) Zr3d + maintien 450°C (90 mn), 5) Zr3d + maintien 500°C (90 mn).
- b) - 1) O1s + Ar⁺ 15 mn, 2) O1s + maintien 350°C (90 mn), 3) O1s + maintien 400°C (90 mn),
4) O1s + maintien 450°C (90 mn), 5) O1s + maintien 500°C (90 mn).
- c) - 1) Ni2p + Ar⁺ 15 mn, 2) Ni2p+ maintien 350°C (90 mn), 3) Ni2p + maintien 400°C (90 mn),
4) Ni2p+ maintien 450°C (90 mn), 5) Ni2p + maintien 500°C (90 mn).

IV.2.5. Synthèse des résultats obtenus

L'évolution des propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi a été suivie après différents maintiens in situ sous ultra-vide, dans l'intervalle 350-500°C. Nous avons reporté sur la figure (IV.26), l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, O1s et Ni2p, ainsi que l'état abrasé 15 mn sous Argon (Ar⁺).

L'intensité importante enregistrée du signal O1s figure (IV.26-b) spectre 1, montre que la surface du composé intermétallique ZrNi est fortement contaminée par l'oxygène. Cette constatation traduit l'apparition des pics caractéristiques intenses de la couche d'oxyde présente sur la surface, ce qui est confirmé par la faible intensité des pics caractéristiques des niveaux de cœur Zr3d de l'état métallique de zirconium figure (IV.26-a) spectre 1. Le spectre 1 des niveaux de cœur Ni2p figure (IV.26-c), ne montre aucune contamination par l'oxygène.

A partir de 350°C une forte ségrégation du zirconium à la surface est observée, elle se traduit par une diminution remarquable de l'intensité du signal O1s figure (IV.26-b) spectre 2-5, et par l'augmentation des intensités des pics caractéristiques des niveaux de cœur Zr3d de l'état métallique figure (IV.26-a) spectre 2-5; en revanche, l'intensité des niveaux de cœur Ni2p a subi une atténuation figure (IV.26-c) spectre 2-5. L'évolution du pic O1s montre que la contamination par l'oxygène diminue lorsque la température augmente ; elle est considérablement réduite à 400°C. La surface est décontaminée et le zirconium ségrège [83]. L'enrichissement de la surface en zirconium a lieu dès 350°C, et devient fort à 500°C.

A fin de mieux suivre cette évolution significative, nous avons tracé sur la figure (IV.27) la variation de l'intensité des pics Zr3d5/2 de l'état métallique, O1s et Ni2p3/2 en fonction de la température de maintien.

L'intensité a été calculée à partir des résultats obtenus après reconstruction des spectres XPS. Cette grandeur est donnée par la relation suivante :

$$I = I_0 \frac{\sqrt{\pi}}{a} \quad (\text{IV.1})$$

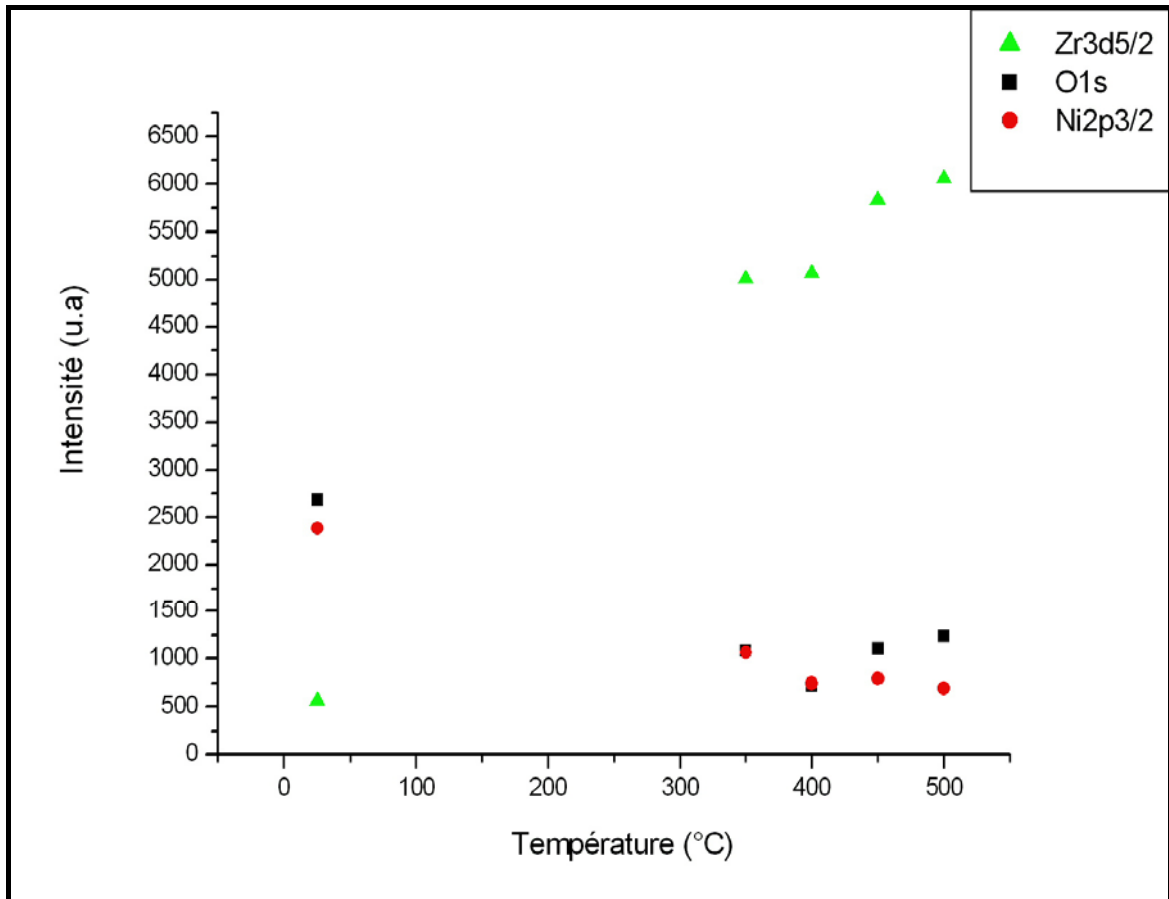


Figure (IV.27) : Variation de l'intensité en fonction de la température des pics XPS Zr3d5/2 de l'état métallique, O1s, et Ni2p3/2.

Où I_0 est la hauteur maximale du pic élémentaire, $a = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_{1/2}}$ et $\Gamma_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) du pic élémentaire [91]. Les paramètres I_0 et $\Gamma_{1/2}$ ont été relevés après reconstruction des spectres XPS.

La figure (IV.27) montre une forte augmentation du pic Zr3d5/2 à partir de 350°C, qui devient maximale à 500°C. L'intensité du pic O1s diminue considérablement avec la température jusqu'à 400°C, puis augmente faiblement pour se stabiliser à 500°C. Le pic Ni2p3/2 diminue progressivement avec la température, au-delà de 400°C la variation de l'intensité est presque constante. Ceci traduit un enrichissement de la surface en zirconium, ce qui signifie que la température de maintien dans l'intervalle de 350-500°C favorise la ségrégation du zirconium en surface. À ce stade le zirconium métallique constitue alors la principale espèce sur la surface [47].

Le maintien en température entraîne un changement de la composition chimique de la surface de ZrNi. Nous avons effectué une analyse semi-quantitative de la concentration des espèces présentes en surface, après maintien à différentes températures, à partir de la valeur de la surface sous les pics des niveaux de cœur Zr3d5/2 et Ni2p3/2 (la méthode de calcul est expliquée dans le paragraphe § I.7.2.a). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV.18). Ils indiquent une forte augmentation avec la température de la concentration en zirconium sur la surface, contrairement à la concentration du nickel. Le zirconium est l'élément dominant sur la surface du composé intermétallique ZrNi [47].

Température (°C)	25	350	400	450	500
Composition	Zr ₅₀ Ni ₅₀	Zr ₉₄ Ni ₆	Zr ₉₆ Ni ₄	Zr ₉₆ Ni ₄	Zr ₉₇ Ni ₃

Tableau (IV.18) : Evolution de la composition du composé ZrNi en fonction de la température de maintien.

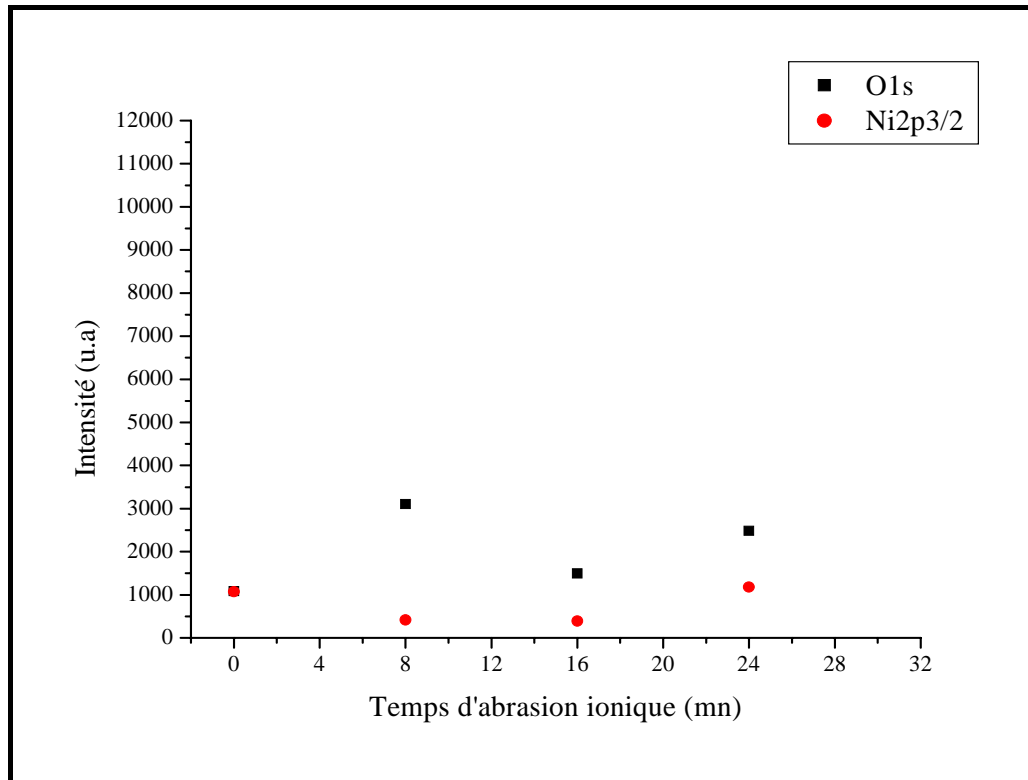
La figure (IV.28 -a, b) illustre l'évolution de l'intensité des pics O1s, Ni2p3/2 et Zr3d5/2, dont les états d'oxydations sont ZrO_x et ZrO₂, obtenus après maintien à 350°C, en fonction du temps d'abrasion ionique. Cette figure montre que l'abrasion ionique provoque l'apparition des

couches d'oxydes sur la surface, ce qui est indiqué également par l'augmentation progressive de l'espèce ZrO_2 , ainsi que par l'intensité importante enregistrée pour l'oxyde ZrO_x . Ce résultat traduit l'enrichissement de la surface du composé intermétallique ZrNi en oxygène, où l'intensité du signal O1s a subi une augmentation associée à l'augmentation de l'oxyde ZrO_2 . L'augmentation progressive de l'intensité du signal Ni2p3/2, est attribuée à l'augmentation de la concentration du nickel sur la surface du composé intermétallique ZrNi, qui est proportionnelle au temps d'abrasion ionique.

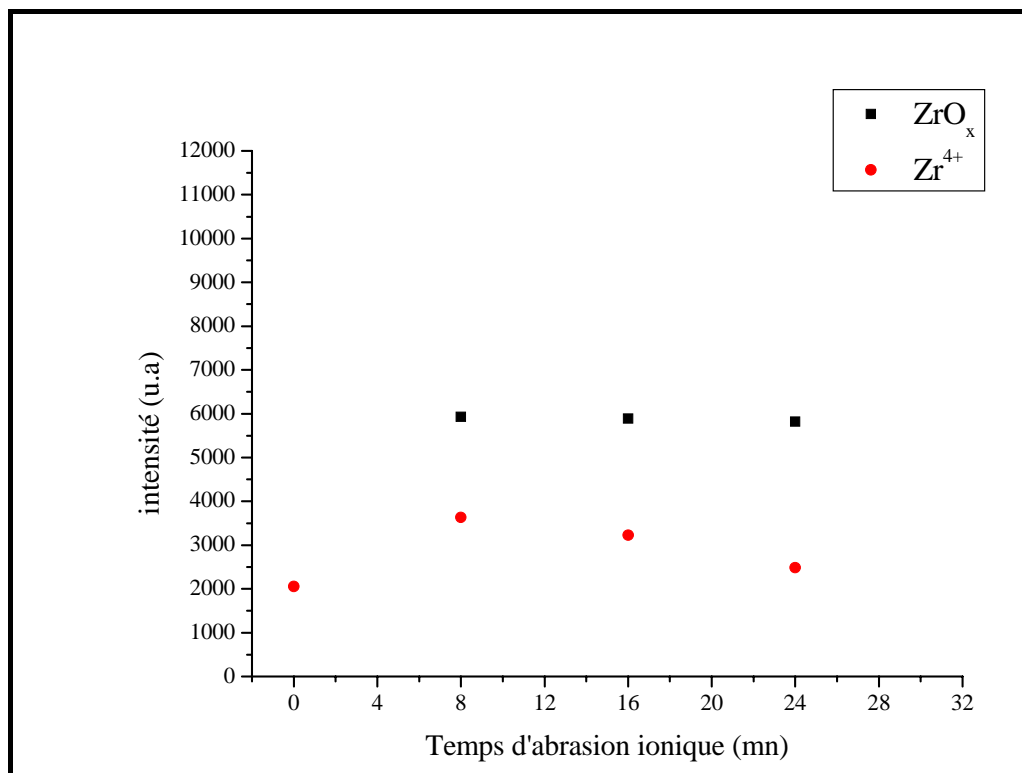
Nous avons reporté sur la figure (IV.29-a, b) l'évolution de l'intensité des pics O1s, Ni2p3/2 et les différentes espèces de Zr (Zr^0 , Zr^{3+} , Zr^{4+}), obtenues à la surface du composé intermétallique ZrNi, après maintien à 400°C, en fonction de la durée d'abrasion ionique. Le comportement des différentes espèces montre clairement que, de 0 à 8 mn, une diminution rapide de l'intensité de l'état métallique Zr^0 , accompagnée par une forte augmentation de l'intensité de l'état oxydé ZrO_2 , et par l'apparition de l'état d'oxydation Zr^{3+} . Ce comportement traduit l'existence d'un phénomène de pulvérisation préférentielle, qui dépend du temps d'abrasion ionique, qui a pour objectif d'enrichir la surface en oxygène au détriment du zirconium et du nickel, et d'éliminer la couche ségréguée du zirconium métallique à 400°C. Nous notons également l'augmentation de l'intensité du pic O1s. Parallèlement nous avons enregistré une augmentation progressive de l'intensité du signal Ni2p3/2 au fur et à mesure que le temps d'abrasion ionique augmente. Cet effet est le rôle de l'abrasion ionique, qui favorise l'augmentation de la concentration des atomes de nickel sur la surface.

Nous avons tracé l'évolution de l'intensité des pics O1s, Ni2p3/2 et Zr3d5/2 (Zr^+ , Zr^{3+} , Zr^{4+}), après maintien à 450°C en fonction du temps d'abrasion ionique. La figure (IV.30-a, b) met en évidence l'existence d'un phénomène de pulvérisation préférentielle des différentes espèces préexistantes en surface, dans laquelle, nous avons noté une croissance de l'intensité de l'espèce Zr_2O_3 et ZrO_2 , accompagnée par la décroissance de l'intensité de l'espèce Zr_2O . L'abrasion ionique a pour effet d'enlever la couche riche en zirconium métallique à 450°C, et fait apparaître la couche enrichie en oxygène. Ce résultat traduit l'augmentation importante de l'intensité du signal O1s. En revanche, la croissance de l'intensité du pic Ni2p3/2, montre qu'il y a une augmentation de la concentration du nickel sur la surface.

La figure (IV.31-a, b) montre l'évolution de l'intensité des pics O1s, et Ni2p3/2 et des différents états d'oxydation du zirconium (Zr^{3+} , Zr^{4+}), obtenus après maintien à 500°C, en fonction du temps d'abrasion ionique. Cette évolution indique que l'abrasion ionique favorise l'enrichissement superficiel en oxygène au détriment des atomes de Zr, cela est traduit également par l'apparition d'une couche d'oxyde, où l'intensité des espèces Zr^{3+} et Zr^{4+} augmente progressivement en fonction du temps d'abrasion ionique. Ceci est confirmé de manière significative par l'intensité croissante du signal O1s. Entre 8 et 16 mn d'abrasion, c'est l'espèce Zr^{4+} qui est dominante, mais après 32 mn d'abrasion, les concentrations des deux espèces Zr^{4+} et Zr^{3+} sont équivalentes. L'augmentation progressive et simultanée de l'intensité du pic Ni2p3/2, est la conséquence de l'effet de l'abrasion ionique, qui favorise l'augmentation de la concentration du nickel sur la surface du composé intermétallique ZrNi.

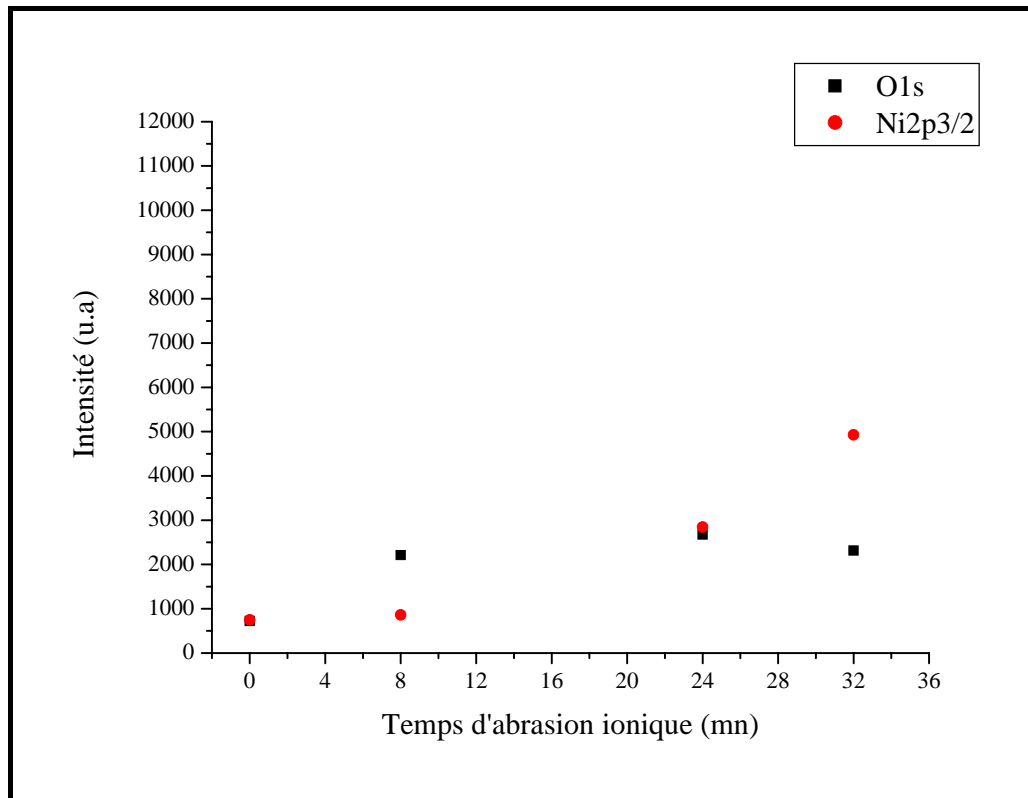


-a-

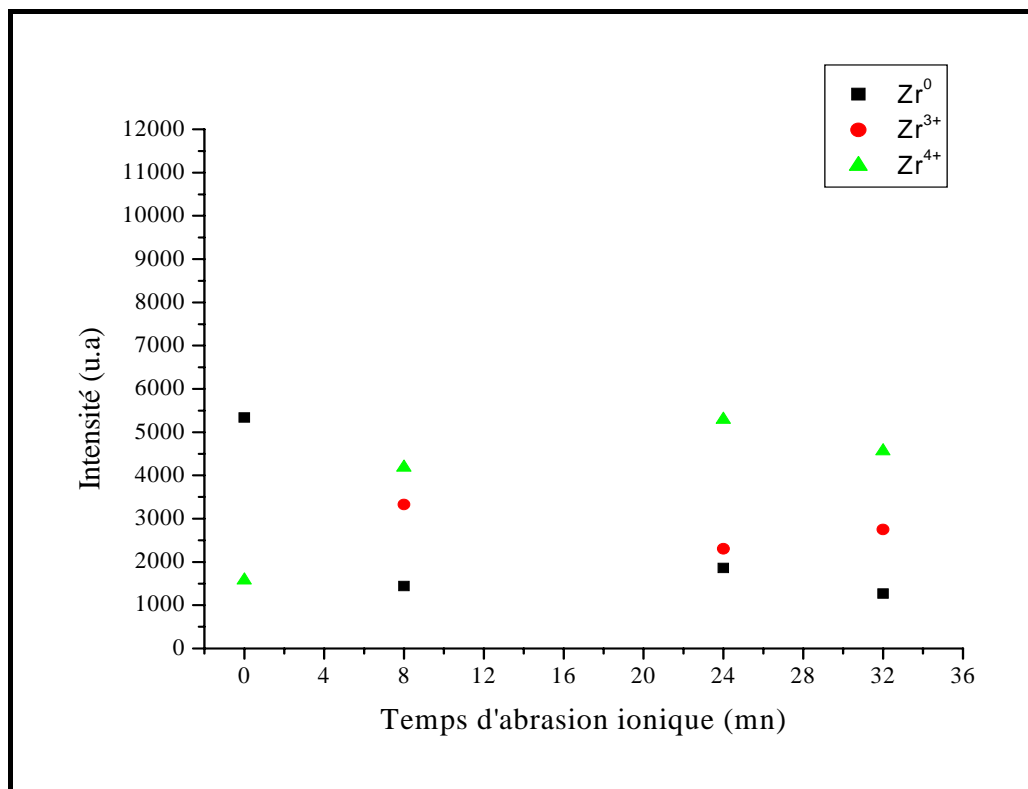


-b-

Figure (IV.28) : Evolution en fonction du temps d'abrasion ionique de l'intensité des pics XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien in situ à 350°C.

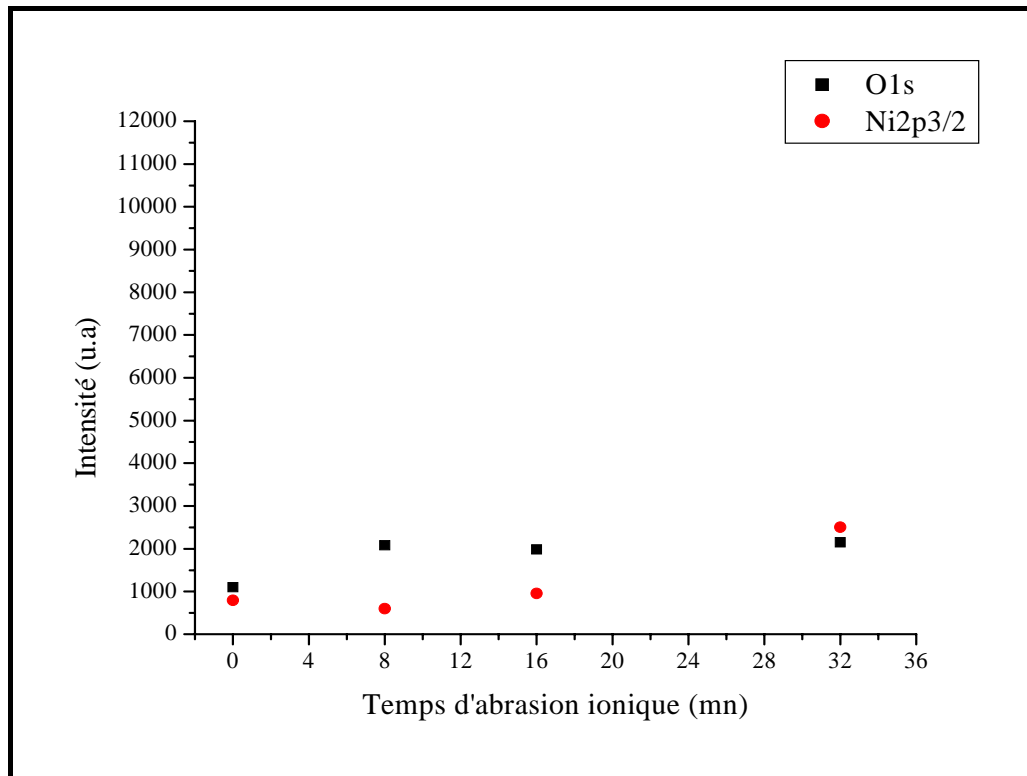


-a-

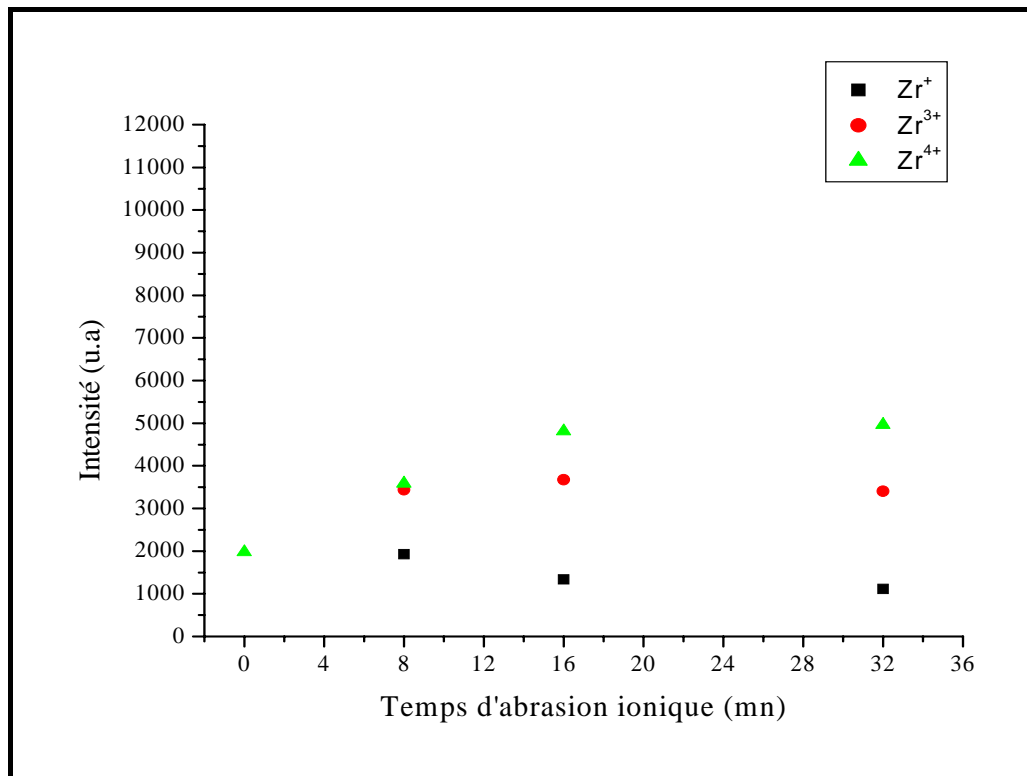


-b-

Figure (IV.29) : Evolution en fonction du temps d'abrasion ionique de l'intensité des pics XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien in situ à 400°C.

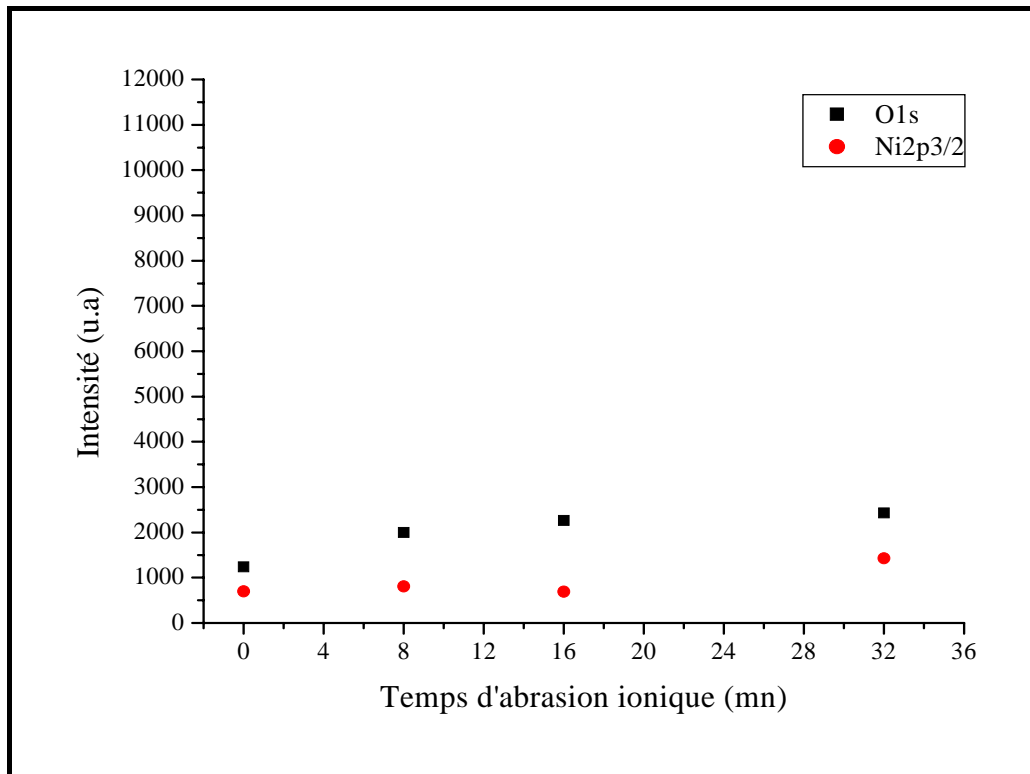


-a-

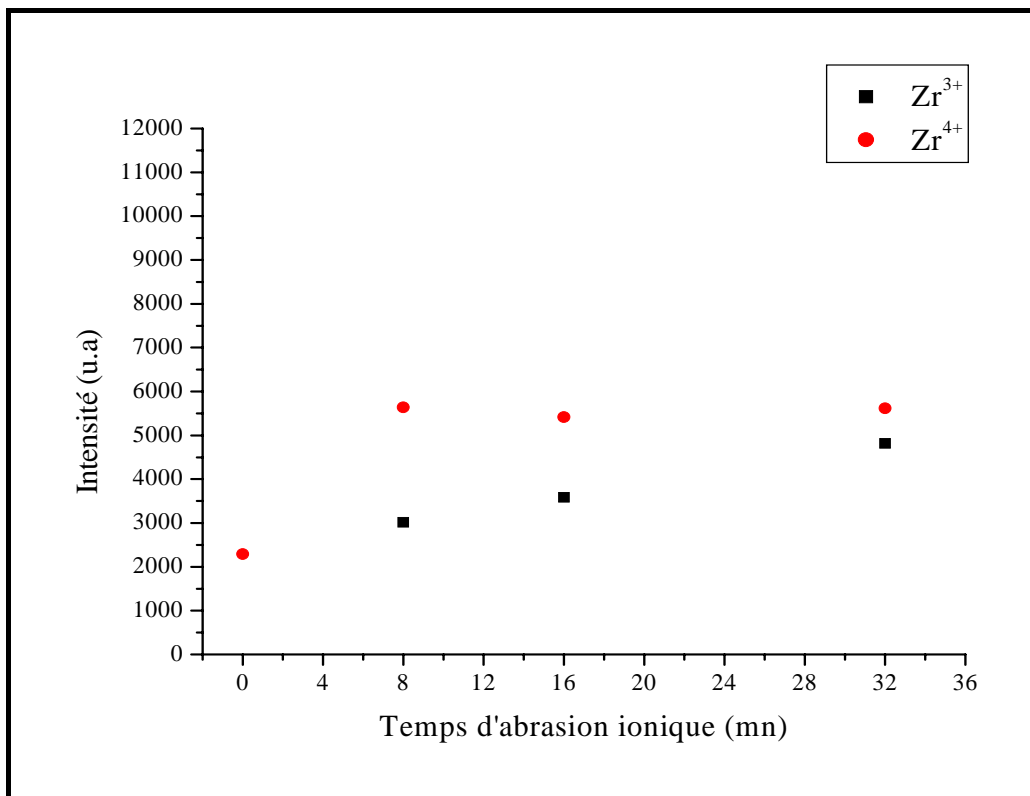


-b-

Figure (IV.30) : Evolution en fonction du temps d'abrasion ionique de l'intensité des pics XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien in situ à 450°C.



-a-



-b-

Figure (IV.31) : Evolution en fonction du temps d'abrasion ionique de l'intensité des pics XPS du composé intermétallique ZrNi après maintien in situ à 500°C.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail sont basés sur l'étude :

- du rôle de l'hydrogène introduit par chargement cathodique et de la température sur les propriétés électroniques de la surface du nickel.
- du rôle de la température et de l'abrasion ionique sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi.

L'analyse par XPS de la surface du nickel avant hydrogénation, montre que la présence du satellite en dessous du E_F est caractéristique d'une bande d incomplète. Le nickel métallique présente pour les niveaux de cœur 2p un spectre bien intense.

L'introduction de l'hydrogène cathodique dans le nickel pur, conduit à la formation d'un hydrure $NiH_{0.7}$. Cette formation de l'hydrure a apportée des changements dans la structure électronique du nickel, l'intensité du satellite est diminuée. L'absorption de l'hydrogène dans le nickel conduit au remplissage progressif de la bande d, accompagné par un léger déplacement de E_F vers les hautes énergies. Les spectres caractéristiques des niveaux de cœur $Ni2p_{3/2}$ et $Ni2p_{1/2}$ illustrent l'influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur, cela est indiqué par la diminution importante de l'intensité des niveaux $Ni2p$. Ainsi la diminution de l'intensité du satellite traduit une contribution de l'hydrogène au remplissage de la bande 3d, initialement incomplète.

L'évolution des propriétés électroniques en fonction de la température de maintien dans l'intervalle 25-500°C est caractérisée par les spectres XPS des niveaux de cœur $Ni2p$. Le rôle de la température de maintien sur la surface du nickel n'est pas significatif, ceci est confirmé par l'intensité relativement stationnaire des pics caractéristiques $Ni2p_{3/2}$.

L'étude par XPS de l'effet de la température de maintien et de l'abrasion ionique sur les propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi, nous a permis l'accès à la détermination de la composition chimique de la surface par la reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur $Zr3d$, $O1s$ et $Ni2p$ correspondant aux différents maintiens en température in-situ suivis par une série d'abrasion ionique sous argon.

La température et l'abrasion ionique ont conduit à des modifications importantes des propriétés de surface du composé ZrNi. Nous notons, aux différents maintiens en température dans l'intervalle 350-500°C, une décontamination de la surface de ZrNi accompagnée par une ségrégation du zirconium métallique. Cette ségrégation est confirmée par l'intensité importante des pics caractéristiques de l'état métallique du zirconium et par la diminution des pics caractéristiques du nickel.

Le maintien en température induit donc une forte ségrégation prépondérante du zirconium, accompagnée par la décontamination progressive en oxygène de la surface du composé ZrNi. La composition en surface atteint la valeur de $Zr_{97}Ni_3$.

L'abrasion ionique contribue à d'autres modifications de la surface, elle provoque un phénomène de pulvérisation préférentielle. Les maintiens aux températures 350, 400, 450, 500°C de la surface du composé intermétallique ZrNi suivi d'abrasion ionique de 4 à 32 mn ont pour effet d'enlever les couches du zirconium métallique ségrégué à la surface, ce qui est traduit par l'apparition de la couche superficielle d'oxyde préexistante. Cet effet conduit également à l'enrichissement superficiel en oxyde ZrO_2 . Nous avons identifié également deux états d'oxydation Zr^{2+} et Zr^{3+} correspondant respectivement aux sous-oxydes ZrO et Zr_2O_3 .

Contrairement au zirconium les niveaux de cœur du nickel restent inchangés, ce qui indique que le nickel n'est pas contaminé par l'oxygène. Mais la concentration du nickel à la surface augmente au fur et à mesure que le temps d'abrasion ionique augmente.

Références

- [1] K. Siegbahn, D. Hammond, H. Fellnerfeldegg et E. F. Bornett Science (USA) 176 (1972) p.245.
- [2] J. G. Jenkin, R. C. Leckey et J. Liesegang – J. Electron Spectrosc. 12, (1977) 1.
- [3] K. Siegbahn et Coll., Ann. Phys. 3, 281, (1968).
- [4] E. Sokowski, C. Nordling, et K. Siegbahn – Phys. Rev., 110, (1958) 776.
- [5] C. N. Berglund et W. E. Spicer – Phys. Rev. 136A, (1964) 1030 and 1044.
- [6] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker et C. R. Brundel – Molecular photoelectron spectroscopy (1979) Wiley- Interscience.
- [7] Fellner – H. Feldegg et Coll. – J. Electron Spectrosc. 5, (1974) 643.
- [8] G. Jouve, C. Sévérac "Traitement Thermique", Juin-Juillet, 283 (1995).
- [9] K. Siegbahn, C. Nordlin, G. Johansson, J. Hedman, P.F.Eden, K. Hamrinn, U. Gelius, T. Bergmark, T. Werme, R.Manne, Y. Baer, ESCA applied to free molecules. P200 (1969) North-Holland publ. CO.
- [10] C. Segaud, "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis" Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechnique, Université de Franche-Comté, Besançon (1982).
- [11] M. P. Seah, W.A. Dench, sur. Interface Anal. ,1 (1979) 2.
- [12] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux (1997).
- [13] Tran Minh Duc " Analyse de surface par ESCA", Technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, p 2 626 (1998).
- [14] J.P. Eberhart, " Analyse structurale et chimique des matériaux". Dunod. (1989).
- [15] J. H. Scofield. Electron Spectroscopy. , 8 (1979) 129.
- [16] D. A. Shirley, phys. Rev., B5, 4709, (1972).
- [17] Y. Belkacem, Thèse de Doctorat d'état, Université Paris-Sud, Orsay (1988).
- [18] G. Moulin, J. M. Rousselet, A. M. Huntz, J. Micro. Spectrosc. Electron. 12. (1987), 299-331.
- [19] P. Sudan, Thèse de Doctor rerum naturalium, Département de physique, Université de Fribourg, Suisse (2003).
- [20] H. Kayser.Wied, Ann 14 ,451 (1881).
- [21] C.E. Chitour, "Physi-cochimie des surfaces", Volume 2, O.P.U (1992).
- [22] R. Bisson, Thèse de Doctorat de l'école polytechnique en Sciences Physique, Saclay (2004).
- [23] L. Schlappbach, Ed (1981, 1992), Vol. 1, 2, Topics in Appl. 63, 67. Berlin: Springer.
- [24] Froes, F. H. , Jom 46 (11), 62. "Materials Science and Technology", V 3B. Edition (1996).
- [25] L. Schlappbach. *Hydrogen in Metals II*. Springer 1978.

- [26] S. S. M. Tavares, S. Miraglia, D. Fruchart, D. S. dos Santos, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 347, issues 1-2, p 105-109 (2002).
- [27] Y. Shizuku, S. Yamamoto, Y. Fukai, *Journal of Alloys and Compounds* Vol 336, issues 1-2, p 159-162 (2002).
- [28] H.J. Bauer, FE. Wagner, *Polish Journal of Chemistry*, 78 (4): 463-514 (2004).
- [29] J. Chêne, J. Galland, P. Azou, 2^{ème} Congrès International "L'hydrogène dans les métaux". Paris (1977) 1A3.
- [30] J. Chêne, *Met. Corr. Ind.* (1977) 623-624.
- [31] M. Smialowski, Congrès "Hydrogène dans les métaux". Paris (1972).
- [32] J. O'M. Bockris, P. K. Subramanyan, *Electrochem, Acta* 16 (1971) 12.
- [33] Froes, F. H., *Jom* 46 (11), 62. « *Materials Science and Technology* », V 3B. Edition (1996).
- [34] M. Hagiwara, J. Chêne, *Scripta Met.* 18, 1984, 877.
- [35] D. H. Chandesris, Thèse de Doctorat d'état, Université Paris Sud, Orsay (1983).
- [36] L. Pauling, *Conf. Internationale de Magnétisme*, Strasbourg, (1939).
- [37] N. F. Mott, K. W. H. Stevens. *Phils. Mag.* (1957), 2, p 1364
- [38] W. M. Lomer, *Proc. Phys. Sco.* (1962), 80, p 489.
- [39] N. F. Mott, *Proc. Phys. Sco.* (1935), 47, p 571.
- [40] J. C. Slater *Phys. Rev.* (1936), 49, p 537.
- [41] Hüfner and Wertheim *Physics Letters* 51A, (1975), p 299.
- [42] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, "Eléments de Métallurgie Physique", *Physique du métal*, tome 2, INSTN, CEA, (1987)
- [43] M. Gupta and L. Schlapbach, "Hydrogen In Intermetallic Compounds I". *Topics in Applied Physics* vol 63 (1988).
- [44] M. Gupta and J. P. Burger, *J. Phys.* F10, (1980), 2649.
- [45] M. Gupta," Review of Recent Theoretical Investigations of The Electronic Structure of Intermetallic Compounds ", *Z. Für Physikalische Chemie*, vol 163, (1989), p 517-520.
- [46] A. Roustila, C. Séverac, J. Chêne, A. Percheron-Guégan, *Surface Science*, 311(1994) 33-44.
- [47] A. Roustila, J. Chêne, C. Séverac, Communication présentée au : 16 Th. World Hydrogen Energy Conference. 13-16 Juin, Lyon (France) WHEC 2006.
- [48] R. Fontaine, L. Fève, J. P. Buvat, C. Schoeller, R. Caillat, *J. Micros. Spectro. Elec.* Vol 14 (1989), 453-470
- [49] P. Marcus, J. Oudar et I. Olefjord, *J. Spect. Elec* 4 (1979), 63-72
- [50] G. Saindrenan, A. Larène, *Scripta Met*, 18, (1984), 969,

- [51] G.G. Libowitz, H.F. Hayes, T.R.P. Gibbs Jr., *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 76.
- [52] R. C. Bowman Jr, *J. Alloys and Compounds* 356-357 (2003) 789-793.
- [53] K. Tsuchiya, T. Kabutomori, H. Kawamura, *Fus. Eng. and Design*, 58-59 (2001) 401-405.
- [54] S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, H-M. Kimura, K Asami, A. Inoue, *Journal of Membrane Science* 164 (2002) 289-294.
- [55] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 1-7.
- [56] A. Züttel, *Materials for Hydrogen* September 2003.
- [57] P. Dantzer, *Materials Science and Engineering, A* 329-331 (2002) 313-320.
- [58] A. Percheron. Stage AD.E.R.P. “ Interaction Hydrogène-matériaux physique du solide et métallurgie”, Orsay (1982).
- [59] M. E. Kirkpatrick, D. M. Bailey, J. F. Smith, *Acta Cryst*, 15 (1962) 252.
- [60] M. E. Kirkpatrick, J. F. Smith, W.L. Larsen, *Acta Cryst*, 15 (1962) 894.
- [61] W. L. Korst, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 370.
- [62] A. Roustila, Thèse de Docteur Es. Science, Université de Constantine (1996).
- [63] P. Nash, C. S. Jayarth, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 5 (1984) 144.
- [64] A. Roustila, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, U.P.S, Orsay, Décembre (1983).
- [65] N. Michel, S. Poulat, P. Millet, P.Dantzer, L. Priester, M. Gupta, *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 330-332 (2002) p. 280-286.
- [66] N. Michel, thèse de Docteur en Science. Université Paris XI, Orsay, (2001).
- [67] D. Galy et L. Boulanger. *Phy. Stat . Sol. (a)* 139, K81 (1993).
- [68] N. Michel, S. Poulat, P. Millet, P. Dantzer, L. Priester , M. Gupta. *J.of Alloys Compd.* 330-332 (2001) 280.
- [69] P. Dantzer, *Hydrogen in metals III, properties and applications*, in: H. Wipf (Ed), *Topics in applied Physics*, springer, 1997, pp. 279-340.
- [70] N. Michel, S. Poulat, L. Priester, P. Dantzer, *Materials Science and Engineering, A* 384 (2004) 224-231
- [71] C. E. Lundin, F. E. Lynch, C. B. Magee, *J. Less-Common Metals* 56 (1977) 19-37.
- [72] A. C. Switendick, *Zeit. Phys. Chem. Neue Folge* 117 (1979) 89.
- [73] D.G.Westlake, *Journal of the Less-common Metals*, 91 (1983) 1-20.
- [74] D.G. Westlake, P.R. Mason, B.R. McCart, M.H. Mueller, T. Matsumoto, M. Amano, *Journal of Less-common Metals*, 88 (1982)17.
- [75] I.E. Nemirovskaya and V.V. Lunin. *Journal Alloys Compounds* 209 (1994) 93.

- [76] L. Korst, Atomique International, Adivision of Northe Americain Aviation, inc Conagra park, California, (1961).
- [77] K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama, K. Hasegawa, Fusion Engr. Desiegn, 18 (1991) 27.
- [78] R. Kronski, H. Schober, Journal of Alloys Compounds, 205 (1994) 175-178.
- [79] W. Luo, A. Craft, T. Kuji, H. S. Chung, T. B. Flanagan, Journal of Less Common Metals, Vol 162, Issue2, (1990) 251-266.
- [80] J. S. Cantrell, R. C. Bowman Jr, L. A. Wade, S. Luo, J. D. Clewley, Ted B. Flanagan, Journal of Alloys and Compounds, 231 (1995) 518-523.
- [81] Yu Xin-nan, L. Schlapbach, Physical Review B, volume37, number11, (1988).
- [82] M. Gupta, Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 190-201.
- [83] D.J. O'Connor, H.J. Kang, P. Pigram, R. H. Roberts, Sonigian, Applied Surface Science 70/71 (1993) 114-117.
- [84] A. Rabehi, Thèse de Magister en Physique, Université de Constantine (2005).
- [85] T. A. Sasaki, Y. Baba, Physical Review B, Vol. 31, N° 2 (1985).
- [86] S. Boudjaoui, Thèse de Magister en Physique, Université de Constantine (2001).
- [87] C. Morant, J.M. Sanz, L. Galan, L. Soriano, F.Rueda, Surface Science, 218 (1989) 331-345.
- [88] A. Roustila, J. Chêne, C. Severac, Journal of Alloys and Compounds, 356-357 (2003), 330-335
- [89] B. W. Veal, D. J. Lam, D. G. Westlake, Physical Review B, Vol. 19, N° 6 (1979).
- [90] Y. M. Wang, Y. S. Li, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell, Applied Surface, 72 (1993) 237-244.
- [91] S. Hofmann, J. M. Sanz, J. Trace and Microbe Technique, 1 (3), 213-264 (1982-1983).
- [92] C. Morant, J.M. Sanz, L. Galan, Physical Review B, Vol. 45, N° 3 (1992).

Résumé

Le nickel et ses alliages ont des applications potentielles intéressantes pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure. Ce travail est consacré en premier lieu à l'étude du rôle de l'hydrogène et des propriétés électroniques du nickel pur.

La seconde partie de cette étude consiste à suivre l'évolution en fonction de la température et de l'abrasion ionique des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique ZrNi.

La spectroscopie de photoélectrons X, a permis de suivre l'évolution des propriétés électroniques avant et après hydrogénation cathodique et après différents maintiens en température. Un remplissage de la couche Ni3d initialement incomplète est associé à l'absorption d'hydrogène dans le nickel. Il n'existe pas de phénomène de contamination par l'oxygène de la surface du nickel associé à l'hydrogénation cathodique à 25°C ou à un maintien sous ultra-vide à des températures comprises entre 25 et 500°C. Le soufre est une impureté qui ségrége à la surface du nickel dans ce domaine de température.

L'évolution des propriétés de surface du composé intermétallique ZrNi en fonction de l'abrasion ionique après maintien sous ultra-vide aux températures 350, 400, 450, et 500°C, est suivi par la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Nous avons constaté que la température conduit à la décontamination progressive de l'oxygène accompagnée par la ségrégation du zirconium métallique à la surface, donc un fort enrichissement de la surface du composé est observé.

L'abrasion ionique de la surface du composé intermétallique ZrNi provoque un phénomène de pulvérisation préférentielle qui se traduit par la disparition des couches du zirconium métallique et par l'apparition des couches d'oxyde initialement présentes en surface. Contrairement au zirconium les niveaux de cœur du nickel restent inchangés, cela indique que le nickel n'est pas contaminé par l'oxygène. Nous notons que la concentration du nickel à la surface augmente au fur et à mesure que le temps d'abrasion augmente.

Mots clés : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), hydrogène, nickel, oxygène, chargement cathodique, composé intermétallique ZrNi, ségrégation.

Abstract

It is well known that nickel and its alloys have potential applications for the storage of hydrogen in the form of hydride. First the present study is devoted initially to the examination of the hydrogen role and to the determination of electronic properties of pure nickel.

Second, the evolution of the electronic properties of the surface of ZrNi is followed as a function of the ionic abrasion and temperature.

The X-ray photoelectron spectroscopy is used to follow the evolution of the electronic properties before and after cathodic hydrogenation for different holding times at a known temperature. A filling of the initially incomplete Ni3d layer is attributed to the absorption of hydrogen by nickel. It is shown that there is no phenomenon of contamination by oxygen of the nickel surface associated with cathodic hydrogenation at 25°C or after holding at temperatures ranging between 25 and 500°C under ultra-high vacuum. It is found that sulphur as an impurity segregates to the nickel surface for this temperature range.

The evolution of the electronic properties of the intermetallic compound ZrNi as a function of ionic abrasion, after holding under ultra-high vacuum at the temperatures 350, 400, 450, and 500°C, is followed by X-ray photoelectron spectroscopy. It is noted that the temperature led to progressive decontamination of oxygen accompanied by the segregation of zirconium on the surface, therefore, a high enrichment of the compound surface is observed.

The ionic abrasion ZrNi surface induces a phenomenon of preferential pulverization which results in the desparation of the layers of metal zirconium and in the appearance of the oxide layer initially present on the surface. Contrary to zirconium, has levels of nickel remain unchanged, this indicates that nickel is not contaminated by oxygen. It is been shown that nickel concentration increases with the increase of ionic abrasion time.

Key words: X- ray photoelectron spectroscopy, hydrogen, nickel, oxygen, cathodic charging, intermetallic compound ZrNi, segregation.

ملخص

يُعتبر النيكل (Ni) و سبائكه من بين السبائك التي لها تطبيقات مهمة في تخزين الهيدروجين على شكل هيدريد. يهدف هذا البحث، بالدرجة الأولى، أولاً إلى دراسة تأثيرا لهيدروجين وكذلك إلى دراسة الخواص الإلكترونية للنيكل النقي. يهتم الجزء الثاني من هذا البحث بمتابعة تطورا لخواص الإلكترونية السطحية للمركب الوسيطي (ZrNi) بدلالة درجة الحرارة والكشط الأيوني .

سمح المطياف الفوطو إلكتروني (X) بمتابعة تطور الخواص الإلكترونية قبل و بعد الهدرجة المهبطية لفترات زمنية عند مختلف درجات الحرارة. يُنسب امتلاء طبقة (Ni3d) (غير التامة) إلى امتصاص النيكل للهيدروجين. تبين عدم وجود ظاهرة العدوى لسطح النيكل بالأكسجين التي تظهر عادة عند الهدرجة المهبطية عند 25°C أو كذلك عند التسخين، لفترة زمنية، بين 25°C و 500°C تحت تفريغ عال للهواء. إتضح أن الكبريت (S) شائبة تنعزل عند سطح النيكل في مجال درجة الحرارة السابق.

تم متابعة تطور الخواص الإلكترونية لسطح المركب الوسيطي (ZrNi) بدلالة الكشط الأيوني لفترة زمنية عند درجات الحرارة (350°C, 400°C, 450°C, 500°C) تحت التفريغ العالي بواسطة المطياف الفوطو إلكتروني (X). لوحظ بان التسخين أدى إلى الاختفاء التدريجي للعدوى بواسطة الأكسجين المرفق بانعزال الزركونيوم المعدني عند السطح، و هذا يعني أن سطح المركب أصبح أكثر غُثًا.

يُنتج الكشط الأيوني لسطح المركب الوسيطي ظاهرة الرش المفضل و التي تترجم بإختفاء طبقات الزركونيوم المعدني و ظهور طبقات الأكسيد الموجودة في بداية الأمر على السطح. عكس الزركونيوم، تبقى مستويات قلب النيكل غير متغيرة و هذا يدل على أن النيكل لا يعاني من العدوى بواسطة الأكسجين. تُجدر الإشارة هنا، إلى ارتفاع تركيز النيكل عند السطح مع زيادة زمن الكشط.

الكلمات الدليلية: المطياف الفوطو إلكتروني (X)، هيدروجين، نيكل، أكسجين، شحن مهبطي، مركب وسيطي ZrNi، إنعزال.