



HAL
open science

Optimisation de la morphologie de revêtements d'argent électrodéposés pour le contrôle de l'émission électronique secondaire

Julie Belfio

► **To cite this version:**

Julie Belfio. Optimisation de la morphologie de revêtements d'argent électrodéposés pour le contrôle de l'émission électronique secondaire. Physique [physics]. Université de Reims Champagne-Ardenne, 2023. Français. NNT : 2023REIMS008 . tel-04660197

HAL Id: tel-04660197

<https://hal.science/tel-04660197v1>

Submitted on 23 Jul 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Sciences pour l'ingénieur

Spécialité : Sciences des Matériaux, Surfaces et Interfaces

Présentée et soutenue publiquement par

BELFIO JULIE

Le 17 mars 2023

Optimisation de la morphologie de revêtements d'argent électrodéposés pour le contrôle de l'émission électronique secondaire

Thèse dirigée par

M. JBARA Omar et Mme LAZAR Florica, UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

M. BELHAJ Mohamed, ONERA

JURY

Mme Christine Robert GOUMET,	Maître de conférence (HDR),	Institut Pascal	Rapporteur
M. Olivier DEVOS,	Professeur,	Université de Bordeaux,	Rapporteur
M. Juan DURAN,	Docteur	Thales Alinea Space,	Examineur
M. Julien HILLAIRET,	Ingénieur de recherche,	CEA,	Examineur
M. Jean-Paul CHOPART,	Professeur,	Université Reims Champagne-Ardenne,	Examineur
M. OMAR JBARA,	Professeur,	Université Reims Champagne-Ardenne,	Directeur de thèse
M. Mohamed BELHAJ,	Directeur de recherche,	ONERA,	Co-Directeur de thèse
Mme Florica LAZAR,	Ingénieur de recherche,	Université Reims Champagne-Ardenne,	Co-encadrant

*Les imprévus pèseront toujours
plus lourd sur votre destin que tout
ce que vous pourrez organiser.*

« J'ai encore menti » Gilles Legardinier

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été financée par la Région Grand Est et par l'ONERA (Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales). Elle s'est déroulée au sein du Département Physique de l'ONERA et du laboratoire MATIM de l'université de Reims Champagne Ardenne.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse M. Omar Jbara pour son soutien, sa grande disponibilité durant ma thèse et ses nombreux conseils durant la rédaction du manuscrit et de l'article.

Je souhaiterais, tout particulièrement, remercier M. Mohamed Belhaj pour son accompagnement et son soutien tout au long de ces trois années et qui, en tant que co-directeur de thèse, a pris de son temps pour m'accompagner, m'orienter et m'écouter sur ces travaux de thèse.

Je remercie Mme. Florica Lazar qui en tant qu'encadrante de thèse m'a permis de réaliser la partie électrochimique de ces travaux ainsi la rédaction et la relecture de la thèse.

Je tiens également à remercier Mme. Christine Robert-Goumet (Institut Pascal, Clermont-Ferrand), M. Olivier Devos (I2M, Bordeaux), M. Juan Duran (TAS, Toulouse), M. Julien Hillairet (CEA, Cadarache) et M. Jean-Paul Chopart (MATIM, Reims), pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse, en acceptant d'en être les rapporteurs et les examinateurs. Je remercie l'ensemble du jury pour leurs remarques permettant d'approfondir le sujet et pour les discussions lors de la soutenance.

J'ai passé ces trois dernières années à voyager entre mes deux équipes et deux villes. J'ai pu y croiser de nombreuses personnes que je tiens à remercier chaleureusement. Et également un remerciement à Christine Pujol et Nathalie Reboulet pour la gestion des missions et de leurs aides pour l'administratif.

Je tiens également à remercier les nouvelles personnes que j'ai rencontrés ces dernières années. Tout d'abord, merci à mes co-bureaux. Tout d'abord Guillaume, mon premier co-bureau, qui m'a appris qu'une thèse peut bien se finir même si c'est la course à la fin. Loanne ou la co-bureau qui parle le plus, je te remercie pour ces discussions plus ou moins longues, les cours pour apprendre à lancer des cartes et nos pauses pendant 5promis même si tu es à Bordeaux maintenant, je sais que soutiendra toujours le Stade). Carla, j'ai apprécié tous nos moments ensemble même si on a bien failli ne jamais se croiser et je suis heureuse de cette rencontre. Et finalement Julien et Simon avec qui j'ai pu brièvement partager mon bureau, merci pour votre bienveillance (même si Julien tu m'as stressé en mettant la pression à ton doctorant).

Ensuite, je souhaite remercier tous mes compagnons de fortune et de galères. Merci à Quentin pour ces pauses café dans les canapés du désespoir et désolé pour ta plante (foutu canicule). Merci à Guillaume, Lucas, Gaëtan pour ces trois ans ensemble et à tous les autres doctorants que j'ai croisés (courage à ceux qui n'ont pas encore fini).

Je remercie également Sarah, Stéphane, Claude et Sophie pour leurs aides durant mes expériences. Et spécialement un gros merci à Sarah qui a pris le temps de me former et me rassurer dès que j'avais peur de casser la manip.

Je remercie l'ensemble du DHY pour son accueil, sa bonne ambiance, les barbecues, le triathlon, les anniversaires, le repas de Noël, les discussions qui se prolongent avec Pierre et David ... et tant de bons moments.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leurs soutiens et de m'avoir écouté parler seulement de ma thèse pendant trois ans. Merci Julian, Fiona et Benoît, mes parents, Alexandre, Alexandra, Vaïk, Bastien, Marion et pour finir mon petit chien Fripouille.

Table des matières

Table des matières	6
Introduction	10
Chapitre 1. Synthèse bibliographique	12
1.1. Introduction	12
1.2. Emission électronique.....	12
1.2.1. Environnement spatial.....	12
1.2.2. Emission électronique	13
1.2.3. Rendement d'émission électronique	16
1.2.4. Effet multipactor	17
1.2.5. Paramètres de l'émission électronique.....	19
1.2.6. Méthode proposée	27
1.3. Les revêtements d'argent.....	28
1.3.1. Propriétés et applications de l'argent	28
1.3.2. Procédés de dépôt.....	28
1.3.3. Bases de l'électrochimie.....	31
1.3.4. Electrodeposition de l'argent	40
1.4. Conclusion	43
Chapitre 2. Méthodologie et caractérisations.....	44
2.1. Introduction	44
2.2. Protocole d'élaboration des revêtements d'argent.....	44
2.2.1. Montage électrochimique	44
2.2.2. Bains utilisés	45
2.2.3. Substrat.....	46
2.2.4. Mode d'électrodeposition.....	46

2.3.	Protocole d'élaboration des revêtements de nickel	48
2.4.	Techniques de caractérisation.....	49
2.4.1.	Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à rayons X	49
2.4.2.	Diffraction des rayons X	52
2.4.3.	Adhérence.....	55
2.4.4.	Etat de surface des dépôts	58
2.4.5.	Dispositif DEESSE : mesure de l'émission électronique.....	62
2.5.	Conclusion	66
Chapitre 3. Étude de la morphologie des dépôts d'argent		68
3.1.	Introduction	68
3.2.	Evolution de la morphologie des dépôts.....	68
3.2.1.	Choix du mode d'électrodéposition	68
3.2.2.	Electrodéposition en mode pulsé.....	70
3.3.	Etude des mélanges de bains	76
3.3.1.	Influence de la composition de l'électrolyte	76
3.3.2.	Bain à base d'acide citrique.....	76
3.3.3.	Bain à base d'acide tartrique	80
3.3.4.	Bain à base de mélanges acide citrique / acide tartrique.....	84
3.3.5.	Discussion	92
3.4.	Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la densité de courant.....	94
3.4.1.	Bain à base d'acide citrique (B100C).....	94
3.4.2.	Bain à base d'acide tartrique	95
3.4.3.	Bain à base du mélange acide citrique / acide tartrique	96
3.4.4.	Synthèse	99
3.4.5.	Mécanismes réactionnels.....	99
3.4.6.	Bain B100T à base d'acide tartrique (H ₂ AT).....	100
3.4.7.	Bain B100C à base d'acide citrique (H ₃ Ci).....	101

3.4.8. Bains B50C/50T, B75C/25T et B25C/75T	101
3.5. Conclusion	102
Chapitre 4. Réduction de l'effet multipactor par modification de la morphologie de surface des dépôts	104
4.1. Bain à base d'acide citrique (B100C).....	105
4.1.1. Evolution du rendement en fonction de la durée du mode d'impulsion	106
4.1.2. Evolution du rendement en fonction de la densité du courant	107
4.2. Bain à base d'acide tartrique (B100T).....	109
4.2.1. Evolution du rendement en fonction de la durée du mode impulsion.....	110
4.2.2. Rôle de la densité de courant.....	111
4.3. Bain à base d'acide citrique et d'acide tartrique.....	112
4.3.1. Variation du pourcentage	112
4.3.2. Evolution du rendement d'émission en fonction de la durée du mode impulsion	114
4.3.3. Evolution en fonction de la densité de courant	118
4.4. Evolution de la morphologie en fonction de l'électrolyte	120
4.5. Discussion.....	122
4.5.1. Reproductibilité	122
4.5.2. Meilleurs résultats	123
4.6. Conclusion	124
Chapitre 5. Tenue des revêtements aux contraintes mécaniques et aux contraintes de l'environnement spatial	126
5.1. Tenue en température	126
5.2. Test d'irradiation	129
5.3. Test d'adhérence.....	130
5.4. Conclusion	130
Conclusion	132
Perspectives	134

Bibliographie 137
Annexe 146
Publication 150

Introduction

Avec l'augmentation de la demande en observation de la terre et des services de télécommunication, le nombre de satellites ne cesse de croître [1]. La densité d'énergie radiofréquence (RF) qui doit être véhiculée dans les composants RF des satellites est de plus en plus importante car la tendance actuelle s'oriente vers la réduction de taille et de masse des charges utiles. Les satellites évoluent dans un milieu hostile (i.e. l'environnement spatial) qui est susceptible de limiter leurs performances. Les rayonnements cosmiques des ceintures de radiation, du vent solaire ou encore des éruptions solaires conduisent à la formation de plasmas composés par des ions, des protons, des électrons et des rayons γ qui vont interférer avec le satellite et perturber son fonctionnement [2]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à un effet néfaste lié principalement à l'émission électronique sous l'impact d'électrons. Dans les satellites de télécommunication, les informations et les signaux envoyés et réceptionnés transitent dans un ensemble de composants RF dans lesquels l'émission électronique peut se produire. Quand l'émission électronique se synchronise avec l'onde RF, un phénomène d'avalanche électronique appelé effet multipactor prend naissance [3]. En impactant la paroi, le nuage électronique est susceptible de dissiper partiellement son énergie et provoque un phénomène d'échauffement des parois et une augmentation locale de la pression. Cela peut conduire à une décharge de type corona pouvant provoquer des dommages permanents [4]. La solution usuellement adoptée pour éviter cet effet est de limiter la puissance des satellites pour rester en dessous du seuil multipactor. En effet les standards Européens en matière de réglementation spatiale¹ imposent l'application de marges de puissance importantes qui peuvent varier de 3dB à 8dB selon le type de composant et des matériaux le constituant [5].

Une des alternatives intéressantes pour réduire l'effet multipactor consiste à mettre en œuvre des traitements de surface pour diminuer l'émission électronique des zones critiques du composant. Ces traitements de surfaces consistent soit à déposer une couche mince (quelques dizaines de nm) d'un matériau intrinsèquement peu émissif ou soit à générer une morphologie de surface particulière propice au piégeage des électrons émis.

Il existe plusieurs travaux ayant étudiés la possibilité de diminuer durablement l'émission électronique en réalisant une morphologie de surface spécifique à l'aide de traitements physiques ou chimiques tels que l'ablation laser [6–8], la photolithographie [9], l'oxydation thermique [10] ou encore des dépôts ALD² [11,12] ou plasma [13,14]. La structuration des surfaces par la méthode d'ablation laser reste la plus utilisée actuellement pour réduire l'effet multipactor. Cependant, aujourd'hui certains composants RF monolithiques sont réalisés par impression 3D, cette méthode devient alors beaucoup plus difficile à mettre en œuvre, voire impossible, selon la géométrie du composant. Il est donc nécessaire de trouver une nouvelle méthode de type fluide ou phase vapeur pour modifier la morphologie et/ou la composition des surfaces internes d'un composant RF monolithique. De plus, cette méthode doit être facilement industrialisable. En dehors de l'obtention d'une morphologie contrôlée, le dépôt doit satisfaire les exigences de la chimie verte en adéquation avec la réglementation REACH, être adhérent, être à faible coût et compatible avec les applications spatiales (tenue aux contraintes de l'environnement de l'espace et du lancement).

Dans ce contexte, la voie électrochimique a été adoptée pour élaborer le dépôt d'argent, dépôt habituellement utilisé pour couvrir les parois des composants RF. Ainsi, l'objectif principal de ce travail de thèse consiste à établir un protocole pour la réalisation d'un revêtement d'argent ayant une

¹ European Cooperation for Space Standardization : <https://ecss.nl>

² Atomic Layer Deposition

morphologie contrôlée permettant de limiter l'effet multipactor tout en respectant l'ensemble des considérations ci-dessus. Pour atteindre cet objectif, le manuscrit s'articule autour de plusieurs parties.

Le premier chapitre a pour objectif de recenser et faire un état de l'art des techniques existantes développées pour limiter l'effet multipactor. Un inventaire des différents modes d'élaboration de dépôts d'argent est également fait.

Le deuxième chapitre présente les protocoles électrochimiques mis en place pour réaliser des couches d'argent par électrodéposition. L'objectif étant de se placer dans des conditions favorables à une industrialisation durable sachant que les cyanures sont voués à être retirés du marché. Un bain aqueux satisfaisant les conditions de la chimie verte a donc été choisi. Ce chapitre présente également les différentes méthodes de caractérisation mises en place pour analyser les dépôts obtenus : morphologie de la surface, composition ou en encore émission électronique.

Le troisième chapitre présente l'étude de l'influence des paramètres électrochimiques sur la rugosité de surface notamment la composition de l'électrolyte en faisant varier la concentration d'inhibiteurs de dendrites [15,16]. D'autres paramètres seront présentés comme la variation de la densité du courant ou encore l'utilisation d'un mode pulsé lors de l'application du courant pendant l'électrodéposition. Cette étude s'est effectuée à l'aide de l'observation des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB) et par profilométrie optique pour obtenir la morphologie des particules d'argent composant ces dépôts. Cette morphologie a une influence directe sur l'émission électronique tributaire de la rugosité de surface résultante.

Le quatrième chapitre porte sur l'influence de la morphologie de la surface sur le rendement de l'émission électronique. L'explication des résultats s'est basée sur les résultats de l'analyse morphologique et les paramètres de rugosité obtenus. En effet, les valeurs caractéristiques (i.e. facteurs de mérite) de la courbe du rendement d'émission électronique, qui conditionnent la capacité à limiter l'effet multipactor, sont en lien étroit avec la forme des particules d'argent, leurs tailles ainsi que leur répartition. Cette étude a permis de sélectionner les meilleurs paramètres électrochimiques conduisant à des dépôts pouvant limiter significativement l'effet multipactor.

Pour finir, dans le chapitre 5, nous avons exposé les résultats préliminaires de tests de tenue des dépôts dans des conditions proches de celles de l'environnement spatial. Il s'agit de la tenue aux contraintes thermiques extrêmes et aux effets d'irradiations (photons, électrons, etc.). Des tests de pelage (i.e. adhérence) ont été également mis en œuvre pour évaluer l'adhésion de la couche d'argent sur le substrat de nickel.

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

1.1.Introduction

Cette synthèse bibliographique a pour but de donner un aperçu général de la problématique multipactor qui porte préjudice au bon fonctionnement des composants radiofréquences (RF) embarqués à bord des satellites ainsi que les traitements physiques ou électrochimiques de leur surface interne couramment utilisés pour y remédier. Les composants RF sont utilisés pour transmettre, filtrer, réceptionner un signal ou encore protéger des retours d'ondes (circulateur RF). L'effet multipactor est susceptible de se produire dans ces composants car les satellites sont soumis à un environnement spatial formé de différents plasmas composés par des ions, des protons et des électrons provenant des rayonnements cosmiques, des ceintures de radiations, du vent solaire ou d'éruptions solaires [17]. En effet comme les parois des satellites ne peuvent pas arrêter la totalité du flux d'électrons provenant notamment des ceintures de radiation, un certain nombre pénètre dans les composants RF et génère de l'émission électronique sur leurs parois. Quand cette émission est en synchronisme avec l'onde RF un phénomène d'avalanche électronique appelé effet multipactor [3] prend naissance. Après un zoom sur les facteurs qui conditionnent cet effet et ses conséquences, nous passerons en revue les traitements de surface utilisés pour le limiter voire le supprimer. L'effet multipactor étant étroitement lié à l'émission électronique, il est primordial de rappeler les paramètres qui gouvernent cette émission. Le traitement de surface préconisé dans ce travail de thèse se fera par voie électrochimique, nous rappellerons donc les principes de base de l'électrochimie, ses mécanismes réactionnels ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour élaborer des dépôts répondants aux exigences multipactor souhaitées.

1.2.Emission électronique

1.2.1. Environnement spatial

Au 1^{er} janvier 2022, le nombre de satellites actifs en orbite autour de la terre s'élève à 4852 soit une multiplication par deux de ce nombre en deux ans [1,18]. En fonction de leurs orbites, ces satellites ont de nombreuses applications : télécommunication, télévision, géo-positionnement, internet, téléphonie, observations de la terre, défense, etc. Une augmentation du nombre de satellites est encore à prévoir dans les années à venir avec l'accroissement de la population et l'augmentation des besoins (télévisions, internet, mobile). En prenant en compte le coût important de la construction et de la mise en orbite des satellites, la nouvelle génération de satellites devra donc être capable de transmettre un maximum de données possibles.

La communication entre les satellites et la Terre se fait via des ondes électromagnétiques RF à l'aide d'un système de télécommunication appelé charge utile. Ce système opère sous vide et possède une structure complexe de réception, d'amplification, de filtrage et d'émission d'onde. Il est composé de plusieurs canaux mais peut être simplifié par la représentation d'un seul canal (voir schéma Figure 1). Le schéma représente la transmission d'une onde RF entre deux stations terrestres via un satellite. L'onde RF émise par une station terrestre va être reçue par l'antenne réceptrice du satellite et va être répartie dans les différents canaux selon leur fréquence à l'aide de filtres. L'opération de filtrage permet

de considérer uniquement le signal d'intérêt parmi ceux reçu par l'antenne. Et comme lors de la réception, l'onde est atténuée par l'ionosphère et par la distance, elle est pré-amplifiée. Le convertisseur a pour rôle de moduler en fréquence l'onde pour être ensuite diffusée dans un guide d'onde afin de rejoindre la partie émettrice.

La modulation en fréquence permet de distinguer l'onde envoyée du satellite à la station terrestre de l'onde initialement reçue. Le rôle du guide d'onde est de contraindre la propagation de l'onde dans la bonne direction afin qu'elle puisse être réémise par l'antenne émettrice. L'amplification de grande puissance permet de compenser l'atténuation de l'onde dans l'ionosphère. Les ondes de l'ensemble des canaux sont ensuite regroupées par filtres de sortie de canal qui permettent d'extraire le bruit du signal. L'étape finale est ensuite la réémission des ondes vers les stations terrestres.

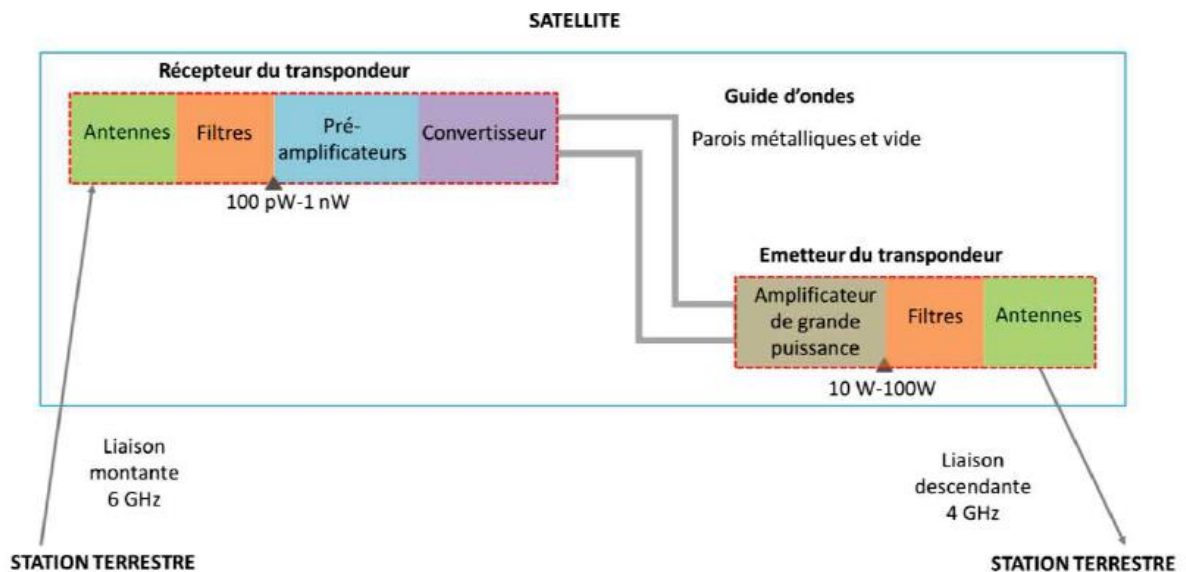


Figure 1 - Schéma simplifié de l'architecture du système de télécommunication d'un satellite [2]

Pour obtenir un fonctionnement optimal de l'ensemble du satellite, l'environnement spatial doit être pris en compte. Une des causes de dysfonctionnement peut être l'émission électronique [19] résultant d'électrons provenant des ceintures de radiation. Ce phénomène couplé avec l'onde RF peut produire un signal parasite ou des interférences radio dans les communications [20]. L'émission électronique devient par conséquent un phénomène limitant pour la puissance du satellite.

1.2.2. Emission électronique

L'émission électronique est induite, en particulier, par l'interaction entre un électron et la matière [2]. C'est le processus par lequel des électrons sont éjectés de la surface d'un matériau sous une irradiation électronique incidente. La première observation du phénomène a été décrite en 1899 par Villard [21] durant son étude des rayons cathodiques (i.e. électrons). Trois ans plus tard, Austin et Starke ont observé le phénomène d'émission électronique d'une surface métallique irradiée par des électrons [22]. Leur étude a également porté sur l'influence de l'angle d'incidence et de l'état de surface irradiée sur cette émission.

D'autres études ont suivi pour mettre en évidence et analyser ce phénomène notamment l'étude de Laub [23] sur du platine, qui a confirmée, entre autres, que l'émission des électrons secondaires augmente avec l'angle d'incidence.

Outre l'intérêt que suscite l'étude de l'aspect fondamental du phénomène d'émission secondaire, ce phénomène a débouché sur de nombreuses applications et en particulier les photomultiplicateurs d'électrons et la microscopie électronique à balayage. Cette dernière fut une des plus importantes applications de l'émission secondaire qui a été commercialisée en 1965 par Cambridge Instrument Compagny [24].

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'interaction électron-matière et à la description de l'émission électronique d'un point de vue phénoménologique.

Pour comprendre cette émission, Rudberg [25] a mesuré la distribution énergétique des électrons émis par des échantillons métalliques soumis à un flux d'électrons primaires d'énergie comprise entre 50 et 400 eV. La distribution observée comporte principalement trois types de populations d'électrons émis : secondaires, rétrodiffusés inélastiques et rétrodiffusés élastiques (Figure 2). Cette distribution sera décrite ci-dessous et représentée sur la Figure 4.

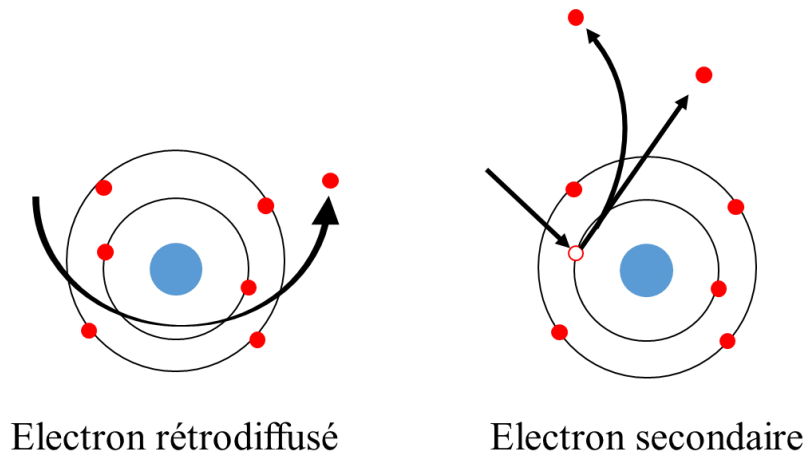


Figure 2 - Schématisation des mécanismes de production des électrons rétrodiffusés et secondaires

Lorsqu'un électron primaire impact de la matière, il peut subir des interactions élastiques ou des interactions inélastiques avec une perte d'énergie.

Dans le cas des électrons rétrodiffusés élastiques, l'électron est dévié de sa trajectoire sans perte d'énergie (Figure 2), ce phénomène est lié à l'interaction entre un électron et un noyau. Cette interaction avec deux particules de masse très différentes conduit à des transferts d'énergie très faibles.

La diffusion inélastique est due à l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés et les électrons de cœur des atomes composant le matériau. La perte d'énergie dans ce cas est produite par l'excitation de ces électrons qui peuvent être arrachés à l'atome. Cette excitation est suivie d'une désexcitation des atomes et la différence d'énergie entre ces deux états peut être libérée suivant deux processus complémentaires dont l'un est radiatif et l'autre non radiatif. Le premier correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie qui s'accompagne de l'émission d'un photon. Le deuxième cas correspond à un processus de désexcitation qui implique plusieurs niveaux d'énergie et qui donne naissance à un électron éjecté appelé électron Auger.

Lors des interactions élastiques ou inélastiques, l'angle d'émission de l'électron peut être différent de l'angle d'incidence de l'électron primaire (voir paragraphe 1.2.5.3). Les électrons rétrodiffusés sont plus sensibles à la composition chimique de la cible que les électrons secondaires. Leur nombre est fonction du numéro atomique Z de la cible (Figure 3) [26]. En effet, indépendamment

de l'énergie primaire ce nombre augmente avec Z car les interactions élastiques sont de plus en plus probables lorsque Z augmente.

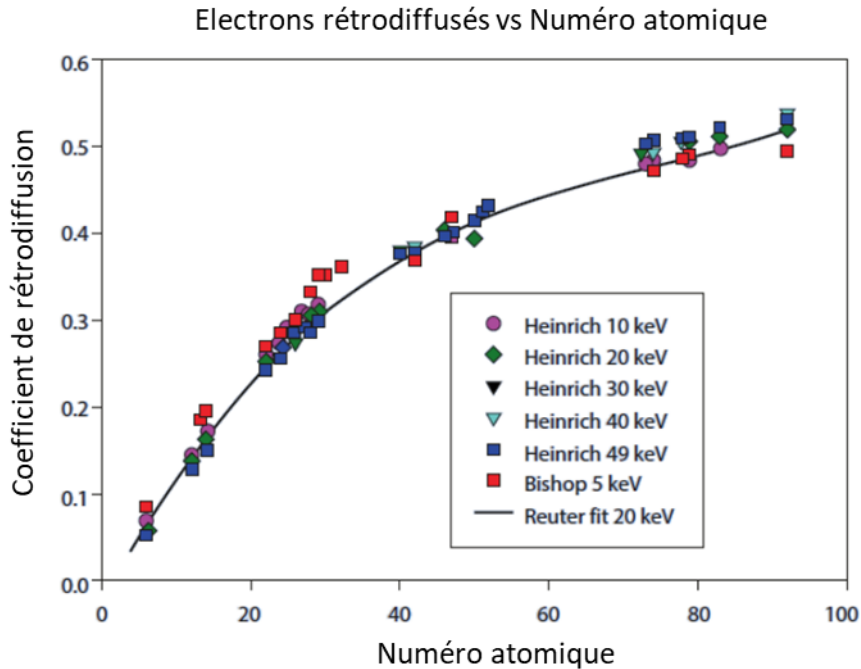


Figure 3 – Coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique [26] pour différentes énergies

La Figure 4 représente la distribution énergétique des électrons émis en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons incidents E_0 . Cette distribution est généralement subdivisée en trois zones distinctes. La première présentant un pic correspond à une véritable émission électronique secondaire de faible énergie (typiquement de l'ordre de 10 eV). Cependant la limite conventionnelle de cette zone est de l'ordre de 50 eV [26,27].

La zone s'étendant de 50 eV au début du pic centré autour de E_0 , correspond à un fond continu sur lequel s'inscrivent des pics de faible amplitude. Ce fond est le résultat des différentes interactions élastiques et inélastiques des électrons à l'intérieur du matériau alors que les pics sont principalement des pics Auger aux basses énergies et des pics de pertes d'énergie caractéristiques et de pertes par plasmons de volume ou de surface.

La dernière zone est celle du pic élastique dû à l'interaction purement élastique entre les électrons primaires et la matière.

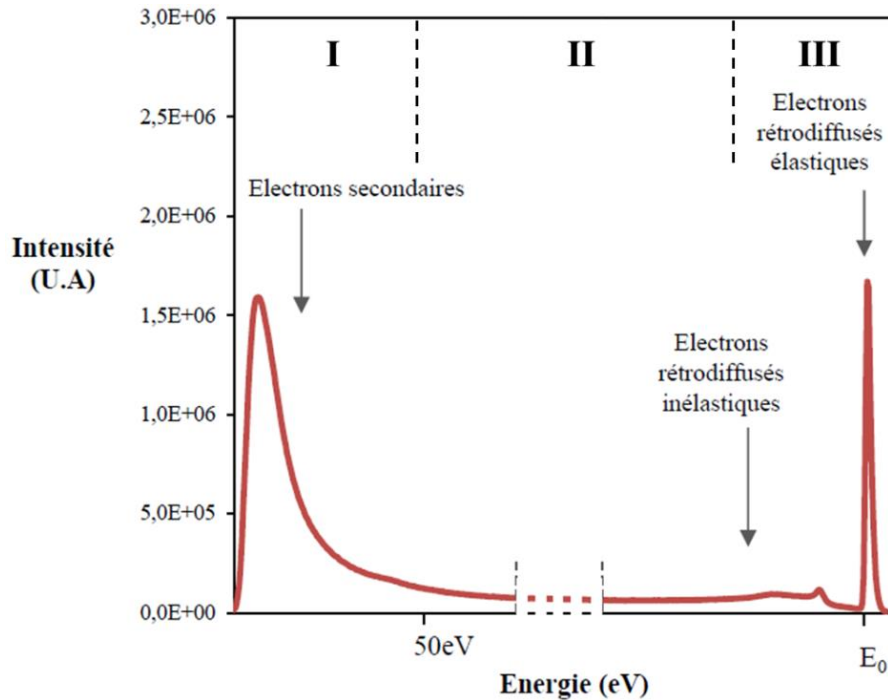


Figure 4 – Distribution énergétique des électrons émis par une cible irradiée à E_0 [28]

L'émission électronique secondaire étant le résultat de l'ionisation des couches atomiques faiblement liées, les électrons secondaires arrachés aux atomes du solide sont créés sur la trajectoire des électrons primaires. Ils sont de plus faible énergie car ils interagissent avec les électrons du solide lors de leur déplacement avant d'atteindre la surface du matériau irradié. Pour quitter ce matériau, ces électrons doivent donc être générés proche de l'interface matériau-vide et émis dans la direction de cette interface. L'émission électronique secondaire peut être décrite en trois étapes consécutives [29].

- Le transport des électrons primaires dans un solide.
- La génération d'électrons secondaires due à l'interaction des électrons primaires avec le solide.
- Le transport des électrons vers la surface du solide et leurs libérations dans le vide.

1.2.3. Rendement d'émission électronique

La capacité d'une surface à produire des électrons (secondaires et rétrodiffusés) sous bombardement électronique est quantifiée par la valeur du rendement d'émission électronique (TEEY pour Total Electron Emission Yield, également noté σ) [30]. Le TEEY est le rapport entre le flux des électrons émis et le flux des électrons incidents (Équation 1).

$$TEEY = \frac{\text{Flux des électrons émis}}{\text{Flux des électrons incidents}} \quad \text{Équation 1}$$

L'allure typique de la variation TEEY en fonction de l'énergie incidente est représentée sur la Figure 5. Cette courbe est couramment caractérisée par trois paramètres remarquables (Figure 5) :

- la première énergie critique ou premier point de cross-over, notée E_{c1} . Ce paramètre est défini comme l'énergie où le TEEY=1. L' E_{c1} , définit l'énergie nécessaire pour que la surface réémette un électron pour un électron incident.
- la valeur maximale du rendement, appelée TEEY_{max} est-obtenue à l'énergie E_{max} .

- la deuxième énergie critique, notée E_{c2} .

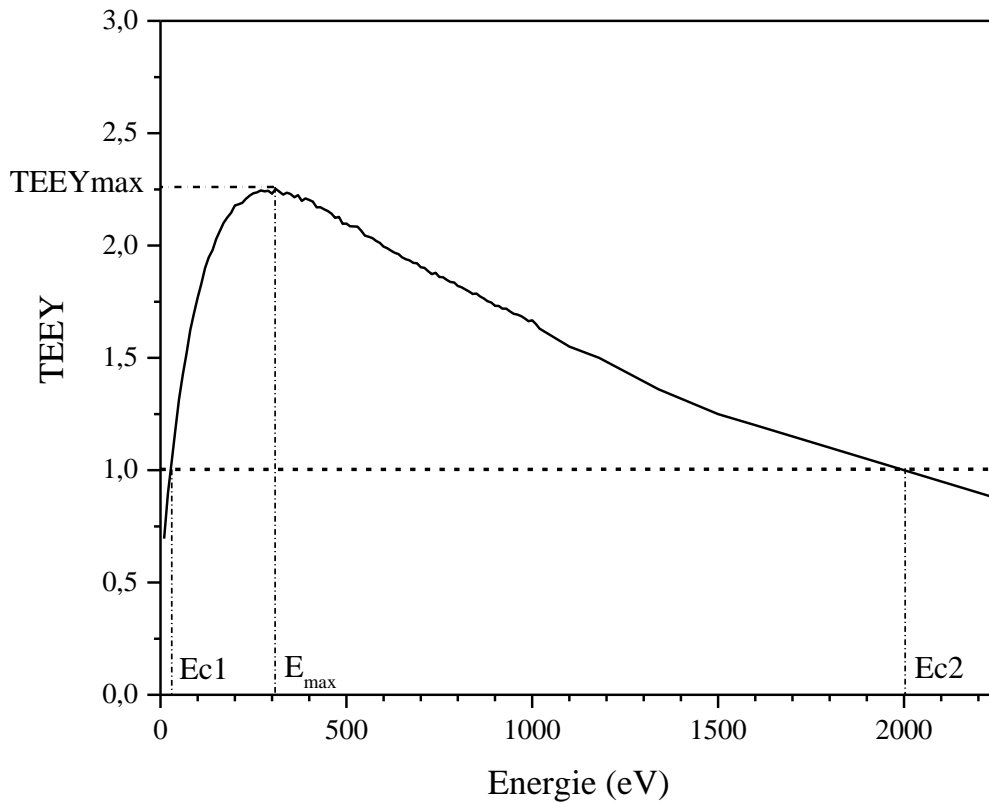


Figure 5 - Représentation des points de cross-over (E_{c1} et E_{c2}) et du $TEEY_{max}$

L'allure de la courbe peut être expliquée par l'augmentation de l'énergie des électrons primaires. Ces derniers sont en mesure de créer plus d'émission électronique sur leurs passages expliquant l'augmentation du TEEY dans une première partie, jusqu'à E_{max} . Après ce point, le TEEY décroît car lorsque les électrons sont créés de plus en plus profondément et par conséquent de moins en moins susceptibles d'atteindre la surface de l'échantillon et de la traverser.

1.2.4. Effet multipactor

L'effet multipactor a été pour la première fois observé en laboratoire par Gutton en 1924 [31]. Cet effet qui se traduit par une avalanche résonante d'électrons dans une enceinte sous vide en présence d'un champ RF conduit à une augmentation rapide de la population d'électrons dans cette enceinte. En effet, quand la condition de résonance est satisfaite, les électrons émis par les parois de l'enceinte peuvent être accélérés à leur tour et produire l'émission d'autres électrons en impactant la même paroi ou une autre. Cette condition de résonance électrons-signal RF dépend principalement de la géométrie du système, de la fréquence, de la norme et de la direction du champ RF.

L'exemple d'un composant RF où se produit l'effet multipactor est le guide d'onde rectangulaire dans le vide schématisé sur la Figure 6. On observe la formation d'un nuage électronique dû à la forte augmentation de la densité d'électrons entre les parois de ce composant RF. Dans ce cas, les électrons

sources peuvent provenir de l'environnement radiatif spatial ou être émis par une pointe par effet de champ.

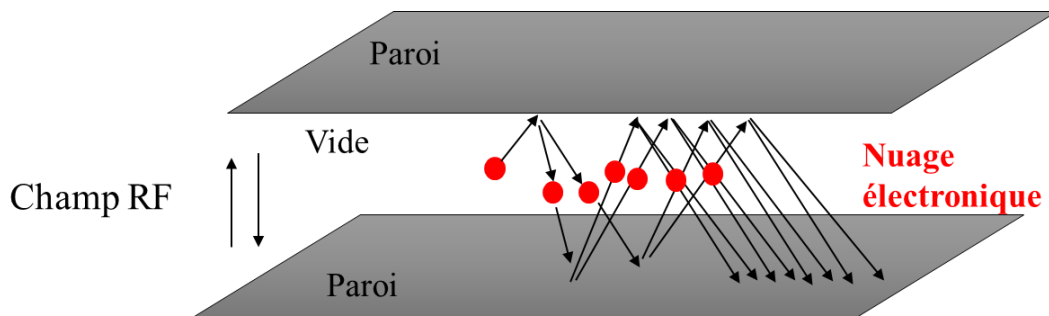


Figure 6 - Représentation schématique de l'effet Multipactor dans un guide d'onde rectangulaire

D'un point de vue physique, le multipactor apparaît lorsque deux conditions sont réunies :

- l'énergie des électrons est suffisamment haute pour arracher d'autres électrons à la paroi (émission électronique) et quand le nombre d'électrons émis excède celui des électrons primaires (zone comprise entre les deux énergies critiques E_{c1} et E_{c2} représentées sur la Figure 5).
- Les électrons rentrent en résonance avec le signal RF.

Les bases de la théorie de résonance multipactor ont été développées en particulier dans les travaux de Gill et *al.* [32] en mesurant le champ électrique RF entre deux électrodes placées dans le vide nécessaire pour déclencher une décharge multipactor et en résolvant l'équation du mouvement des électrons dans un champ RF. Ces travaux ont montré que le champ RF pour réaliser une décharge multipactor dépend de la fréquence du signal RF.

Le champ RF transmet son énergie au nuage électronique. En impactant la paroi, le nuage électronique dissipe partiellement cette énergie et provoque aussi un phénomène d'échauffement des parois et une augmentation de la pression. Cela peut conduire à une décharge corona [4] qui peut mener à la formation de dommages permanents. Ainsi, la problématique multipactor devient une priorité d'où la nécessité d'augmenter la puissance RF tout en diminuant la taille des composants RF. Le surdimensionnement des marges sur la puissance RF du composant [5] est la solution couramment appliquée pour compenser les pertes associées au multipactor. Une des alternatives intéressantes pour réduire l'effet multipactor consiste à mettre en œuvre des traitements de surface innovants permettant d'agir sur les régions de l' E_{c1} et du $TEEY_{max}$ de la courbe d'émission secondaire. En effet, l' E_{c1} est une des conditions de déclenchement du multipactor et le $TEEY_{max}$ est la valeur pour laquelle le nombre d'électrons réémis sera maximal. Plus le TEEY est faible plus la probabilité de déclencher l'effet multipactor est faible [2,33,34].

Notons que le phénomène multipactor n'est pas exclusivement propre au domaine spatial, il concerne également d'autres domaines et en particulier celui des accélérateurs de particules [35,36] où il est responsable d'une augmentation locale de la température pouvant perturber le bon fonctionnement des aimants supraconducteurs à basse température [37].

1.2.5. Paramètres de l'émission électronique

Les paramètres propres à l'émission électronique pouvant agir sur la réduction voire la suppression de l'effet multipactor sont nombreux. Il s'agit principalement de la nature du matériau et de la morphologie de sa surface, de la profondeur de pénétration des électrons primaires dans ce matériau conditionné par leur énergie ainsi que leur angle d'incidence.

1.2.5.1. La profondeur de pénétration des électrons primaires

L'émission électronique est tributaire de la pénétration des électrons primaires dans le matériau et par conséquent de leur volume d'interaction communément appelé *poire d'interaction* (Figure 7). Ce volume est fonction des paramètres du faisceau incident (i.e. énergie, inclinaison par rapport à la surface d'entrée de la cible) et de la nature du matériau irradié. Il est le siège de diffusions multiples avec pertes d'énergies subies par les électrons le long des trajectoires en lignes brisées. Ainsi, certains électrons peuvent atteindre la face arrière de l'échantillon si leur énergie est suffisante pour traverser la cible. Certains finissent par s'arrêter et s'évacuent par la masse et d'autres peuvent atteindre la surface dans le cas d'une rétrodiffusion. Dans ce dernier cas, l'émission d'électrons sur la face d'entrée du faisceau a lieu à des distances relativement grandes du point d'impact du faisceau primaire. La zone de leur émission est élargie car les électrons pour se rétrodiffuser subissent une multitude de diffusions. La production des électrons secondaires provient de deux contributions celle de la perte d'énergie des électrons primaires (i.e. secondaires vrais) et celle des électrons rétrodiffusés (i.e. secondaires générés par les rétrodiffusés). La conséquence est que la zone d'émission des secondaires subit également un élargissement mais celui-ci reste moindre que celui associé aux rétrodiffusés. Cependant l'émission des électrons secondaires reste toujours cantonnée à la surface grâce à leur faible profondeur d'échappement.

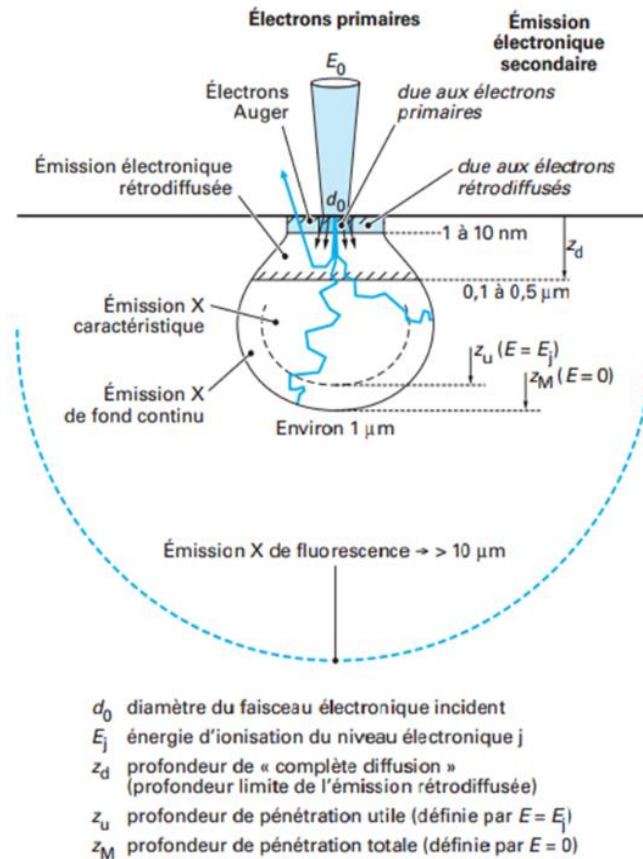


Figure 7 - Poire d'interaction due de l'irradiation d'un substrat par un faisceau électronique d'énergie [38]

1.2.5.2. La nature du matériau

La nature du matériau impacte également l'émission électronique. En effet, pour les matériaux électriquement conducteurs, la profondeur d'échappement des électrons secondaires est de l'ordre de quelques nanomètres tandis que pour les isolants cette profondeur peut atteindre dans certains cas des dizaines de nanomètres [2,39]. Cette différence est principalement liée à la structure de bandes d'énergie du matériau. Cette structure est due au fait que dans ce matériau, les niveaux d'électrons faiblement liés participant à la liaison entre les atomes, sont si près les uns des autres qu'ils deviennent indiscernables et forment des continums d'énergie de niveaux autorisés (bande de valence et de conduction) et de niveaux inaccessibles (bande interdite). La bande de valence est la dernière bande complètement remplie d'électrons à $T = 0 \text{ K}$ alors que la bande de conduction correspond à la première bande entièrement vide ou à la dernière bande si celle-ci est partiellement remplie d'électrons. L'agencement de ces bandes et leurs remplissages conditionnent les propriétés des matériaux.

Pour un matériau conducteur, la bande de conduction n'est pas entièrement remplie à température ambiante. Les bandes de conduction et de valence se chevauchent (Figure 8). Les électrons de la bande de conduction qui peuvent passer d'un état occupé à un état inoccupé sont donc considérés comme libres et peuvent se déplacer dans l'ensemble du volume du solide. En revanche, pour un matériau isolant ou semi-conducteur, les bandes d'énergie sont séparées par une bande interdite (E_G) (Figure 8). A $T = 0 \text{ K}$, la bande de conduction est entièrement vide et la bande de

valence est entièrement ou presque remplie. Pour les semi-conducteurs la bande interdite est de quelques eV autorisant le passage des électrons de la bande valence à la bande de conduction, en particulier, par excitation thermique. En revanche pour les isolants où la bande interdite est d'une largeur trop importante pour permettre ce passage.

Tenant compte de la théorie des bandes d'énergie, l'émission secondaire sera, au-delà de la composition chimique de base du matériau, sensible à la structure cristalline (amorphe ou monocristallin) de ce matériau et à sa température. Ainsi l'atténuation des électrons secondaires dans les métaux est causée par leurs interactions avec les électrons de conduction alors que dans les isolants cette interaction est négligeable car la densité électronique est faible comparativement aux métaux (et à un degré moindre au semi-conducteur). Dans les isolants, le transport d'électrons secondaires est conditionné par leurs interactions avec les impuretés, les dislocations ainsi que les vibrations du réseau (i.e. phonons), ce qui conduit à des longueurs d'atténuations plus grandes que celles des métaux.

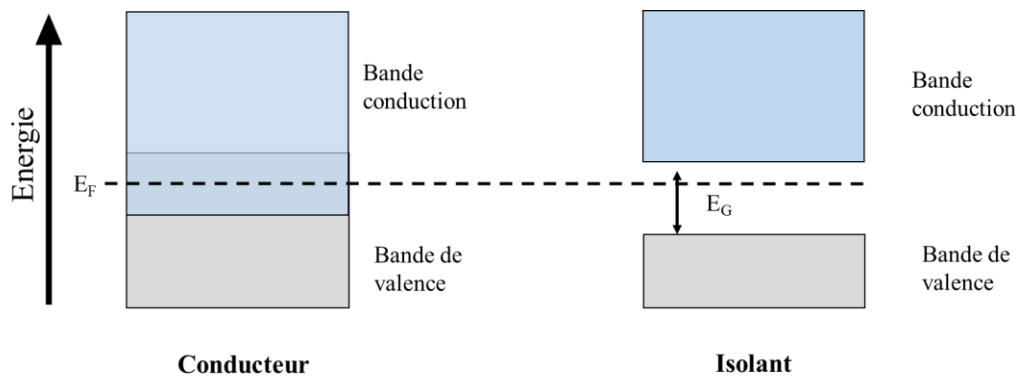


Figure 8 - Structure de bande des matériaux

L'ensemble des considérations ci-dessus ayant permis d'expliquer la différence entre l'émission secondaire d'un métal et celle d'un isolant nous amènera à aborder le cas des composants RF dont les parois peuvent être recouvertes d'une couche de contamination ou d'un oxyde [40]. La couche de contamination qui peut se développer suite à une exposition à l'air libre contient souvent des composés hydrocarbonés et des hydroxydes [35,41–43]. La sensibilité du TEEY à la couche de contamination est due à l'atténuation des électrons secondaires qui la traversent. Une surface métallique contaminée aura généralement un TEEY supérieur qui accentue l'effet multipactor [28]. Dans le cas de la présence d'oxydes sur les parois du composant RF, responsable d'une augmentation de TEEY, cet effet est également accentué. Pour pallier à ce problème, des couches d'alodine (i.e. chromatation à base de chrome VI) sont couramment utilisées pour réduire les effets de corrosion liés à la réactivité atmosphérique pendant la durée du stockage. Cette couche a ensuite été remplacée par du Bonderite ou du Surtec en raison de la présence de Cr^{6+} toxique, banni par les normes environnementales [44]. Cependant, puisque ces traitements conduisent toujours à un TEEY relativement élevé, d'autres alternatives ont été proposées pour diminuer le TEEY en utilisant des matériaux ayant un rendement faible. Il s'agit notamment du TiN [45], le carbone amorphe [46], le graphène [47,48], l'or [49] ou encore l'argent [50,51].

1.2.5.3. L'angle d'incidence

L'émission électronique dépend de l'angle d'incidence des électrons primaires et de la nature des électrons (rétrodiffusés ou secondaires). Ceci est illustré sur la Figure 9 où l'angle d'incidence est défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. La distribution angulaire des électrons secondaires est proche d'une distribution Lambertienne [30], indépendante de l'angle d'incidence pour des matériaux polycristallins ou amorphes. En revanche la distribution des électrons rétrodiffusés est sous forme d'un lobe qui dépend fortement de l'angle d'incidence [26,52–54].

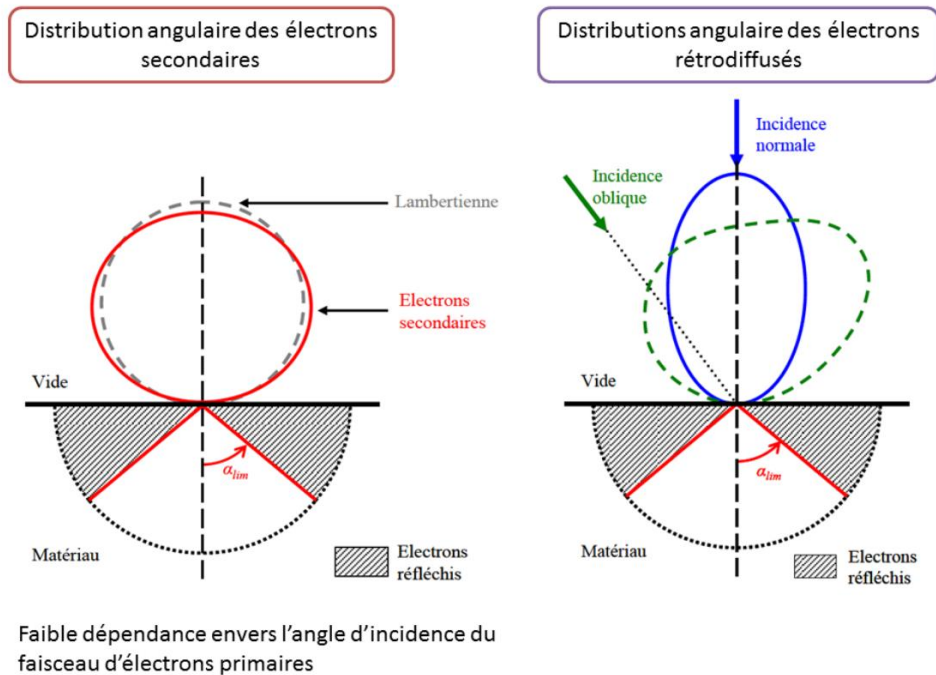


Figure 9 - Distribution angulaire des électrons secondaires et rétrodiffusés [30]

Ainsi, la présence de rugosités à la surface du matériau peut être responsable de l'apparition de différents angles d'incidence pour un faisceau macroscopiquement monodirectionnel. La rugosité induira par conséquent des effets à l'échelle macroscopique qui modifient la quantité d'électrons émis localement. En effet, deux mécanismes peuvent expliquer la modification du TEEY en fonction de l'angle d'incidence d'une surface rugueuse. Le premier est l'augmentation de l'angle d'incidence moyen qui se traduit par l'augmentation du TEEY [55]. Le deuxième, c'est l'effet d'ombrage de la rugosité lié à l'augmentation de la probabilité de recollection des électrons émis et qui provoque la diminution du TEEY. Pour une surface irrégulière, il y a donc une compétition entre deux mécanismes qui tendent pour l'un à augmenter le TEEY et pour l'autre à le diminuer. Des travaux dans la littérature ont rapporté que quand cette rugosité est irrégulière (i.e distribution aléatoire des motifs), l'effet de l'angle d'incidence reste moindre [56]. L'obtention d'une morphologie adéquate s'avère donc nécessaire pour obtenir les propriétés d'émission secondaire d'une surface permettant la réduction de l'effet multipactor.

1.2.5.4. Morphologie de la surface

La morphologie d'une surface reste un des paramètres ayant un fort impact sur l'émission électronique de cette surface. Plusieurs travaux ont étudié l'influence de la morphologie de surface sur le TEEY [45,57–59] et en particulier ceux de Pivi et al. [45] portant sur la mesure du TEEY d'échantillons de cuivre et d'aluminium ainsi que sa simulation numérique à l'aide de la méthode Monte-Carlo. Une diminution significative du TEEY a été obtenue avec un état de surface comportant des rainures régulières (Figure 10).

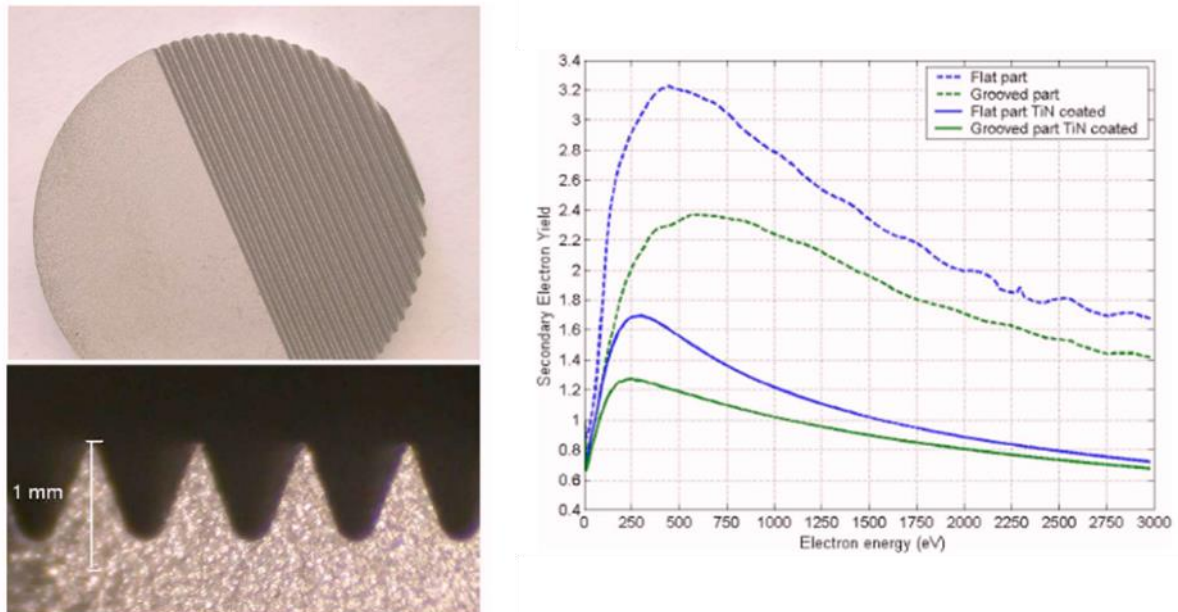


Figure 10 - Echantillon d'aluminium avec une partie plane et une partie avec des rainures triangulaires (à gauche) et résultats de la mesure du TEEY avec et sans revêtement de TiN [45] (à droite)

Pierron et al. [2] ont corroboré ces résultats à l'aide également de simulations numériques de type Monte-Carlo et de mesures du TEEY d'une surface d'argent et d'aluminium présentant des rainures et damiers. Watts et al. [6], dans leur étude sur des échantillons de cuivre structurés par laser, ont de leur côté montré que les structures irrégulières sont moins efficaces pour réduire l'émission secondaire que les structures régulières.

L'influence de l'état de surface est illustrée sur la Figure 11. Deux effets contribuent à la modification de l'émission électronique, l'effet de recollection qui a tendance à diminuer le TEEY et l'effet de pointe qui au contraire a tendance à l'augmenter. Dans ce dernier cas, un électron primaire impactant le sommet d'un pic induira des électrons secondaires plus proches de la surface et donc plus facilement émis dans le vide. Notons que l'effet de recollection est un phénomène multigénérationnel avec la recollection des électrons réémis.

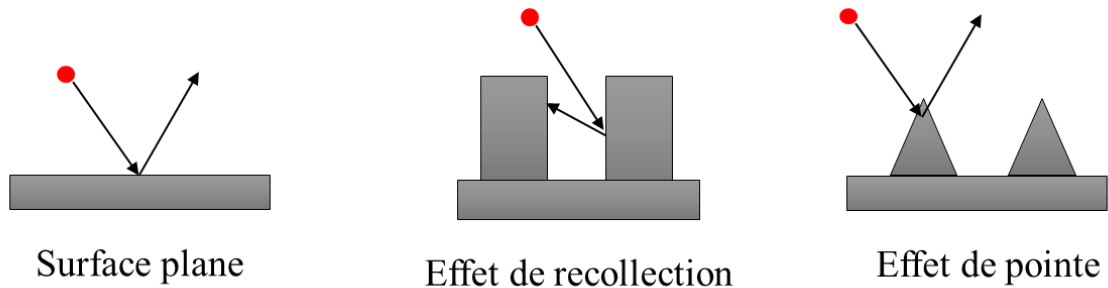


Figure 11 - Représentation schématique de l'effet de recollection et de l'effet de pointe

Nous avons vu précédemment que les parois des composants RF conditionnent la qualité du signal RF transmis. Non seulement il faut qu'elles permettent de réduire l'effet multipactor qui perturbe ce signal mais également les pertes ohmiques du signal liées à la conductivité électrique des parois. Ainsi, les motifs de rugosité doivent être dimensionnés pour limiter les pertes ohmiques additionnelles ou les effets d'intermodulation passive. Les dimensions du motif doivent être plus petites que la longueur d'onde et les angles saillants sont à éviter car ils augmentent localement le champ électrique qui génère des électrons par phénomène d'émission de champ [20].

Il existe plusieurs techniques soit par voie physique ou par voie chimique pour modifier la morphologie des surfaces:

- dépôt par voie physique (i.e. évaporation thermique [51]),
- structuration par ablation laser [6–8],
- photolithographie [9],
- dépôt par voie chimique [49,60,61].

A titre d'exemples, citons les travaux de Aguilera *et al.*[10] qui consistent à oxyder thermiquement un substrat de cuivre pour faire croître des nanofils d'oxyde à sa surface (Figure 12). Cette méthode d'oxydation thermique leur a permis d'obtenir un TEEY inférieur à 1.

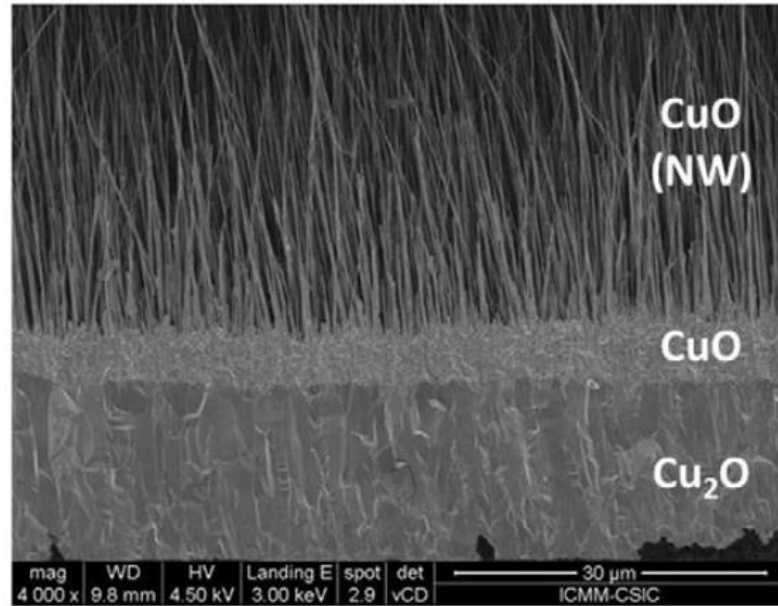


Figure 12 - Image MEB d'une coupe transversale du substrat de cuivre oxydé thermiquement montrant des nanofils d'oxyde de cuivre [10]

Les méthodes expérimentales de structuration des surfaces sont souvent précédées de simulations de morphologies en utilisant la méthode Monte Carlo. Dans ce dernier cas, on peut mentionner les travaux de thèse de Juliette Pierron [2] qui présente différents modèles géométriques utilisant des structures en damiers ou avec des rainures. En faisant varier certains paramètres tels que la hauteur et la largeur des structures, des diminutions du rendement TEEY d'environ 84% et 98% ont été obtenues respectivement pour les damiers et les rainures (Figure 13).

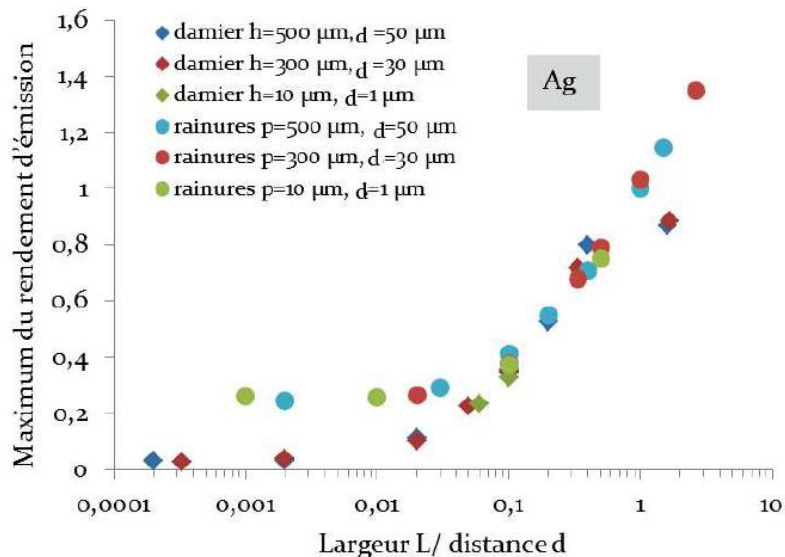


Figure 13 - Maximum du rendement d'émission électronique de l'argent en fonction du rapport de la distance, d , entre deux structures voisines et leur largeur L dans le cas des structures en rainures et en damiers [2]

Une autre étude de Wu *et al.* [61] a porté sur la mesure du TEEY d'une surface d'argent rendue poreuse par attaque chimique puis recouverte d'une couche d'oxyde de titane et d'or ou d'or seulement (Figure 14). Les morphologies des systèmes Au/TiO₂/Ag et Au/Ag obtenus sont révélées par les images MEB données sur la Figure 14. Ces morphologies conduisent respectivement à des valeurs du TEEY_{max} de 1,21 et 1,10.

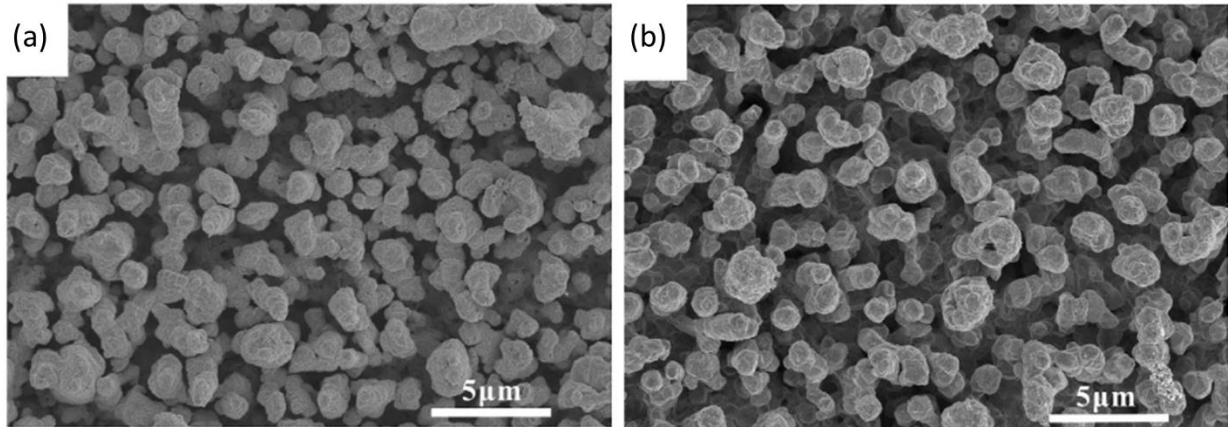


Figure 14 - Images MEB de la surface des systèmes Au/TiO₂/Ag et Au/Ag [61]

La littérature montre également qu'un procédé de gravure laser permet d'obtenir différentes morphologies de surface sur le cuivre [7] en faisant varier la vitesse de passage du laser et sa puissance (Figure 15). Grâce à ces morphologies le rendement TEEY_{max} peut atteindre des valeurs inférieures à 1.

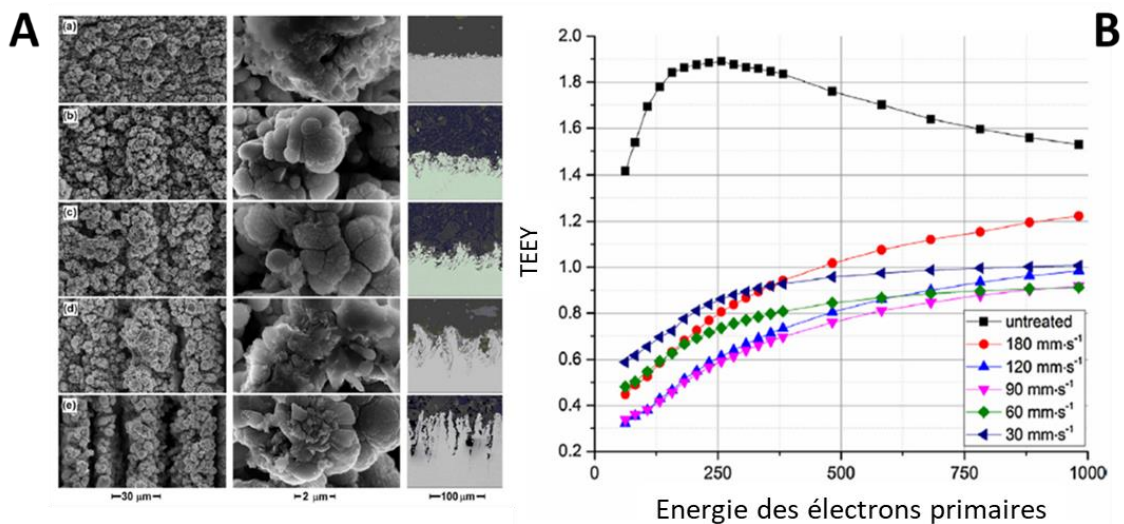


Figure 15

A : Modification de la morphologie de la surface du cuivre par un procédé laser avec différentes vitesses de balayage (mm s^{-1}), images MEB à faible grandissement (gauche), grand grandissement (milieu) et coupe transversale (droite) ;

B : Evolution du TEEY en fonction de l'énergie des électrons incidents pour différentes vitesses de balayage laser [7]

Le procédé par gravure laser, présente cependant quelques inconvénients : il reste complexe à mettre en œuvre, coûteux et non applicable à toutes les géométries. Actuellement, l'industrie du spatial tend vers la diminution générale de la taille des composants RF. De plus, certains composants sont obtenus par impression 3D (Figure 16). Cette nouvelle méthode peut alors générer des composants monolithiques dont les surfaces critiques vis-à-vis du multipactor sont inaccessibles au rayonnement laser.



Figure 16 - Filtre RF réalisé par impression 3D

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est de proposer une autre alternative de traitement de surface anti-multipactor.

1.2.6. Méthode proposée

Les revêtements utilisés pour la réalisation des composants RF sont en général des matériaux multicouches (Al/Ni/Ag) (Figure 17). Cet empilement est représentatif des surfaces des composants RF généralement embarqués à bord des satellites.

Le choix de l'aluminium est motivé par sa faible densité qui est particulièrement intéressante pour alléger la masse du satellite. Le nickel est utilisé comme couche d'accroche entre le substrat et le revêtement d'argent. Cela évite également la diffusion de l'argent dans l'aluminium qui crée des zones de fragilité. Le choix de l'argent est lié à sa forte conductivité électrique et à son faible coût par rapport à l'or. En effet, les pertes RF ohmiques sont directement liées à la conductivité surfacique.



Figure 17 - Schéma d'un matériau multicouche Al/Ni/Ag

L'alternative proposée ici, eu égard aux différentes méthodes utilisées couramment pour réduire le multipactor, est de déposer les couches de nickel (Ni) et d'argent (Ag) sur le substrat d'aluminium (Al) par électrodéposition tout en respectant les critères imposés par leur utilisation dans le domaine du

spatial et qui consistent à :

- assurer une bonne adhérence,
- se situer dans des conditions dites proches de la chimie verte : température du procédé proche de la température ambiante, utilisation de solvants aqueux, limitations des composés toxiques en adéquation avec la réglementation REACh (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) [62],
- générer une rugosité de surface spécifique sur un des revêtements déposé pour limiter l'émission électronique secondaire,
- assurer la compatibilité avec les applications spatiales : vibrations, irradiation, cyclage thermique,
- être industrialisable,
- être de faible coût.

Après avoir présenté l'origine de l'effet multipactor, ses conséquences ainsi que quelques méthodes susceptibles de réduire cet effet, nous allons présenter les méthodes courantes de dépôts d'argent ainsi que le procédé de dépôt d'argent adopté, dans cette étude, permettant d'obtenir des morphologies contrôlées.

1.3. Les revêtements d'argent

1.3.1. Propriétés et applications de l'argent

Les premières utilisations de l'argent datent de l'époque néolithique (5000 avant J.-C.) pour des pièces d'ornement ou encore de la vaisselle. Depuis cette époque, l'utilisation s'est diversifiée dans différents domaines tels que la photographie, la bijouterie, l'électronique, la mécanique ou encore le médical. Cette diversification est liée à ses propriétés physiques notamment sa conductivité électrique à 20°C meilleure que celle du cuivre ou de l'or ($\sigma_{Ag} = 63.10^6 \text{ S.m}^{-1}$, $\sigma_{Au} = 45,2.10^6 \text{ S.m}^{-1}$, $\sigma_{Cu} = 59,6.10^6 \text{ S.m}^{-1}$), expliquant son utilisation dans le domaine des industries électriques.

De plus l'argent étant un métal noble, il est peu sensible à l'oxydation ce qui explique son utilisation en joaillerie. Cependant, il reste sensible à la sulfuration responsable de son noircissement en surface quand il est exposé à une atmosphère soufrée et cela peut diminuer sa conductivité électrique superficielle. Il est également utilisé, sous forme nanoparticulaire, dans le domaine médical grâce à ses propriétés antibactériennes [63].

1.3.2. Procédés de dépôt

Les techniques de dépôts peuvent être divisées en deux catégories : celles par voie sèche et celles par voie humide. Une présentation synthétique de ces techniques sera donnée en précisant leurs principes, leurs avantages ainsi que leurs inconvénients.

1.3.2.1. Voie sèche

Tout d'abord, la première technique présentée est l'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) qui consiste à focaliser un laser de haute puissance sur une cible contenant les espèces

chimiques du matériau à déposer. Les dépôts peuvent être réalisés sous vide poussé ou bien sous une pression partielle de gaz réactifs ou inertes. Cette technique permet d'avoir un bon contrôle et une bonne qualité de dépôt grâce à une grande pureté des matériaux déposés et de surcroît a l'avantage d'être versatile car il est possible de passer aisément d'un matériau à un autre. Cependant, son utilisation reste limité à des petites surfaces et la couche déposée peut présenter des gouttelettes ou des agrégats en surface [64].

Parmi les méthodes de dépôt par voie sèche citons la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces deux méthodes restent différentes sur plusieurs points. L'obtention de la vapeur en CVD est essentiellement de nature chimique alors qu'elle est purement physique dans le cas de la PVD. Cependant, il est possible d'avoir à la fois la mise en œuvre de phénomènes chimiques et physiques lors de l'utilisation de certaines variantes telles que la PVD dite réactive ou la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Le procédé PVD est un procédé de déposition dans lequel les atomes arrachés à un matériau de différentes natures possibles (métalliques, alliages, ou céramiques) vont former des couches minces sur les substrats à recouvrir. Ce matériau est alors bombardé par des ions résultant de la mise en œuvre d'un plasma ou évaporée par chauffage au sein d'une enceinte sous vide. Ainsi, des atomes sont arrachés de la cible suite au bombardement ou évaporés et viennent se déposer sur la surface à revêtir.

Concernant la CVD, des espèces gazeuses, contenues dans un réacteur à pression et température contrôlées, réagissent après décomposition thermique en phase homogène ou hétérogène afin de former le revêtement qui sera lié chimiquement à la surface du substrat. Les avantages de cette méthode sont la possibilité de déposer de nombreux métaux, une bonne adhérence et un bon pouvoir de recouvrement. En contrepartie, la technique à une faible vitesse de déposition, un coût élevé des matériaux et les dépôts peuvent présenter des défauts d'uniformité en épaisseur.

La PVD et la CVD sont les méthodes par voie sèche les plus courantes. Cependant, d'autres méthodes peuvent être citées telles que la projection thermique ou encore la projection dynamique par gaz à froid (cold spray).

Lors d'un dépôt par projection thermique, à l'aide d'une source de chaleur, un matériau d'apport sous forme de poudre est fondu puis projeté sur la surface à revêtir et en se refroidissant, il se solidifie et adhère mécaniquement au substrat qui ne subit alors aucune fusion. La source de chaleur peut être une flamme, un arc électrique, un plasma ou encore un canon à détonation. Dans ce dernier cas, la détonation peut se faire par étincelle d'un dispositif d'allumage dans une chambre contenant un mélange de gaz (par exemple : oxygène/acétylène). Pour les dépôts d'argent, la projection thermique peut se faire avec une source de chaleur de type flamme ou plasma. Elle permet d'obtenir une couche compacte mais la morphologie de surface n'est pas contrôlable.

La projection dynamique par gaz à froid est basée sur le principe de dépôts de poudre à haute vitesse. La poudre portée par un gaz est projetée contre le substrat pour constituer le dépôt dont la densification résulte de la vitesse élevée de projection. L'inconvénient majeur de cette méthode est la mauvaise adhésion de la couche obtenue qu'on peut cependant contourner en appliquant un traitement de surface complémentaire notamment par laser.

1.3.2.2. Voie humide

Trois méthodes de dépôts par voie humide reposant sur la réduction des ions métalliques vont être présentées. Ce qui différencie les dépôts résultants est la méthode de réduction des cations. Cette dernière peut avoir lieu soit sur le substrat en présence d'espèce chimique (Réaction 1), soit en solution (Réaction 2) ou encore par l'effet du courant (Réaction 3).



M désigne le métal, S le substrat, Ox l'oxydant, Red le réducteur et z le nombre d'électrons échangés.

Ainsi les dépôts issus de ces trois réactions de base sont :

- Dépôt par déplacement

La méthode par déplacement consiste en une réaction d'oxydation et de remplacement des atomes de la surface du substrat par une espèce métallique plus noble (Figure 18). Le substrat est un métal dont le potentiel d'oxydoréduction doit être inférieur à celui du métal à déposer. La réaction globale peut se décomposer selon deux demi-réactions (Réaction 1(a) et Réaction 1(b)) :



La réaction cesse lorsque le substrat est recouvert ce qui limite l'épaisseur de la couche déposée.

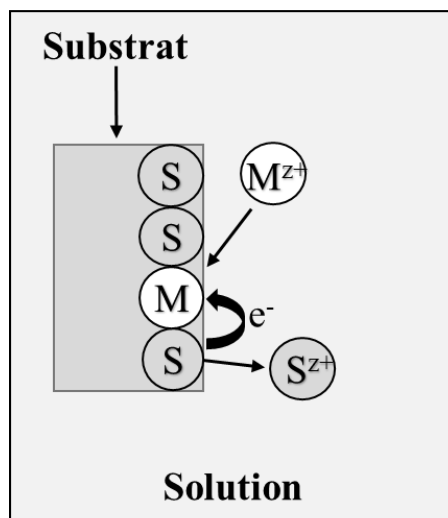
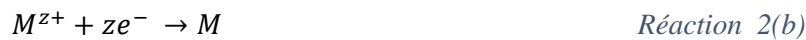


Figure 18 - Principe du dépôt par déplacement [65]

- Dépôt auto-catalytique (principe electroless)

Les dépôts auto-catalytiques également appelés dépôts électrochimiques electroless impliquent deux réactions d'oxydo-réduction. Cette méthode est couramment appelée electroless car elle ne nécessite pas de source de courant extérieur. Elle consiste à déposer un métal M en plongeant le substrat dans un bain (Figure 19). Ce dernier doit contenir les cations sous forme complexée afin d'éviter la réduction spontanée des ions et un agent réducteur (Red) pour déclencher la réaction.

La réaction globale est la somme de deux demi-équations ayant lieu simultanément (Réaction 2(a) et Réaction 2(b)) :



Cette méthode est applicable aux dépôts d'argent mais elle est difficilement envisageable pour des applications industrielles en raison de l'instabilité des bains.

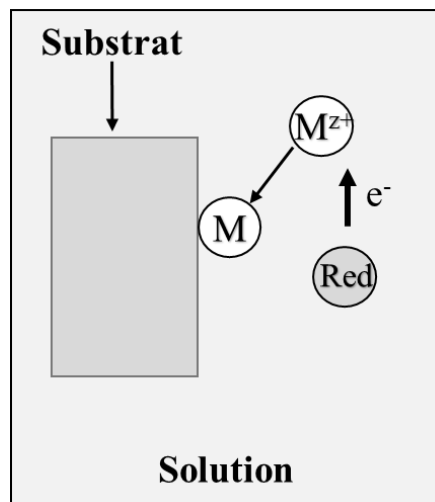


Figure 19 – Schéma illustrant le principe du dépôt par electroless

- Dépôt électrolytique

La troisième méthode consiste à imposer un courant électrique ou un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant le sel du métal à déposer. Les avantages de cette technique sont sa rapidité car la vitesse du dépôt élevée et son bas coût lié en particulier à sa mise en œuvre à pression atmosphérique et à température ambiante. Elle est couramment utilisée dans l'industrie en général et du spatial en particulier. Notre objectif est de parvenir à un procédé respectueux de l'environnement, facilement industrialisable et permettant de couvrir des pièces avec une géométrie compliquée. Cette méthode est détaillée davantage ci-dessous.

1.3.3. Bases de l'électrochimie

1.3.3.1. Montages

Lors des dépôts électrochimiques, deux types de montages peuvent être envisagés : montage avec une cellule à deux électrodes (Figure 20) et montage avec une cellule à trois électrodes (Figure 21).

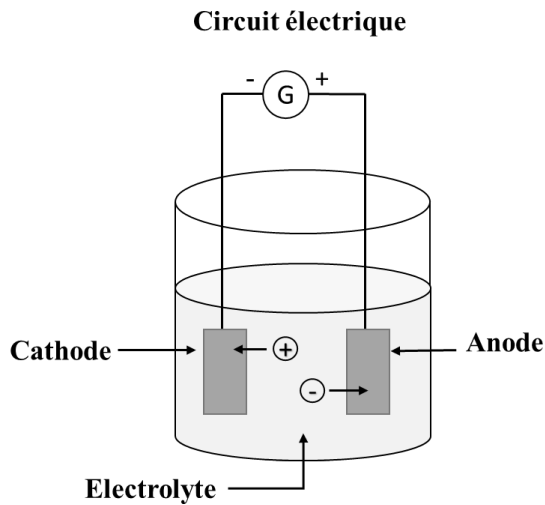


Figure 20 – Montage simplifié de dépôts électrolytiques avec cellule à deux électrodes

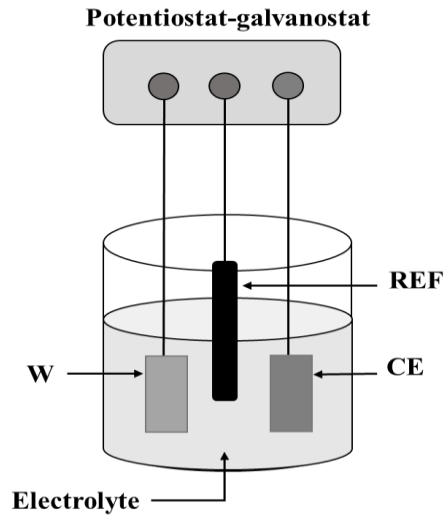


Figure 21 - Montage simplifié de dépôts électrolytiques avec cellule à trois électrodes

Pour un montage à deux électrodes, la cellule est constituée d'une anode et d'une cathode. Ces deux électrodes sont plongées dans un électrolyte contenant les ions métalliques à déposer. Un générateur permet de faire circuler le courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieux aqueux, les espèces présentes dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode (substrat) pour former un dépôt métallique.

Un montage à trois électrodes est composé d'une électrode de travail (W), une contre-électrode (CE) ou électrode auxiliaire et d'une électrode de référence (REF). La réaction électrochimique a lieu à la surface de l'électrode de travail qui sert de substrat pour recevoir le dépôt. L'électrode de référence présente un potentiel connu et constant qui permet de mesurer (i.e. contrôler) le potentiel de l'électrode de travail. Et la contre-électrode est là pour fermer le circuit. Elle doit donc être inerte et est généralement en platine pour ne pas réagir avec les ions en solution. Cette technique de dépôt fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires que nous allons décrire ci-dessous.

1.3.3.2. Processus d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition se fait en plusieurs étapes (Figure 22). Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ils sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz (transport de matière). En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques peuvent se déshydrater ou se décomplexer. Ensuite, les ions se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (adatome, transfert de charge). Puis, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables c'est ce qu'on appelle l'électrocristallisation. Suivant les systèmes considérés et les conditions expérimentales, les mécanismes à la base du processus d'électrodéposition expliquent la diversité des microstructures résultantes.

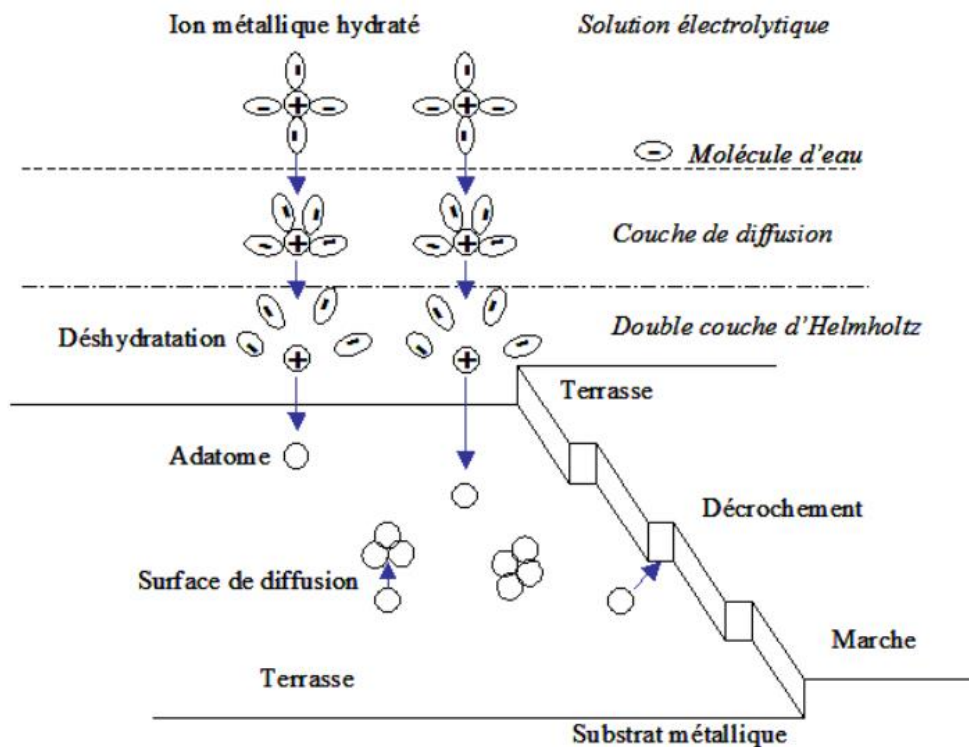


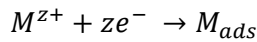
Figure 22 - Stades initiaux lors de l'électrocrystallisation [66]

- Transport de matière

Il est gouverné par trois mécanismes. Le premier mécanisme est la migration. C'est la mise en mouvement des espèces chargées sous l'effet de forces électrostatiques. Les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Ce mouvement est lié au passage du courant dans la solution. Le deuxième mécanisme est le mouvement des espèces sous une force motrice appelé la convection. La convection est naturelle lorsqu'elle est assurée par un gradient de densité de température ou de pression. Une agitation par barreau magnétique sera considérée comme une convection forcée permettant d'homogénéiser la concentration des espèces en solution. Le troisième mécanisme est la diffusion résultant de la consommation, durant le dépôt, des espèces électro-actives au voisinage de l'électrode. Ceci entraîne une diminution de la concentration des espèces à l'interface électrode/solution. Ce gradient de concentration entraîne un mouvement pour les espèces régissantes du milieu plus concentré vers le plus dilué, soit vers la couche de diffusion.

- Transfert de charge

Le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution est basé sur l'échange de charges électriques durant la réaction électrochimique. Ce mécanisme est schématisé par la demi réaction suivante :



Réaction 4

Pour simplifier, l'ion métallique M^{z+} est réduit à la cathode, M (adsorbé à la surface). M ne représente peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion, par abréviation d'ion adsorbé. Après sa formation sur un site plan, l'adion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

- Electrocrystallisation

L'état intermédiaire où l'atome métallique est adsorbé à la surface de l'électrode est appelé adatome. L'intégration de cet adatome au réseau cristallin fait intervenir deux processus fondamentaux : nucléation (i.e. germination) et croissance.

La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent principalement de la compétition entre ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence.

La compétition entre la germination et la croissance peut avoir une importance sur la cinétique de formation du dépôt et va également déterminer la structure et les propriétés du dépôt [67]. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale du substrat. Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître afin de former des grains. La croissance peut être bloquée par la croissance d'autres grains ou par des phénomènes de coalescence.

Le film métallique résultant de l'électrocrystallisation est un assemblage de cristaux qui s'organisent entre eux selon différentes directions cristallographiques. Ces cristaux peuvent être représentés comme un empilement ordonné d'adatoms formant un réseau. Ce réseau cristallin est lui-même constitué d'un assemblage de mailles élémentaires. Ces mailles présentent différents plans atomiques qui sont désignés par les indices de Miller. Lorsque certains plans sont privilégiés alors le revêtement possède une orientation préférentielle. Les mailles élémentaires peuvent être classées selon les réseaux de Bravais 3D en 14 types qui reflètent la périodicité de la structure. Dans les cas de l'argent et du nickel, les mailles élémentaires sont cubiques faces centrées (Figure 23) et hexagonales (Figure 24) respectivement.

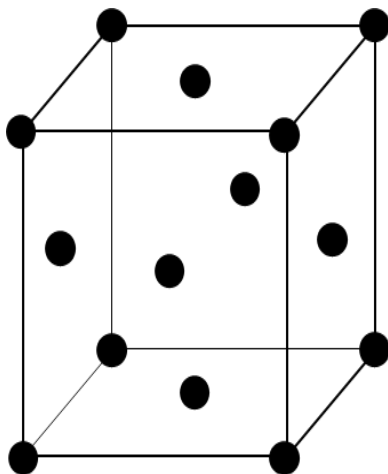


Figure 23 - Maille cristalline cubique face centré (cF_c)

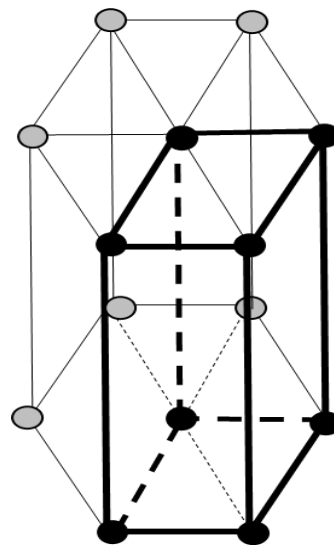


Figure 24 - Maille cristalline hexagonale (hP)

Les revêtements d'un métal sont donc susceptibles de cristalliser non seulement dans des réseaux différents mais peuvent présenter également diverses orientations préférentielles pour un même réseau. Cela témoigne de la complexité du phénomène d'électrocristallisation.

Dans certains cas, les grains sont orientés dans une direction particulière [hkl] approximativement parallèle à la direction des lignes de courant (texture fibre). La texture cristallographique provient d'une compétition entre plusieurs germes ou plus probablement d'une croissance compétitive de certains grains au détriment d'autres en raison d'une différence de croissance selon certains plans cristallographiques. D'après C.B. Nielsen [68], les plans les plus denses présentent des vitesses de croissance plus faibles. Notons que dans le cas du réseau cFc, les plans denses sont les plans réticulaires de la famille {111} (i.e plans passant par 3 diagonales de la maille cubique et contenant donc les 3 motifs situés au centre de 3 des faces du cube) (Figure 25). La vitesse de croissance, v , dans le cas de la structure cubique face centrée de l'argent est telle que $v_{110} > v_{100} > v_{111}$. L'énergie d'activation des différents plans décroît selon cet ordre. Cependant, la présence de certaines espèces inhibitrices peut modifier la vitesse de croissance de certains plans pouvant donc entraîner des microstructures et des textures différentes.

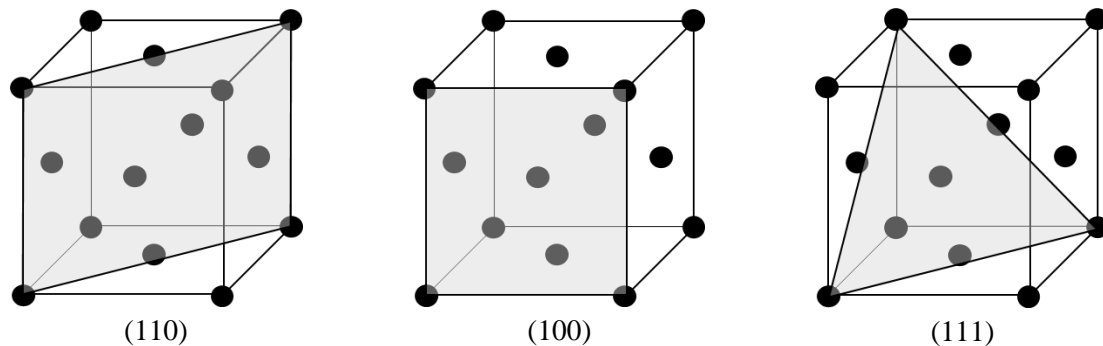


Figure 25 - Principaux plans cristallins de la structure cubique face centrée

La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent principalement de la compétition entre la germination et la croissance et des phénomènes de coalescence. Une vitesse de nucléation supérieure à la vitesse de croissance entraînera la formation de revêtements constitués de petits cristaux. La nucléation est la première étape du dépôt, les adatoms absorbés à la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent croître en formant des clusters après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [69]. La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. L'état de surface initial du substrat a une grande influence sur l'étape de nucléation. En effet, la présence de défauts de surface, agissant comme des sites privilégiés, favorise la création de germes sur ces sites jusqu'au recouvrement total de cette surface.

Pour expliquer la croissance cristalline, trois mécanismes sont couramment proposés (Figure 26) :

- Modèle de Volmer-Weber : croissance tri-dimensionnel (3D). A la surface les germes s'organisent sous forme d'îlots qui ensuite par un phénomène de coalescence s'organisent pour donner une couche mince continue. Ce modèle est favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.
- Modèle de Franck van der Merwe : croissance bi-dimensionnel (2D). Ce mode de croissance est observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat et que le désaccord paramétrique est faible.
- Modèle de Stranski-Krastanov : croissance 2D suivie d'une croissance 3D. Ce modèle est possible lorsque le désaccord paramétrique entre les atomes du film et du substrat est important ou lorsque l'influence du substrat diminue.

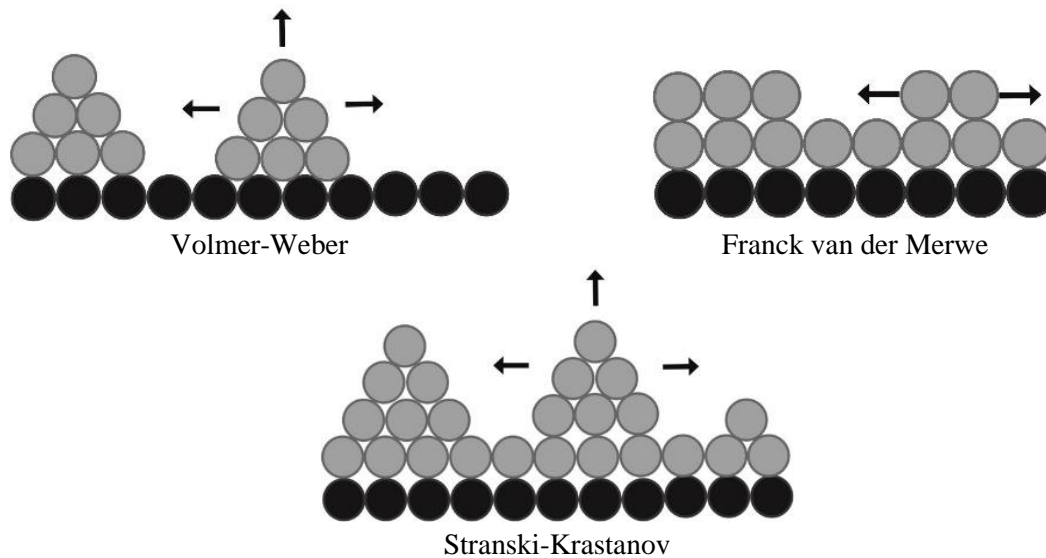


Figure 26 – Schémas illustrant les différents modèles de croissance [69]

La croissance cristalline dépend de la structure initiale du substrat et des paramètres d'électrodéposition et elle se déroule en trois étapes [70].

Lors de la première étape, la structure du dépôt est principalement déterminée par la surface du substrat. Dans le cas de substrats monocristallins et polycristallins, l'orientation cristalline du revêtement est parallèle à celle du métal de base si la différence des paramètres de maille de la structure cristalline du substrat et celle du revêtement n'excède pas 15%. Dans le cas d'un substrat amorphe, l'orientation cristalline est aléatoire. Lors de la deuxième étape, l'influence du substrat diminue lorsque l'épaisseur du dépôt augmente mais l'adsorption d'hydrogène ou l'inclusion de particules étrangères peuvent modifier la croissance initiale de ce dépôt. Lors de la dernière étape, la croissance cristalline est fonction seulement des conditions d'électrodéposition comme la température, le pH ou encore la densité de courant.

- Morphologie de la surface

Il est difficile de prévoir la morphologie de la surface d'un dépôt, car elle dépend des conditions d'élaboration (i.e. la température, l'agitation, la composition de l'électrolyte etc.) qui gouvernent les processus d'électrodéposition. La morphologie est certainement liée au fait que les dépôts électrolytiques présentent généralement des orientations cristallographiques préférentielles. Cette texture cristallographique proviendrait d'une compétition entre plusieurs germes et d'une croissance compétitive de certains grains par rapport à d'autres en raison d'une différence de vitesse de croissance selon certains plans cristallographiques. La présence de différentes textures impliquerait donc des mécanismes de croissance différents et l'obtention par conséquent de morphologies différentes [71–73].

1.3.3.3. Choix des paramètres

Les revêtements électrodéposés peuvent présenter diverses morphologies de surface : pyramides, files, nodules, etc. Ces morphologies peuvent être conditionnées par un certain nombre de facteurs [74] :

- rugosité de la surface et orientation cristallographique du substrat,
- nombre de sites de nucléation du substrat,

- compétition entre la nucléation et la croissance,
- adsorption d'impuretés,
- conditions des dépôts : montage et électrode , température, agitation, composition de l'électrolyte,
- défauts structuraux.

De façon générale, les conditions expérimentales sont de deux natures : (1) les conditions initiales du dépôt qui sont fixées par l'expérimentateur selon le cahier de charge, (2) les conditions évolutives au cours du dépôt. Plusieurs paramètres peuvent influencer les conditions initiales : la nature du substrat et sa préparation, le type d'électrodes, l'électrolyte et sa composition, la distance entre les électrodes, l'agitation, la température ou encore le pH du bain.

Au cours de l'électrodéposition, les paramètres qui gouvernent la formation du dépôt sont : l'électrolyte avec la variation du pH ou de la concentration, l'évolution de la surface ou encore les réactions parasites (i.e. réduction des protons H^+) produisant des bulles de dihydrogène (H_2) favorisant la formation de pores dans le revêtement.

- Substrat

La nature du substrat (structure cristalline) et la préparation de sa surface conditionnent fortement les mécanismes de nucléation et de croissance du dépôt évoqués dans la partie Processus d'électrodéposition (section 1.3.3.2) [66,75].

- Durée du dépôt et évolution de la surface

La morphologie du dépôt peut également évoluer avec le temps de dépôt et donc avec l'augmentation de son épaisseur. L'épaisseur varie en fonction des irrégularités obtenues au cours du dépôt. Les dépôts vont être favorisés sur les pointes plutôt que dans les vallées (Figure 27). La présence de certaines espèces inhibitrices pourrait modifier de façon différente la vitesse de croissance de certains plans atomiques par la modification locale du pH et conduire à différents mécanismes de croissance et donc à différentes microstructures et textures [76]. Ainsi, ces espèces peuvent limiter voire éviter la formation de dendrites.

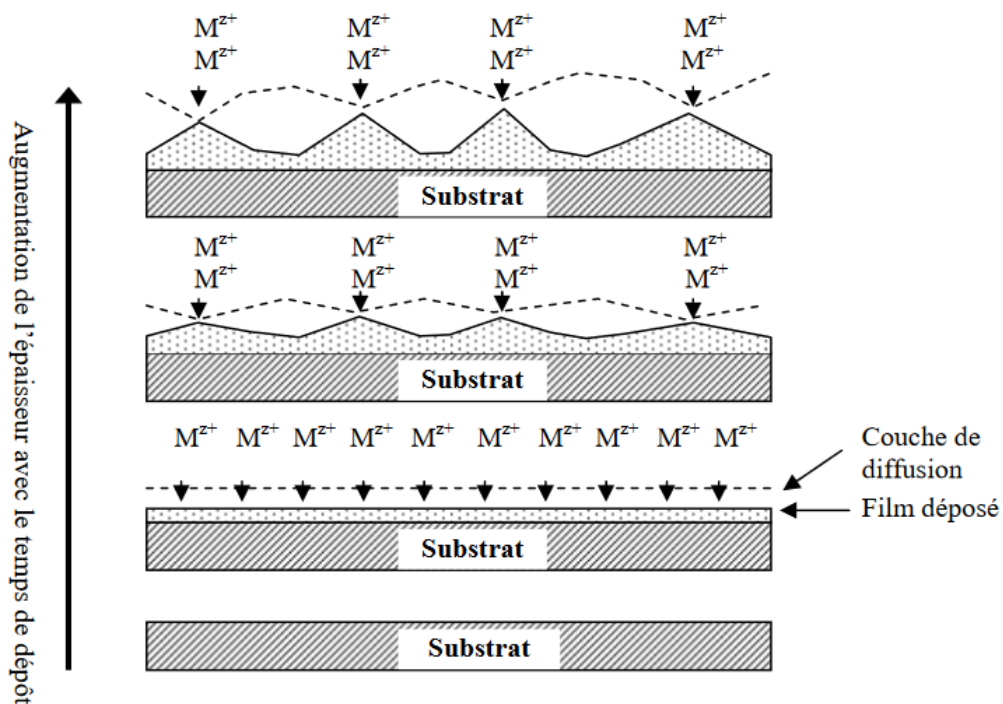


Figure 27 - Observation de l'effet de pointe au cours du dépôt [66]

Les dendrites sont des cristaux ramifiés en forme d'arbre avec un tronc et des branches (Figure 28). Cette morphologie est en générale à éviter car la couche obtenue est friable et cassante.

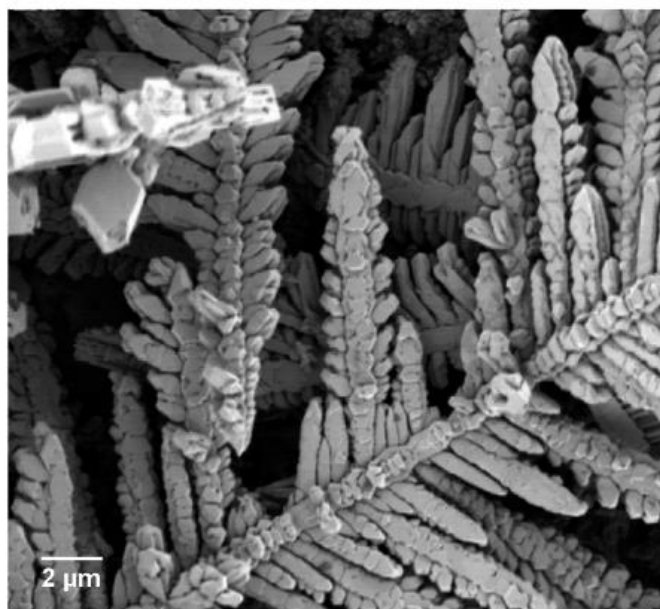


Figure 28 - Image MEB de dendrites d'argent formées sur un substrat d'aluminium[77]

- L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle important car les espèces en solution qu'il contient vont généralement conditionner la morphologie et la qualité du dépôt. Parmi ces espèces, les sels métalliques ou encore des additifs spécifiques ayant pour but l'amélioration du dépôt ou de faciliter son élaboration.

Il existe différents types d'additifs tels que des agents mouillants, affineurs-brillanteurs, des agents nivelants. Les agents mouillants permettent de modifier la tension superficielle de la cathode ou d'enlever les espèces bloquantes comme les contaminants organiques ou les bulles de H₂. Cela permet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts en évitant la formation des bulles de gaz, les risques de piqures et d'incorporation d'hydrogène dans le dépôt.

Les agents nivelants permettent d'inhiber en particulier les sites présents sur les points saillants de la cathode. Cela favorise le dépôt dans les creux et crée un nivellement du dépôt et donc un effet de pointe limité.

Les affineurs-brillanteurs permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien de bloquer les sites actifs de croissance afin de ralentir la cinétique de dépôts [78,79].

- Agitation

L'agitation provoque un effet convectif forcé permettant l'homogénéisation des ions en solution et autour de l'électrode afin d'éviter un appauvrissement autour. Les dépôts sans agitation sont possibles en augmentant la concentration de la solution pour ne pas subir d'effet d'appauvrissement [15,76,79–82].

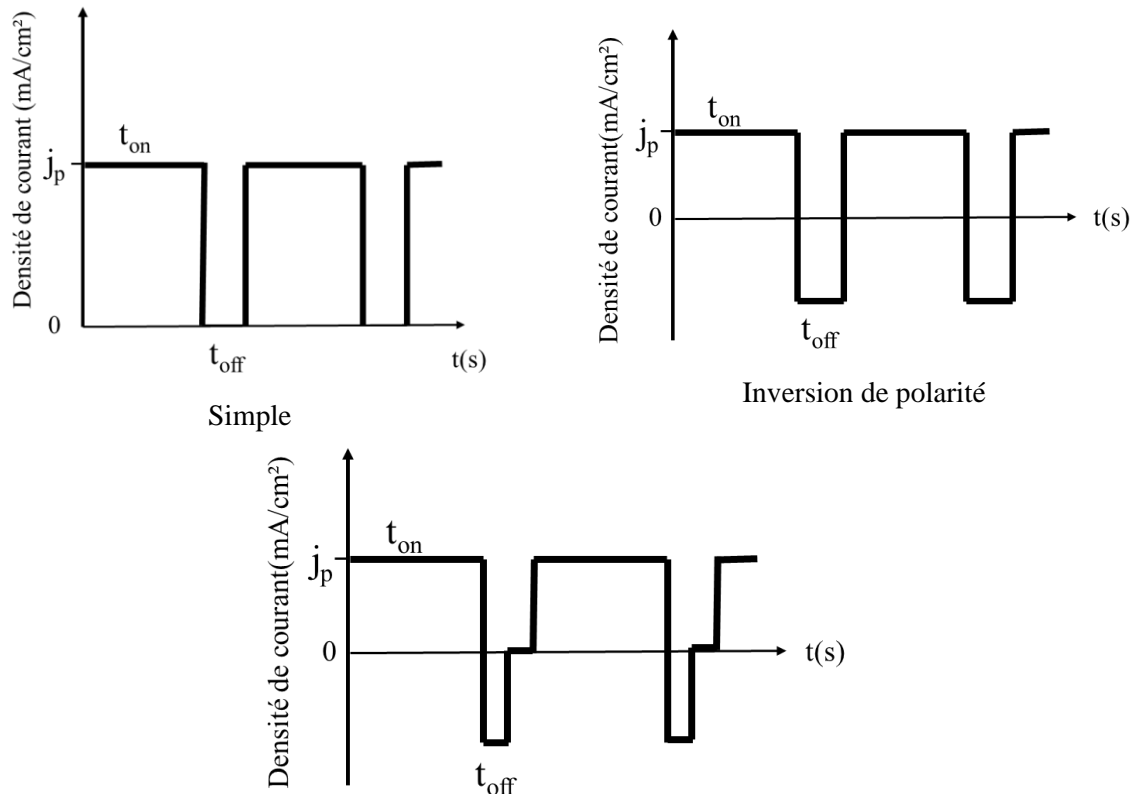
- Influence du courant

La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule. La densité de courant affecte la structure et la morphologie des films électrodéposés. En agissant sur la vitesse de déposition, il est possible de modifier la taille et la distribution des cristallites.

- Mode Pulse

Lors de dépôts, le courant appliqué peut-être continu mais également pulsé. Le courant pulsé est défini par plusieurs paramètres : la forme, l'amplitude du signal et la fréquence. La variation de ces paramètres peut aboutir à une grande variété de régimes pulsés [83], mais les régimes couramment utilisés [84] et représentés sur la Figure 29 sont:

- courant pulsé dit simple
- courant pulsé avec inversion de polarité
- courant surimposé (avec inversion puis interruption).



Avec inversion puis interruption (surimposé)
 Figure 29 - Représentation des différents modes pulsés [84]

Le mode pulsé le plus courant est le courant pulsé simple. Il y a deux effets limitants à prendre en compte lors de l'utilisation de ce mode: l'effet capacitif et l'effet de transport de masse [85].

L'effet capacitif est lié au courant capacitif défini comme le courant électrique associé aux processus de charge et de décharge de la double couche durant lesquels se déroule la déposition. La durée de ces deux processus doit être inférieure au temps d'impulsion et de relaxation pour éviter la distorsion de la densité de courant.

L'effet de transport de masse est lié à la couche de diffusion. Le courant pulsé, pendant sa période de relaxation, permet un réapprovisionnement en cations à l'interface. Cependant cette période de relaxation ne doit pas être trop longue pour éviter l'adsorption des espèces [86,87].

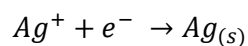
Le régime pulsé a également un effet sur la cristallisation car il permet l'obtention de dépôts à grains fins sans ajouts d'additifs [83,84]. De manière générale, le régime pulsé limite les effets de bord, améliore la qualité des dépôts métalliques telles que l'homogénéité de la couche et l'uniformité de son épaisseur ainsi que son adhésion au substrat [84,85].

1.3.4. Electrodeposition de l'argent

1.3.4.1. Complexation de l'argent

Pour réaliser les dépôts d'argent, il faut d'abord faire appel au diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix pour vérifier l'existence et la stabilité des ions en solution (Figure 30). Ce diagramme

permet de connaître la gamme de pH pour laquelle l'ion métallique est stable en solution et pourra se réduire. Pour pouvoir réduire l'ion Ag^+ sous forme Ag (Réaction 5), il faut donc travailler en milieu acide.



Réaction 5

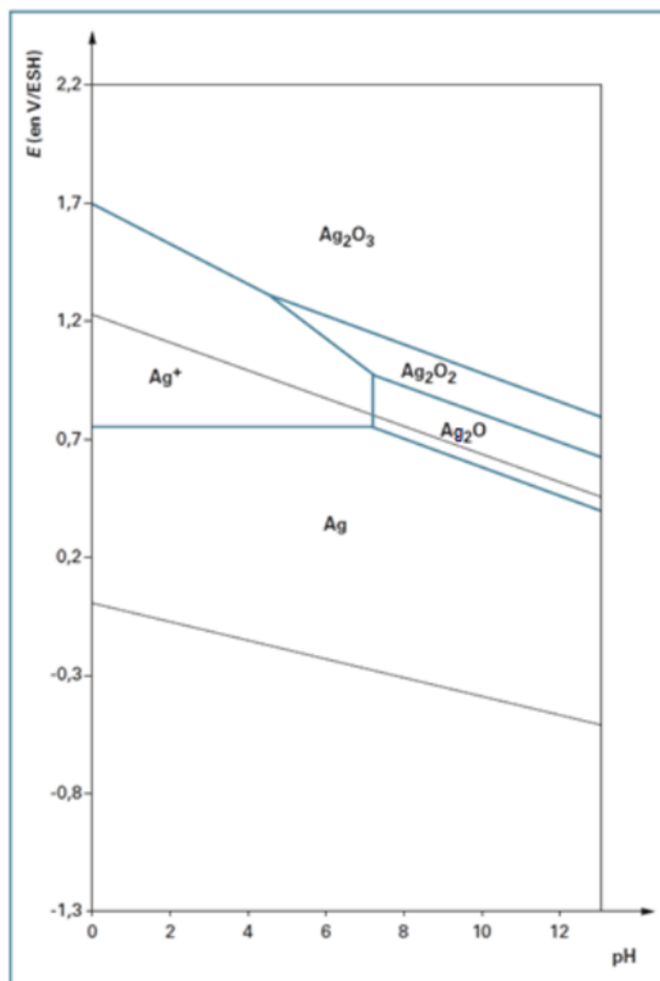
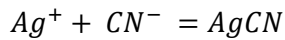


Figure 30 - Diagramme de Pourbaix de l'argent ($C=0,15mol.L^{-1}$) [88]

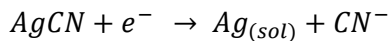
1.3.4.2. Composition de l'électrolyte

- Bain à base de cyanure

Les électrolytes les plus utilisés industriellement pour obtenir un dépôt d'argent par électrodéposition sont les solutions cyanurées. Le complexe d'argent est formé à partir de cyanures d'argent et de potassium ($AgCN/KCN$) ou à partir de cyanure double d'argent-potassium ($KAg(CN)_2$) appelé dicyanoargentate de potassium. Les principales réactions mises en jeu, qui peuvent évoluer en fonction de la proportion de cyanure contenu dans l'électrolyte [89,90], sont données ci-dessous :



Réaction 6



Réaction 7

Ces électrolytes ont l'avantage d'être relativement stables, économiques et capable de produire des dépôts de bonne qualité. Les revêtements obtenus sont généralement blancs et mats. Cependant l'utilisation de cyanures est dangereuse pour l'environnement et la santé, raison pour laquelle ce type de produit est soumis à plusieurs réglementations. Pour remédier à ces risques, différentes formulations d'électrolytes ont été proposées. Ainsi, beaucoup de travaux ont porté sur la diminution de la concentration en cyanure [91]. D'autres présentent les propriétés physico-chimiques de dépôts d'argent en milieux aqueux [15,16,72] et organiques (liquide ionique) [92–95]. Ces derniers sont chers, particulièrement instables à l'air libre et caractérisés par une toxicité élevée.

- Bain à base de thiosulfate

Une des solutions est le bain composé de thiosulfate [96–99]. Les formulations à base de thiosulfates ont été les plus étudiées parmi les complexes inorganiques. Dans ce cas, les revêtements obtenus sont brillants et légèrement jaunes. Les bains à base de thiosulfates présentent une stabilité plus faible que celles des bains aux cyanures mais les dépôts ainsi obtenus ont une rugosité de surface assez importante [100,101].

- Bain à base de nitrate d'argent

Les dépôts électrolytiques d'argent préparés à partir d'une solution aqueuse de nitrate ne présentent pas une structuration régulière. Dans certaines conditions, une croissance dendritique a pu être observée [102,103]. Afin de contrôler la croissance dendritique et réaliser des dépôts compacts à partir d'une solution aqueuse contenant seulement du nitrate d'argent ($AgNO_3$) plusieurs auteurs ont eu recours à l'ajout d'additifs. Deux sels organiques ont été ainsi présentés comme ayant la capacité d'éviter d'obtenir des dendrites, l'acide citrique [15] et l'acide tartrique [16,76,80,81]. Les protocoles suivis sont très avantageux car ils permettent de travailler à température ambiante avec des produits chimiques simples et moins toxiques que ceux utilisés dans les procédés cités précédemment. De plus, la morphologie et la rugosité de surface des dépôts obtenus (Figure 31), pourraient favoriser la réduction de l'émission secondaire et l'inhibition de l'effet multipactor.

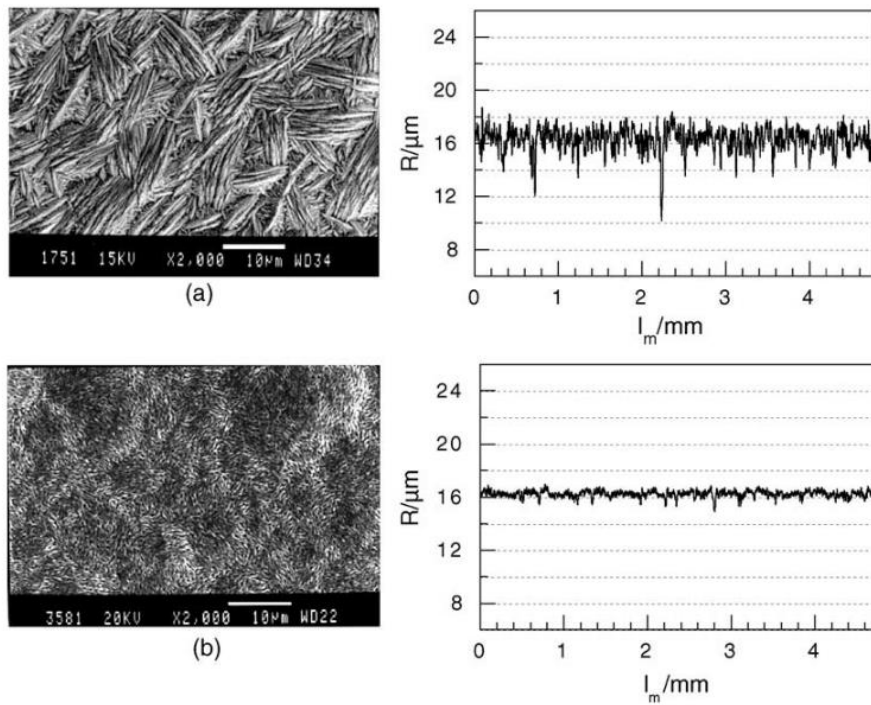


Figure 31 – Images MEB et rugosité de surface pour des dépôts obtenus avec une solution contenant (a) 0,2 M AgNO_3 , 0,1 M HNO_3 et 0,015 M d'acide tartrique et (b) 0,2 M AgNO_3 , 0,1 M HNO_3 et 0,015 M d'acide citrique [15]

1.4. Conclusion

Dans la première partie de cette synthèse bibliographique, l'effet multipactor a été présenté en définissant l'émission électronique ainsi que ses conséquences sur la limitation de la puissance des composants RF. Nous avons ensuite rappelé les solutions existantes pour réduire l'effet multipactor en précisant leurs avantages et inconvénients. La solution que nous souhaitons proposer doit en particulier palier à la complexité d'appliquer les solutions actuelles à des composants RF monolithiques réalisés par impression 3D. Nous avons opté pour le choix de la voie électrochimique pour déposer l'argent sur les parois du composant RF tout en respectant les exigences environnementales de la norme REACH. Dans une deuxième partie, nous avons passé en revue, les principes de base de l'électrodéposition ainsi que les bains électrochimiques couramment utilisés en précisant leurs performances et leurs limites. Le but étant d'obtenir une morphologie de surface du dépôt pouvant limiter voire inhiber l'effet multipactor en piégeant les électrons, les effets de plusieurs paramètres électrochimiques susceptibles d'agir sur cette morphologie tels que la densité de courant, la durée du dépôt ou encore la composition de l'électrolyte ont été étudiés.

Chapitre 2. Méthodologie et caractérisations

2.1.Introduction

Le premier volet de ce chapitre porte sur la description du protocole d'élaboration des revêtements d'argent et les paramètres associés notamment le type de montage choisi et le mode d'électrodéposition adopté, la composition de l'électrolyte et son pH ainsi que la nature du substrat et sa préparation. Le choix de ces paramètres est important non seulement pour obtenir des revêtements ayant des propriétés souhaitées mais il doit également respecter les principes de la chimie verte imposés par la directive REACh. Il s'agit principalement de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Le deuxième volet de ce chapitre concerne la présentation des techniques d'observation et d'analyse mises en œuvre pour étudier l'influence des paramètres électrochimiques sur la morphologie et la composition de la surface du revêtement élaboré. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la microanalyse X (EDXS) et de la diffraction des rayons X (DRX). Ce volet concerne également la description des dispositifs ayant permis de tester l'adhérence des revêtements élaborés, de déterminer leurs rendements d'émission électronique ainsi que leur état de surface. L'ensemble des informations recueillies ayant pour but majeur la maîtrise des conditions d'élaboration par l'optimisation des paramètres électrochimiques conduisant à un état de surface du revêtement ayant les propriétés d'émission électronique requises.

2.2.Protocole d'élaboration des revêtements d'argent

2.2.1. Montage électrochimique

L'élaboration des revêtements est réalisée grâce à un montage doté d'une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure 32), une contre-électrode (CE) (plaque en platine de 2 cm²), une électrode de travail (W) en nickel (surface de 6,25 cm²) et une électrode de référence (REF) Ag/AgCl.

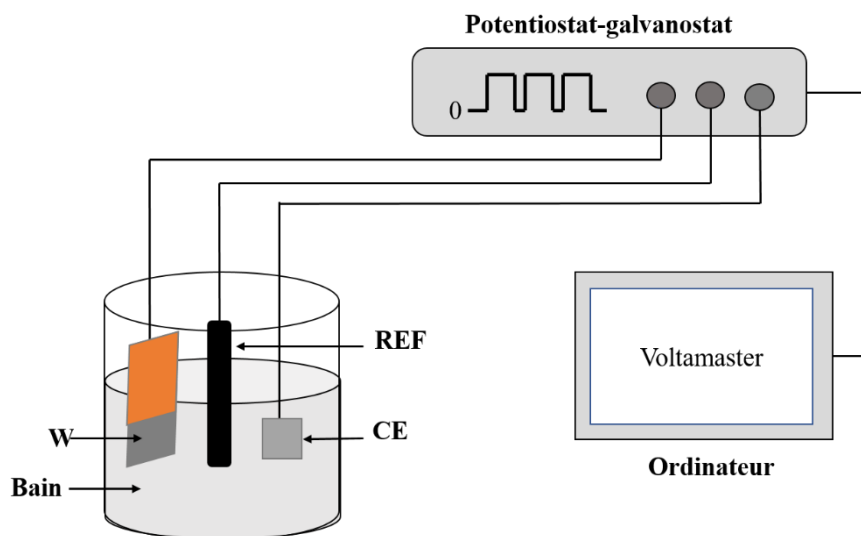


Figure 32 - Cellule électrochimique et électronique associée

La cellule utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 165 mL, volume suffisant pour maintenir la concentration des espèces électroactives constantes pendant la durée de l'expérience.

Le montage électrochimique comporte un potentiostat (RADIOMETER PGZ 301) permettant d'imposer une différence de potentiel (pour le dépôt de nickel) ou un courant (pour le dépôt d'argent) entre l'électrode de travail (W) et l'électrode de référence (REF). Ce potentiostat est contrôlé par ordinateur à l'aide du logiciel Voltmaster et permet de réaliser des séquences de dépôt en utilisant des techniques électrochimiques, comme par exemple : la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie.

- La chronoampérométrie est une méthode impulsionnelle appelée aussi polarisation potentiostatique. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel constant par rapport à une référence pendant une durée, t , durant laquelle l'évolution de la densité de courant résultante est enregistrée. La courbe $i=f(t)$ obtenue, appelée chronoampérogramme, donne des informations très importantes sur la cinétique et la croissance des dépôts.
- La chronopotentiométrie ou la polarisation galvanostatique consiste à imposer à un système électrochimique un courant d'intensité constante (I) et à mesurer l'évolution temporelle du potentiel par rapport à une électrode de référence. La courbe $E = f(t)$ obtenue, donne des informations, en particulier, sur la réaction à l'interface électrode de travail/électrolyte et les phénomènes connexes.

2.2.2. Bains utilisés

La nature des bains utilisés au début de cette étude et leurs compositions ont été inspirés de plusieurs travaux antérieurs [15,16]. Pour respecter la norme REACh, le choix s'est porté sur des bains à base de sels de nitrate d'argent à température et pression ambiante pour limiter la toxicité des composants du bain. Ainsi, dans cette étude, des composants tels que l'acide citrique et l'acide tartrique se substituent aux cyanures habituellement utilisés pour l'élaboration de dépôts d'argent. Les deux acides choisis sont réputés pour leur action inhibitrice de dendrites et leurs concentrations affectent la morphologie de surface des dépôts [15,16]. La morphologie observée pourrait répondre à nos préoccupations concernant la diminution du TEEY. Pour étudier l'influence de la composition du bain sur l'état de surface (i.e. rugosité) du dépôt nous avons réalisé plusieurs formulations de bain comportant aussi bien les bains de références B100C ou B100 T ou leurs mélanges (Tableau 1). Pour le choix des proportions, nous avons utilisé des proportions molaires pour avoir la même proportion d'entités chimiques en présence, lors de l'étude du bain 50/50.

Tableau 1 – Composition des différents bains utilisés pour le dépôt d'argent

Nom des bains	AgNO ₃ (mol/L)	Acide citrique (mmol/L)	Acide tartrique (mmol/L)	HNO ₃ (mol/L)
B100C	0,2	15	0	0,1
B75C/25T		11,25	3,75	
B50C/50T		7,5	7,5	
B25C/75T		3,75	11,25	
B100T		0	15	

Les bains ont été préparés à partir de produits chimiques de qualité analytique (Chimie-Plus) et d'eau bidistillée (résistivité 18,5 M Ω). Notons qu'après chaque expérience d'électrodéposition, la solution d'électrolyte a été renouvelée et que chaque condition de dépôt a été réalisée au minimum trois fois.

2.2.3. Substrat

Des plaques de nickel (GoodFellow, pureté 99,9%) ont été utilisées comme substrat pour recevoir les dépôts d'argent. Rappelons que ce choix est dicté par l'utilisation du système argent/nickel qui couvre les surfaces en aluminium des dispositifs RF des engins spatiaux. Les critères de ce choix sont essentiellement liés à la stabilité relativement bonne et à la conductivité de surface élevée de ce système. De plus, les paramètres physiques (i.e. rayon ionique, énergie de cohésion) des éléments Ag et Ni [104] permettent la formation d'une interface chimique abrupte, sans interdiffusion entre une couche d'argent déposée directement sur une surface d'aluminium.

Avant l'étape du dépôt, pour activer la surface du nickel et éliminer sa contamination, la plaque a été décapée dans une solution d'HCl (37%) pendant 1 min. Après un rinçage à l'eau distillée suivi d'un séchage, un vernis de protection est appliqué sur une partie de la surface de la plaque afin de délimiter et contrôler la zone de dépôt ayant une surface 6,25 cm². Le vernis est un isolant électrique et ne se dégrade pas pendant le dépôt (Figure 33).

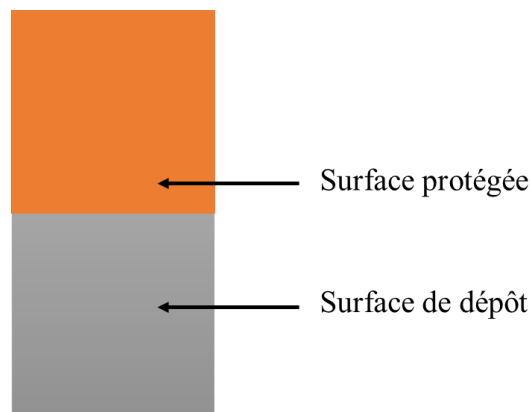


Figure 33 - Illustration du contrôle de la surface de dépôt

Après un temps de séchage, la plaque est alors pesée avant la mise en œuvre de l'électrodéposition. Une deuxième pesée est nécessaire pour déterminer la quantité d'argent déposée.

2.2.4. Mode d'électrodéposition

Une fois l'électrode de travail prête, le montage présenté dans la partie précédente est mis en place et le dépôt est programmé par le logiciel Voltmaster. Le logiciel Voltmaster permet de programmer le courant et la durée de l'étape de déposition. De nombreuses études comparatives, citées dans la littérature, ont été réalisées entre les dépôts élaborés par électrodéposition en régime continu et ceux réalisés en mode pulsé. Dans ce dernier cas l'électrodéposition est réputée pour les performances obtenues et en particulier l'amélioration de la morphologie et des propriétés mécaniques et physiques du dépôt élaboré [105–109].

Concernant la morphologie, les dépôts obtenus en mode continu présentent des fissures et une surface irrégulière alors que ceux obtenus en mode pulsé présentent des grains plus fins et une morphologie plus compacte [108].

Par rapport au mode continu où seuls les paramètres densité de courant, ou potentiel de la cathode, reliés de manière univoque en régime stationnaire, sont ajustables, l'électrodéposition en mode pulsé implique un grand nombre de caractéristiques ou paramètres à étudier ((i.e. forme, fréquence, amplitude du signal...)) et donc à optimiser pour atteindre les performances recherchées du dépôt élaboré. La méthode d'élaboration en courant pulsé qui consiste à faire varier la densité de courant ou le potentiel au cours du temps a été choisie et le régime de courant pulsé simple a été retenu dans cette étude (Figure 34).

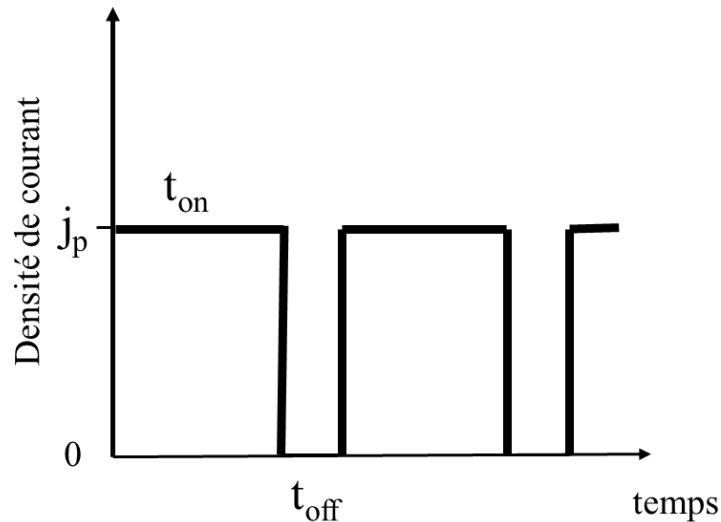


Figure 34 - Mode de pulsation simple

Une densité de courant cathodique j_p est alors imposée, par le potentiostat entre l'électrode de travail et l'électrode de référence pendant le temps t_{on} et le circuit est ouvert pendant le temps t_{off} ce qui constitue une période de repos à courant nul. Pour optimiser les performances recherchées d'un dépôt donné, il est nécessaire d'élucider les modes d'action de ces caractéristiques sur le déroulement des processus aux électrodes. En d'autres termes, il s'agit de prévoir qualitativement l'influence de chaque caractéristique sur les processus électrochimiques mis en jeu notamment, le transport de matière, la formation de germes cristallins, la croissance de ces germes et les phénomènes d'adsorption.

Pour une valeur donnée de la densité de courant, l'optimisation de la durée de l'impulsion t_{on} est tributaire de la nature et de l'importance des phénomènes irréversibles causés par le passage du courant tels que l'appauvrissement de la solution interfaciale en espèces électroactives, l'apparition d'une réaction parasite comme le dégagement d'hydrogène et les modifications structurales du dépôt [84,86,87,110].

La variation du temps de pause t_{off} quant à lui, agit sur la taille des cristallites [111]. En effet, cette taille augmente quand la durée t_{off} diminue. Ceci s'explique probablement par l'augmentation des imperfections qui améliore la mobilité des joints de grains et le taux de croissance [112]. L'autre explication repose sur l'augmentation des centres de nucléation probablement causée par les forces de traînée exercées sur le mouvement limite des cristallites [113].

L'électrodéposition en mode pulsé de l'argent a été réalisée en faisant varier la durée de l'impulsion t_{on} de 1 min à 5 min tout en maintenant la durée totale du dépôt à 30 min et la durée du t_{off}

à 10 secondes. A titre de comparaison, les dépôts ont été d'abord réalisés avec un courant continu et ensuite en utilisant trois modes de pulsations notés : P1min, P2min ou P3min. Le choix de ces valeurs pour les paramètres t_{on} et t_{off} repose sur la littérature. Dans cette technique, le dépôt pulsé et le temps de relaxation sont responsables de l'homogénéité et de la rugosité du revêtement obtenu, ce qui peut améliorer les propriétés recherchées du matériau revêtu. Par exemple, Gopi et al. (2012 et 2014), ont réussi l'électrodéposition pulsée de hydroxyapatite sur 316L SS avec un dépôt homogène et uniforme et en utilisant un t_{off} de l'ordre de la seconde permettant de limiter le dégagement d'hydrogène [86,87].

Afin d'étudier l'influence de la densité de courant cathodique appliquée (j_{on}) sur la formation des dépôts, nous avons également fait varier sa valeur dans l'intervalle 0,5 à 4 mA/cm².

Le choix de cet intervalle est justifié par les tests de voltamétrie cyclique sur substrat de nickel (poli et décapé dans l'acide chlorhydrique pendant 1 min) dans les bains étudiés. Pour ces tests le potentiel a été balayé de -550 mV à 750 mV/ Ag/AgCl avec une vitesse de 10 mV/s. Les courbes obtenues sont présentés en Annexe.

2.2.5. Notations des revêtements élaborés

De façon générale les revêtements élaborés et caractérisés lors de cette étude sont notés :

Nom du bain- C (valeur de la densité de courant imposé) –P (durée de la pulsation).

Ainsi, un revêtement élaboré dans le bain 100% acide tartrique à une densité de courant imposé de -1 mA/cm² et avec une pulsation de 2 min sera noté : B100T-C1-P2min

2.3. Protocole d'élaboration des revêtements de nickel

Dans le but de réaliser le matériau multicouche Ag/Ni/Al utilisé dans les composants RF, un protocole pour élaborer la couche de nickel par électrodéposition a été mis au point. Le dispositif est composé de trois électrodes : contre-électrode (CE), électrode de travail (W) et électrode de référence (REF) (Figure 35). Pour la contre-électrode, le choix s'est porté sur une contre électrode en platine. Pour l'électrode de référence, nous avons choisi une électrode au calomel saturée. Et l'électrode de travail une plaque d'aluminium (Goodfellow). Afin de contrôler la température du bain, un béccher double paroi dans laquelle circule de l'eau thermorégulée a été utilisé pour les dépôts de nickel.

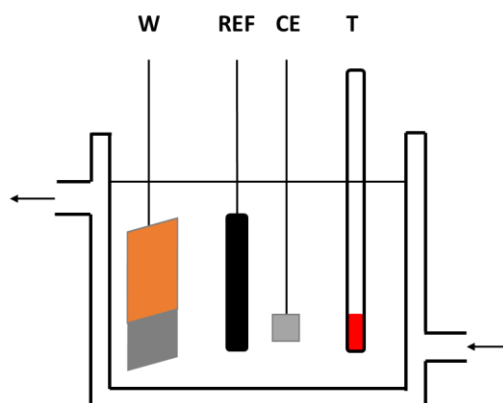


Figure 35 – Montage du dispositif pour un dépôt électrochimique thermorégulé

Les dépôts de nickel ont été réalisés en se basant sur la formulation de Devos inspiré par Watt [114–116]. A partir de ce bain, plusieurs paramètres ont été modifiés notamment la concentration d'acide borique, la température du bain, la tension appliquée, la contre-électrode et l'orientation du porte échantillon. Cette modification s'appuie sur la littérature [117,118] et permet de travailler à température proche de l'ambiante et d'éviter l'utilisation d'anode sacrificielle. Deux couches de nickel ont été réalisées à partir des paramètres présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Paramètres électrochimiques pour la réalisation des couches de nickel

	Tension appliquée (mV/ECS)	Température de la solution (°C)	[NiCl ₂ .6H ₂ O] (mol/L)	[NiSO ₄ .6H ₂ O] (mol/L)	[H ₃ BO ₃] (mol/L)
Ni001	-850	30	0,15	1,14	1
Ni002	-1100	40	0,15	1,14	1

Cette partie a été développée pour montrer la faisabilité d'un composant multi-couche Ag/Ni/Al, les résultats correspondants ne seront pas présentés dans le Chapitre 3 et feront l'objet d'études ultérieures (voir Perspectives).

2.4. Techniques de caractérisation

2.4.1. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à rayons X

Le microscope électronique à balayage (MEB) dont le schéma est donné sur la Figure 36 sert à observer la surface des matériaux massifs à l'échelle microscopique voire nanoscopique. Il est souvent couplé à un spectromètre à rayons X pour analyser également la composition de ces matériaux.

Son principe de base repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons, très fin, qui balaie la surface à observer et à analyser. Les électrons incidents (i.e. électrons primaires) de ce faisceau entrent en collision avec les atomes de la matière et subissent diverses interactions (i.e. ionisation, diffusion, ...). Ces interactions sont à l'origine de la création de différents signaux notamment les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les premiers permettent d'obtenir des images topographiques de la surface des échantillons (i.e morphologie). Les seconds donnent un contraste lié à la composition de l'échantillon (i.e. contraste chimique ou en Z : numéro atomique) de l'échantillon. Une analyse complémentaire par la spectroscopie à rayons X en utilisant en particulier un spectromètre à énergie dispersive (EDXS) peut être réalisée pour obtenir la composition élémentaire du matériau étudié.

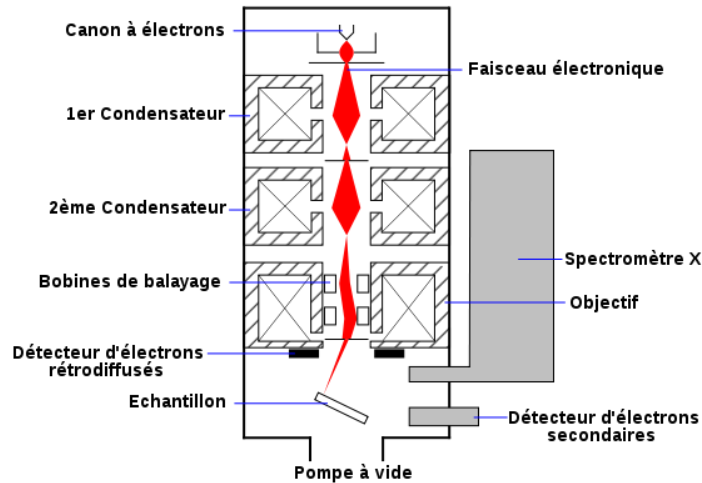


Figure 36 - Schéma du fonctionnement du microscope électronique à balayage [119]

Dans ce travail, l'analyse morphologique a été réalisée à l'aide d'un MEB de type JEOL 6460 LV dont l'énergie des électrons incidents (i.e. énergie primaire) est ajustable entre 0,3 et 30 keV avec un courant primaire variant entre le pA à quelques centaines de nA. Le détecteur d'électrons secondaires est de type Everhart –Thornley. Pour pouvoir comparer la morphologie des dépôts, les images MEB sont acquises avec différents grossissements x1000, x5000 et x10000. La Figure 37 présente un avant-goût des images MEB obtenues à faible et fort grossissement pour un dépôt d'argent sur un substrat de nickel.

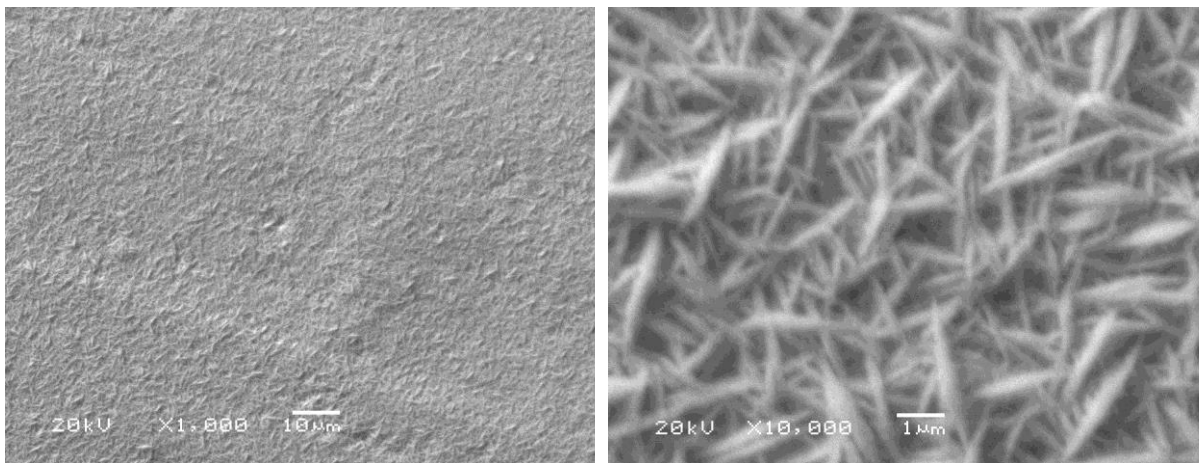


Figure 37 - Exemples d'images MEB obtenues à faible et fort grossissement d'un dépôt d'argent

Une analyse de la taille à 2D des particules observées sur l'image à fort grossissement a été réalisée à l'aide du logiciel de traitement ImageJ (Figure 38). Cette analyse a été faite sur 300 points dans trois zones différentes de l'image.

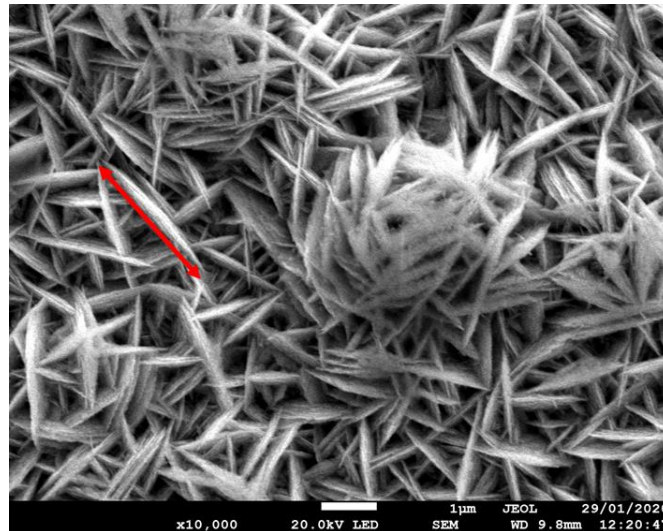


Figure 38 – Exemple de la mesure de la longueur d’une particule d’argent

La spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (Energie dispersive X-Ray Spectroscopy, EDXS) est une méthode d’identification et de quantification d’éléments chimiques composants l’échantillon grâce aux rayons X caractéristiques émis par ces éléments suite à leur excitation par le faisceau d’électrons. Un détecteur de type Si-Li et l’électronique associée permettent d’acquérir et d’analyser le spectre X émis. Les données obtenues suite à la quantification se présentent sous forme de pourcentage massique ou atomique des éléments observés. Ce détecteur permet d’obtenir également la cartographie des éléments composant l’échantillon.

Lors des différentes analyses des différents dépôts, seul des analyses ponctuelles ont été effectuées avec l’obtention d’un spectre comme représenté sur la Figure 39.

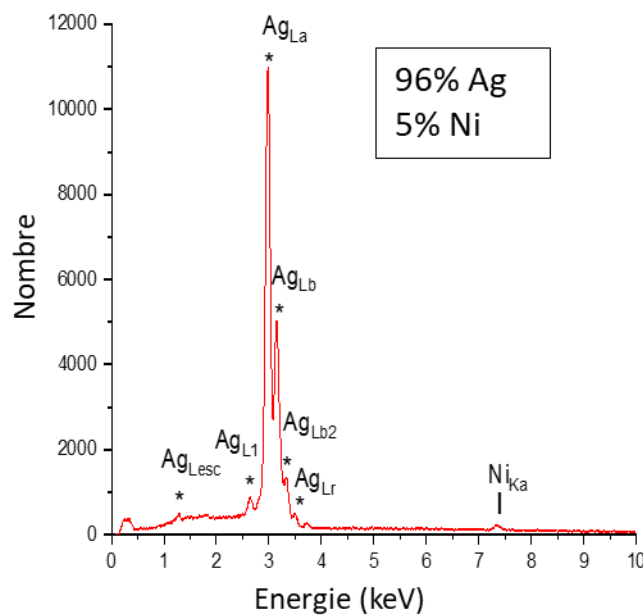


Figure 39 - Exemple de spectre EDXS d’un dépôt d’argent sur un substrat de nickel

2.4.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive qui permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau sous forme de poudre ou solide. Le principe de base de cette technique s'appuie sur le phénomène d'interférence lors de la diffusion d'un faisceau de photons X par les atomes d'un cristal après son irradiation. Ainsi, chacun des faisceaux diffractés se comporte, en ce qui concerne sa direction, comme s'il était réfléchi selon la loi classique de la réflexion sur l'un des plans réticulaires du cristal (Figure 40).

En effet dans le cas d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} , le phénomène de diffraction a lieu si la loi de Bragg est satisfaite :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad \text{Équation 2}$$

Avec :

- d_{hkl} : distance inter réticulaire (i.e. Paramètre cristallin),
- θ : angle de diffraction (i.e. moitié de la déviation),
- n : ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde des rayons X.

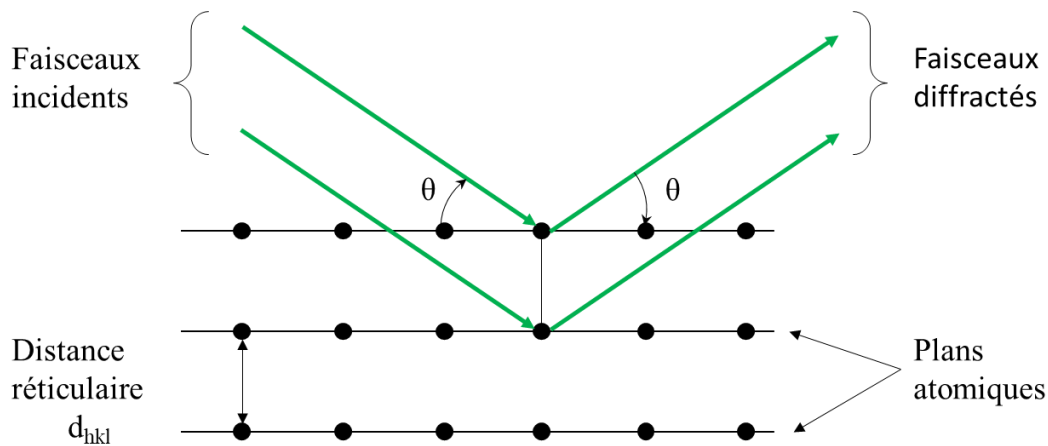


Figure 40 - Illustration de la loi de Bragg

L'analyse par DRX qui repose sur la loi de Bragg (Équation 2) est réalisée selon la méthode dite symétrique (i.e. analyse en $\theta/2\theta$) schématisée sur la Figure 41. Grâce à la position des pics de diffraction et leurs intensités qui dépendent de la nature de la structure cristalline du matériau étudié, elle permet de déterminer le paramètre cristallin, la nature des phases en présence ou encore la taille des grains.

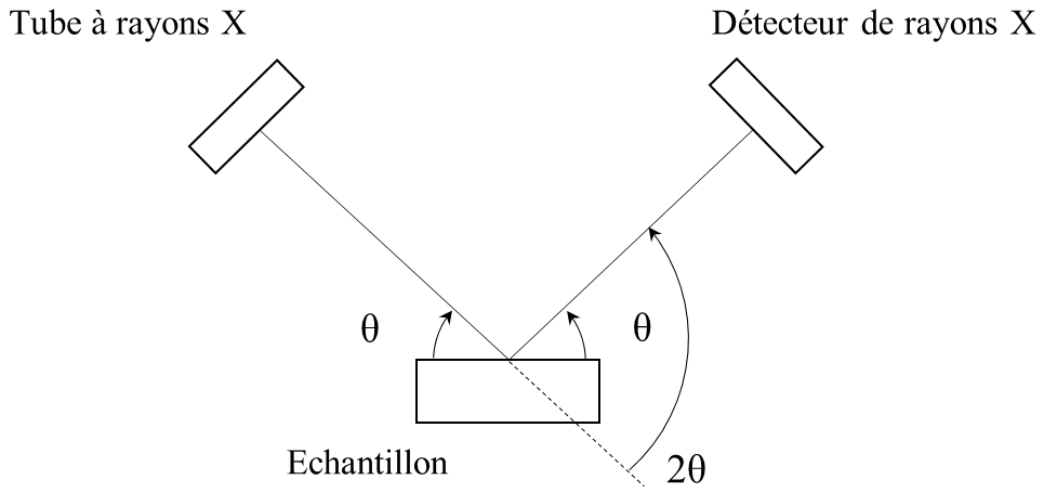


Figure 41 - Schéma explicatif du fonctionnement de la DRX

Dans ce travail, le diffractomètre DRX mis en œuvre est de type Bruker Advanced D8. La radiation utilisée est celle du cuivre $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde égale à $1,54056 \text{ \AA}$. Le détecteur balaye une plage angulaire 2θ de 20° à 90° avec un pas de $0,06^\circ$ et une vitesse de balayage de 5s/pas . Le bruit de fond ainsi que la raie $\text{K}\alpha_2$ du cuivre ont été supprimés. Les diffractogrammes acquis expérimentalement permettent de comparer les positions des raies de diffraction et leurs intensités avec les données théoriques des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Cette comparaison permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques présentes dans les matériaux utilisés dans cette étude.

La Figure 42 est un exemple de diffractogramme expérimental d'une plaque d'argent pur fournie par Goodfellows [120] et utilisée comme référence dans cette étude. L'analyse des pics observés, en utilisant la fiche JCPDS, a confirmé que l'argent cristallise dans une structure cubique (Ag3C : 00-004-0783).

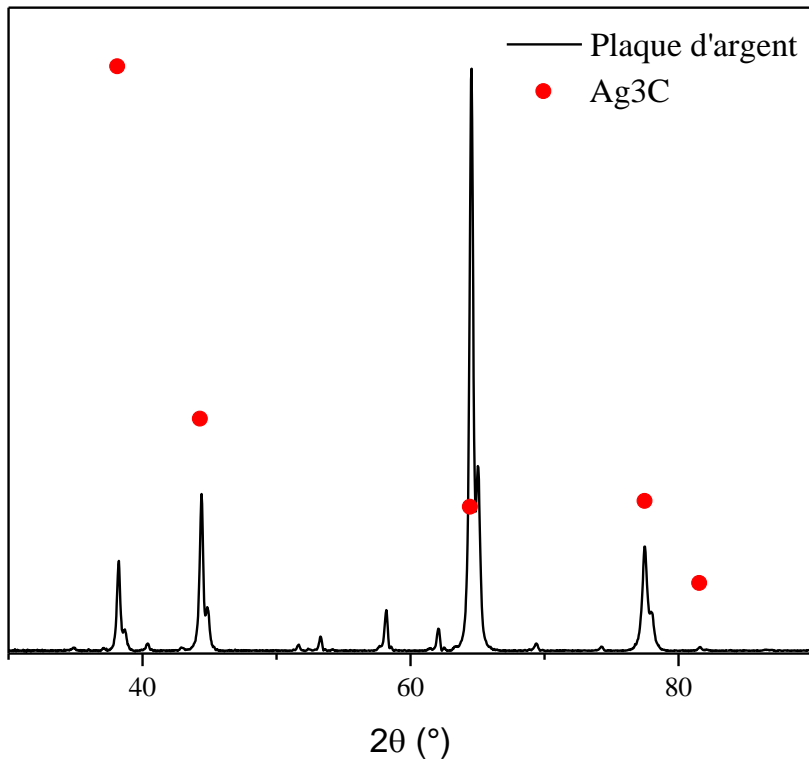


Figure 42 - Diffractogramme d'une plaque d'argent

La seconde analyse est celle de la plaque de nickel fournie également par Goodfellows [120] et utilisée comme substrat pour recevoir les dépôts d'argent. Les pics observés dans le diffractogramme (Figure 43) ont été identifiés à l'aide de la fiche de nickel 00-004-0850. Désormais, nous utiliserons également cette fiche comme référence lors de l'analyse des dépôts afin d'identifier les pics obtenus et d'estimer l'évolution de l'épaisseur du revêtement d'argent ainsi élaboré.

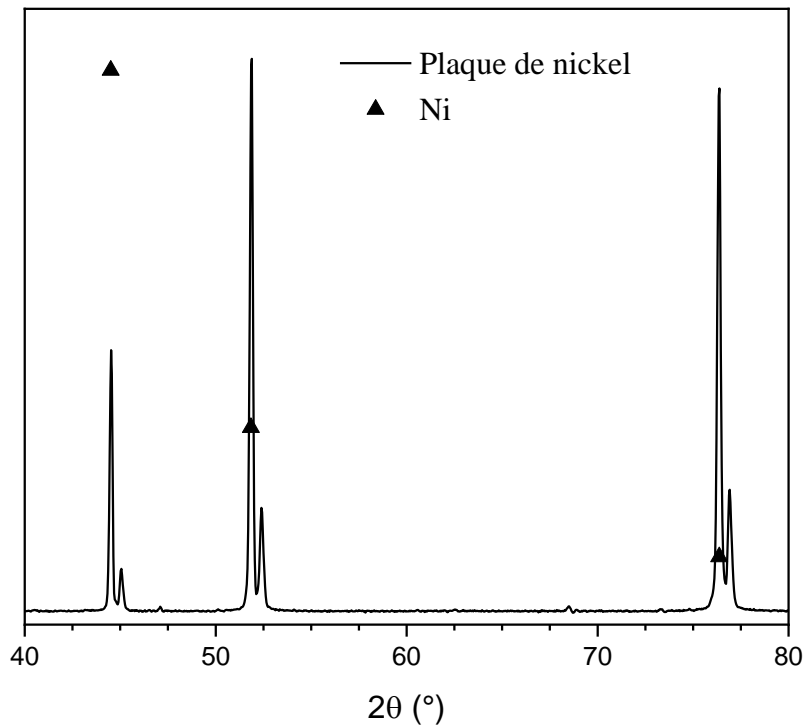


Figure 43 - Diffractogramme du substrat de nickel

2.4.3. Adhérence

2.4.3.1. Notion d'adhésion

L'adhésion est un phénomène physico-chimique qui se produit lors de la mise en contact intime de deux matériaux, elle est déterminée par les forces interfaciales résultant de liaisons, de Van Der Waals, chimiques ou encore électrostatiques. Les mécanismes d'adhésion particule-particule ou particule-substrat ont suscité beaucoup d'intérêt [121]. Il existe également plusieurs théories [122] pour expliquer les mécanismes de liaisons adhésives. Il s'agit principalement des théories de l'ancrage mécanique (pénétration de la matière dans les cavités ou les porosités de la surface d'un substrat et formation de liaisons dites mécaniques), de la diffusion et de la réaction d'adsorption à la surface. Ces mécanismes ont lieu à des échelles différentes. En effet, l'ancrage mécanique agit au niveau microscopique alors que la diffusion se produit à l'échelle atomique. Le paramètre microscopique qui conditionne l'ancrage mécanique est la surface de contact à l'interface entre les deux matériaux appelée également surface spécifique ou encore surface apparente. Les liaisons sont généralement plus fortes sur des surfaces rugueuses que sur des surfaces lisses sans aucune rugosité [123]. La rugosité de la surface est donc déterminante pour favoriser l'ancrage mécanique bénéfique pour l'adhérence [124]. En réalité, l'adhérence, définie comme la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en contact et conditionnée par la force des interactions adhésives; résulte de la combinaison de plusieurs facteurs à savoir: l'ancrage mécanique, une surface propre, une surface activée et l'augmentation de la surface de contact [125].

Dans le cadre de ce travail, il est important de donner un aperçu sur les paramètres limitatifs pour l'adhérence des dépôts élaborés. En effet une mauvaise adhérence de ces dépôts sur les substrats se manifeste par leur décollement ou l'apparition de fissures. Généralement, ces dernières sont initiées par un défaut présent dans les matériaux ou au niveau de l'interface et suit le chemin de résistance mécanique le plus faible. Les contraintes résiduelles sont souvent à l'origine d'une mauvaise adhérence des dépôts sur les substrats [126]. Ces contraintes peuvent être générées lors de l'élaboration, l'usinage du substrat ou encore par sollicitations mécaniques, thermiques etc. [127]. Dues en général à l'élaboration du dépôt lui-même, les contraintes résiduelles de traction ou de compression, subies par le matériau déposé, sont parfois élevées et atteignent les limites de sa rupture.

Dans le cas des dépôts sans contraintes thermiques, les contraintes intrinsèques résultent de la contrainte de croissance et de la contrainte de changement de phase [128]. La contrainte de croissance est due aux contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoquent une contrainte en tension. La contrainte de changement de phase est due à une variation de volume liée à la précipitation ou le changement de phase dans le dépôt.

2.4.3.1. Test d'adhérence

Il existe une grande variété de tests qui permettent de déterminer l'adhérence d'un revêtement sur son substrat. On distingue essentiellement deux catégories de méthodes celles non mécaniques et celles mécaniques [123,129,130]. Les premières utilisent les ultrasons ou encore les émissions thermo-acoustiques alors que les secondes utilisent une contrainte mécanique. Les méthodes mécaniques répandues sont :

- Les essais de rupture interfaciale, notamment le pelage et l'indentation interfaciale, qui mesurent l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure interfaciale.
- Les méthodes directes notamment les essais de traction ou de cisaillement où la contrainte d'adhérence appliquée permet la décohésion du revêtement.
- Les méthodes indirectes, notamment les essais de rayure ou de choc laser, qui induisent un champ de contraintes complexes dans les matériaux. Ces essais nécessitent la simulation numérique des phénomènes associé à l'essai pour obtenir une valeur d'adhérence (contrainte ou énergie).

Ainsi, le choix de l'essai adéquat pour déterminer l'adhérence du revêtement reste complexe et tributaire surtout du comportement du matériau à tester. En effet, selon l'essai adopté (quasi-statique ou dynamique) la réponse du matériau sera différente.

Dans notre cas pour déterminer l'adhérence d'un revêtement nous avons opté pour l'essai de rupture interfaciale par pelage utilisant un ruban adhésif flexible.

Selon certaines normes [131], le ruban est pressé contre le revêtement et lorsque le ruban se détache la résistance et le degré de pelage de ce dernier sont observés. Ce détachement n'ayant souvent pas lieu en présence d'un bon revêtement avec une adhérence appréciable. Pour améliorer la fiabilité du test des coupures sont réalisées à l'aide d'une lame de rasoir aiguisée, d'un scalpel, d'un couteau ou d'un autre dispositif de coupe, dans le revêtement avant de procéder au test. Les deux variantes de coupures utilisés sont le test en X (i.e. Coupe en X effectuée à travers le revêtement jusqu'au substrat) et le test en croix (i.e. Coupe en croix effectuée à travers le revêtement jusqu'au substrat) (Figure 44).

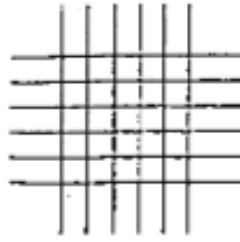


Figure 44 – Exemple de coupures pour un test d'adhérence [131]

Si le revêtement est décollé proprement par le ruban, ou s'il se décolle simplement en le rayant sans appliquer de ruban, alors l'adhérence est considérée comme mauvaise. Le phénomène de décollement, illustré sur la Figure 45, commence en général à un bord (à droite sur la figure) et se poursuit le long de l'interface adhésif/revêtement ou de l'interface revêtement/substrat selon les forces d'adhésion relatives des matériaux en présence.

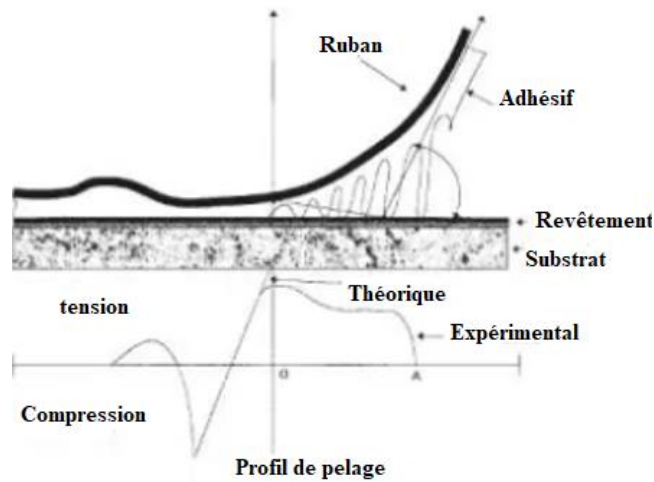


Figure 45 – Profil de pelage [131]

Le décollement a lieu lorsque la force de traction générée le long de l'interface, fonction des propriétés rhéologiques du matériau support et de la couche adhésive, est supérieure aux forces de liaison à l'interface revêtement/substrat (ou à la force de cohésion du revêtement). Le profil de pelage expérimental (Figure 45) indique que cette force est répartie sur une certaine longueur (OA) alors que dans le cas théorique elle est concentrée au point O. On observe également une force de compression importante qui provient de la réponse du matériau support du ruban à l'étirement. Ainsi, les forces de traction et de compression sont impliquées dans le test d'adhérence.

L'analyse théorique des processus énergétiques mis en jeu lors des essais par pelage a été étudiée en particulier par Kinloch et al [132]. Il est important de souligner que bien qu'il existe de nombreuses méthodes [133] pour évaluer l'adhérence, les exigences tant techniques que théoriques nécessaires pour représenter valablement l'adhérence d'un revêtement restent insatisfaites.

Dans notre étude, le test de pelage a été réalisé conformément à la norme ECSS (European Cooperation for Space Standardization) [134]. Cette norme est utilisée pour les revêtements, les peintures ou les films destinés aux applications spatiales. Une machine motorisée capable de maintenir un taux de charge constant spécifié et pouvant être utilisée pour les essais de traction et de compression peut être employée (Figure 46).

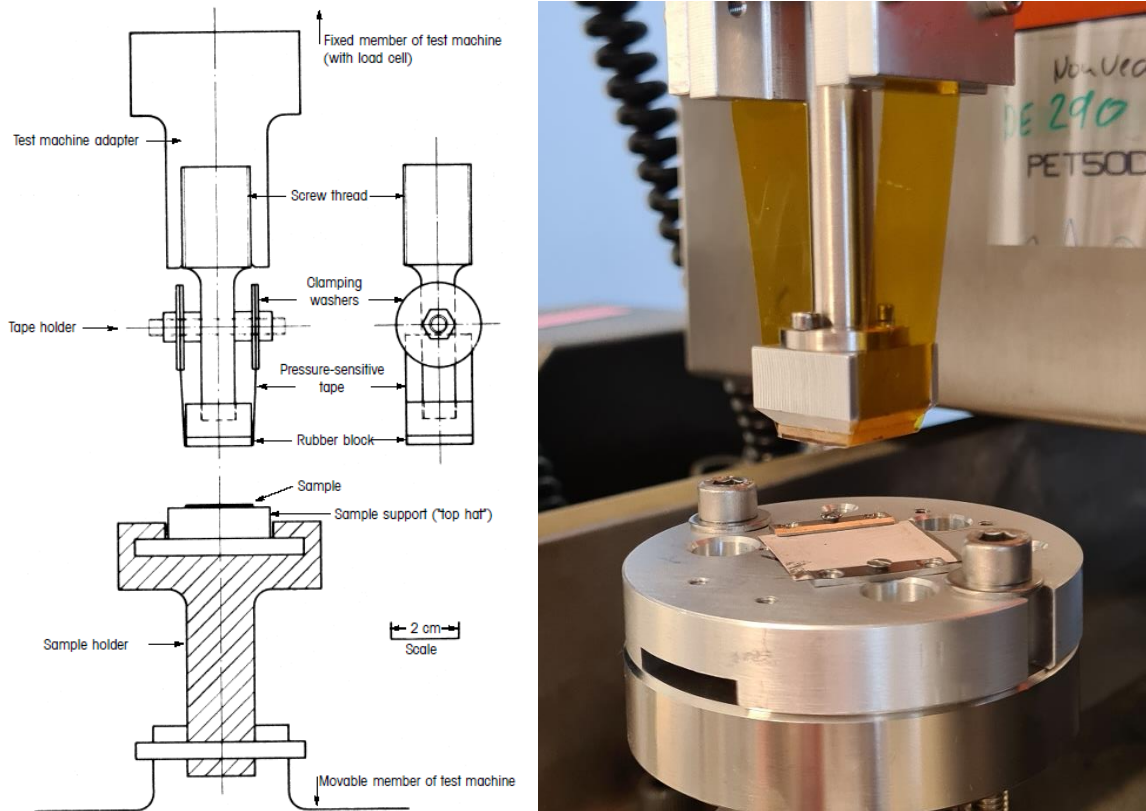


Figure 46 - Vue en coupe et photo du dispositif de test de pelage

Une charge de compression d'un poids nominal de 5 kg a été appliquée avec précaution pendant une durée nominale de 60 s, afin de s'assurer que le ruban sensible à la pression est en contact intime avec la surface de l'échantillon. L'élément mobile de la machine est ensuite éloigné de l'échantillon d'essai à une vitesse constante de 0,2 cm/min nominal jusqu'à ce que le ruban et l'échantillon se détachent complètement. Pour le ruban, la référence 3M92 donnant une force d'adhésion par pelage de 250 g/cm a été utilisée.

Lors des tests, l'adhérence sera quantifiée par le pourcentage de la surface de la couche qui se détache par rapport à la surface totale après le test de pelage.

2.4.4. Etat de surface des dépôts

2.4.4.1. Paramètres de la rugosité

La rugosité de surface mesure les irrégularités de la surface et constitue l'une des caractéristiques importantes de cette surface car elle conditionne un grand nombre de ses propriétés physiques, notamment optiques concernant les différences d'aspect, en particulier si un élément est brillant et lisse, ou rugueux et mat. Le profil de rugosité analysé correspond au profil primaire corrigé des effets d'ondulation. Lors d'un essai, on définit une longueur de déplacement, une longueur d'évaluation appelée cutoff et un nombre de répétitions de l'évaluation. Il est également nécessaire de préciser la norme à utiliser (ANSI, ISO, JIS, DIN, etc.) et les paramètres associés.

Lors de l'analyse du profil de rugosité, différentes données sont extraites comme la hauteur d'un pic Z_p , la profondeur d'une vallée Z_v ou encore la hauteur totale de la rugosité Z_t (Figure 47).

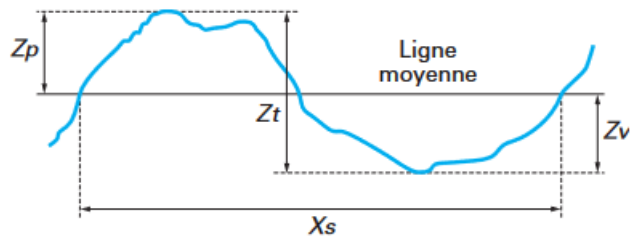


Figure 47 - Motif de la rugosité [135]

Il existe de nombreux paramètres pour évaluer la rugosité d'un profil de rugosité parmi lesquels le paramètre Ra est le plus courant. La rugosité arithmétique Ra ou encore la moyenne intégrale des écarts pic-vallée en valeurs absolues.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad \text{Équation 3}$$

Ce paramètre mesure sur une certaine longueur d'échantillonnage la moyenne des pics et des creux de la surface étudiée par rapport à la ligne moyenne de cette surface (Figure 48), plus les écarts sont importants par rapport à cette ligne, plus la surface est rugueuse, donc si le Ra est faible, la surface est lisse. Bien que Ra soit une rugosité moyenne utile, il existe différents profils de surface qui peuvent avoir la même valeur de Ra (Figure 48).

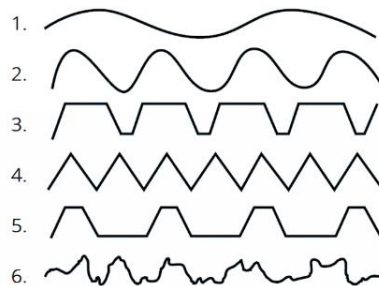


Figure 48 - Profil de rugosité

Pour remédier à cette difficulté, on a recours à d'autres paramètres tels que le Rc, Rq, Rz ou le Rzjis.

Le Rc est la valeur moyenne des hauteurs des éléments du profil, Zt, à l'intérieur d'une longueur de base (Équation 4).

$$R_c = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Zt_i \quad \text{Équation 4}$$

Ce paramètre définit la rugosité totale enregistrée, c'est-à-dire la somme du pic maximal avec le creux maximal. C'est la valeur la plus importante enregistrée pour la mesure.

Le R_q est la moyenne quadratique des valeurs des ordonnées $Z(x)$, à l'intérieur d'une longueur de base.

$$R_q = \sqrt{\int_0^L \frac{1}{l} Z^2(x) dx} \quad \text{Équation 5}$$

Il est important de remarquer que bien que les deux rugosités R_a et R_q (ou $R(r.m.s)$) soient calculées différemment, elle sont toutes deux des représentations de la rugosité de surface. Cependant, un pic un peu large ou une anomalie au niveau de la texture microscopique aura un effet (augmentation de la sensibilité de mesure) sur la moyenne quadratique R_q plus important que sur la moyenne arithmétique R_a . C'est donc par souci de précision que l'on utilise la moyenne quadratique R_q . Naturellement, lorsque les paramètres R_a et R_q augmentent alors la rugosité augmente et ainsi on observera sur un profil de plus en plus de pics et vallées.

Le R_z mesure la somme de la plus grande des hauteurs de saillie du profil, Z_p , et de la plus grande des profondeurs de creux du profil, Z_v , à l'intérieur d'une longueur de base (Équation 6) (Figure 49).

$$R_z = \frac{1}{m} \left[\sum_{i=1}^m (Z_i)_{max} + \sum_{j=1}^m (Z_j)_{min} \right] \quad \text{Équation 6}$$

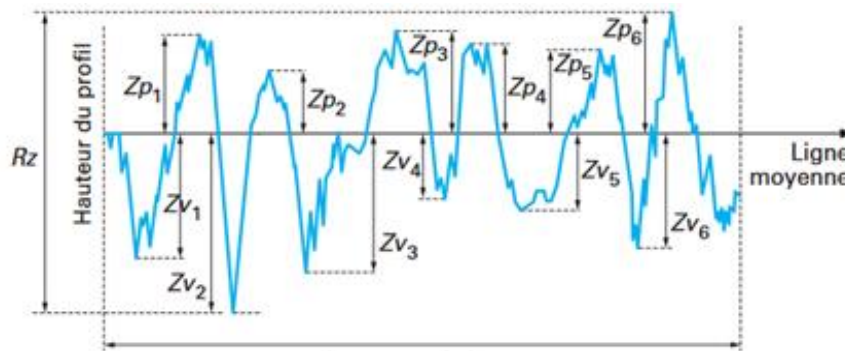


Figure 49 - Représentation de la mesure de rugosité R_z [135]

Autrement dit, c'est une moyenne entre les cinq plus importants écarts totaux (Z_t) enregistré pour la longueur d'évaluation. Ce paramètre définit la régularité dans les mesures enregistrées.

Le paramètre R_{zjis} qui représente la somme de la valeur moyenne de la hauteur des cinq plus hautes crêtes et de la moyenne de la profondeur des cinq vallées les plus profondes d'un profil dans la longueur d'échantillonnage. Ce paramètre est donné par l'expression suivante :

$$R_{zjis} = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 (Zp_j + Zv_j) \quad \text{Équation 7}$$

Le paramètre R_{zjis} équivaut au paramètre R_z de la norme JIS obsolète B0601:1994.

2.4.4.1. Dispositif expérimental

Pour étudier l'état de surface des dépôts, un profilomètre optique a été choisi. L'analyse profilométrique est ici sans contact contrairement à l'utilisation d'une sonde mécanique. Le profilomètre optique permet de déterminer le relief d'une surface en détectant la mise au point d'un point quelconque de la surface grâce à un capteur de distance (lentille de focalisation). Le but étant d'évaluer la rugosité ou la micro-géométrie de la surface.

Dans ce travail, le profilomètre optique confocal LEXT de type OLS LEXT 3100 a été utilisé. Cet appareillage permet des mesures de rugosité linéaire ou surfacique ainsi que des modélisations de la surface analysée (Figure 50). L'analyse surfacique de différents échantillons permet d'obtenir des représentations 3D de la rugosité. Cette analyse a été faite sur une surface de $256 \mu\text{m} \times 192 \mu\text{m}$.

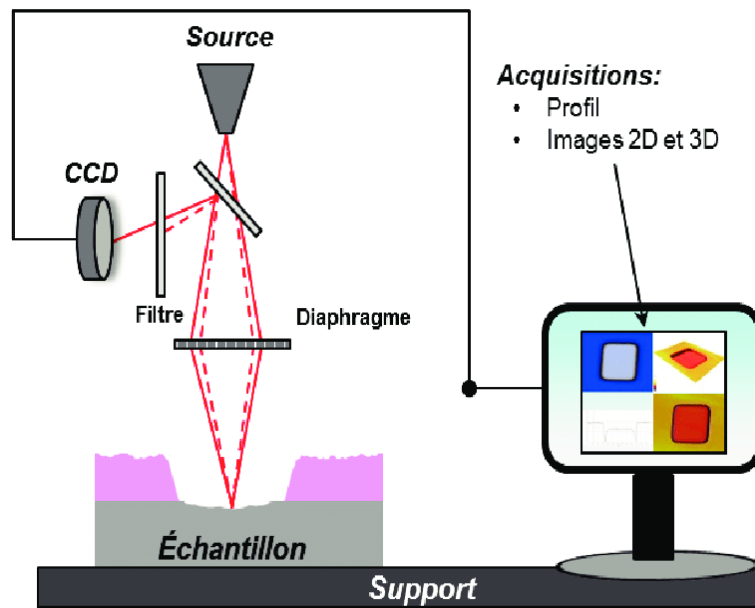


Figure 50 - Illustration du fonctionnement du profilomètre optique [136]

Un exemple de cartographie est représenté sur la Figure 51 où la différence de rugosité de surface est appréciée par un code de couleurs. En effet, la couleur verte représente la ligne moyenne de la rugosité, la couleur bleu les vallées et la couleur rouge représente les sommets (pics) les plus hauts.

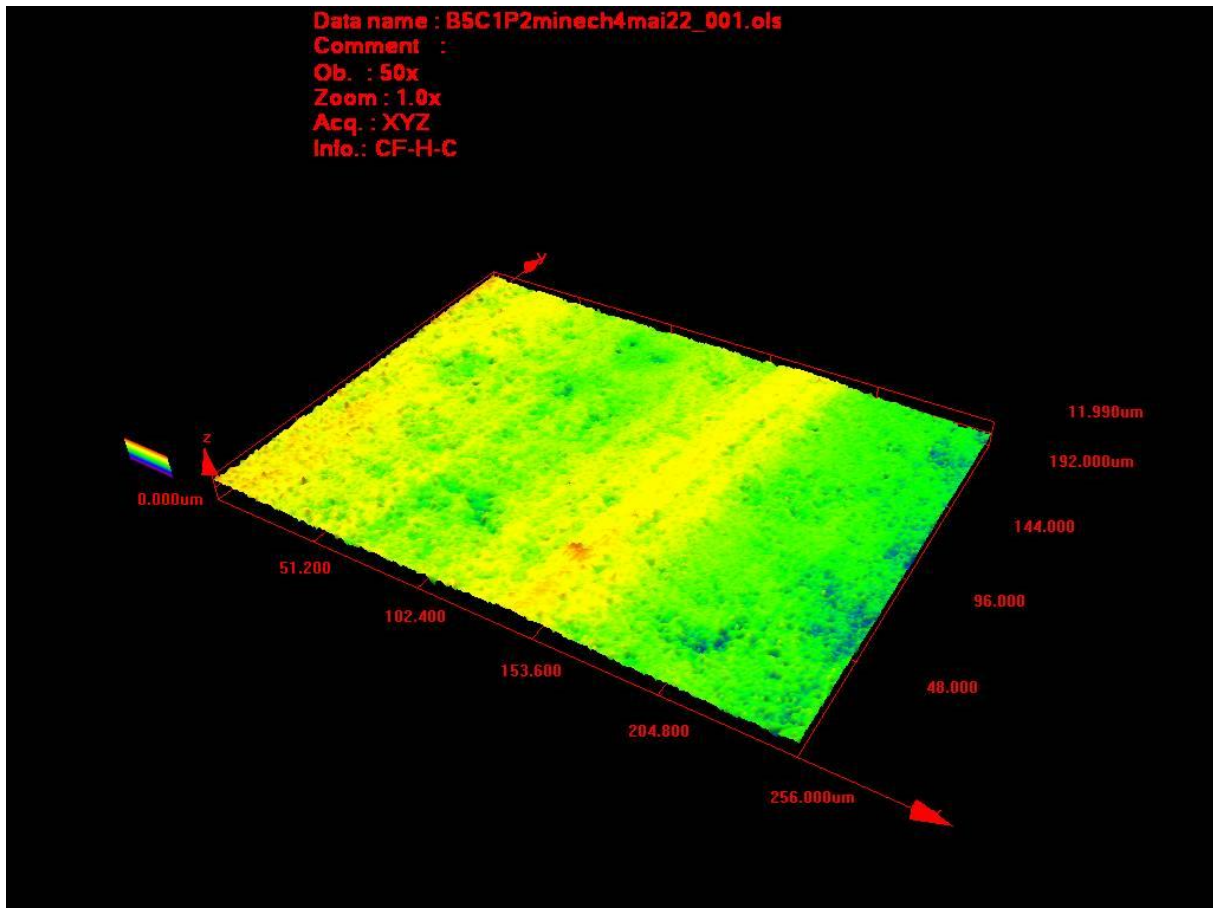


Figure 51 - Représentation 3D de la rugosité d'une couche d'argent déposée sur un substrat de nickel

2.4.5. Dispositif DEESSE : mesure de l'émission électronique

L'étude de l'émission électronique a été effectuée avec l'appareil DEESSE (Dispositif d'étude de l'Emission Electronique Secondaire Sous Electrons) (Figure 52) [137] au sein de l'ONERA.

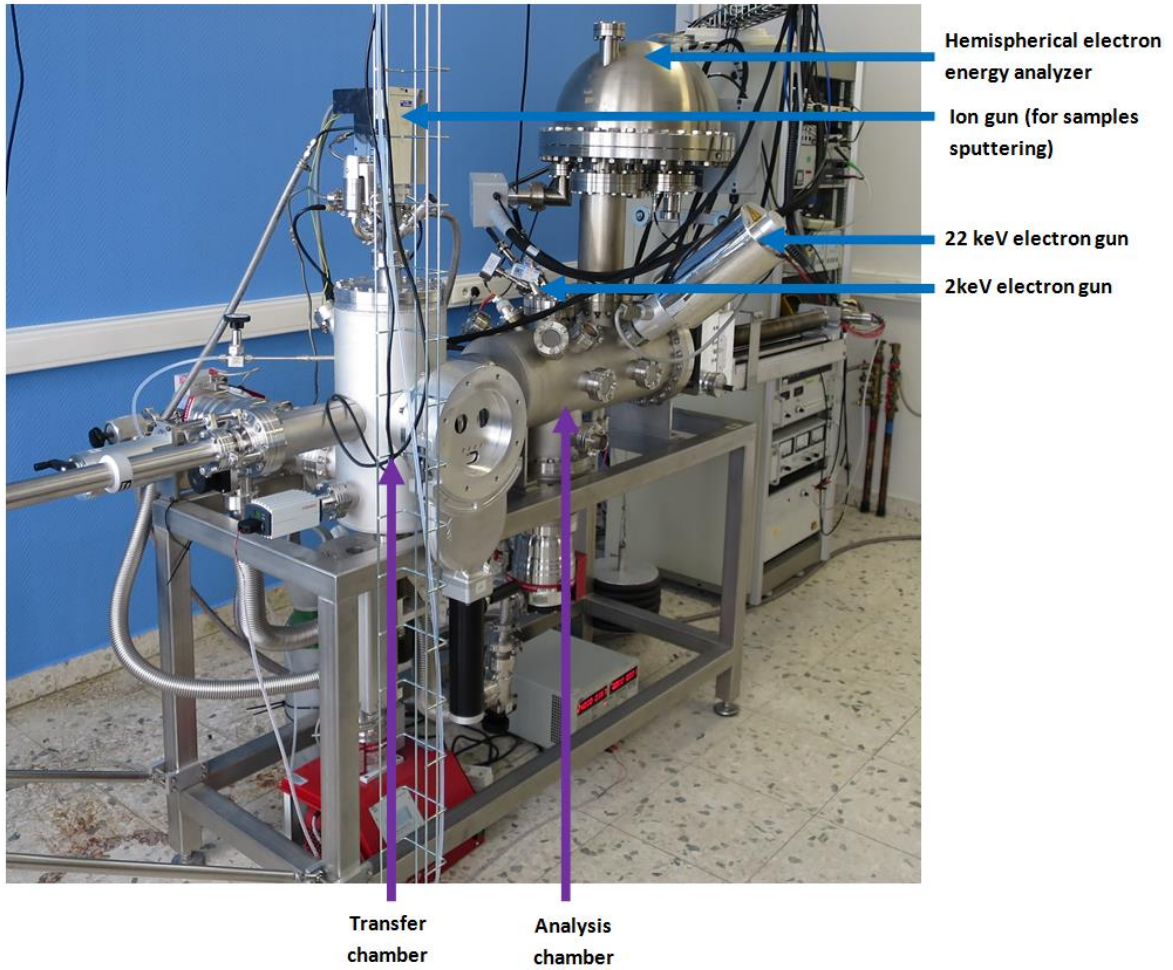


Figure 52 - Appareillage DEESSE

Pour réaliser la mesure du rendement deux méthodes de mesure peuvent être mise en place. La première, appelée méthode du collecteur (Figure 53), consiste à mesurer directement le nombre d'électrons émis avec un collecteur de courant placé au-dessus de l'échantillon polarisé positivement [36,138].

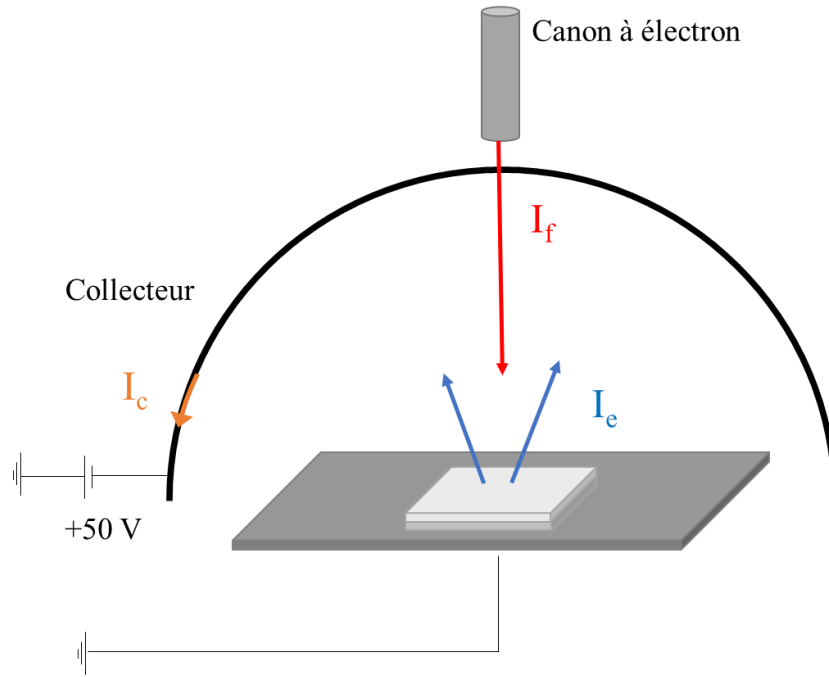


Figure 53 - Illustration de l'intérieur de l'appareillage en méthode collecteur

D'après la loi de la conservation des courants, la valeur du TEEY est obtenue en faisant directement le rapport entre le courant primaire, I_f , et le courant émis par l'échantillon I_e . Cette mesure suppose que le courant émis de l'échantillon est complètement capté par le collecteur (Équation 8) :

$$TEEY = \frac{I_c}{I_f} \quad \text{Équation 8}$$

La deuxième méthode est celle du courant échantillon, elle mesure le courant qui traverse l'échantillon, polarisé négativement (I_s) lors de l'irradiation [139–141]. Cette méthode reste principalement valable pour des matériaux suffisamment conducteurs (Figure 54).

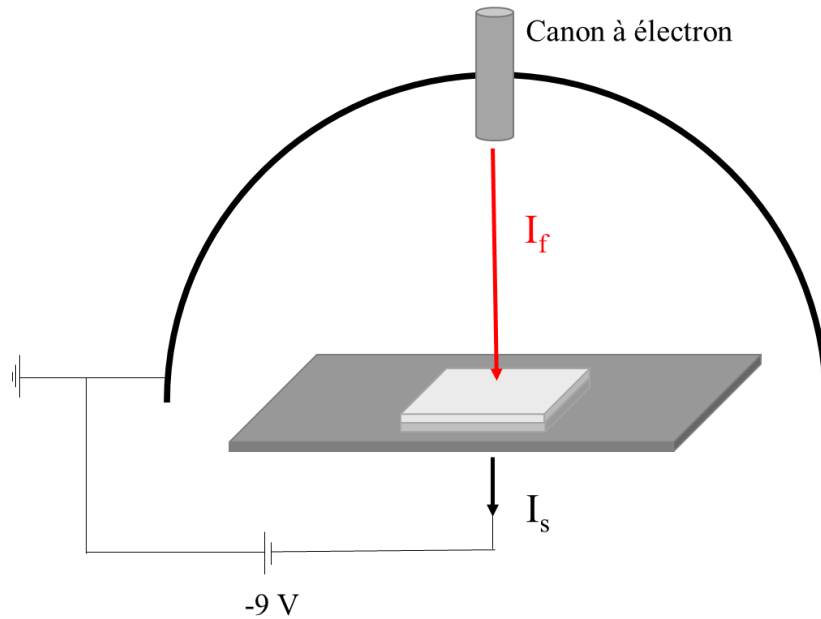


Figure 54 - Illustration de l'intérieur de l'appareillage en mode du courant échantillon

La loi de la conservation des charges dans ce cas est telle que :

$$I_f = I_c - I_s \quad \text{Équation 9}$$

$$TEEY = \frac{I_f - I_s}{I_f} \quad \text{Équation 10}$$

D'autres méthodes existent comme la combinaison de ces deux méthodes [10] ou encore une méthode sans collecteur [143] adaptée plus particulièrement pour les matériaux diélectriques.

Dans notre cas, c'est la méthode du courant échantillon qui a été adoptée. Les échantillons sont fixés sur un porte échantillon et transférés dans la chambre d'analyse sous ultravide à des pressions entre 10^{-8} et 10^{-9} mbar. Ces valeurs de pression sont obtenues par l'association d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe primaire. L'intérêt de travailler à de telles pressions est de réduire la présence de contaminants dans l'enceinte [28].

Lors de l'analyse, un faisceau d'électrons arrive sur la surface de l'échantillon à analyser avec un angle d'incidence choisi entre 0 et 80° .

Afin d'éviter la recollection des électrons émis de très faible énergie, l'échantillon est polarisé négativement (-9V). Les rendements obtenus par la méthode de la mesure des courants présentent une incertitude relativement faible, inférieure généralement à 2% pour les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs [137].

Lors de la mesure du rendement d'émission, il est possible de travailler avec un faisceau d'électrons continu [139,140] ou avec un faisceau d'électrons pulsé [144,145]. Dans cette étude, nous avons utilisé un faisceau d'électrons pulsé afin d'éviter l'effet de conditionnement [36] qui est un phénomène de désorption des contaminants pouvant amener l'évolution du rendement au cours de la mesure.

Pour caractériser l'émission électronique des échantillons, l'analyse de la courbe d'émission secondaire obtenue s'appuie sur deux paramètres pertinents vis-à-vis de la problématique des décharges de type multipactor, notamment le premier point de cross over noté E_{c1} correspondant à la première énergie

critique lorsque le rendement est égal à l'unité ($\sigma = 1$). Le deuxième paramètre est la valeur maximale du TEEY ($TEEY_{max}$).

Avant d'effectuer les mesures, les échantillons n'ont subi aucun traitement spécifique et aucun nettoyage. Ils ont été analysés dans leur état initial après l'électrodéposition.

Deux exemples de caractérisation donnant la valeur du rendement en émission électronique total (TEEY) en fonction de l'énergie des électrons incidents sur une surface de nickel et une surface d'argent sont présentés sur la Figure 55. La courbe de la surface d'argent servira de référence, par la suite, pour l'ensemble des rendements TEEY des dépôts élaborés.

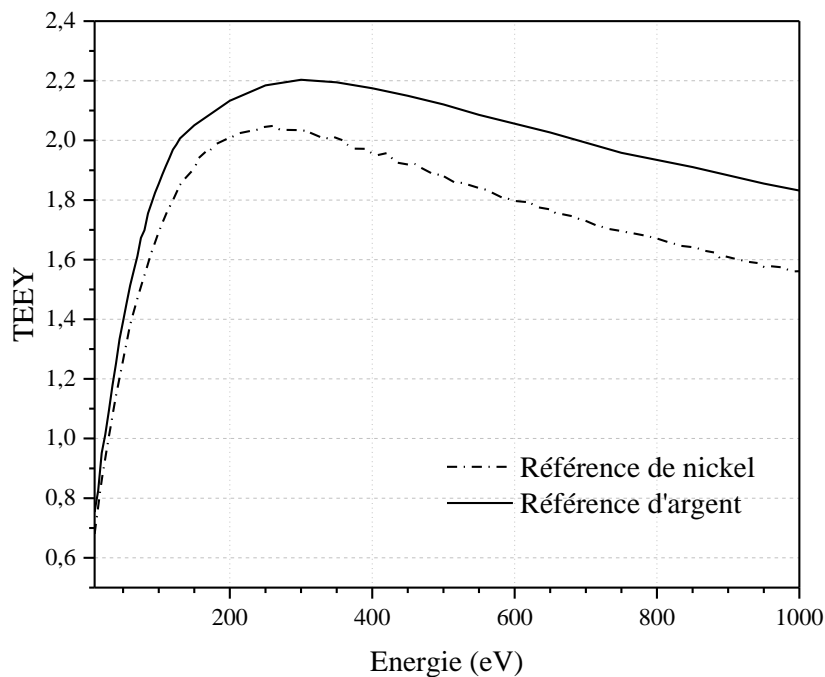


Figure 55 – Représentation du rendement d'émission électronique de l'argent et du nickel servant de référence

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon synthétique le protocole d'élaboration des revêtements d'argent en précisant la nature des bains, leurs compositions ainsi que les paramètres d'élaboration utilisés dans cette étude. Nous avons également décrit le montage électrochimique en présentant le type de cellule utilisée ainsi que les différents modes d'électrodéposition. L'accent a été particulièrement mis sur les principes de base et l'instrumentation des méthodes utilisées pour étudier l'état de surface des dépôts ainsi que leurs propriétés émissives. Ce chapitre montre en particulier l'intérêt d'utiliser plusieurs méthodes d'observation et d'analyse et recouper les informations correspondantes pour optimiser la composition des bains permettant d'aboutir à des dépôts de grande qualité avec une rugosité conduisant à la réduction partielle voire totale de l'émission secondaire.

Chapitre 3. Étude de la morphologie des dépôts d'argent

3.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de mettre au point les conditions électrochimiques optimales permettant d'élaborer des dépôts d'argent en adéquation avec les exigences du cahier de charge défini. Il s'agit d'obtenir des dépôts ayant une bonne adhérence, une rugosité permettant de réduire voire annuler le phénomène d'émission secondaire responsable de l'effet multipactor qui surgit quand ils sont en service dans les composants RF. Les paramètres électrochimiques concernés pour étudier la morphologie des dépôts sont la durée du dépôt, la composition de l'électrolyte, la densité de courant ainsi que le mode d'électrodéposition. L'optimisation de ces paramètres s'appuie sur l'observation et l'analyse des dépôts en utilisant plusieurs techniques de caractérisation notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse EDXS, la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la profilométrie optique. Ces techniques permettront de vérifier la composition chimique des dépôts, de préciser leur morphologie en déterminant notamment la forme et la taille des particules présentes à la surface de ces dépôts. Les paramètres de rugosité sont également déterminés en traitant les cartographies 3D de la rugosité, obtenues par profilométrie optique. Enfin, une discussion viendra clôturer chaque paragraphe pour analyser et interpréter les résultats des études correspondantes.

3.2. Evolution de la morphologie des dépôts

Dans un premier temps, il s'agit de comparer les morphologies obtenues avec les deux modes d'électrodéposition pulsé et continu pour les deux bains d'acides citrique et tartrique de référence et de choisir le mode d'électrodéposition convenable pour la suite de l'étude. Dans un deuxième temps on étudiera l'électrodéposition en utilisant le mode choisi et ceci pour plusieurs formulations de mélanges de bains sur la base des deux bains de référence. Le but dans ce dernier cas étant l'obtention d'un dépôt régulier avec la morphologie souhaitée en optimisant les paramètres électrochimiques.

3.2.1. Choix du mode d'électrodéposition

Tout d'abord, deux revêtements d'argent ont été élaborés par électrodéposition en modes continu et pulsé, pendant 30 min, dans un bain à base d'acide citrique (noté B100C) dont la composition est : $\text{AgNO}_3 = 0,2 \text{ mol/L}$, Acide citrique = $0,015 \text{ mol/L}$ et $\text{HNO}_3 = 0,3 \text{ mol/L}$. La densité de courant est de -1 mA/cm^2 pour les deux modes et la pulsation a été fixé à 2 min. Le choix de ces paramètres a été justifié dans le chapitre 2 (#2.2.4). Les images MEB correspondantes (Figure 56) sont comparées à celles du substrat de nickel et d'une plaque d'argent, utilisée comme standard. On constate que le substrat de nickel (Figure 56.a) présente une surface lisse avec quelques rayures provoquées sans doute par l'usinage. Des trous sont également visibles sur cette image qui peuvent être dus au décapage chimique du substrat dans une solution d'HCl utilisé avant le dépôt d'argent. L'image de la Figure 56.b montre que la surface de l'argent de référence est assez lisse avec quelques imperfections. L'analyse MEB a également mis en évidence un dépôt en mode continu présentant de nombreuses fissures (Figure 56.c). Notons que dans ce mode, indépendamment de la densité de courant et de la nature du bain, la plupart des dépôts obtenus

présentent des fissures (images non présentées). Notons au passage que la fissuration des dépôts peut être liée à la présence de contraintes mécaniques à l'interface revêtement/substrat provoquées notamment par l'accumulation de gaz (i.e dihydrogène) produit lors de la réaction électrochimique (chapitre 2, #2.2) [146] ou au manque d'adhérence conditionné par les forces de liaisons à cette interface et généré par la croissance rapide du revêtement d'argent (chapitre 2, #2.2). Une courbe d'évolution du potentiel libre en fonction du temps (pour l'échantillon B100C-C1-P2min) a été présentée dans l'Annexe à titre d'exemple.

En revanche, on constate une absence de fissures dans les dépôts obtenus en mode pulsé (Figure 56.c). Notons également que cette absence de fissuration a été observée indépendamment de la densité de courant et de la nature du bain. Tenant compte de ce premier résultat et de travaux dans la littérature [83,147,148] montrant l'impact du mode pulsé sur l'adhérence des dépôts et sur les mécanismes de déposition, le mode pulsé a été privilégié pour poursuivre notre étude. En effet, dans ce mode, l'adhérence s'améliore suite à la modification du processus de germination/croissance à la surface de l'électrode, la morphologie des particules constituant ce dépôt peut changer également [71].

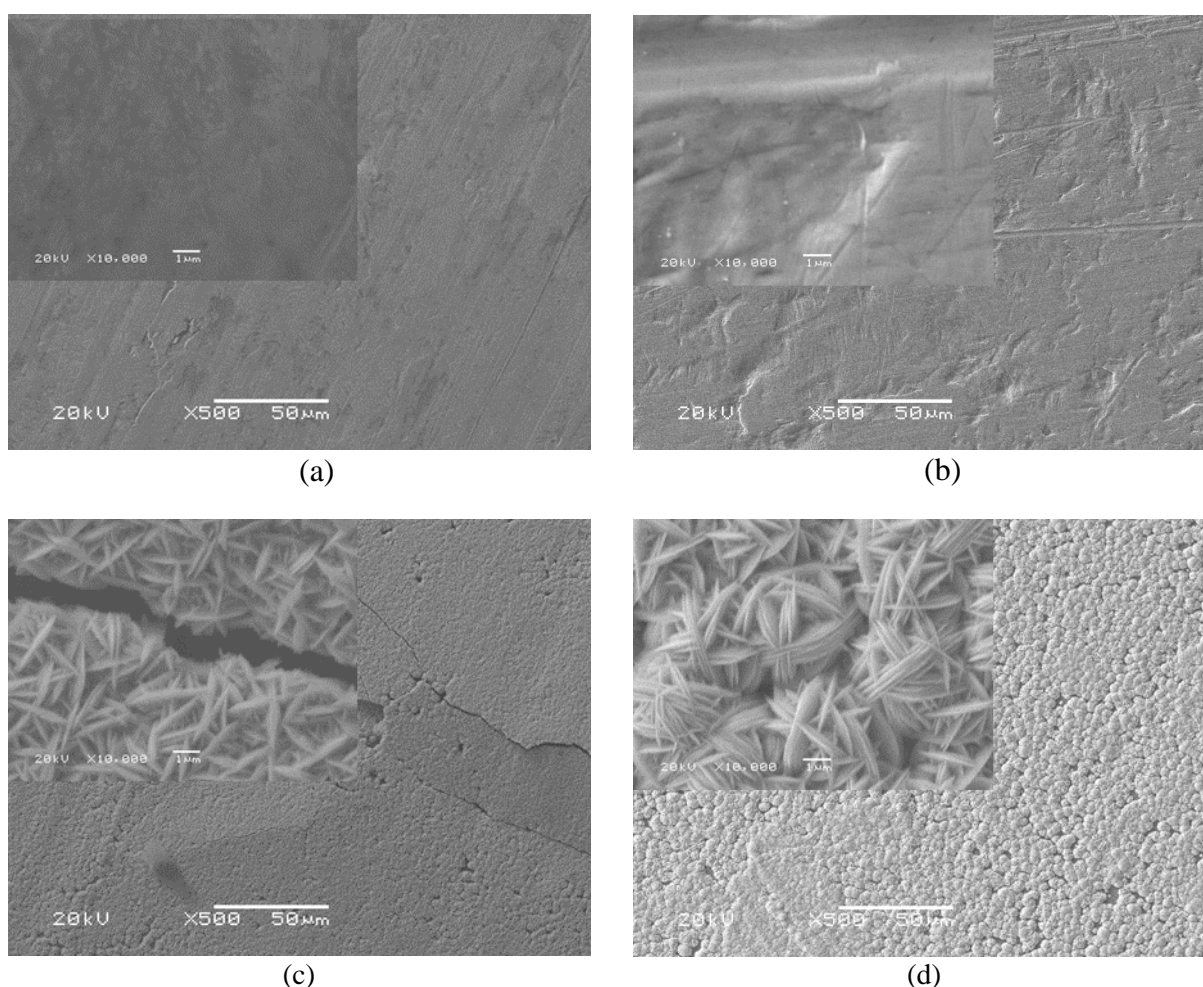


Figure 56 - Images MEB à faible et fort grossissements du substrat de nickel décapé (a), de l'argent standard (b), du revêtement d'argent déposé sur le substrat de nickel en mode continu (c) du revêtement d'argent déposé sur le substrat de nickel en mode pulsé (d)

3.2.2. Electrodeposition en mode pulsé

Dans ce paragraphe nous allons étudier l'impact de la durée du mode pulsé sur l'adhérence et la morphologie des dépôts obtenus à l'aide des deux bains de référence à savoir le bain composé exclusivement d'acide citrique et celui composé d'acide tartrique (i.e. inhibiteurs de dendrites). Notons que le symptôme d'un manque d'adhérence est la propagation d'une fissure qui provient généralement de la rupture des liaisons à l'interface entre le dépôt et le substrat (chapitre 2 paragraphe #2.2). Le but étant d'optimiser la durée du pulse pour l'utiliser ensuite dans le cas de bains composés de mélanges de ces deux inhibiteurs.

3.2.2.1 Bain à base d'acide citrique

Dans cette partie de l'étude, les dépôts ont été réalisés à partir d'un électrolyte à base d'acide citrique (B100C) de composition : $\text{AgNO}_3 = 0,2 \text{ mol/L}$, Acide citrique = $0,015 \text{ mol/L}$ et $\text{HNO}_3 = 0,3 \text{ mol/L}$ (Tableau 1, Chapitre 2). La densité de courant a été fixée à une valeur de -1 mA/cm^2 pendant une durée totale active de 30 min. Pour étudier l'effet de la durée du pulse sur les propriétés morphologiques et physiques du dépôt d'argent, cette dernière a été variée de 1 à 5 minutes. Ainsi, les trois modes impulsions utilisées sont nommés P1min, P2min et P5min et correspondent respectivement aux durées $t_{\text{on}} = 1 \text{ min}$, $t_{\text{on}} = 2 \text{ min}$ et $t_{\text{on}} = 5 \text{ min}$, le temps d'interruption restant identique ($t_{\text{off}} = 10 \text{ sec}$).

L'imagerie 3D de rugosité des dépôts et son analyse profilométrique a été utilisée pour obtenir des informations sur le recouvrement du substrat par le dépôt d'argent ainsi que la rugosité de surface (Figure 57).

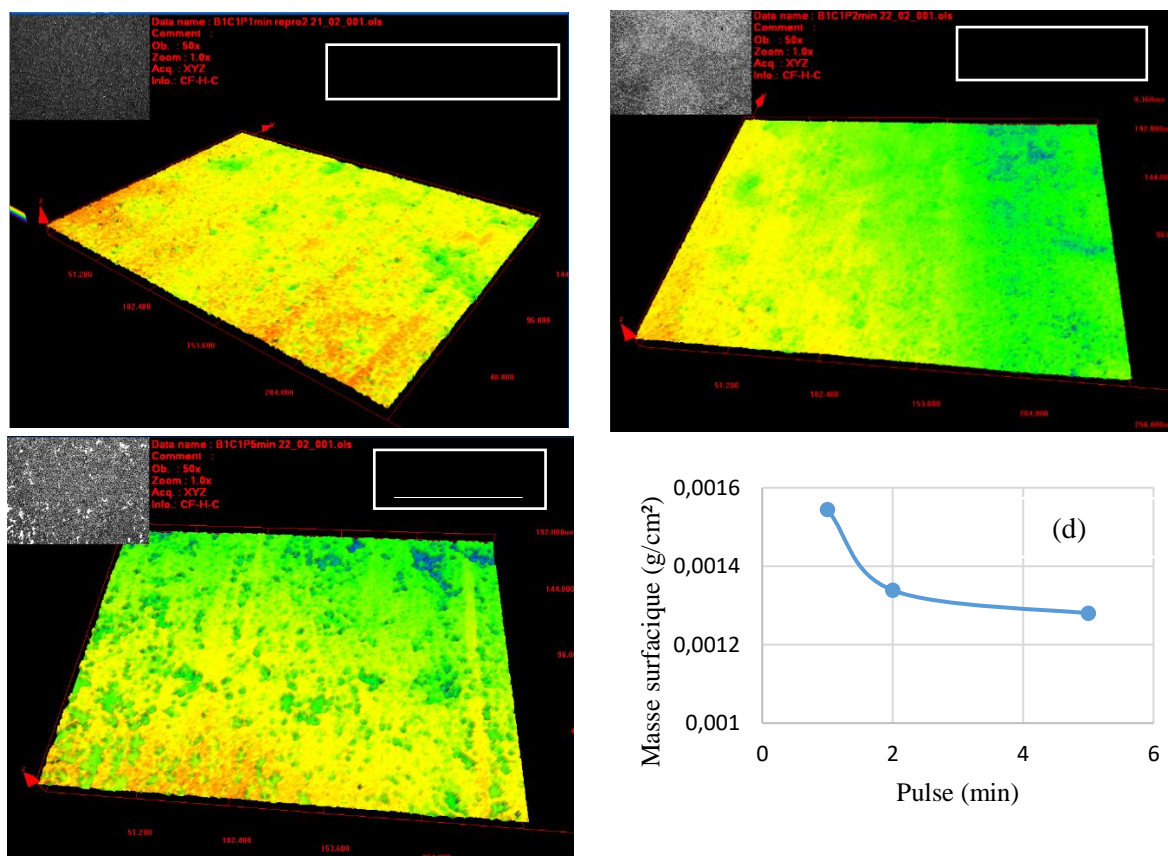


Figure 57 – Représentation 3D de la rugosité des dépôts d'argent réalisés à partir du bain à base d'acide citrique (B100C), à -1 mA/cm^2 pour différentes durées d'impulsion (t_{on}): (a) 1min, (b) 2min, (c) 5min et (d) masse surfacique en mg/cm^2 en fonction de la durée du pulse. Les images optiques de la surface des dépôts analysés sont également données

Cette imagerie montre que le dépôt d'argent couvre presque la totalité de la surface du substrat. Cependant le recouvrement n'est pas régulier et le substrat présente quelques zones dépourvues de dépôt. Ce recouvrement reste toutefois meilleur pour les dépôts élaborés avec les modes P1min et P2min. On constate également, en tenant compte du code des couleurs, que le dépôt obtenu à P1min paraît plus épais que ceux obtenus avec les deux autres modes. La Figure 57(d) représentant la masse surfacique du dépôt en fonction de la durée du pulse confirme cette constatation.

Les paramètres de rugosité mesurés (Tableau 3) permettent de vérifier l'état de surface de chaque dépôt. Le dépôt obtenu avec le mode P2min est moins rugueux que les deux autres comme en témoignent les valeurs des deux paramètres R_q et R_{zjis} .

Tableau 3 – Paramètres de rugosité obtenus pour les dépôts d'argent électrodéposés à -1 mA/cm^2 dans un bain à base d'acide citrique, en utilisant une durée de pulse de : 1min, 2min et 5 min

t_{on} (min)	1min	2min	5min
R_q (μm)	0,849	0,731	0,957
R_{zjis} (μm)	12,29	10,16	16,33

Pour avoir des images résolues de la surface des dépôts, le MEB a été utilisé. Les images obtenues sont présentées sur la Figure 58. Notons que pour vérifier que la morphologie est représentative du dépôt étudié, l'observation a été répétée sur plusieurs endroits de la surface. Par rapport au dépôt obtenu en mode continu la morphologie reste aciculaire mais avec une absence de fissures pour l'ensemble des dépôts. Ceci indique probablement la diminution des contraintes résiduelles (chapitre 2 #2.4.3), à cause de la cinétique de croissance différente des deux modes, voire leur absence et par conséquent une amélioration de l'adhérence.

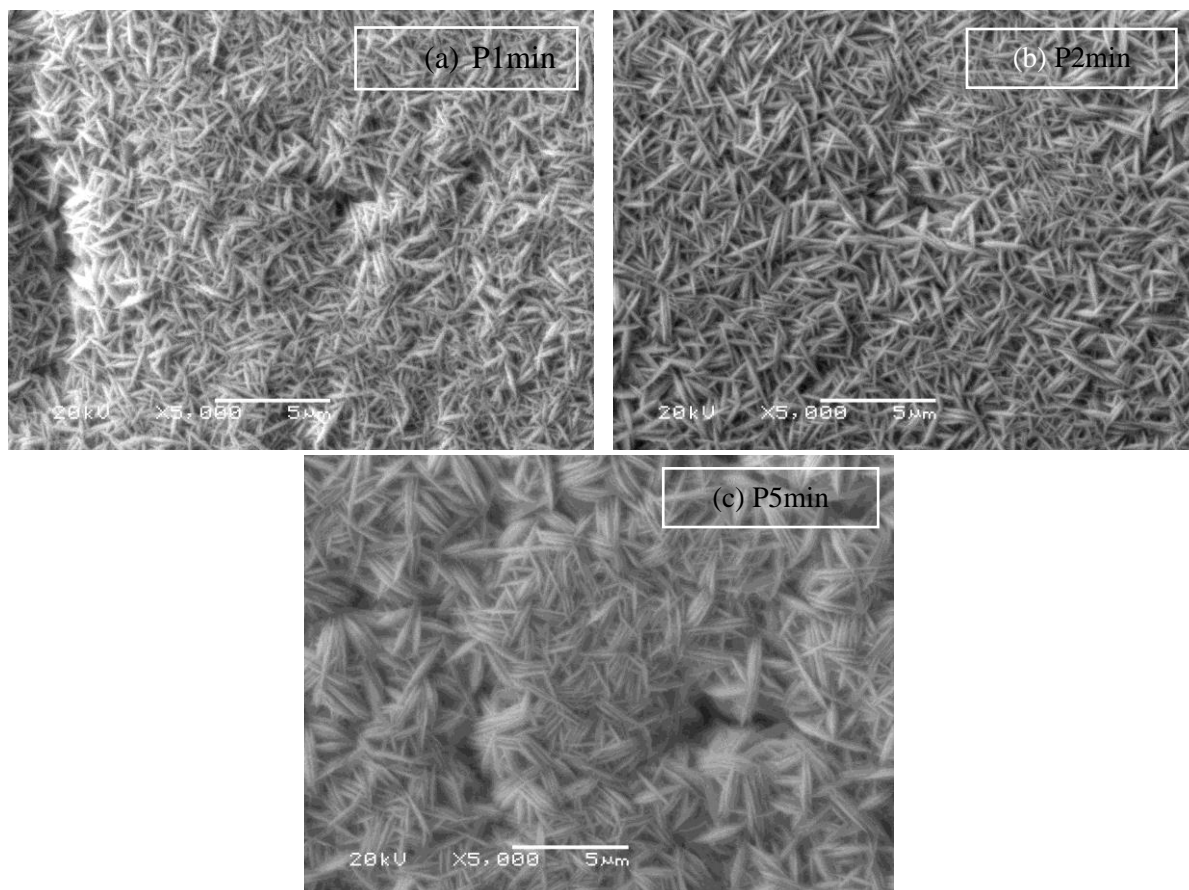


Figure 58 - Images MEB des dépôts d'argent obtenus à partir d'un bain d'acide citrique à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ pour différentes durées d'impulsion (t_{on}) : (a) 1min, (b) 2 min et (c) 5 min

Plusieurs travaux dans la littérature ont montré que le mode de courant pulsé a une grande influence sur la vitesse de croissance des dépôts [148] et par conséquent sur leur morphologie [83,84,149]. Pour confirmer ce résultat, la taille des particules a été analysée à l'aide du logiciel de traitement ImageJ. La taille moyenne de la longueur des particules d'argent résultante est présentée dans le Tableau 4.

Tableau 4 - Taille moyenne des particules d'argent en fonction de la durée de l'impulsion pour le bain à base d'acide citrique

Durée du pulse (t_{on})	Nombres de cycles	Taille moyenne (μm)
1 min	30	1,5
2 min	15	1,9
5 min	6	1,9

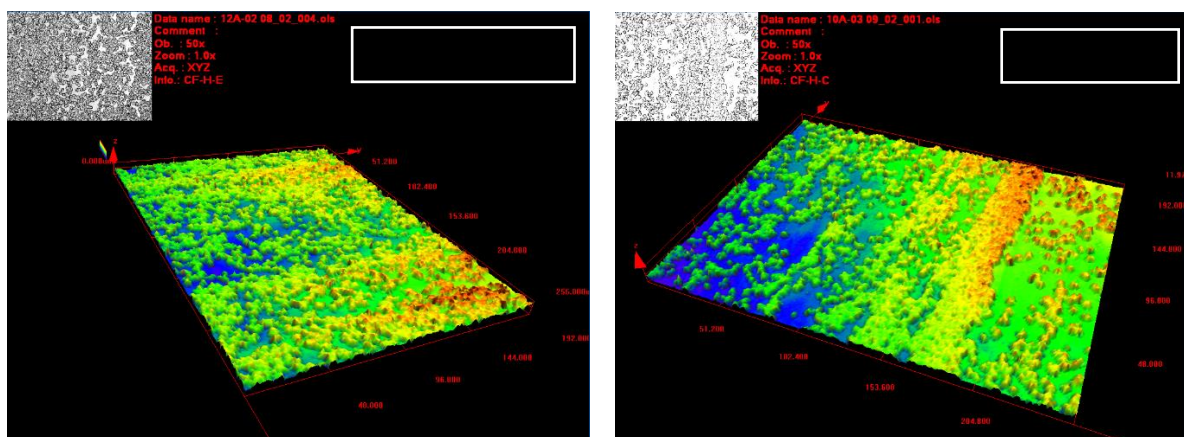
Une augmentation de la taille moyenne des particules est constatée avec l'augmentation de la durée du pulse (t_{on}) et donc avec la diminution du nombre de cycles. L'explication la plus probable de cet effet est que le processus de croissance l'emporte sur celui de la germination pour des durées d'impulsion t_{on} plus longues. Les durées plus courtes, favorisent la germination au détriment de la croissance conduisant à un plus grand nombre de particules mais plus petites et plus fines [83,84,148].

3.2.2.2 Bain à base d'acide tartrique

Les dépôts sont réalisés dans un bain à base d'acide tartrique (B100T) dont les proportions des composants présents en solution sont identiques à celles du bain d'acide citrique : $AgNO_3 = 0,2$ mol/L, Acide tartrique = $0,015$ mol/L et $HNO_3 = 0,3$ mol/L (Tableau 1, Chapitre 2).

Les paramètres d'électrodéposition sont également identiques à ceux du bain d'acide citrique. En effet, la densité de courant a été fixée à une valeur de -1 mA/cm² pendant une durée totale active de 30 min. Les impulsions sont les mêmes (t_{on} : 1min, 2min et 5min) avec un temps d'interruption $t_{off} = 10$ sec.

Comme pour l'acide citrique, les dépôts obtenus ont été observés par profilométrie optique et par microscopie électronique. La profilométrie a également montré, en balayant la surface du substrat dans sa totalité, que le dépôt est moins recouvrant pour des impulsions plus courtes (Figure 59). Cependant la masse déposée par unité de surface croît quand la durée de l'impulsion diminue (Figure 59 (d)). Il semble que dans ces conditions le dégagement du dihydrogène est plus faible et la réaction majoritaire est celle liée à la formation du dépôt d'argent. Par rapport à l'acide citrique, indépendamment de la durée d'impulsion, la surface dépourvue de dépôt est plus importante indiquant un recouvrement plus mauvais dans le bain 100T utilisant comme inhibiteur de dendrite uniquement l'acide tartrique.



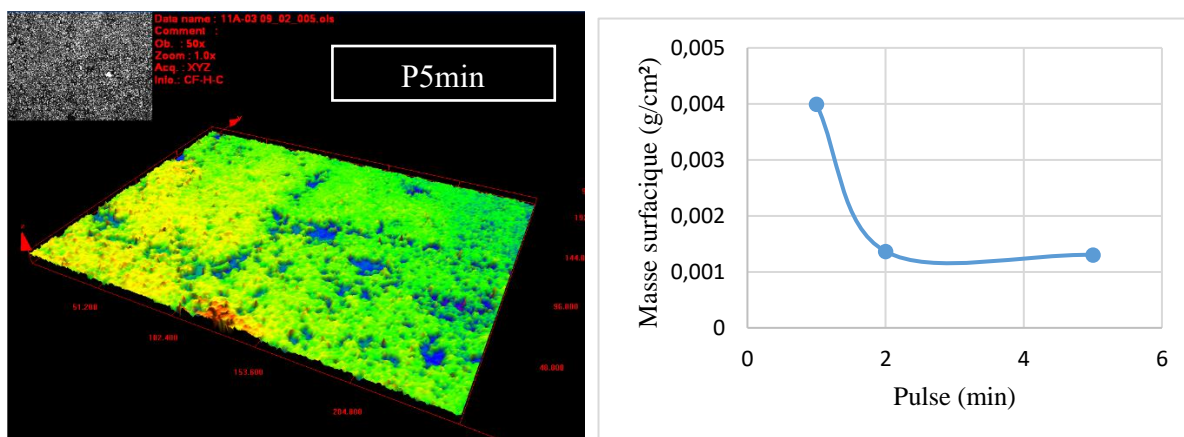


Figure 59 - Représentation 3D de la rugosité des dépôts d'argent réalisés à partir du bain à base d'acide tartrique (B100T) à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ pour différentes durées d'impulsion (t_{on}): (a) 1min, (b) 2min et (c) 5min et (d) masse surfacique en mg/cm^2 en fonction de la durée du pulse. (Les images optiques de la surface des dépôts analysés sont également données).

Les valeurs des paramètres de rugosité pour l'ensemble des dépôts élaborés sont présentées dans le Tableau 5. Ces valeurs sont les moyennes obtenues sur quatre zones différentes de la surface de l'échantillon. On obtient la même valeur de R_q pour P1min et P2min qui reste plus élevée que celle de P5min. En effet, l'absence de dépôt sur plusieurs zones du substrat pour l'ensemble des dépôts avec des couches d'argent plus ou moins épaisses est probablement à l'origine des valeurs de rugosité obtenues. Ainsi, ces valeurs ne porteraient des informations concernant la fonctionnalité de la surface du revêtement que si ce dernier est parfaitement recouvrant. Ainsi, seule la rugosité obtenue pour P5min peut être retenue. Les valeurs du paramètre R_{zjis} indiquent également l'irrégularité du profil de rugosité du dépôt présentant des saillies et des creux pouvant atteindre le substrat (absence de dépôt).

Tableau 5 - Paramètres de rugosité obtenus pour les dépôts d'argent électrodéposés à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ dans un bain à base d'acide tartrique, en utilisant une durée de pulse de : 1 min, 2 min et 5 min

t_{on} (min)	1 min	2 min	5min
R_q (μm)	1,31	1,3	0,81
R_{zjis} (μm)	11,46	14,04	12,3

L'évolution de la morphologie de surface des dépôts d'argent obtenus, à l'échelle microscopique, a été étudiée en réalisant des images MEB (Figure 60). Ces images montrent que le dépôt est composé de particules sous forme de galets ayant souvent des facettes planes.

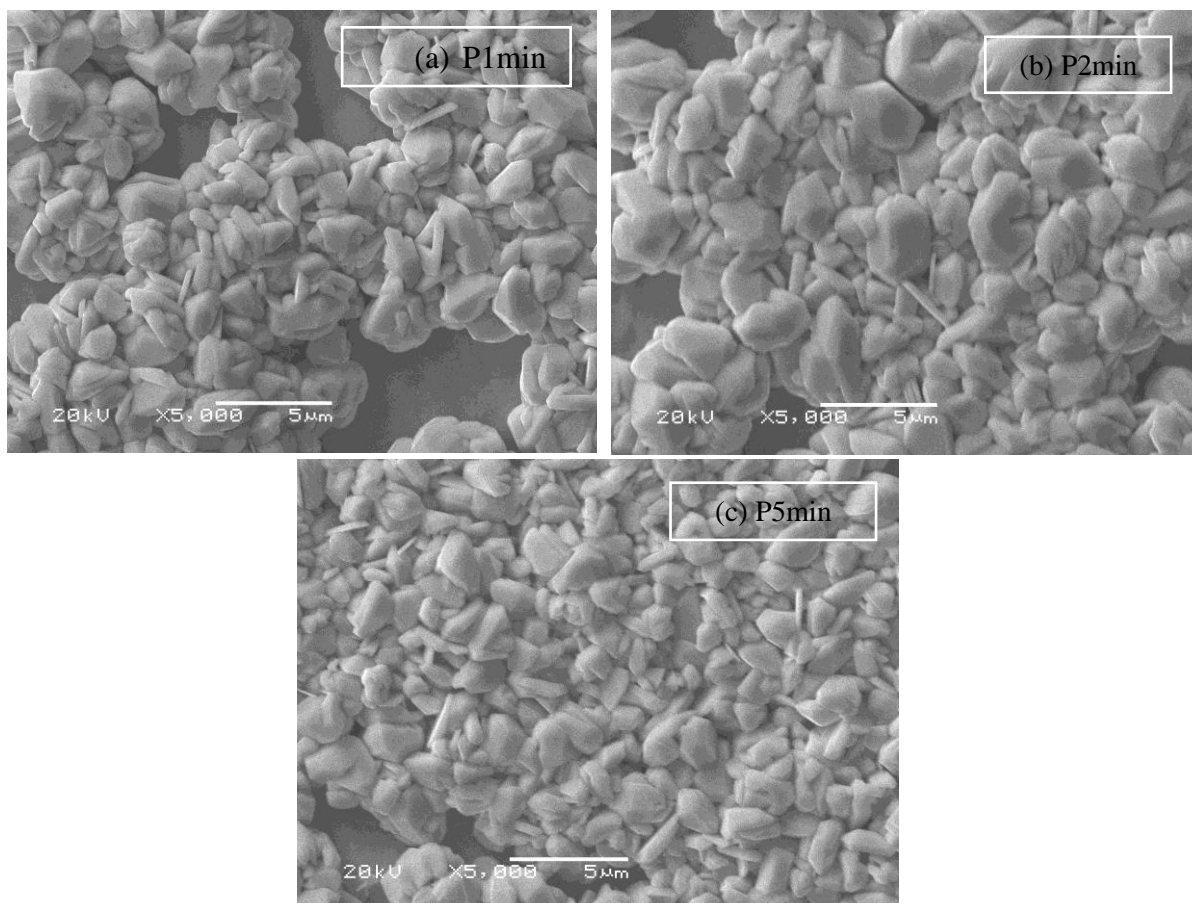


Figure 60 - Images MEB des dépôts d'argent élaborés dans un bain d'acide tartrique à -1 mA/cm^2 pour différentes durées de l'impulsion (t_{on}) : (a) 1min, (b) 2 min et (c) 3 min.

Cette morphologie est totalement différente de celle observée pour les dépôts réalisés dans un bain à base d'acide citrique (Figure 58), la taille des particules est plus importante et leur forme est différente. Cette différence de morphologie est liée à la nature des composants de l'électrolyte indépendamment de la durée des impulsions utilisées. Ceci sera abordé dans la partie dédiée à l'influence de l'électrolyte. Force est de constater qu'avec cette nouvelle formulation de bain, il y a également une absence de fissures.

L'analyse des images MEB montre également l'influence de la durée de l'impulsion sur la taille des particules. Les particules des dépôts réalisées avec des durées plus courtes soient 1min et 2 min sont en moyenne plus grandes en comparaison avec les particules du dépôt obtenues en utilisant un pulse de P5min (Tableau 6).

Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des particules plus fines et plus homogènes en taille en ajustant la durée de l'impulsion.

Tableau 6 – Taille moyenne des particules d'argent obtenues dans un bain à base d'acide tartrique : Influence de la durée de l'impulsion

Durée du pulse (t_{on})	Nombres de cycles	Taille moyenne (μm)
1 min	30	2,2
2 min	15	2,2
5 min	6	1,4

3.2.2.3 Conclusion

Dans le cas des deux formulations de bain utilisées, on constate que la durée des impulsions conditionne la taille en longueur des particules d'argent déposées ainsi que leur répartition sur le substrat. Cet effet est d'autant plus marqué dans le cas du bain à base d'acide tartrique.

Pour le bain à base d'acide citrique, l'utilisation d'une impulsion P2min semble plus favorable pour obtenir une rugosité moyenne plus faible. Ainsi, cette durée d'impulsion sera retenue pour conduire le reste de l'étude et ce d'autant plus que le taux de recouvrement correspondant est meilleur que ceux obtenus avec les deux autres modes.

Pour le bain à base d'acide tartrique, le meilleur recouvrement avec une taille de particule moyenne la plus faible sont obtenus pour le mode P5min. Cependant, indépendamment de la durée du mode pulsé le dépôt ne recouvre pas entièrement le substrat.

3.3. Etude des mélanges de bains

Tenant compte des résultats précédents portant sur les deux bains de référence, il est nécessaire d'utiliser d'autres paramètres électrochimiques ajustables tels que la composition de l'électrolyte ou la densité de courant pour améliorer le taux de recouvrement. Pour mener à bien l'étude de la morphologie et l'état de rugosité des dépôts d'argent élaborés, en plus des techniques d'observation nous allons mettre en œuvre les techniques d'analyse telles que l'EDXS et la DRX pour déterminer leur composition chimique ainsi que leur structure cristalline. Le mode pulsé utilisé est le P2min.

3.3.1. Influence de la composition de l'électrolyte

Rappelons que pour étudier l'influence de la composition de l'électrolyte sur la morphologie de surface, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Zarkadas [15] et Papanastasiou [16]. Ces travaux ont montré que l'ajout d'inhibiteurs de dendrites tels que l'acide citrique et l'acide tartrique et la variation de leur concentration ont un impact significatif sur la rugosité de surface. Ainsi, cinq compositions différentes du bain ont été choisies pour confirmer les travaux antérieurs d'une part et répondre aux exigences de notre cahier de charge d'autre part. Nous allons d'abord étudier les deux bains de référence à savoir le bain exclusivement composé d'acide citrique et celui exclusivement composé d'acide tartrique, ensuite nous aborderons les bains composés de mélanges de ces deux inhibiteurs.

3.3.2. Bain à base d'acide citrique

Ce bain a été nommé (B100C) dont la composition est donnée précédemment, les dépôts élaborés dans les conditions définies précédemment sont nommés (B100C-C1-P2min).

Les résultats de l'observation à faible grandissement de la surface du dépôt par MEB et par profilométrie optique sont présentés sur la Figure 61.

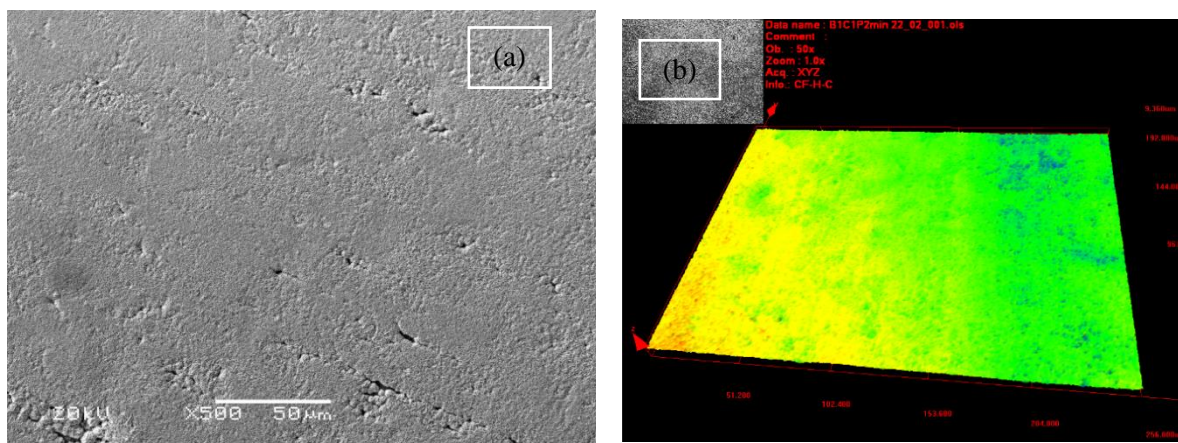


Figure 61 - Image MEB (a) et représentation 3D de la rugosité de surface (b) du dépôt d'argent B100C-C1-P2min

Ces résultats montrent un dépôt régulier avec très peu de zones sans dépôt. Les paramètres de rugosité sont rappelés dans le Tableau 7.

Tableau 7 – Valeurs de rugosité du dépôt B100C-C1-P2min

Rq (µm)	0,731
Rzjis (µm)	10,16

La valeur 0,731 µm de Rq, représentant la rugosité moyenne quadratique de l'échantillon est relativement faible correspondant au domaine de rugosité des surfaces mécaniques polies (NF ISO 1302). Cependant, vis-à-vis du phénomène d'émission électronique secondaire la valeur de Rq montre que la surface du dépôt est à l'évidence non lisse. La valeur de Rzjis, définie par la moyenne des hauteurs des saillies et des creux du dépôt sur 10 points, a une valeur de 10,16 µm. Ceci montre qu'il subsiste encore des zones où le dépôt n'a pas lieu ou l'existence des zones avec des épaisseurs différentes. Après l'étude de l'uniformité des dépôts, l'analyse MEB permet également de caractériser leur morphologie en précisant la forme des particules d'argent constituant le dépôt (Figure 62). Le dépôt d'argent est constitué d'un ensemble de particules de forme aciculaire réparties de façon aléatoire. La taille de la longueur moyenne des particules d'argent est de 1,5 µm.

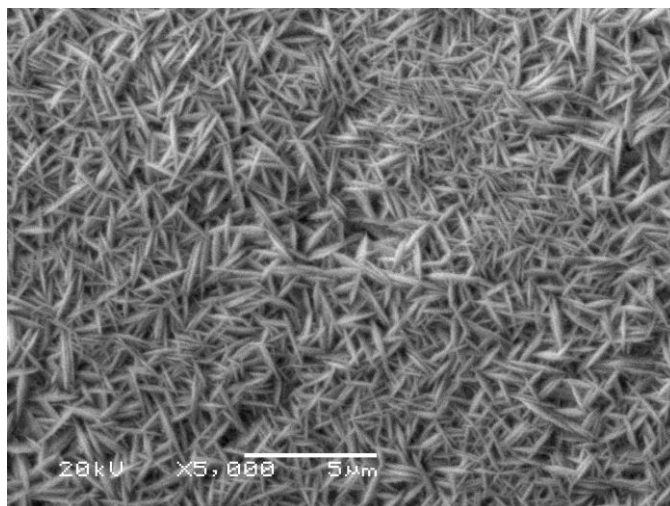


Figure 62 - Image MEB du dépôt B100C-C1-P2min

A ce stade, un autre point important à aborder est la vérification de l'homogénéité en composition des dépôts. Pour se faire, deux techniques d'analyse ont été choisies à savoir l'analyse EDXS et l'analyse DRX.

L'analyse EDXS a été réalisée en même temps que l'observation MEB et en deux zones différentes (Figure 63). La première zone est considérée comme une zone où seules des particules aciculaires sont présentes (Zone 1). Etant donné que l'observation du substrat de nickel par MEB montre seulement une surface plane avec quelques aspérités liées à la préparation de la surface de l'échantillon, les particules aciculaires sont forcément des particules d'argent confirmées par l'analyse EDXS qui donne un taux d'argent de 96% (Tableau 8). Précisons au passage que cette analyse quantitative considère la cible comme un alliage Ag-Ni alors qu'il s'agit d'un matériau stratifié. Le pourcentage affecté au Ni correspond à un pic produit par les électrons après avoir traversé le dépôt.

Une deuxième analyse a été effectuée dans une zone avec un « défaut » c'est-à-dire sans particules aciculaires (Zone 2). Dans cette zone, l'analyse donne une concentration de nickel de 93 % et une concentration d'argent de 7% (Tableau 8). Deux arguments peuvent être avancés pour expliquer cette faible concentration d'argent. Le premier est la présence de quelques germes d'argent qui n'ont pas eu le temps de croître et qui sont trop petits pour être observés nettement. Le deuxième est que les particules d'argent autour de la zone sans dépôt contribuent de façon secondaire au signal X détecté.

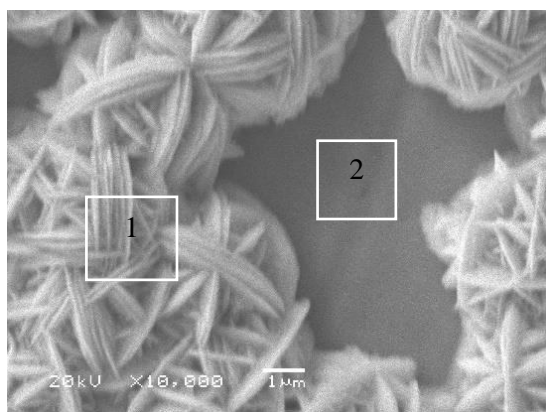


Figure 63 - Image MEB d'une zone de défaut sur le dépôt d'argent B100C-C1-P2min

Tableau 8 - Analyse EDXS de deux zones différentes sur le dépôt d'argent B100C-C1-P2min

Composition de l'échantillon	Ag (% at)	Ni (% at)
B100C-C1-P2min		
Zone dépôt (1)	96	4
Défaut (2)	7	93

Nous pouvons donc conclure qu'un dépôt, réalisé à partir de la composition d'électrolyte choisie (B100C), est composé de particules homogènes en composition (i.e. argent) et de forme aciculaire.

La deuxième technique d'analyse utilisée est la DRX qui permet non seulement l'identification des espèces en présence mais également la détermination de leur structure cristalline. Cette analyse se fait sur une plus grande surface que l'analyse EDXS. Le diffractogramme obtenu est donné sur la Figure 64. Pour identifier les pics observés, nous avons eu recours à la fiche JCPDS du nickel et deux fiches d'argent (Ag3C) et (Ag4H) (Ni : CFC 00-004-0850, Ag3C (cF_c) fiche JCPDS 00-004-0783 et Ag4H (maille hexagonale) fiche JCPDS 00-041-1402). Tous les pics des fiches JCPDS sont exprimés en intensité relative par rapport à l'intensité du pic le plus intense. Dans notre cas le pic le plus intense est celui du Ag4H situé à $2\theta : 76,809^\circ$.

Les pics observés confirment bel et bien la présence des éléments Ni et Ag ordonnés suivant deux types de maille. Les pics associés au nickel correspondent au substrat avec une structure cristalline cF_c alors que les pics associés à l'argent correspondent au dépôt. L'analyse montre que ce dépôt est constitué de deux phases cristallines d'argent, une hexagonale (noté Ag4H) et une cubique face centrée (notée Ag3C).

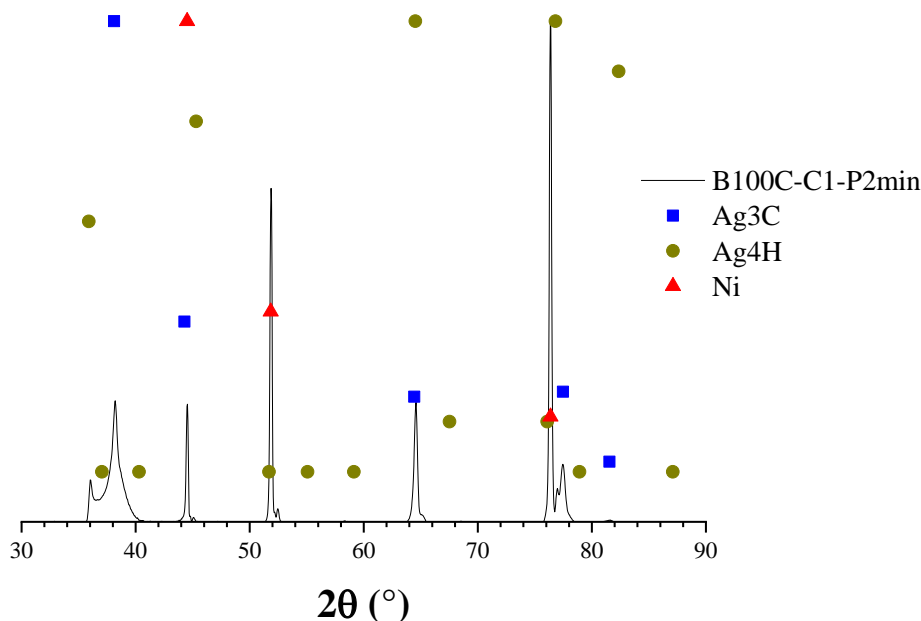


Figure 64 – Diffractogramme DRX du dépôt B100C-C1-P2min

L'observation des pics de Ni dans le diffractogramme correspond à la contribution du substrat. Ceci est dû aux zones dépourvues de dépôt ou/et aux zones de faible épaisseur permettant l'émergence des photons X diffractés par le substrat.

Alors que l'argent cristallise majoritairement selon une structure cristalline cubique [71], la présence en plus d'une phase hexagonale est sûrement liée à l'influence des inhibiteurs de dendrites [15]. Cette influence sera abordée dans les prochaines parties en faisant varier la composition des inhibiteurs.

3.3.3. Bain à base d'acide tartrique

Le deuxième type de dépôt est un dépôt réalisé à partir du bain de référence à base d'acide tartrique (B100T). La composition de ce bain est donnée précédemment ainsi que les conditions d'élaboration du dépôt d'argent. Ce dépôt a été nommé B100T-C1-P2min. Nous rappelons les résultats de la caractérisation par MEB et par profilométrie optique (*Figure 65*).

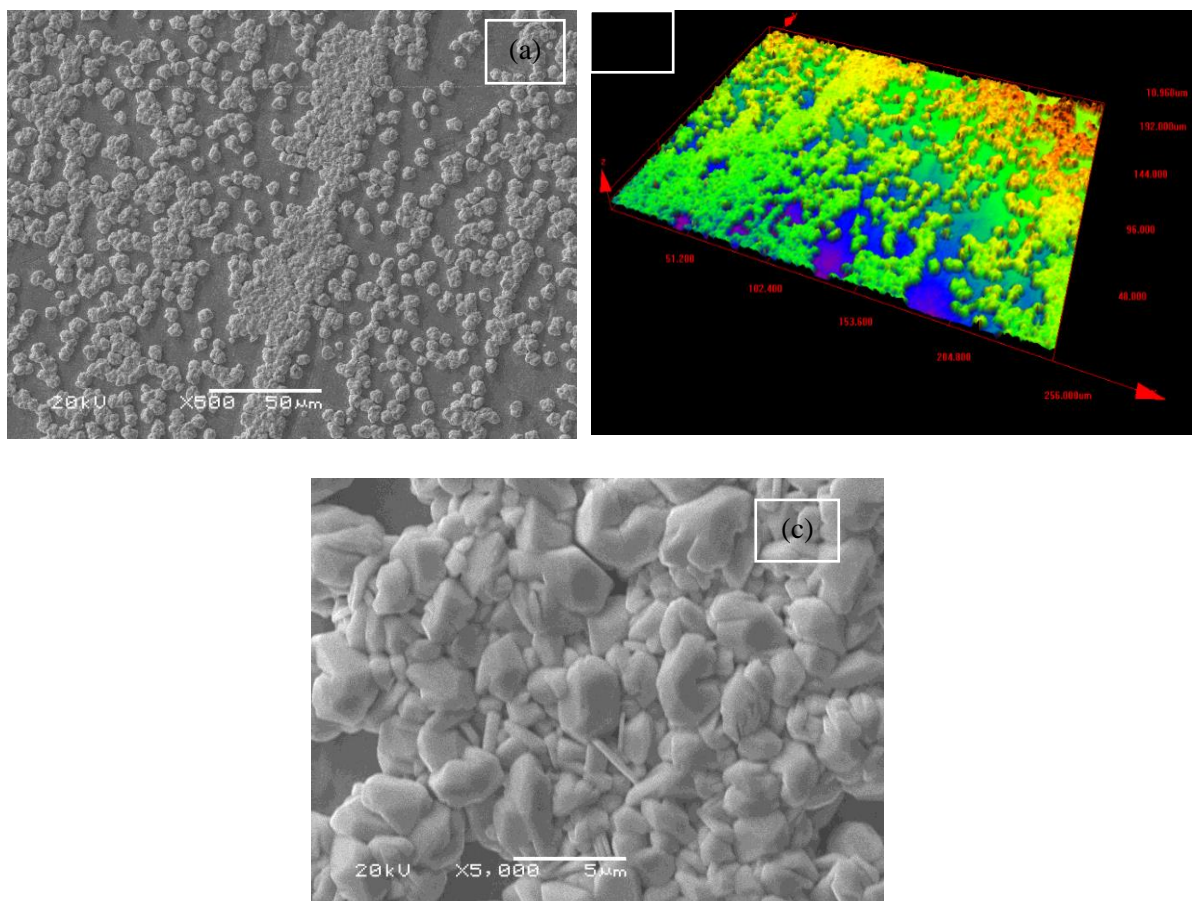
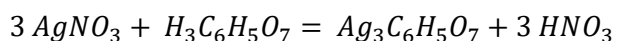


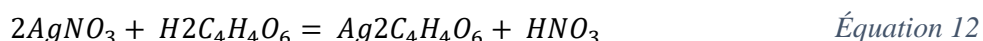
Figure 65 - Image MEB (a) et représentation 3D de la rugosité (b) du dépôt d'argent B100T-C1-P2min

Cette analyse MEB combinée à la profilométrie permet d'observer la qualité et l'homogénéité du dépôt. L'image MEB et la représentation 3D de la rugosité sont corrélées. En effet, par rapport au dépôt obtenu précédemment à partir d'un bain d'acide citrique (Figure 61), le dépôt est irrégulier avec plusieurs zones dénudées du substrat en nickel. L'analyse profilométrique en plusieurs points du dépôt indique un Rz_{jis} de 14 μm plus élevé que celui obtenu dans B100C dans les mêmes conditions. Le Rq qui a également augmenté et qui vaut 1,3 μm indique un état de surface plus rugueux. Le MEB a également permis d'avoir la morphologie, des particules constituant le dépôt, représentée sur la Figure 65c. Les particules d'argent sont sous forme de galets avec des facettes abruptes contrairement à la forme aciculaire observée précédemment avec le bain contenant de l'acide citrique. Le seul paramètre pouvant expliquer cette différence est la composition de l'électrolyte et plus exactement la nature de l'inhibiteur sachant que ce dernier est déterminant dans la formation de dendrites. En effet, l'activité inhibitrice est liée aux groupements $-\text{COOH}$ présents dans les molécules des acides citrique et tartrique (voir chapitre 1) qui peuvent réagir avec les espèces environnantes [16,72]. Les deux molécules étant différentes, leurs réactions électrochimiques à la surface du substrat lors du dépôt sont également différentes. Plusieurs études dans la littérature [15,16] ont proposé des mécanismes réactionnels associés. Pour l'acide citrique, la réaction prédominante est :



Équation 11

Alors que pour l'acide tartrique, la réaction est :



Le processus de précipitation du citrate d'argent $Ag_3C_6H_5O_7$ ou du tartrate d'argent $Ag_2C_4H_4O_6$ n'a pas lieu car le pH des bains est acide ($1,1 < \text{pH} < 2$). Dans ces conditions la réaction majoritaire est la réduction des ions d'argent. La différence de morphologie est principalement liée à la formation des différents complexes intermédiaires lors de ce processus et qui affectent les étapes de germination/croissance [15,16].

Afin de vérifier l'homogénéité du dépôt ainsi que sa composition chimique, une analyse EDXS a été également effectuée. Cette analyse a porté sur deux zones, une zone constituée de particules galets (1) et une autre zone dépourvue de particules (2) (défaut) (Figure 66). Notons également que l'analyse quantitative considère la cible comme un alliage Ag-Ni.

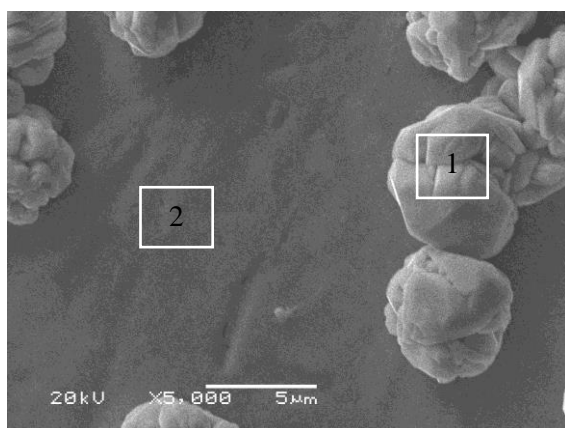


Tableau 9 - Analyse EDXS de deux zones du dépôt B100T-C1-P2min

Composition de l'échantillon	Ag (% at.)	Ni (% at.)
B100T-C1-P2min		
Zone dépôt (1)	95	5
Défaut (2)	1	99

Figure 66 - Image MEB des zones, du dépôt B100T-C1-P2min, analysées par EDXS

Au niveau de la zone 1 où le dépôt est le plus homogène avec des particules sous forme de galets, la composition relative de l'argent est supérieure à 95% (Tableau 9). L'analyse de la zone de défauts (Zone 2) confirme le très faible taux d'argent sur le substrat de nickel (1% Ag). Les zones dénuées de galets sont donc des zones avec très peu d'argent ou sans argent. Nous pouvons conclure que les galets sont bien des particules d'argent et que leur morphologie n'est pas liée à la présence éventuelle d'impuretés détectables par EDXS mais bien à l'influence de l'inhibiteur, ici l'acide tartrique.

Pour compléter cette analyse, le dépôt a été analysé par DRX afin de vérifier une évolution éventuelle du diffractogramme et des phases cristallines en présence. Le diffractogramme obtenu, superposition de deux spectres, celui du nickel et celui de l'argent cubique (3C) est représenté sur la Figure 67.

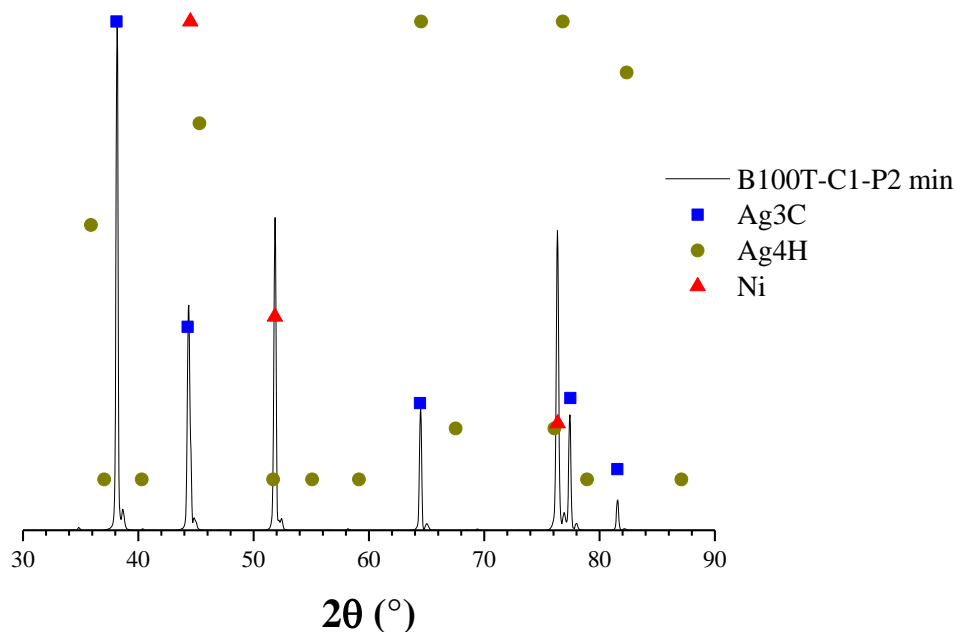


Figure 67 - Diffractogramme du dépôt B100T-C1-P2min

Des pics de nickel sont dus au substrat de nickel à cause de l'inhomogénéité en épaisseur du dépôt. Les autres pics sont liés aux particules d'argent qui constituent le dépôt et qui ont une structure cristalline cubique.

La comparaison des diffractogrammes des dépôts, élaborés dans les bains B100C et B100T, met en évidence la différence de leurs structures cristallines (Figure 68). Deux phases différentes d'argent coexistent dans le B100C alors qu'une seule phase d'argent est présente dans le B100T. Cette différence est particulièrement significative dans l'intervalle angulaire 35-42° et à 82°. Dans l'intervalle 35-42°, la présence des deux phases se manifeste par un double pic à 36° et un pic très large à 38° qui correspondent à la coexistence des phases Ag4H et Ag3C dans le dépôt élaboré dans B100C. Le pic très fin positionné à 38° est celui du dépôt élaboré dans B100T correspondant à la phase 3C. A 82°, le dépôt dans le bain B100T reste le seul à présenter un pic correspondant à la phase Ag3C. Cela montre que la phase 3C l'emporte dans le cas des dépôts obtenus dans ce bain. En définitive, cette évolution de structure cristalline peut s'expliquer par la nature de l'acide utilisé.

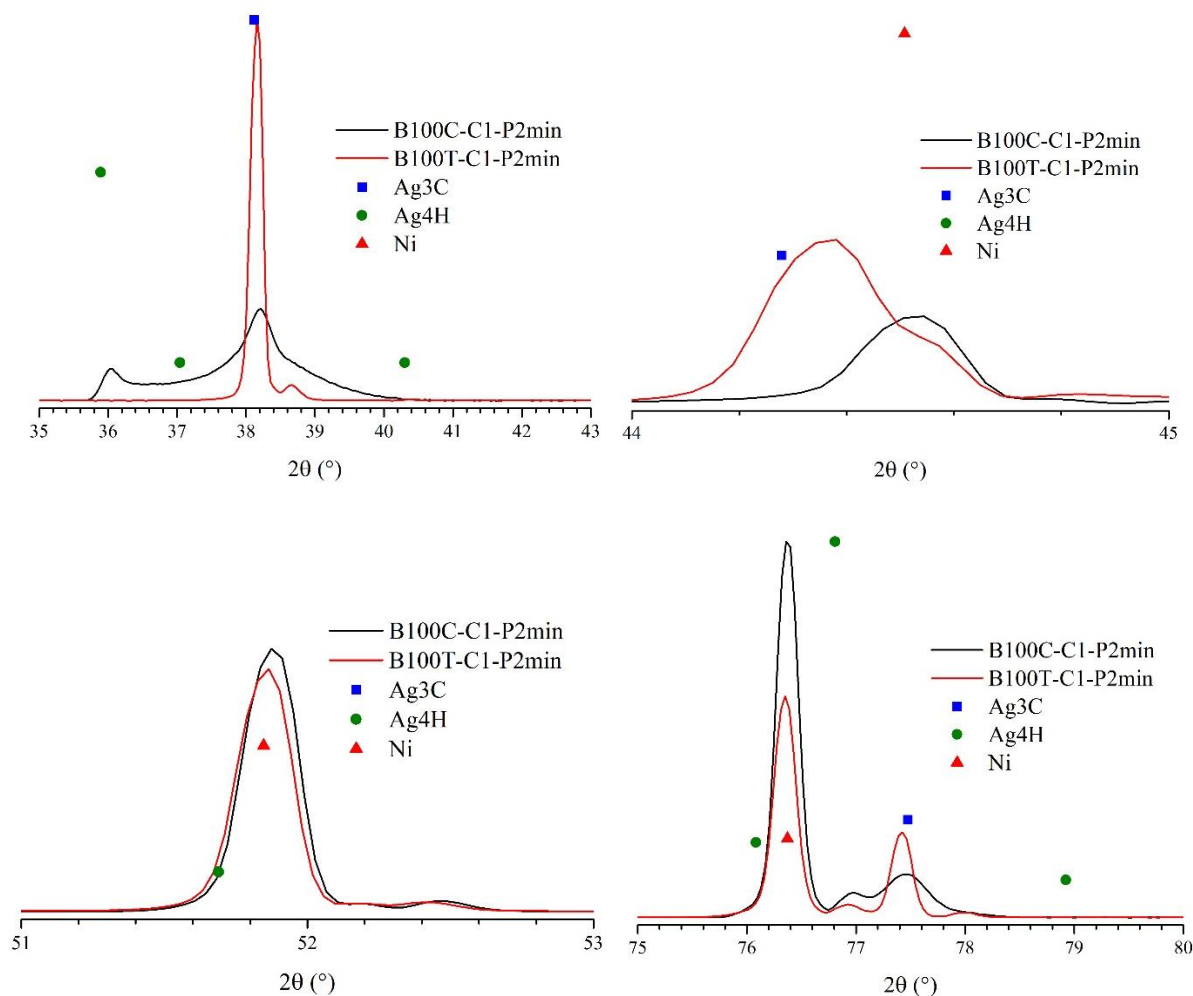


Figure 68 - Comparaison des diffractogrammes des dépôts : B100C-C1-P2min et B100T-C1-P2min

3.3.4. Bain à base de mélanges acide citrique / acide tartrique

Dans cette partie, l'électrolyte est constitué du mélange des deux inhibiteurs, étudiés précédemment, avec différentes proportions. Le but reste toujours l'étude de l'influence de la composition du mélange sur la morphologie des dépôts et leur rugosité.

Nous avons vu dans les sections précédentes qu'indépendamment du bain de référence, la concentration 0,015 mol d'acide choisie correspond à une proportion d'inhibition des dendrites de 100%. Cette concentration, somme des concentrations molaires des deux inhibiteurs dans le mélange, sera également retenue pour définir la proportion de chaque acide dans ce mélange. Ainsi, trois autres formulations de bain ont été définies : 75% acide citrique (C)/ 25% acide tartrique (T) ; 50% C/50% T et 25% C/75% T. Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions que les bains de référence, soient une densité de courant de -1 mA/cm² et un mode d'impulsion P2min pour un temps de dépôt de 30 min.

3.3.4.1. Bain 75C/25T

Ce bain nommé (B75C/25T) et qui contient 75% mol d'acide citrique et 25%mol d'acide tartrique a la composition suivante : 0,2 mol/L AgNO_3 , 0,01125 mol/L Acide citrique, 0,00375 mol/L Acide tartrique et 0,3 mol/L HNO_3 .

Les dépôts élaborés sont intitulés (B75C/25T-C1-P2min). Leur morphologie a été étudiée par observation MEB à faible grandissement et profilométrie optique sur une grande surface de l'échantillon. Les images obtenues sont représentées respectivement sur les Figure 69 a et b.

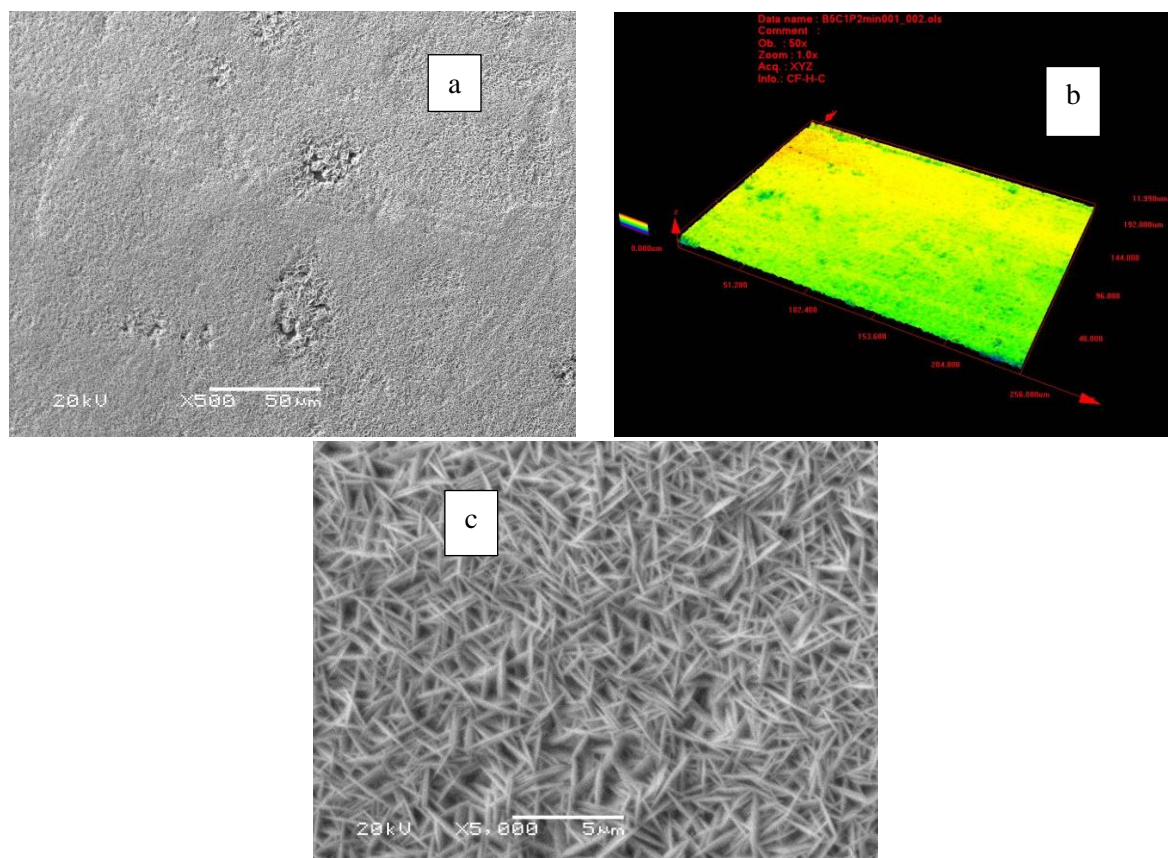


Figure 69 - Images MEB (a et c) et Cartographie de la rugosité (b) du dépôt B75C/25T-C1-P2min

Les résultats montrent que les dépôts sont homogènes avec peu de zones dénudées (défauts) et ne présentent pas de fissures. Pour étudier la morphologie des particules d'argent l'observation MEB a été réalisée à fort grandissement et donne l'image représentée sur la Figure 69 c. Cette image permet de mettre en évidence des particules de forme aciculaire comme pour le bain à base d'acide citrique. Le traitement par ImageJ de cette image donne une taille moyenne des particules de 1,7 μm .

L'analyse DRX des dépôts a été également réalisée et le diffractogramme obtenu est représenté sur la Figure 70. Ce diffractogramme, semblable à celui obtenu pour les dépôts élaborés dans un bain d'acide citrique, est une superposition d'un ensemble de pics signatures de différentes structures cristallines. La première structure correspond à celle du substrat de nickel, les deux autres sont celles de l'argent à savoir les phases cubique (Ag3C) et hexagonale (Ag4H). A priori, l'obtention de particules d'argent ayant deux phases cristallines avec une forme aciculaire est certainement corrélée à l'acide citrique présent majoritairement dans le bain.

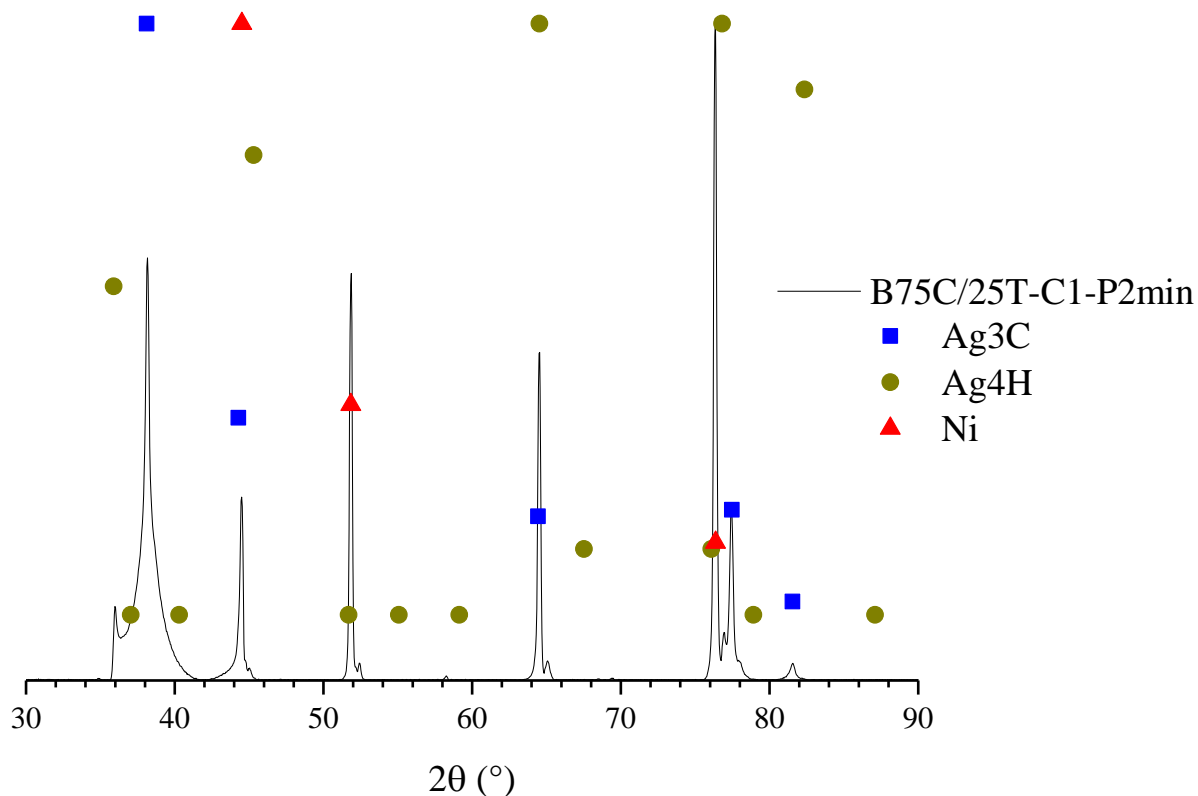


Figure 70 - Diffractogramme du dépôt B75C/25T-C1-P2min

3.3.4.2. Bain 50C/50T

Ce bain nommé (B50C/50T) est un mélange de 50% acide citrique et de 50% acide tartrique sur la base d'une concentration totale d'inhibiteurs de 0,015 mol/L. La composition de ce bain est la suivante : 0,2 mol/L d'AgNO₃, 0,0075 mol/L d'acide citrique, 0,0075 mol/L d'acide tartrique et 0,3 mol/L d'HNO₃. La morphologie de surface des dépôts nommés (B50C/50T-C1-P2min) a été étudiée par observation MEB et par profilométrie optique (Figure 71). Les images obtenues montrent un dépôt homogène avec très peu de zones de défauts et sans fissures.

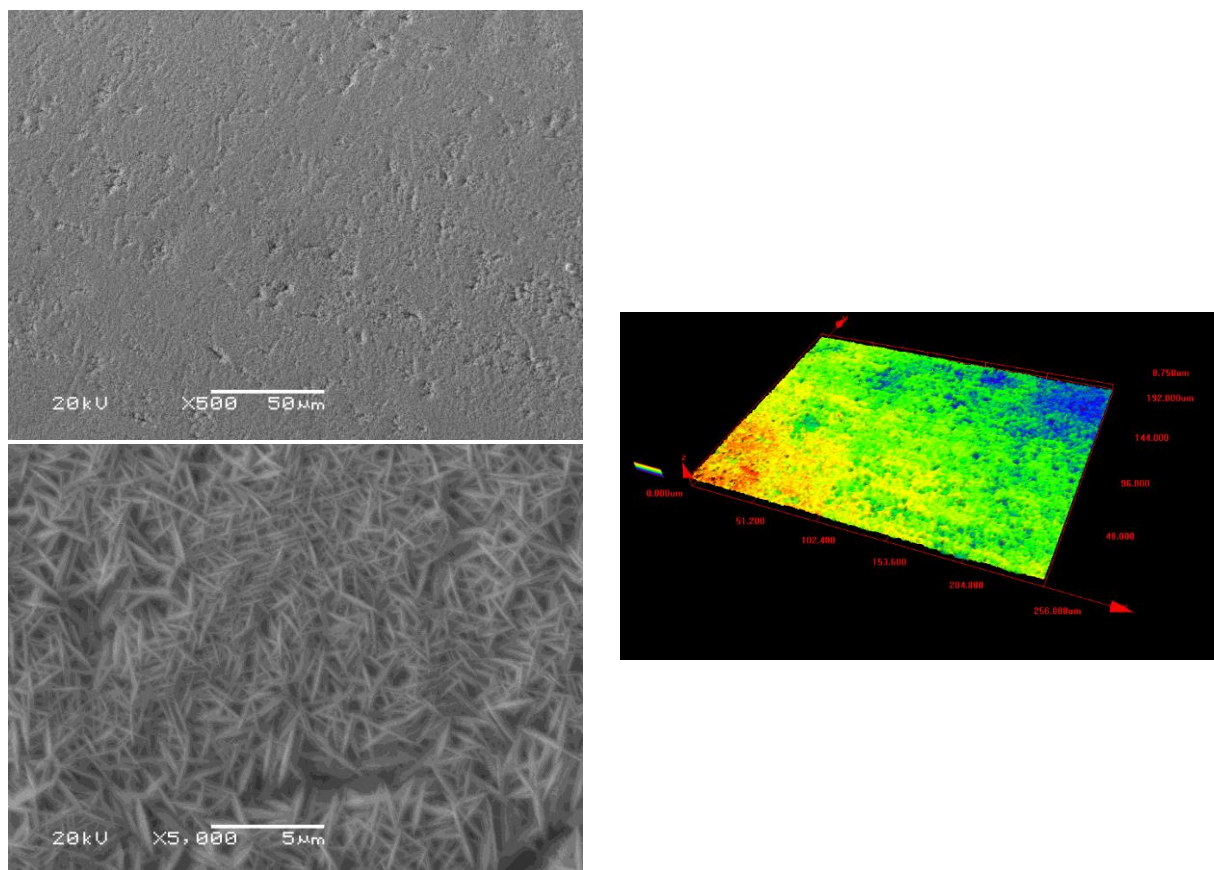


Figure 71 - Images MEB (a et c) et représentation 3D de la rugosité (b) du dépôt B50C/50T-C1-P2min

L'observation MEB à fort grandissement (Figure 71.c), montre que le dépôt est constitué de particules d'argent de forme aciculaire avec une taille moyenne de 1,8 µm. Pour cette deuxième formulation du bain B50C/50T, l'analyse de la morphologie des particules suggère que le mécanisme de déposition est gouverné par la proportion d'acide citrique contenue dans ce bain. Comme pour le bain précédent (B75C/25T), l'analyse de la structure par DRX conduit à un diffractogramme qui montre la superposition des deux phases d'argent : cubique et hexagonale, et la présence du nickel (Figure 72).

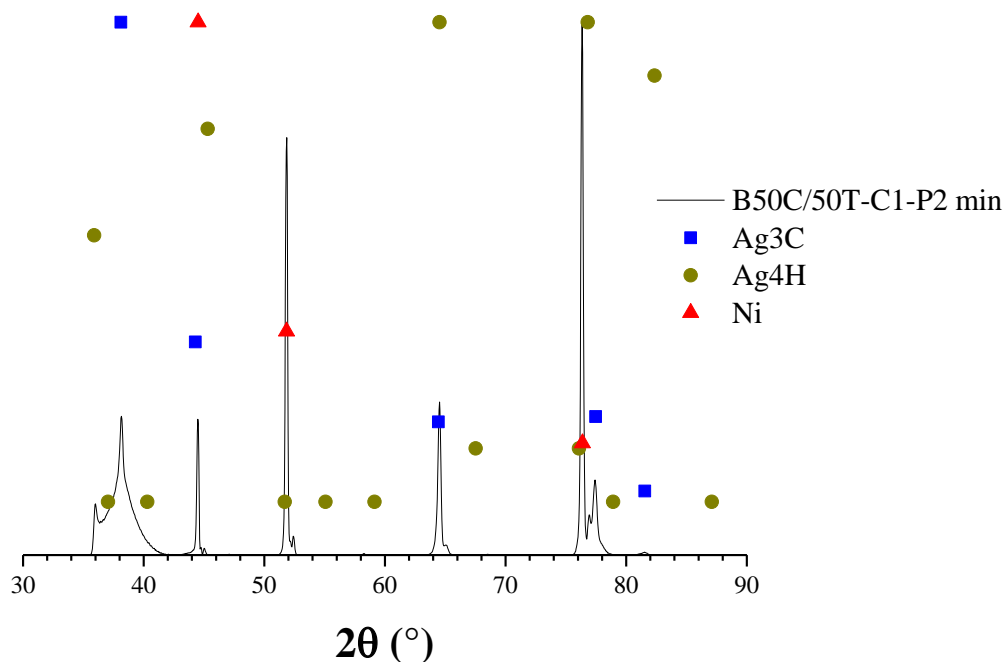


Figure 72 - Diffractogramme du dépôt B50C/50T-C1-P2min

Les analyses morphologiques et par DRX ne révèlent pas de particules d'argent sous forme de galets et de structure entièrement cubique comme dans le cas d'un bain à base d'acide tartrique. Il en résulte que s'il y a une compétition des mécanismes, celui de l'acide citrique est certainement prédominant. Pour appuyer cette affirmation, il est nécessaire d'observer le mécanisme de croissance des cristaux d'argent en présence de ces deux acides avec le même pourcentage molaire. Ainsi, une étude cinétique des dépôts a été réalisée dans le bain 50/50 en appliquant une densité de courant de -1 mA/cm^2 pour sept durées de déposition: 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 20 minutes. La surface des dépôts élaborés a été observée par MEB et les images obtenues sont représentées sur la Figure 73.

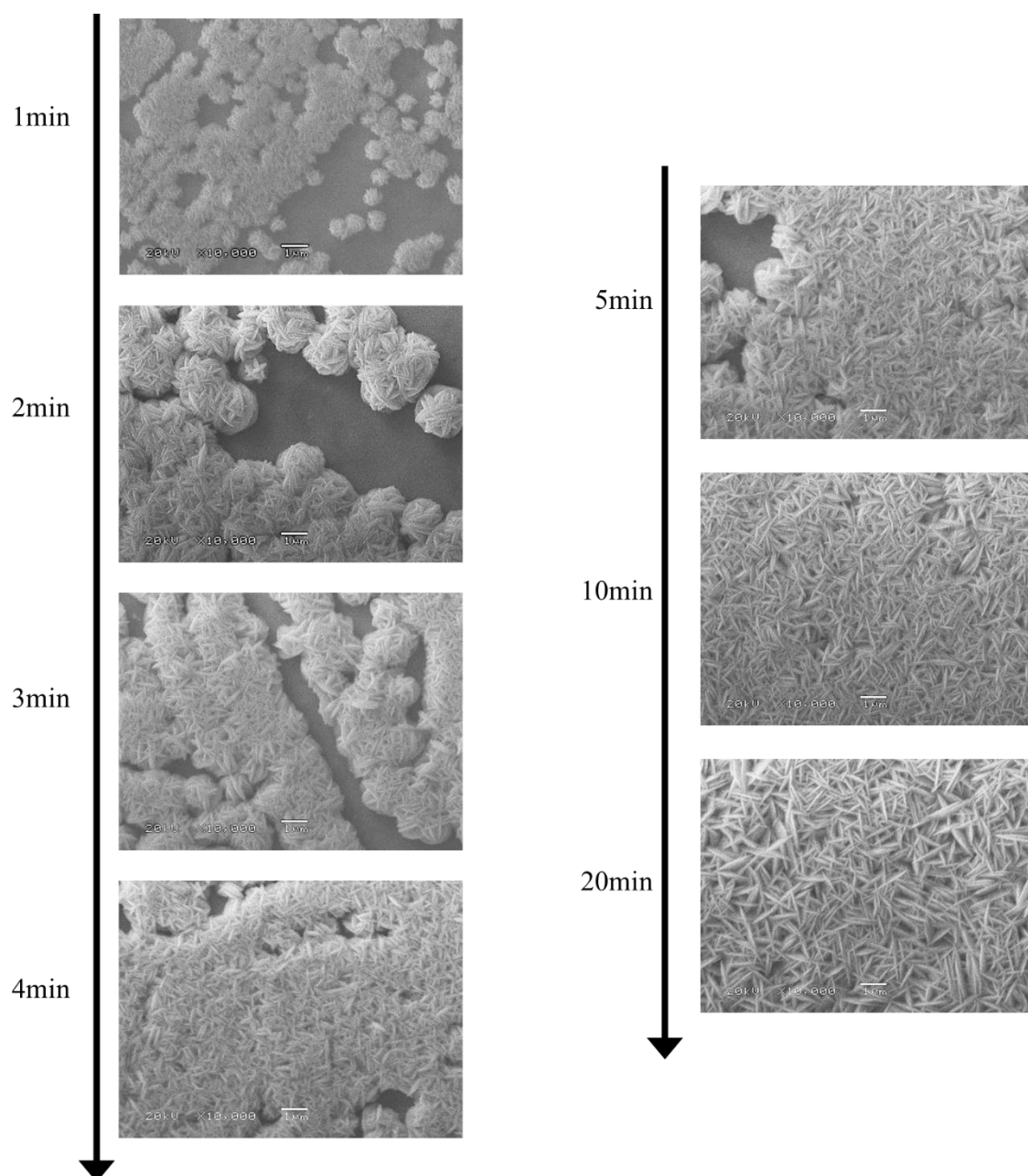


Figure 73– Images MEB des dépôts d'argent obtenus dans le bain B50C/50T à une densité de courant imposé de -1 mA/cm^2 pour différentes durées de déposition : 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 20 min

Lors du premier dépôt (1min), les particules d'argent ont une forme aciculaire et se regroupent en amas de forme sphérique. Après une minute supplémentaire (2min), les amas croissent en même temps que l'accroissement de la taille des particules. A partir de quatre minutes, les différents blocs d'amas commencent à se réunir pour former une couche d'argent. De quatre à dix minutes, cette couche devient de plus en plus homogène et au-delà de dix minutes, le recouvrement est total.

En définitive, on constate qu'au cours des premières minutes du dépôt, les particules d'argent sont de formes aciculaires et se regroupent ensuite pour former une couche d'argent. Ces résultats justifient également le choix de la durée du pulse utilisée dans cette étude (2 min). La coexistence des deux phases cristallines se produit donc directement lors de la formation des particules.

Les mécanismes de déposition associés aux deux inhibiteurs ont probablement lieu simultanément mais le mécanisme correspondant à l'acide citrique l'emporte sur celui de l'acide tartrique. Différentes hypothèses peuvent être formulées pour expliquer le mécanisme de formation des dépôts. La première hypothèse est que, puisque l'acide citrique implique la formation de structures à la fois 3C et 4H et que l'acide tartrique ne présente qu'une structure 3C, l'ajout d'acide tartrique n'a alors pas d'influence. La deuxième suppose que le mécanisme de formation du complexe d'acide citrique est dominant et empêche la formation du complexe lié à l'acide tartrique et par conséquent la formation de particules uniquement de structure 3C.

Cette étude cinétique mérite d'être approfondie en augmentant la proportion d'acide tartrique dans l'électrolyte.

3.3.4.3. Bain 25C /75T

La dernière formulation du bain utilisée correspond à une solution contenant 25% d'acide citrique et 75% d'acide tartrique. Ce bain intitulé B25C/75T a donc la composition suivante : 0,2 mol/L AgNO_3 , 0,00375 mol/L Acide citrique, 0,01125 mol/L Acide tartrique et 0,3 mol/L HNO_3 .

Les dépôts élaborés sont nommés B25C/75T-C1-P2min. Leur observation MEB (Figure 74.a et c) et analyse profilométrique (b) sur une grande surface du dépôt montre que ce dernier est homogène Figure 74.

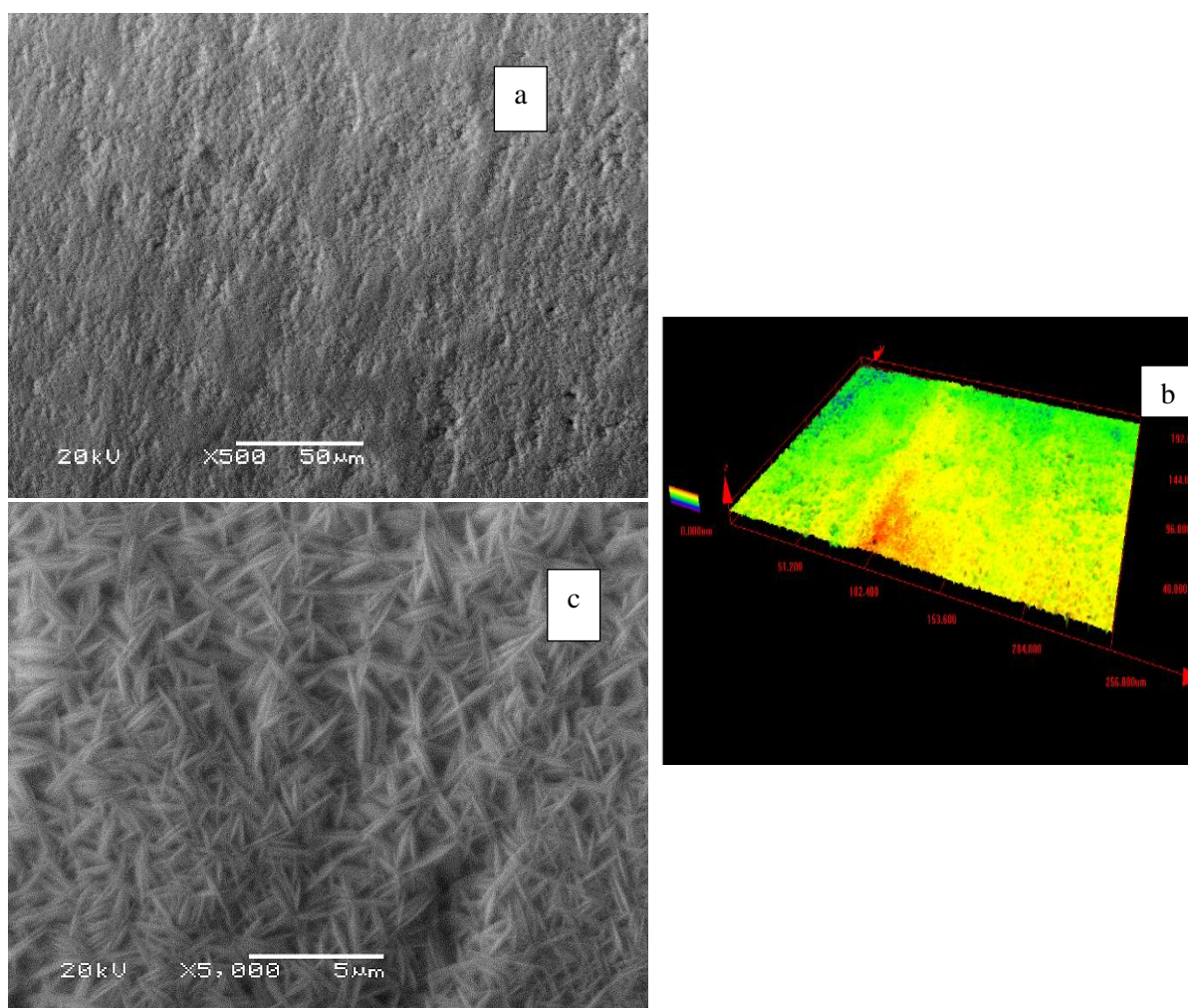


Figure 74 - Images MEB (a et c) et cartographie 3D de la rugosité (b) du dépôt B25C/75T-C1-P2min

L'observation MEB à fort grandissement révèle la morphologie des particules d'argent (Figure 74.c). Bien que l'acide tartrique soit majoritaire dans l'électrolyte, cette image montre que les particules restent de forme aciculaire mais avec une taille moyenne de 2 μm (déterminé par ImageJ®). L'acide citrique semble déterminant lors de la formation des particules.

Le diffractogramme de l'analyse DRX (Figure 75) confirme encore une fois la présence de deux phases d'argent hexagonal et cubique signatures de la structure des particules aciculaires. Ainsi, le mécanisme prédominant lors des étapes de germination/croissance restera celui de l'acide citrique indépendamment de la concentration de l'acide tartrique dans le bain.

Il semble que lorsqu'il est mélangé avec l'acide citrique dans différentes proportions, l'acide tartrique est non seulement un inhibiteur de la croissance de dendrites, mais aussi a un rôle de nivelant du dépôt d'argent [80].

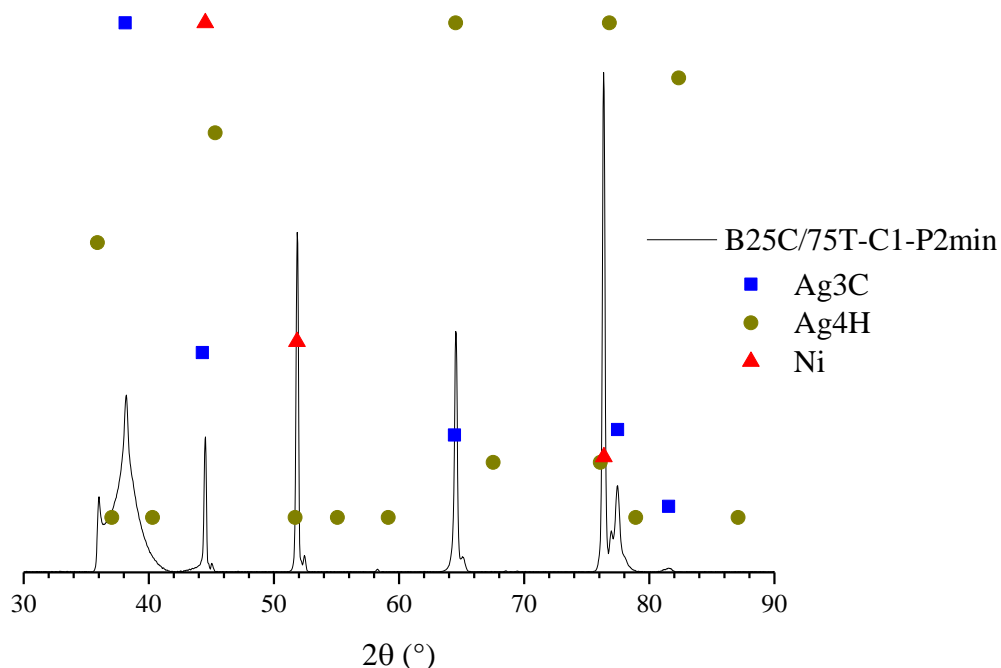


Figure 75 - Diffractogramme du dépôt B25C/75T-C1-P2min

3.3.5. Discussion

Lors de la réalisation des dépôts d'argent, les mêmes paramètres électrochimiques ont été appliqués : -1 mA/cm^2 , mode impulsion P2min pour une durée de 30 min. Le paramètre variable était la composition de l'électrolyte et en particulier la concentration des acides citrique et tartrique. En comparant les résultats obtenus, nous avons mis en évidence que la composition de l'électrolyte avait une influence sur l'homogénéité des dépôts et sur la morphologie des particules d'argent. Les dépôts sont plus homogènes lorsqu'ils sont réalisés avec des électrolytes contenant de l'acide citrique. La présence d'acide citrique dans l'électrolyte permet d'obtenir des particules d'argent de forme aciculaire en comparaison avec les particules sous forme de galets mise en évidence pour le bain à base d'acide tartrique uniquement B100T (Figure 76).

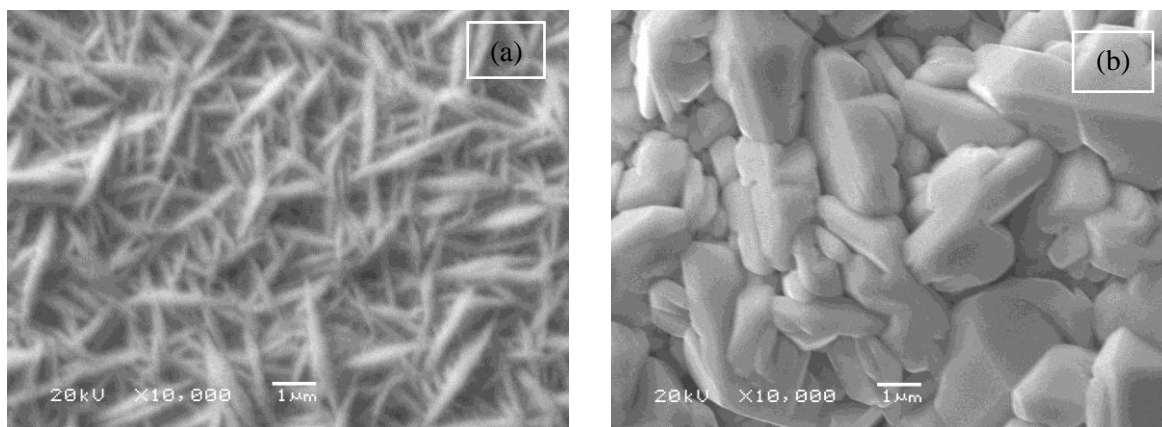


Figure 76 - Comparaison des morphologies des particules d'argent en fonction de l'électrolyte : B100C (a) et B100T (b)

La différence est en lien étroit avec le mécanisme de croissance/germination des particules qui conduit à la formation de deux structures cristallines (hexagonale et cubique) en présence d'acide citrique et seulement à une structure cubique avec l'acide tartrique comme l'illustre la comparaison des diffractogrammes de la Figure 77. Cette comparaison montre que la phase cubique 3C devient majoritaire quand le pourcentage d'acide tartrique augmente dans le bain. L'intensité du pic de diffraction correspondant augmente alors que sa largeur à mi-hauteur du pic diminue. Ceci indique probablement une augmentation du nombre de cristallites et la diminution de leur taille.

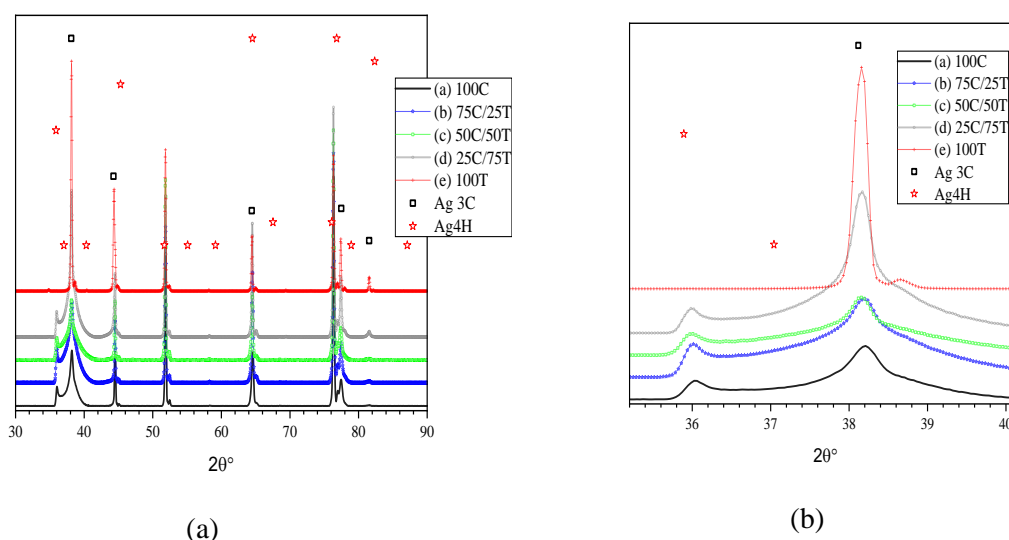


Figure 77 - Comparaison des diffractogrammes des dépôts réalisés à partir de différentes compositions de bains : B100C, B75C/25T, B50C/50T, B25C/75T et B100T (a) et zoom de la zone 35 à 41° (b)

Les deux morphologies observées pour les particules d'argent sont liées aux espèces chimiques en présence dans le bain lors des dépôts et qui affectent le mécanisme favorisant ou non telle ou telle phase cristallographique. De plus, l'observation à l'œil nu de ces deux morphologies a montré une différence de couleur. En effet, les dépôts constitués des deux phases d'argent ont une coloration grise alors que ceux constitués seulement de la phase cubique d'argent sont blancs.

3.4. Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la densité de courant

Une des solutions, pour obtenir des dépôts plus homogènes tout en limitant les zones de défauts, est l'ajout d'agents nivelants. Ces derniers qui permettent de créer plus de centres actifs sur la surface du nickel conduisent à une répartition uniforme des premiers germes. L'autre solution consiste à augmenter la densité de courant afin de déposer plus d'argent mais cette dernière ne doit pas dépasser un certain seuil pour réduire, voire éviter, l'effet de pointe d'une part et ne pas fragiliser le dépôt d'autre part par l'apparition de fissures liées aux contraintes mécaniques générées par le dégagement de dihydrogène lors de l'élaboration du revêtement.

Dans cette partie, on considèrera les bains de référence B100C et B100T ainsi que le bain constitué du mélange des deux acides citrique et tartrique B50C/50T.

Les effets de la densité de courant sur les dépôts électrochimiques concernent la modification de la taille des particules d'argent, de la quantité d'argent déposée ou encore de l'épaisseur effective de la couche déposée.

3.4.1. Bain à base d'acide citrique (B100C)

Les densités de courant choisies dans cette étude se situent dans le domaine cathodique, dans l'intervalle $0,5 \text{ mA/cm}^2$ à 3 mA/cm^2 avec un pas de $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Les dépôts obtenus sont observés par MEB.

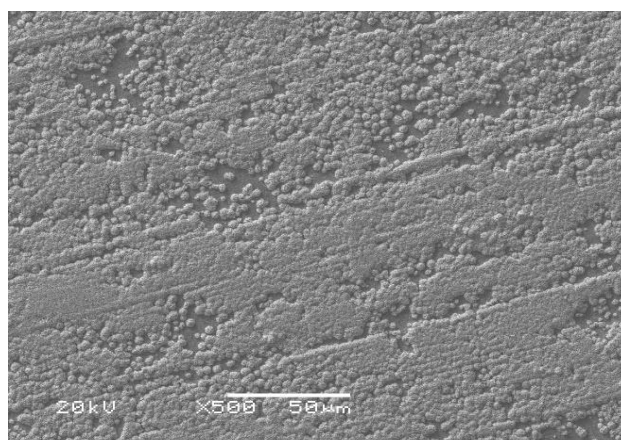


Figure 78 - Image MEB du dépôt d'argent B100C-C0,5-P2min

L'image du dépôt réalisé à $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ (Figure 78), comparée aux images acquises, avec le même grandissement, pour les autres densités de courant (non présentées par souci d'allègement du manuscrit) montre une inhomogénéité manifeste de ce revêtement et permet d'exclure cette densité de courant du protocole de déposition.

Les images à fort grandissement montrent que les autres courants permettent d'obtenir des dépôts beaucoup plus homogènes (Figure 79) et les particules sont toutes de forme aciculaire.

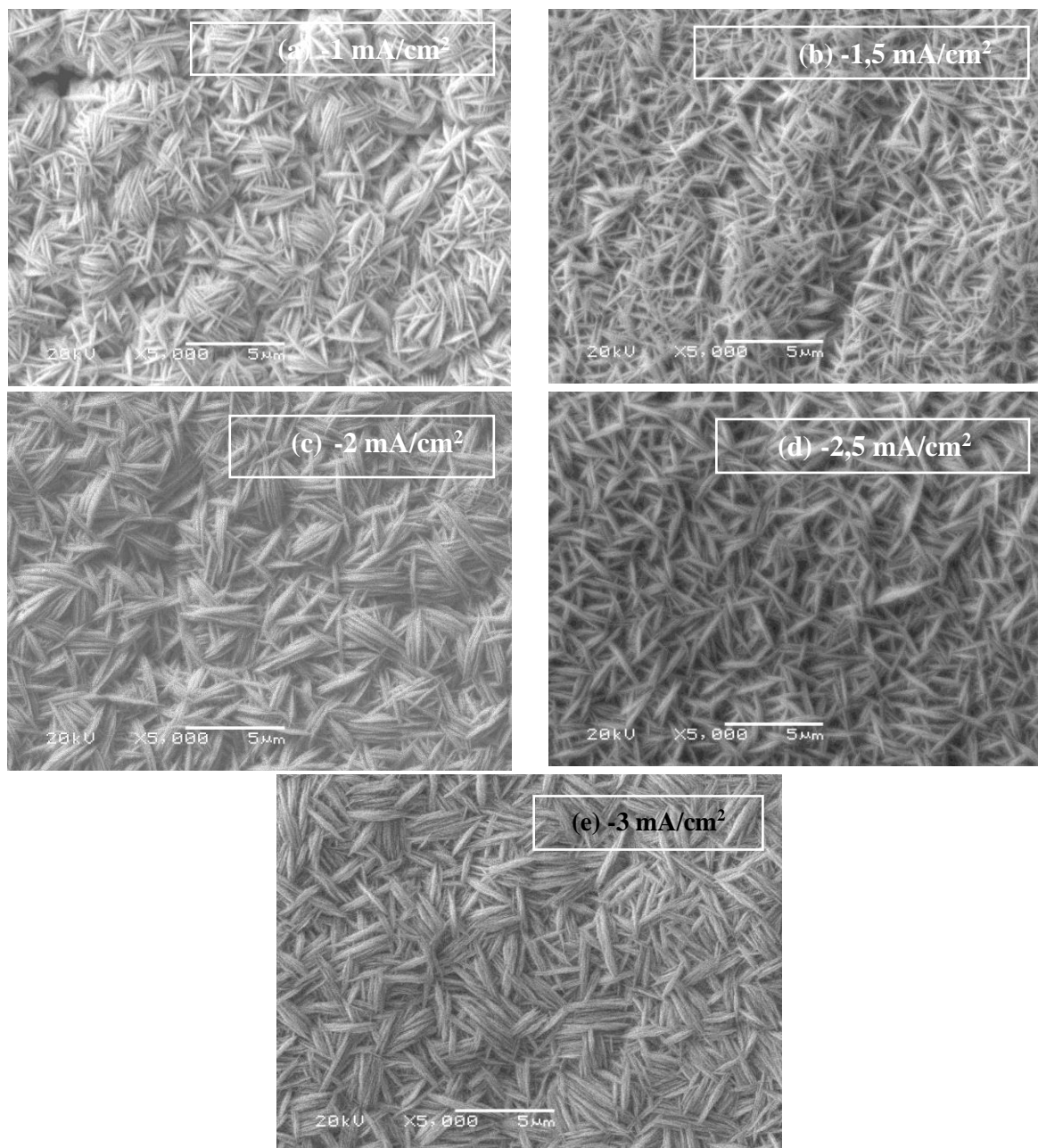


Figure 79 - Morphologie de surface des dépôts dans le bain B100C en fonction de la densité de courant imposé : (a) -1 mA/cm^2 , (b) $-1,5 \text{ mA/cm}^2$, (c) -2 mA/cm^2 , (d) $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ et (e) -3 mA/cm^2

Après avoir effectué les dépôts et sélectionnés les plus homogènes, nous avons déterminé la masse d'argent déposée et la taille des particules pour chaque densité de courant. Les deux grandeurs augmentent quand la densité de courant augmente. La masse d'argent déposée par unité de surface passe de $0,002$ à $0,007 \text{ g/cm}^2$ et la taille des particules est comprise entre $1,4$ et $2,4 \text{ }\mu\text{m}$ dans l'intervalle des densités de courants étudiés.

3.4.2. Bain à base d'acide tartrique

L'observation, par MEB, de la surface des dépôts obtenus montre que le taux de recouvrement du substrat augmente quand la densité de courant augmente (Figure 80). En effet, à -1 mA/cm^2 , la surface montre presque autant de zones recouvertes d'argent que de zones dénudées (substrat). A -2 mA/cm^2 , le substrat est pratiquement recouvert d'argent avec quelques zones sans argent (défauts). A -3 mA/cm^2 , la surface est entièrement recouverte et les zones de défauts sont très rares et d'étendue très réduite. Ces résultats montrent que pour obtenir un dépôt recouvrant l'intégralité du substrat il faudra travailler avec des densités de courant supérieures à -1 mA/cm^2 . Avec cette composition d'électrolyte, nous obtenons également des dépôts dont la masse surfacique augmente avec la densité de courant de 2.5 mg/cm^2 à $\sim 6 \text{ mg/cm}^2$, pour une densité de courant imposé de -3 mA/cm^2 . Cependant, l'analyse des images MEB à fort grandissement a montré que la taille moyenne des particules d'argent reste proche de $2 \mu\text{m}$. Il faut noter toutefois une certaine difficulté pour délimiter le contour des particules lors du traitement. En effet, à -1 mA/cm^2 les particules sont moins regroupées alors que à -3 mA/cm^2 le dépôt est compact.

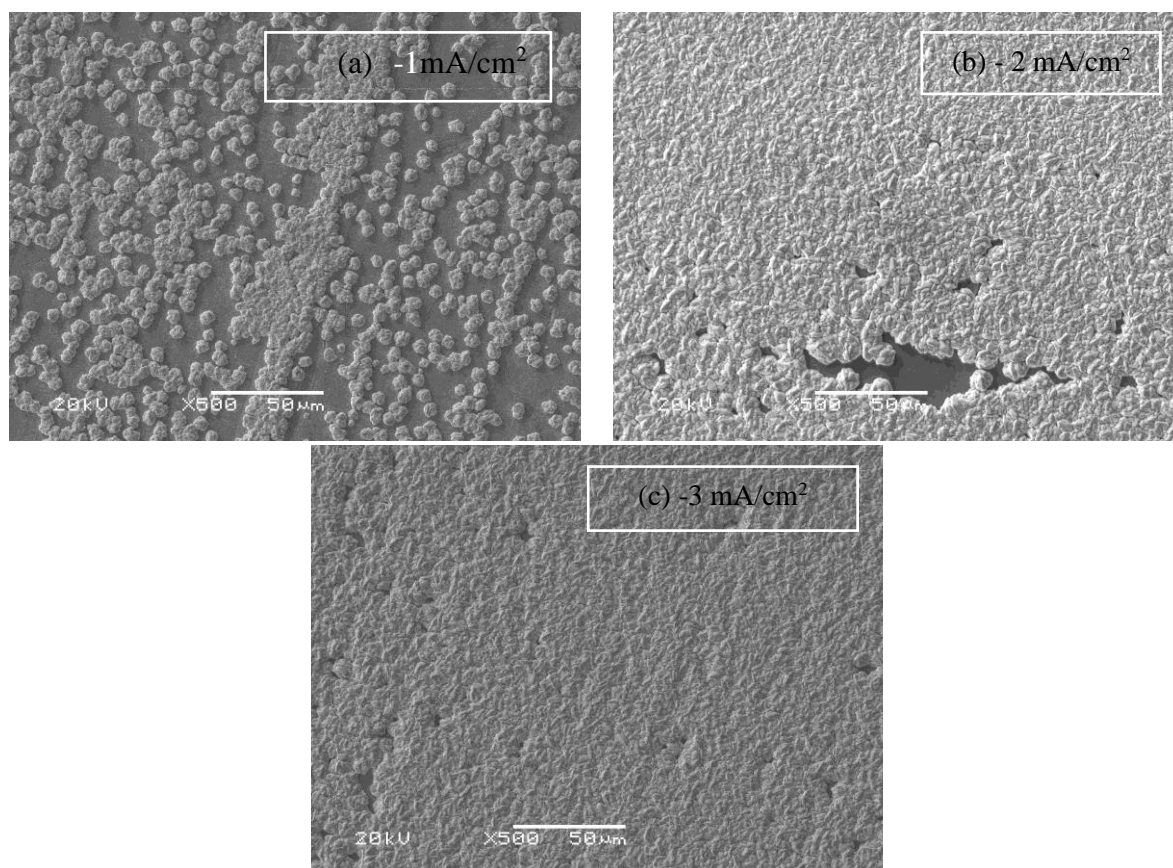


Figure 80 - Morphologie en fonction de la densité de courant appliquée pour le bain B100T

3.4.3. Bain à base du mélange acide citrique / acide tartrique

Après avoir étudié les électrolytes avec un seul inhibiteur de dendrites (acide citrique ou acide tartrique), l'étude de l'effet de la densité de courant porte sur l'électrolyte constitué d'un mélange des deux inhibiteurs à égales proportions soit 50/50.

L'étude morphologique des dépôts par MEB donne les images représentées sur la Figure 81. Les images montrent la présence de défauts à -1 et $-1,5 \text{ mA/cm}^2$ et qui deviennent rares voire inexistantes pour des

densités de courant supérieures. Notons que la présence de défauts plus marqués pour $-1,5 \text{ mA/cm}^2$ est probablement due à l'état de surface du substrat avant dépôt.

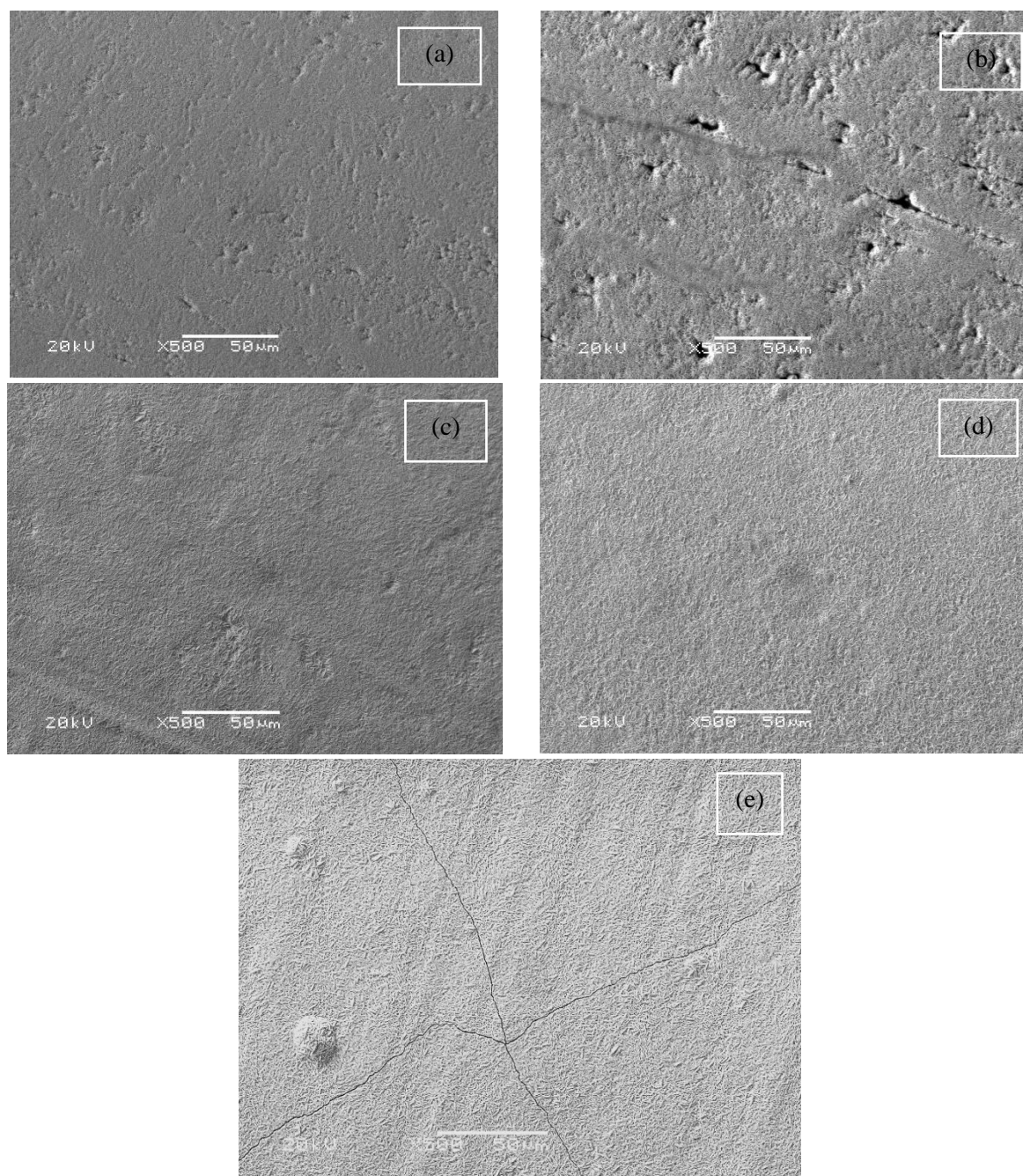


Figure 81 - Variation de la morphologie en fonction de la densité de courant imposée avec un pulse de 2 min pour le bain B50C/50T : (a) -1 mA/cm^2 , (b) $-1,5 \text{ mA/cm}^2$, (c) -2 mA/cm^2 , (d) $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ (e) -3 mA/cm^2

Ainsi, pour avoir des dépôts homogènes, il faut travailler à partir de -2 mA/cm^2 . Cependant, des fissures sont observées à -3 mA/cm^2 car le dépôt étant plus épais, il en résulte une augmentation des contraintes internes et un manque d'adhérence (Figure 81). Pour remédier à ce problème, à masse d'argent constante, il faut utiliser une impulsion plus courte (i.e. P1min) ou encore travailler avec des additifs.

Ainsi, pour avoir des dépôts homogènes, il faut travailler au-delà de -2 mA/cm^2 . Cependant, des fissures sont observées à -3 mA/cm^2 . Ceci est dû probablement à une augmentation du dégagement des bulles

de dihydrogène qui induit une augmentation des contraintes internes et une perte d'adhérence du dépôt. On constate également que la masse d'argent par unité de surface augmente avec la densité de courant les valeurs observées étant comprise entre $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ à $\sim 6 \text{ mg/cm}^2$). La variation de la densité de courant n'a que peu d'influence sur la taille des particules. Pour l'ensemble des dépôts obtenus dans le B50C/50T, la taille moyenne des particules est de $1,93 \pm 0,17 \mu\text{m}$.

L'augmentation de l'épaisseur effective avec la densité du courant imposée est confirmée par la superposition des diffractogrammes (Figure 82) des échantillons B50C/50TP2min (C1, C2, C3). En effet, les pics associés au substrat de Ni diminuent avec l'augmentation de la densité de courant et par conséquent avec l'épaisseur du dépôt. La diminution de l'intensité des pics est liée au phénomène d'absorption des photons x diffractés par le substrat après la traversée du dépôt.

Ces diffractogrammes montrent également que la hauteur des pics associés à la phase Ag4H augmente avec l'augmentation de la densité du courant.

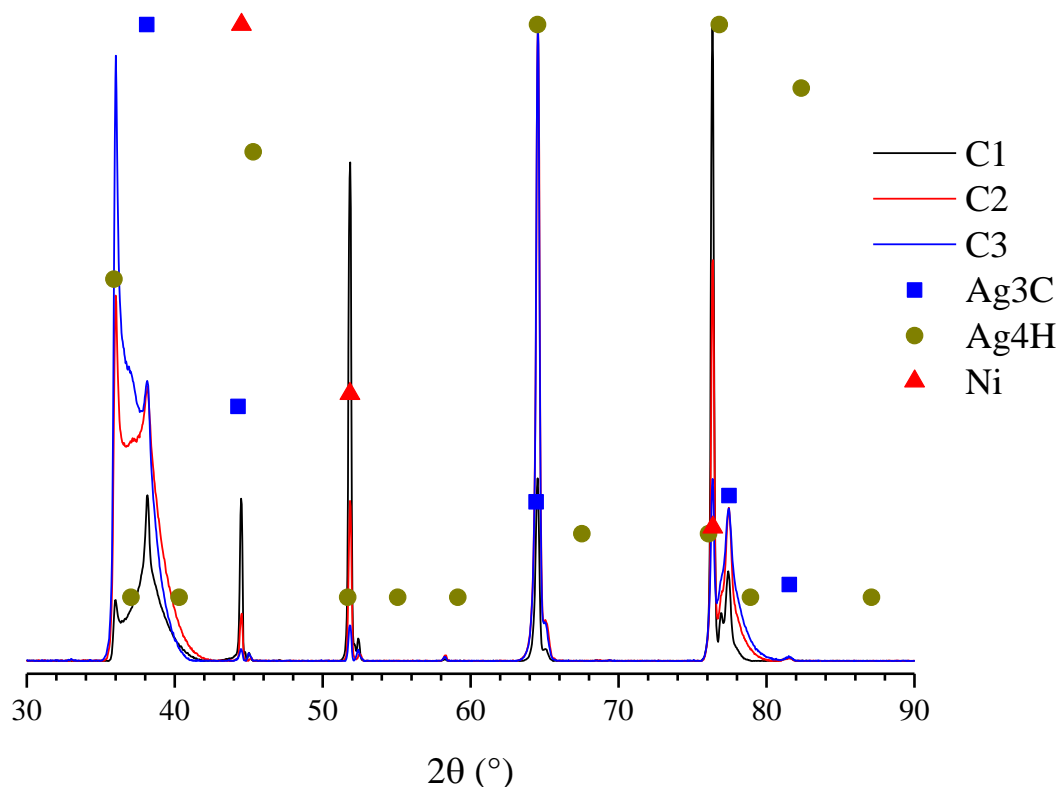


Figure 82- Superposition des diffractogrammes des échantillons B50C/50TP2min pour différentes densités de courant : -1, -2 et -3 mA/cm²

3.4.4. Synthèse

L'augmentation de la densité de courant est un moyen efficace pour élaborer un dépôt réparti de manière homogène sur la surface du substrat. En revanche à partir d'une densité de courant seuil le dépôt devient plus fragile et moins adhérent ce qui se manifeste par l'apparition de fissures. Dans la gamme des densités de courant utilisées, on assiste pour l'ensemble des électrolytes à une augmentation de la masse surfacique d'argent déposée et par conséquent de l'épaisseur effective du dépôt. La taille des particules varie très peu avec la densité, excepté pour le bain B100C.

La variation de la densité de courant constitue également un bon moyen pour élaborer un dépôt ayant l'épaisseur souhaitée. L'apparition toutefois de fissures pour certaines compositions d'électrolyte peut être évitée en travaillant en mode impulsion de durée plus courte ou en ajoutant des additifs afin d'augmenter l'adhérence.

3.4.5. Mécanismes réactionnels

Deux morphologies différentes ont été observées pour l'ensemble des dépôts élaborés. Une morphologie avec des particules de forme aciculaire pour le bain B100C et les mélanges à base des deux acides citrique et tartrique et une autre avec des particules sous forme de galets pour le bain B100T. Cette différence de morphologie est en lien étroit avec le mécanisme de germination / croissance des particules qui conduit à la formation de deux structures cristallines (constituées d'un mélange de mailles hexagonales et cubiques) en présence d'acide citrique et seulement à une structure cristalline avec une maille élémentaire cubique faces centrées lorsque le bain contient que l'acide tartrique. En effet, sous sa forme massive, l'argent cristallise suivant un empilement cubique à faces centrées cFc (JCPDS 04-0783) avec une maille élémentaire de paramètre ($a = 0.4086$ nm). La structure cFc étant compacte, peut être représentée par une structure équivalente résultant de l'empilement des plans (111) et connue sous le nom de structure 3C. La modification de la séquence d'empilement des plans compacts peut conduire à des polytypes de la structure 3C telles que la structure 2H et la structure 4H de symétrie hexagonale [150]. La présence de ces polytypes dans les dépôts d'argent, élaborés par voie électrochimique ou autres, a été rarement rapportée dans la littérature [71,72,150]. Certains, travaux ont obtenu des revêtements avec une structure cristalline d'argent 4H en tant que phase stabilisée [16] et montré la corrélation entre la morphologie de cristaux d'argent et les structures cristallines cFc ou hexagonale [71,72].

D'autre part, certains de ces travaux ont montré qu'il est possible de préparer un dépôt d'argent compact à partir de solutions aqueuses de nitrate d'argent (AgNO_3) et de divers additifs organiques [15,16,72] notamment les hydroxyacides, tels que l'acide citrique (H_3Ci) ou l'acide tartrique (H_2AT). L'ajout de ces hydroxydes joue un rôle très important dans le processus d'inhibition de la croissance en dendrites du dépôt d'argent électrodéposés. Cette inhibition est probablement liée aux caractéristiques structurelles des deux molécules H_3Ci et H_2AT contenant les groupements OH et COOH (Figure 83).

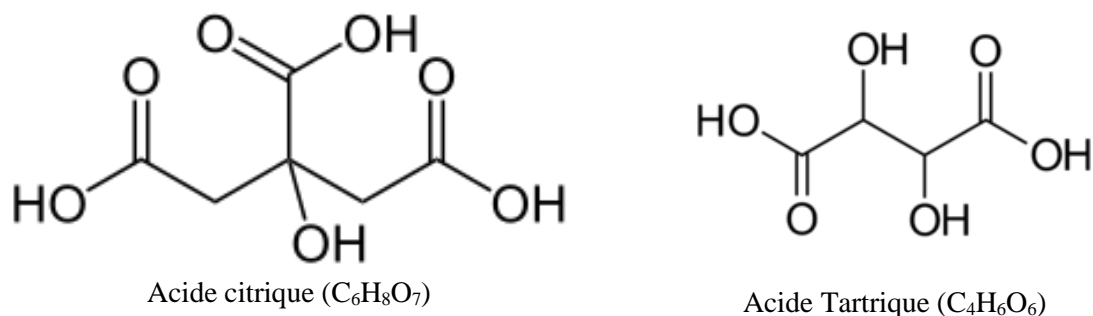
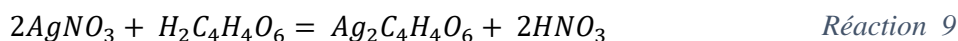
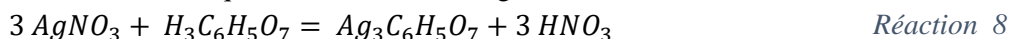


Figure 83 - Structure moléculaire des acides citrique (AC) et tartrique (AT)

Les bains utilisés dans le cas de notre étude sont à base d'acide nitrique HNO₃ dont le pH est dans l'intervalle 1,1 < pH < 2. Ils contiennent également 0,2 M de nitrate d'argent AgNO₃ et 0,015 mM d'acide citrique (AC) et/ou d'acide tartrique (AT). Une concentration minimale de 0,05 M AgNO₃ a été déterminée par Manal et al. [72] pour produire des dépôts de bonne qualité avec une adhérence exceptionnelle sur de l'acier inox. Les conditions d'électrodéposition utilisées sont très proches des nôtres.

Les réactions chimiques entre le nitrate d'argent et les acides AC et AT sont les suivantes :



Dans les conditions expérimentales adoptées, la précipitation du citrate d'argent Ag₃C₆H₅O₇ ou du tartrate d'argent Ag₂C₄H₄O₆ (Figure 84) n'aura pas lieu car ils se dissolvent dans l'acide nitrique. Cette dissolution a été également rapportée dans la littérature [15,16] dans d'autres acides hydroxycarboxyliques. Ainsi, pour empêcher la précipitation il est nécessaire d'optimiser la concentration d'acide nitrique responsable de leur dissolution.

Si on suppose que l'équilibre des réactions (Réaction 8 et Réaction 9) est déplacé vers la gauche, la concentration des ions Ag⁺ dans le bain sera importante pour assurer l'électrodéposition d'argent.

Ces explications montrent la raison pour laquelle les cinq formulations de bains utilisées dans cette étude sont extrêmement stables et peuvent être gardées plus de 6 mois sans aucune altération, ou précipitation de tout résidu.

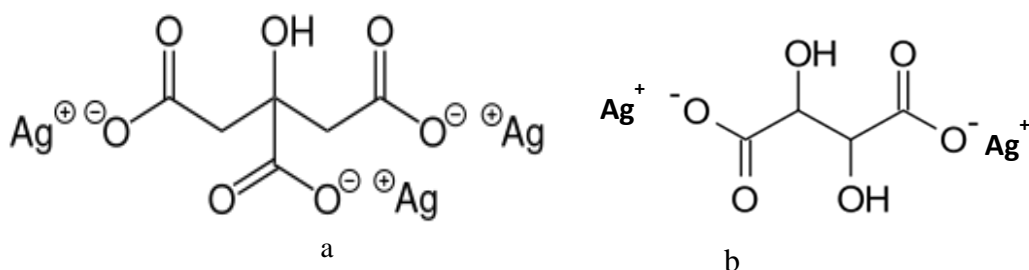
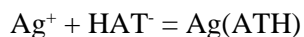


Figure 84 - Structure moléculaire du citrate d'argent (a) et du tartrate d'argent (b).

3.4.6. Bain B100T à base d'acide tartrique (H₂AT)

L'étude comparée de divers agents d'addition a mis en évidence l'activité inhibitrice remarquable de l'acide tartrique [76]. Cette étude a montré qu'au total, il existe plusieurs paramètres de composition non indépendants ([ATH₂], [ATH], [AT²⁻] et pH) susceptibles de jouer un rôle dans le processus d'inhibition des dendrites.

Dans le cas du bain B100T, les dépôts d'argent obtenus sont compacts et homogènes avec une orientation préférentielle. Leur morphologie de surface et leur orientation cristalline dépendent de la concentration des mono-anions tartrate [ATH⁻] effectivement présents en solution. En réagissant avec les cations Ag⁺, ces mono-anions favorisent l'inhibition de la croissance dendritique de l'argent par la formation du complexe de type Ag(ATH) [73] suivant la réaction suivante :



Réaction 10

Au cours de cette étape, déterminante dans l'électrocrystallisation de l'argent en présence de l'acide tartrique, l'adsorption des anions (NO₃⁻) pourrait également intervenir en modifiant considérablement l'état de la surface de l'électrode de travail et en perturbant la vitesse du phénomène de nucléation et de croissance d'argent. Ainsi, la surface de l'électrode n'est jamais totalement active puisqu'elle est le siège de phénomènes d'adsorption et de surcroît de diffusion de molécules [73]. Il a été également mis en évidence que la plupart des caractéristiques structurales des dépôts d'Ag électrodéposés, tels que la morphologie, la rugosité de surface et le degré d'orientation préférentielle selon le plan (111) dépendent de la concentration du complexe Ag(HAT) [73]. En raison de sa neutralité électrique, ce complexe est transporté vers l'électrode de travail par diffusion. Les caractéristiques structurales des dépôts d'argent peuvent être par conséquent modifiées en changeant sa concentration dans le bain d'électrodéposition. Cette concentration peut être facilement contrôlée en modifiant les concentrations de AgNO₃ ou de H₂AT, en ajustant le pH du bain avec la [HNO₃] ou encore en modifiant la composition du bain [80].

3.4.7. Bain B100C à base d'acide citrique (H₃Ci)

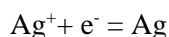
Zarkadas et al. [80] ont étudié un bain proche de notre bain B100C et ont cherché, parmi les espèces suivantes H₃Ci, H₂Ci⁻, H₂Ci²⁻ et Ci³⁻, l'entité pertinente contrôlant les propriétés structurales des dépôts. Ces travaux ont montré que l'entité chimique qui contrôle l'inhibition de la croissance de dendrites est une espèce neutre Ag₂H₂Ci formée dans la solution entre les ions positifs d'argent (Ag⁺) et les anions citrate divalents H₂Ci²⁻. En raison de sa neutralité électrique, Ag₂H₂Ci doit être transporté vers la cathode par diffusion. De plus, il a été vérifié que le composant actif dans la solution (Ag₂H₂Ci) contrôle également les caractéristiques structurelles des dépôts. Tous les dépôts d'argent obtenus en milieu citrate présentent des caractéristiques structurelles très différentes de celles des dépôts préparés à partir de solutions de tartrate [15,16,80].

En définitive, la plupart des caractéristiques structurelles des dépôts d'argent électrodéposés, notamment l'orientation préférentielle ou le type de structure cristalline observée, dépend de la concentration des entités contrôlant l'étape d'inhibition des dendrites (i.e. Ag₂H₂Ci, pour le bain B100C et AgATH pour le bain B100T). Ces caractéristiques peuvent être par conséquent facilement modifiées par la modification de la composition du bain (concentration AgNO₃ et H₃Ci/H₂T) ou par la modification du pH de la solution (modification de la concentration d'acide HNO₃).

3.4.8. Bains B50C/50T, B75C/25T et B25C/75T

A notre connaissance, des études systématiques concernant les bains à base de mélanges d'acide citrique/acide tartrique pour élaborer des dépôts d'argent n'ont jamais été abordées dans la littérature.

Les résultats obtenus dans le cas de bains contenant que l'acide citrique ou l'acide tartrique montrent la complexité des phénomènes se déroulant à l'interface électrode de travail/ solution (dans notre cas : substrat Ni/Ag⁺). L'adsorption des anions NO³⁻ et OH⁻ doit influencer considérablement l'état de surface et le comportement cinétique de l'électrode de travail, dont le blocage au voisinage de l'équilibre diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Un tel déblocage libère des sites où peut se produire l'échange (Réaction 11) tout comme le ferait un processus lent de nucléation.



Réaction 11

De plus, lorsque les deux acides sont présents dans le bain avec différentes proportions, les espèces AgHAT et Ag₂HCl sont transportées vers la cathode par diffusion avec des concentrations différentes. Le déblocage de la surface de l'électrode de travail n'est probablement jamais total, ainsi la morphologie des dépôts obtenus peut être impactée. La différence de morphologie est donc liée à la présence de différents complexes qui influencent les stades de germination/croissance. En effet, on constate que le produit de la réaction résultant de l'acide citrique est asymétrique alors que celui résultant de celle de l'acide tartrique est symétrique (Figure 84). Cette différence de symétrie est probablement à l'origine de la différence des deux morphologies obtenues. Cependant, l'étude des mécanismes conduisant à ces morphologies mérite d'être approfondie. De plus, pour comprendre les mécanismes de croissance et de contrôle de la forme des particules d'argent, il sera intéressant d'utiliser des simulations de dynamique moléculaire [151–153].

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord optimisé les paramètres électrochimiques permettant d'avoir des dépôts homogènes à partir des deux formulations de bain de référence utilisées. Les résultats ont montré que la durée des impulsions conditionne la taille des particules d'argent déposées ainsi que leur répartition sur le substrat. L'effet de la durée est plus marqué dans le cas du bain à base d'acide tartrique. Pour le bain à base d'acide citrique, un taux de recouvrement plus important, une rugosité moyenne plus faible et un Rz_{jis} faible ont été obtenus avec une impulsion de 2min. Cette durée d'impulsion a donc été retenue pour l'ensemble des protocoles expérimentaux adoptés. Pour le bain à base d'acide tartrique, des dépôts avec des particules de différentes tailles ont été obtenus avec une impulsion de 5min mais ces dépôts restent non homogènes. Pour améliorer le taux de recouvrement, il est important de choisir des paramètres électrochimiques ajustables tels que la composition de l'électrolyte ou la densité de courant. Des impulsions relativement courtes favorisant l'adhérence et en l'occurrence le mode d'impulsion P2min s'imposent dans ce cas.

Dans le cas des bains à base de mélanges des deux inhibiteurs étudiés (acides citrique et tartrique), nous avons fait varier d'abord leur concentration, les autres paramètres étant égaux par ailleurs. Nous avons mis en évidence que la composition de l'électrolyte affecte fortement l'homogénéité des dépôts et la morphologie des particules d'argent. La présence d'acide citrique donne des particules de forme aciculaire en comparaison avec les particules sous forme de galets pour le bain à base d'acide tartrique uniquement. Cette différence de morphologie est en lien étroit avec le mécanisme de germination / croissance des particules qui conduit à la formation de deux structures cristallines (constituées d'un mélange de mailles hexagonales et cubiques) en présence d'acide citrique et seulement à une structure cristalline avec une maille élémentaire cubique faces centrées lorsque le bain contient que l'acide tartrique. Par ailleurs, pour confirmer les résultats de la DRX, l'observation à l'œil nu a montré que les

deux morphologies obtenues se distinguent par une différence de couleur. En effet, les dépôts constitués des deux phases d'argent ont une coloration grise alors que ceux constitués seulement de la phase cubique d'argent sont blancs.

L'autre paramètre considéré dans cette étude a été la densité de courant. Les résultats ont montré que son augmentation est un moyen efficace pour élaborer des dépôts homogènes ayant l'épaisseur souhaitée. En revanche à partir d'une densité de courant seuil le dépôt devient plus fragile et moins adhérent ce qui se manifeste par l'apparition de fissures pour certaines compositions d'électrolyte. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de travailler en mode impulsion de durée plus courte ou en ajoutant des additifs permettant d'améliorer l'adhérence. Etant donné le domaine d'application de ces revêtements, l'ajout d'additifs (qui sont en général des molécules organiques) peut générer une perte de conductivité électrique du composant. Pour cette raison, dans ce travail nous avons alors évité l'utilisation de ces additifs et travaillé à une densité de courant de -1 mA/cm^2 et à un pulse de 2 min. L'adhérence des revêtements d'argent obtenus dans les bains à base d'un mélange acide citrique/tartrique semble meilleure que celle de B100C, pour cette raison les dépôts obtenus dans les bains B75C/25C et B25C/75T ont été retenus par la suite.

Chapitre 4. Réduction de l'effet multipactor par modification de la morphologie de surface des dépôts

Le multipactor est un effet néfaste qui peut survenir dans des composants RF fonctionnant sous vide. Cet effet résonant est entretenu par le couplage de l'onde RF et le phénomène d'émission électronique. Pour réduire le risque de décharge associé, il est important de réduire au minimum le rendement d'émission électronique.

Les composants standards utilisés dans l'industrie du spatial sont typiquement des matrices d'aluminium recouvertes par électrodéposition par une couche d'argent micrométrique.

La variation du rendement d'émission mesurée à la surface, TEEY, de tels composants en fonction de l'énergie des électrons incidents est représentée sur la Figure 85. Les valeurs des deux paramètres caractéristiques de la courbe $TEEY = f(E)$ sont l'énergie du premier cross-over, $E_{c1} = 24$ eV et le rendement maximal $TEEY_{max} = 2,2$. Cette courbe obtenue sans traitement particulier sera considérée comme une référence pour l'ensemble des rendements mesurés (Figure 85).

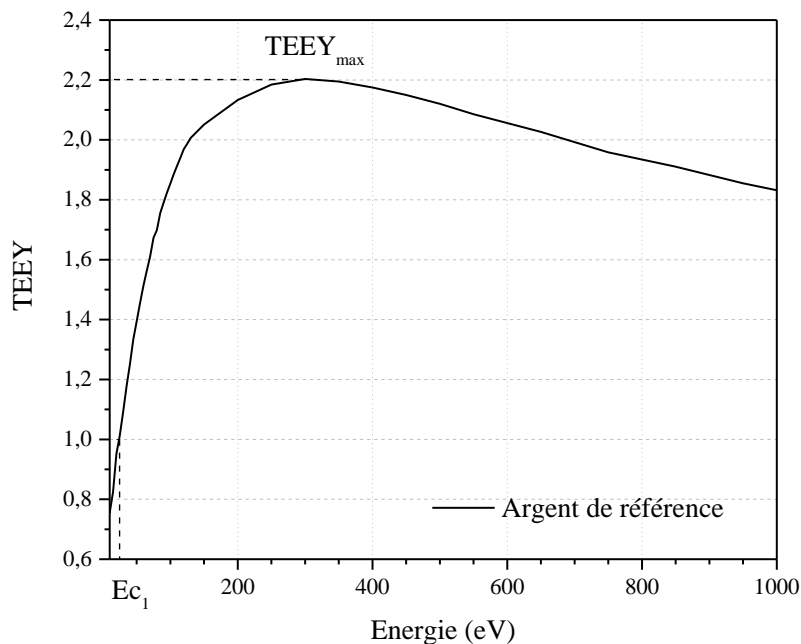


Figure 85 - Mesure du rendement de l'argent de référence

Dans le chapitre 1, nous avons synthétisé les travaux ayant souligné l'impact de l'état de surface d'un matériau sur son émission électronique [6,7,9,10,50,57,59,154,155]. Il en découle que pour réduire efficacement cette émission il est nécessaire d'avoir une morphologie de surface spécifique de ce matériau. Dans ce contexte, différents revêtements d'argent ont été élaborés dans des bains préparés en s'inspirant de travaux antérieurs [15,16,83,148]. Différentes morphologies ont été obtenues en faisant varier plusieurs paramètres électrochimiques notamment la composition du bain, la densité de courant appliquée à l'électrode et la durée de l'impulsion. L'étude de l'émission électronique de ces revêtements, permettra de choisir le bain et optimiser les conditions électrochimiques associées pour aboutir in fine à un rendement d'émission minimal. Les bains étudiés sont à base d'acide citrique et tartrique de

compositions différentes. Vu le grand nombre de paramètres impliqués dans cette étude, il est nécessaire de garantir la répétabilité (voir la reproductibilité) des résultats. Ainsi les mesures ont été répétées dans les mêmes conditions avec des démarches de mesures strictes et les résultats qui en résultent ont été objectivement analysés.

4.1. Bain à base d'acide citrique (B100C)

L'étude porte sur l'émission électronique des revêtements d'argent électrodéposés, en mode impulsion, dans un bain à base d'acide citrique. Il s'agit d'étudier l'influence, de la durée de ce mode et de la densité de courant appliquée, sur cette émission. Le rendement d'émission électronique a été mesuré à l'aide de l'appareil DEESSE décrit dans le chapitre 2. La Figure 86 compare ce rendement, obtenu dans le cas du revêtement B100C-C1-P2min, à celui de la surface d'argent de référence. Cette comparaison montre une diminution significative du rendement de l'émission électronique du revêtement d'argent et également une augmentation du premier point de cross-over. Ce dernier passe de 24 à 45 eV et le TEEY_{max} de 2,2 à 1,65. Pour pouvoir interpréter cette modification du rendement, le revêtement a d'abord été observé à l'aide du MEB et ensuite analysé par l'EDXS et la DRX. L'observation a donné une morphologie présentant un aspect aciculaire (Figure 86) alors que l'analyse confirme une composition de 100 % d'argent. L'ensemble de ces résultats indique que la modification observée est par conséquent liée à l'état de surface du revêtement et non à sa composition. Ainsi, l'obtention d'une nouvelle morphologie de surface conduisant à une diminution du TEEY, semble favorable à la limitation de l'effet multipactor. Cette limitation est donc totalement en lien avec la morphologie de la surface qui est constituée de particules aciculaires d'argent dont l'arrangement semble jouer le rôle de pièges électroniques.

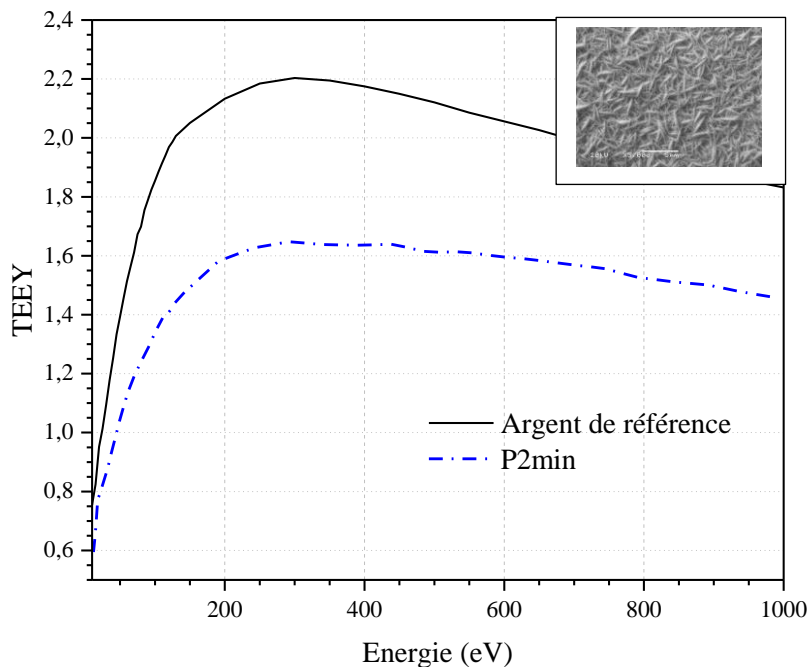


Figure 86 - Comparaison des TEEY du dépôt d'argent B100C-C1-P2min et de la surface d'argent de référence. En encart est donnée l'image MEB du dépôt.

Pour approfondir l'étude des dépôts réalisés à partir de l'électrolyte B100C, nous allons étudier l'influence des durées du mode impulsion et de la densité du courant appliquée entre les électrodes (électrode de travail et l'électrode de référence) lors de l'étape de déposition.

4.1.1. Evolution du rendement en fonction de la durée du mode d'impulsion

Nous allons présenter, ici, les résultats obtenus pour les trois dépôts réalisés avec le bain B100C, à une densité de courant de -1 mA/cm^2 , pour trois durées d'impulsion 1 minute, 2 minutes et 5 minutes (i.e P1min, P2min et P5min). La Figure 87 compare les trois courbes de rendement à celle de la surface de référence.

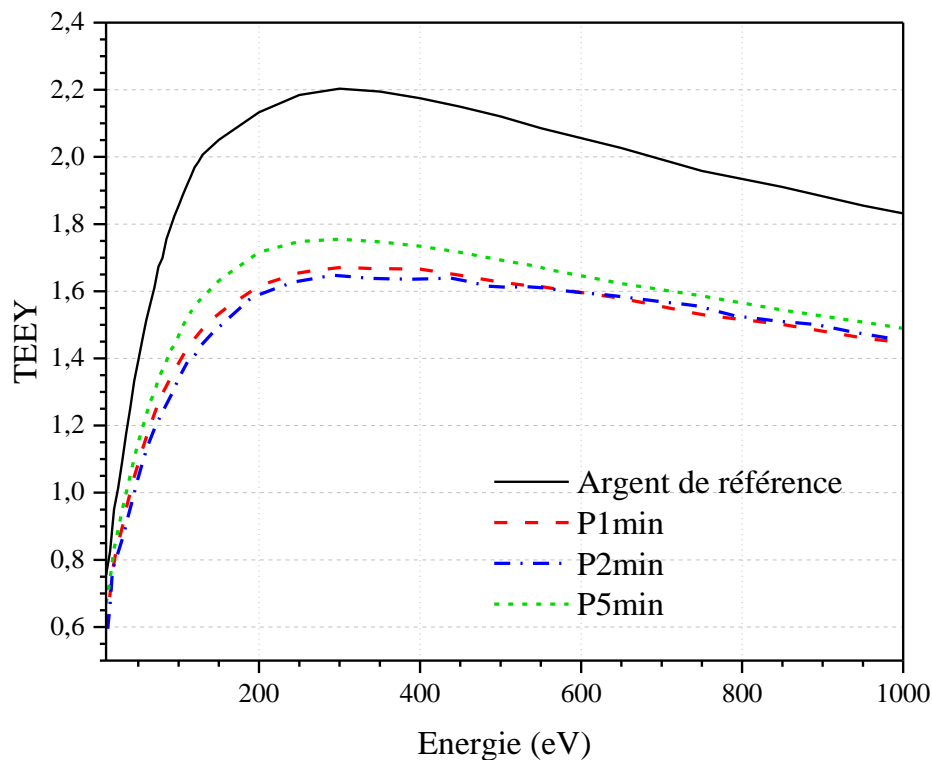


Figure 87 - Le TEEY en fonction de l'énergie pour les dépôts réalisés à une densité de courant de -1 mA/cm^2 pour trois durées d'impulsion dans le bain B100C

Par rapport à l'échantillon de référence, on observe une diminution du rendement de l'émission électronique pour l'ensemble des dépôts. Pour ces derniers on constate que le rendement diminue légèrement lorsque la durée de l'impulsion augmente, cependant à partir d'une durée limite la tendance s'inverse. Une augmentation significative de ce rendement est alors observée.

Il est utile de classer, dans ces conditions, les échantillons selon leur aptitude à réduire efficacement le rendement d'émission électronique et par conséquent l'effet multipactor. Pour ce faire on utilisera leurs facteurs de mérite TEEY_{max} et Ec₁ déduits de la Figure 87 :

- P2min : Ec₁ = 45eV ; TEEY_{max} = 1,65 (meilleur résultat),
- P1min : Ec₁ = 40 eV ; TEEY_{max} = 1,67,

- P5min : $E_{c1} = 35 \text{ eV}$; $TEEY_{max} = 1,75$.

Ainsi, le revêtement réalisé avec une durée de 2 min est à retenir car il donne le plus faible $TEEY_{max}$ et le plus fort E_{c1} .

Etant donné que la composition des revêtements élaborés dans ces conditions reste la même, la modification des facteurs de mérite est certainement liée à la différence des morphologies de surface de ces revêtements. Dans le chapitre 3, les analyses de la morphologie et de l'état de surface, réalisées respectivement avec le MEB et la profilométrie optique, ont montré que la forme aciculaire des particules d'argent reste inchangée mais leur taille et la rugosité de surface changent avec la durée de l'impulsion (Tableau 10).

Tableau 10 - Taille des particules d'argent et rugosité de surface en fonction de la durée de l'impulsion pour le dépôt B100C-C1

	Taille des particules (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)
P1min	1,5	0,85	12,3
P2min	1,9	0,73	10,2
P5min	1,9	0,96	16,3

Au regard de ces résultats, il semblerait qu'il faille favoriser une rugosité plus faible (Rq ou Rz). D'autre part, l'augmentation du phénomène de piégeage des électrons émis sera également favorisée par une distance faible entre les éléments du profil (i.e. pic et vallée) de rugosité. Cette faible valeur semble impliquer un espace entre les particules plus faible.

4.1.2. Evolution du rendement en fonction de la densité du courant

Nous nous sommes également intéressé à l'émission électronique des dépôts élaborés, dans le bain B100C, à différentes densités de courant en fixant la durée de l'impulsion à 2min. Nous avons fait varier la densité de courant cathodique dans l'intervalle 1 à 3 mA/cm² à raison de 0,5 mA/cm². Le dépôt d'argent obtenu à -3 mA/cm² a été écarté car son observation au MEB a révélé des fissures et des décollements synonymes de sa mauvaise adhérence au substrat de nickel. La Figure 88 présente la comparaison du rendement des dépôts obtenus et de celui de l'argent de référence.

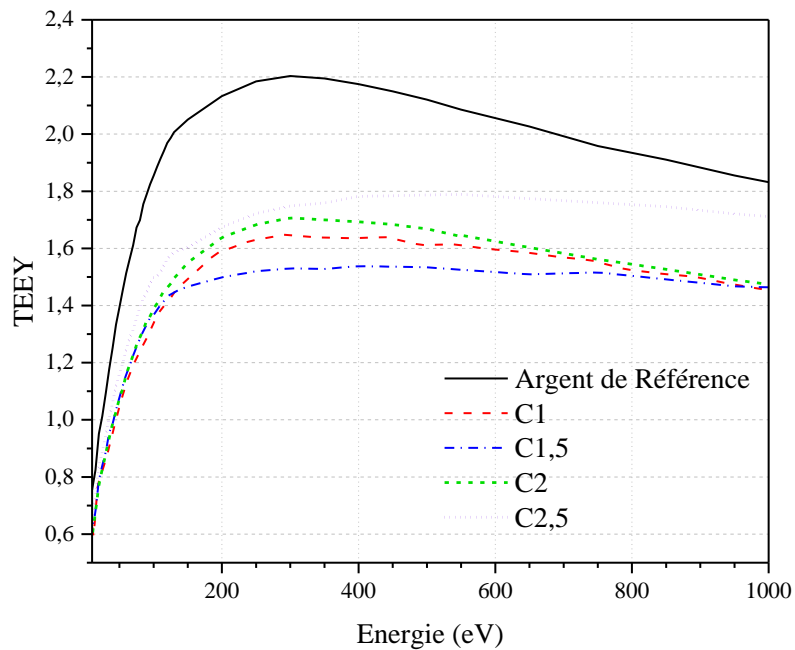


Figure 88 - Le TEEY en fonction de l'énergie pour les dépôts réalisés dans le bain B100C à une durée d'impulsion de 2 min et pour quatre valeurs de la densité de courant

Les résultats montrent que les dépôts élaborés dans ces conditions ont un rendement d'émission électronique plus faible que celui de la référence. La comparaison des courbes de rendement des dépôts montre que pour des densités de courant choisies l'énergie du premier cross-over est pratiquement constante alors que le TEEYmax diminue ensuite augmente. Les facteurs de mérite obtenus sont :

- -1 mA/cm^2 : $E_{c1} = 45 \text{ eV}$ et $\text{TEEY}_{\text{max}} = 1,65$,
- $-1,5 \text{ mA/cm}^2$: $E_{c1} = 41 \text{ eV}$ et $\text{TEEY}_{\text{max}} = 1,54$,
- -2 mA/cm^2 : $E_{c1} = 44 \text{ eV}$ et $\text{TEEY}_{\text{max}} = 1,7$.

Les plus performants de ces facteurs correspondent à des densités de courants inférieures à 2 mA/cm^2 . En travaillant avec un courant plus élevé, l'épaisseur de la couche déposée est plus élevée, ce qui semble entraîner le nivellement de la rugosité de surface. En effet, nous observons une diminution de la rugosité moyenne quadratique, R_q , pour les courants les plus forts (Tableau 11). En tenant compte des résultats correspondant à l'utilisation de différentes durées d'impulsion, une rugosité moyenne (R_q) comprise entre $0,7$ et $0,8 \mu\text{m}$ entraîne une diminution significative du TEEY. L'évolution des tailles de particules en fonction de la densité de courant ne semble pas dégager une tendance nette mais leur taille reste du même ordre de grandeur.

Tableau 11 - Taille des particules d'argent et rugosité des revêtements en fonction de la densité de courant pour le bain B100C et le pulse P2min

	Taille des particules (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)
C1	1,9	0,73	10,15
C1,5	1,4	0,84	17,73
C2	2	0,62	10,26
C2,5	1,9	0,53	11,44

4.2. Bain à base d'acide tartrique (B100T)

Dans cette deuxième partie, les revêtements d'argent ont été élaborés dans une nouvelle composition de bain à base d'acide tartrique [16,76]. A titre d'exemple le rendement d'émission électronique du revêtement d'argent obtenu à une densité de courant de -1 mA/cm^2 et une durée d'impulsion de 2 min est représenté sur la Figure 89. Ce rendement est comparé à celui de l'argent de référence. La morphologie obtenue à l'aide du MEB (chapitre 3) correspond à des dépôts formés de particules sous forme de galets (voir encart Figure 89)

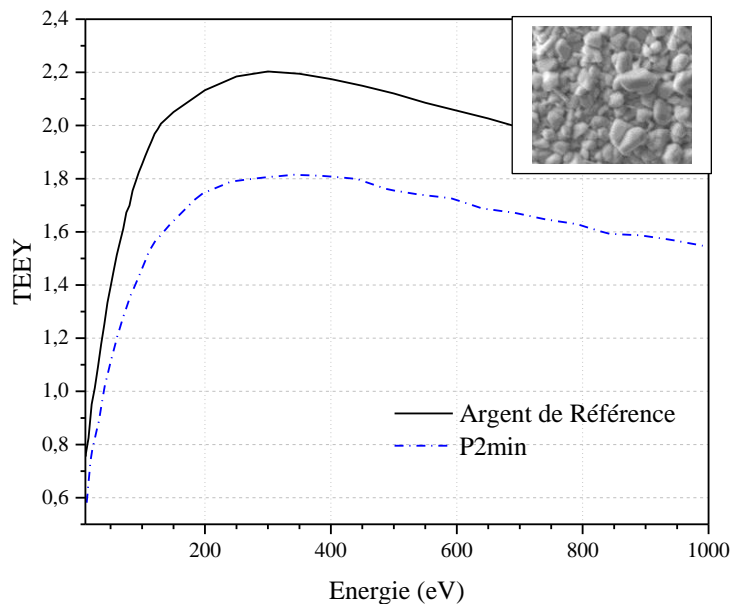


Figure 89 - Comparaison des courbes de rendement de l'échantillon B100T-C1-P2min et de l'argent de référence

On constate que cette nouvelle morphologie est également favorable à la diminution du rendement d'émission électronique par rapport à la référence. Les facteurs de mérite de la courbe de rendement sont en adéquation avec la réduction de l'effet multipactor. En effet, le premier point de cross-over est à 40 eV et le TEEY_{max} a une valeur de 1,82.

La même démarche que pour le bain d'acide citrique a été suivie pour étudier l'évolution du TEEY qui a été mesurée en fonction de la durée du mode impulsion et de la densité de courant.

4.2.1. Evolution du rendement en fonction de la durée du mode impulsion

Dans cette partie, les dépôts ont été réalisés dans le bain B100T, sous une densité de courant de -1 mA/cm^2 et trois durées d'impulsion 1min, 2min et 5min. Les courbes de rendement obtenues comparées à celle de l'argent de référence sont présentées sur la Figure 90.

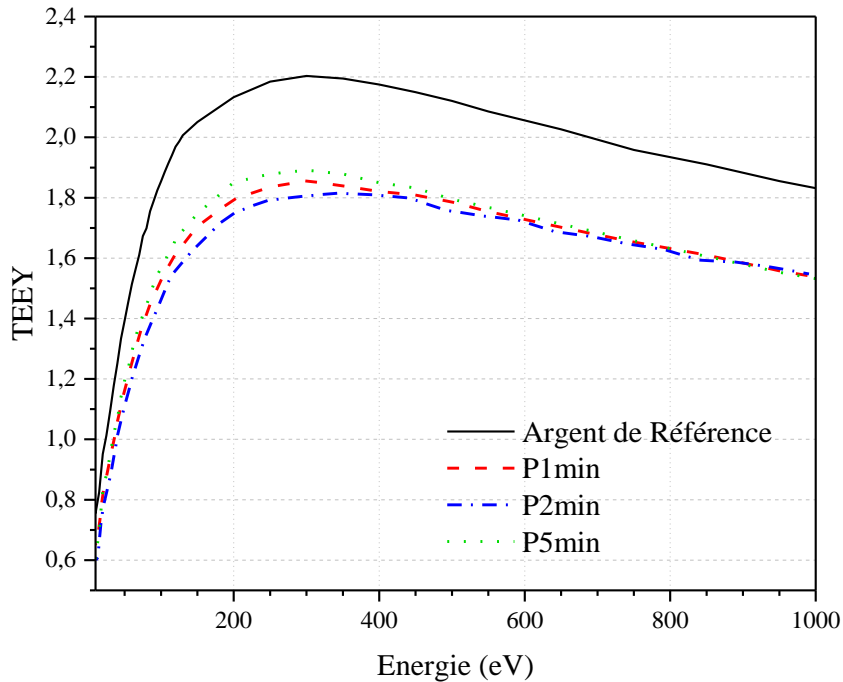


Figure 90 - Comparaison des rendements de l'argent de référence et des dépôts, obtenus, dans le bain B100T, à -1 mA/cm^2 et à différentes durées d'impulsion.

Les résultats montrent une diminution du rendement d'émission électronique pour les trois échantillons. Cette diminution reste toutefois moins marquée que celle observée dans le cas du bain d'acide citrique (B100C). On constate également que le comportement du rendement en fonction de la durée d'impulsion est le même que celui observé dans le cas du bain d'acide citrique. En effet, le rendement diminue légèrement lorsque la durée de l'impulsion augmente, cependant à partir d'une durée limite la tendance s'inverse. Bien que, les facteurs de mérite restent du même ordre de grandeur, l'utilisation du mode impulsion P2min fournit une diminution du TEEY la plus importante avec 39,2 eV pour l'Ec1 et 1,82 pour le TEEYmax. Cette constatation est probablement liée aux morphologies similaires des dépôts comme en témoigne les résultats de l'analyse des images MEB et des cartographies obtenues par profilométrie optique (Tableau 12). Ainsi, en plus de l'effet de la morphologie des particules sur le TEEY, une différence d'homogénéité et de rugosité aura également un impact sur ce paramètre. Le rendement TEEYmax le plus élevé est celui du dépôt d'argent obtenu avec P5min et qui présente une taille de particules plus faible et un Rq plus faible.

Les particules plus grandes donnent des valeurs de Rq plus élevées et cette morphologie de surface semble plus favorable pour un effet de recollection qui se traduit par une diminution du rendement d'émission électronique.

Finalement, la comparaison des résultats issus des trois durées montre que pour obtenir une diminution du TEEY, il est nécessaire d'avoir un Rq supérieur à $1 \mu\text{m}$.

Tableau 12 – Facteurs de mérite, taille des particules d'argent et rugosité en fonction de la durée d'impulsion pour le dépôt obtenu dans le bain B100T en utilisant un courant de -1 mA/cm^2

	Ec1 (eV)	TEEYmax	Taille des particules (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)
P1min	35,5	1,86	2,2	1,31	11,46
P2min	39,3	1,82	2,2	1,3	14,04
P5min	33,6	1,89	1,4	0,81	12,3

4.2.2. Rôle de la densité de courant

Trois dépôts ont été réalisés avec le mode d'impulsion P2min et trois densités de courant cathodique de 1, 2 et 3 mA/cm^2 . L'analyse du rendement d'émission a été réalisée avec le dispositif DEESSE et comparée à la référence (Figure 91). Lors de l'analyse de la morphologie (chapitre 3), nous avons vu que la densité de courant influençait fortement l'épaisseur et l'homogénéité de la couche d'argent déposée. En augmentant la densité de courant, le dépôt est plus épais et plus homogène.

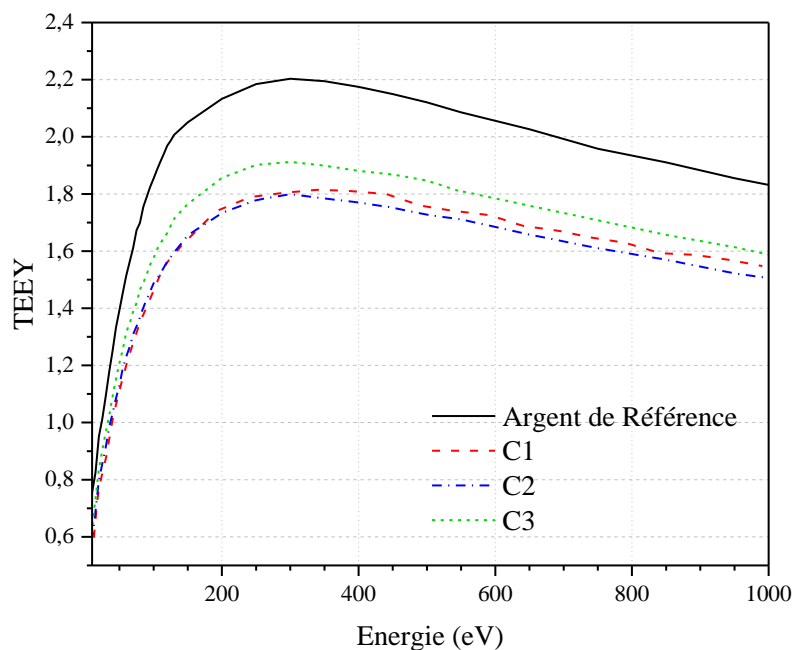


Figure 91 - Comparaison des courbes du TEEY en fonction de l'énergies pour l'argent de référence et pour des dépôts obtenus dans le bain B100T et pour un pulse de P2 min à différentes densités de courant.

Le rendement d'émission électronique des revêtements d'argent obtenus en augmentant la densité de courant est relativement bas par rapport à celui de la surface de référence. On constate que, les facteurs de mérites correspondants aux dépôts obtenus pour des densités inférieures à 3 mA/cm^2 car ces derniers, sont pratiquement identiques et ont la tendance souhaitée (Tableau 13) alors que ceux du dépôt réalisé à 3 mA/cm^2 se dégradent. Ce comportement est principalement lié à l'amélioration de l'homogénéité, en limitant les zones sans dépôt, qui entraîne une rugosité de surface plus faible (Tableau 13). Ainsi, les résultats de mesure du TEEY montrent que l'augmentation de l'homogénéité se traduit

par l'augmentation du rendement d'émission électronique. Cela pourrait signifier que la rugosité de surface est trop faible pour conduire à l'effet de recollection, des électrons émis, recherché.

Tableau 13 - Facteurs de mérite, taille des particules d'argent et rugosité en fonction de la densité de courant pour le dépôt B100T

	Ec1 (eV)	TEEY _{max}	Taille des particules (μm)	Rq (μm)
C1	39,4	1,82	2,18	1,3
C2	36,6	1,8	2,24	2
C3	32,8	1,91	1,43	0,9

4.3. Bain à base d'acide citrique et d'acide tartrique

Dans cette troisième partie, nous allons étudier l'émission électronique de revêtements d'argent élaborés dans des bains à base de mélanges de différents pourcentages d'acide citrique et d'acide tartrique. Cette étude aborde de la même façon que les deux bains étudiés précédemment l'influence de la durée de l'impulsion et de la densité de courant.

4.3.1. Variation du pourcentage

L'étude de l'émission électronique concerne les trois dépôts réalisés avec une densité de courant de -1 mA/cm² et un mode de pulsation P2min pour trois compositions d'électrolyte :

- B75C/25T
- B50C/50T
- B25C/75T

La comparaison des rendements obtenus à celui de la référence d'argent est présentée sur la Figure 92.

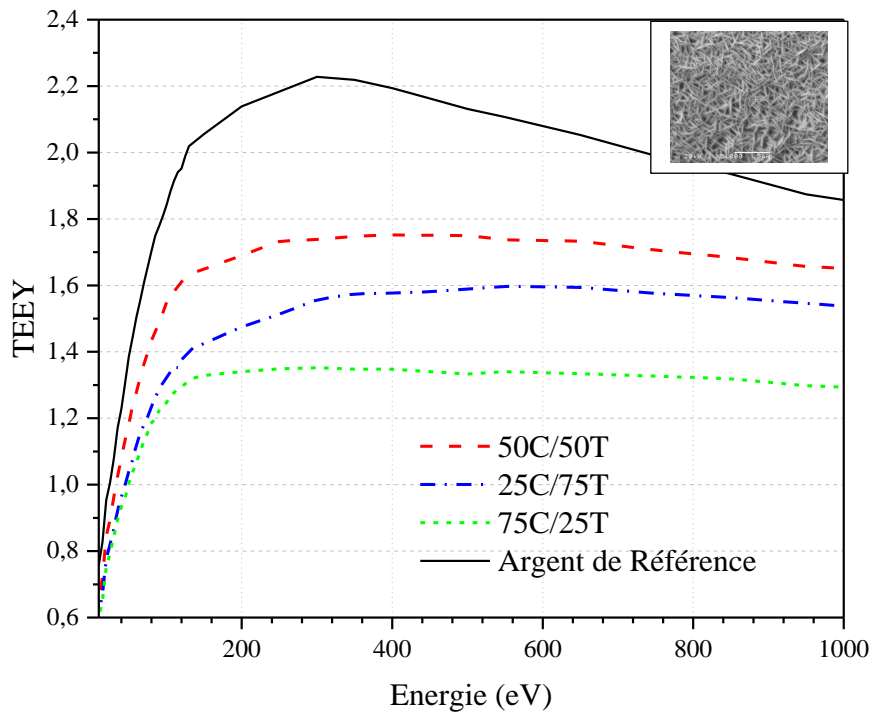


Figure 92 – Comparaison des courbes de TEEY de l'argent de référence et des dépôts, obtenus avec différents mélanges acide citrique / tartrique, pour un courant de -1mA/cm^2 et un pulse de 2 min.

Par rapport au rendement de l'argent de référence, on constate une diminution très significative du rendement des trois dépôts. Le meilleur bain reste le B75C/25T avec une réduction importante de la valeur du TEEYmax, presque d'un facteur deux par rapport à la référence. Par rapport au bain de référence d'acide citrique en diminuant le pourcentage de cet acide dans le mélange on observe une légère diminution du TEEYmax et une augmentation globalement de E_{C1} , alors que, par rapport au bain de référence d'acide tartrique en diminuant le pourcentage de cet acide dans le bain on observe une diminution plutôt significative du TEEYmax et une augmentation globalement de E_{C1} . L'intérêt d'utiliser un bain à base d'un mélange de deux acides s'avère donc concluant car tout en réduisant le rendement maximal comme pour le bain d'acide citrique il permet d'améliorer le facteur de mérite E_{C1} .

L'analyse de la morphologie par MEB et l'analyse profilométrique (encart Figure 92 et Tableau 14) montre que tous les dépôts sont homogènes et constitués de particules de forme aciculaire. L'évolution du rendement d'émission s'explique par l'obtention de rugosités et de tailles de particules différentes selon la composition du bain. Ces deux grandeurs étant, bien évidemment, intimement liées car la taille des particules leur répartition ainsi que leur orientation conditionnent l'état de surface du dépôt.

Tableau 14 – Le TEEY, la taille des particules d'argent et la rugosité en fonction de la composition du bain à base d'un mélange acide citrique/tartrique :

	Ec1	TEEYmax	Taille des particules (µm)	Rq (µm)	Rz (µm)
75C/25T	49,5	1,35	1,7	0,82	9
50C/50T	32,8	1,75	1,7	0,79	11,1
25C/75T	45,1	1,6	2	0,73	11,4

4.3.2. Evolution du rendement d'émission en fonction de la durée du mode impulsion

Nous allons étudier le rendement d'émission des revêtements élaborés dans les trois bains choisis en fixant la densité de courant cathodique à 1 mA/cm² et en faisant varier la durée d'impulsion.

- Electrolyte B75C/25T

Les courbes du rendement d'émission électronique mesurées par DEESSE ainsi que les caractéristiques morphologiques déduites de l'observation MEB et de l'analyse par profilométrie optique sont données sur la Figure 93 et le Tableau 15 respectivement.

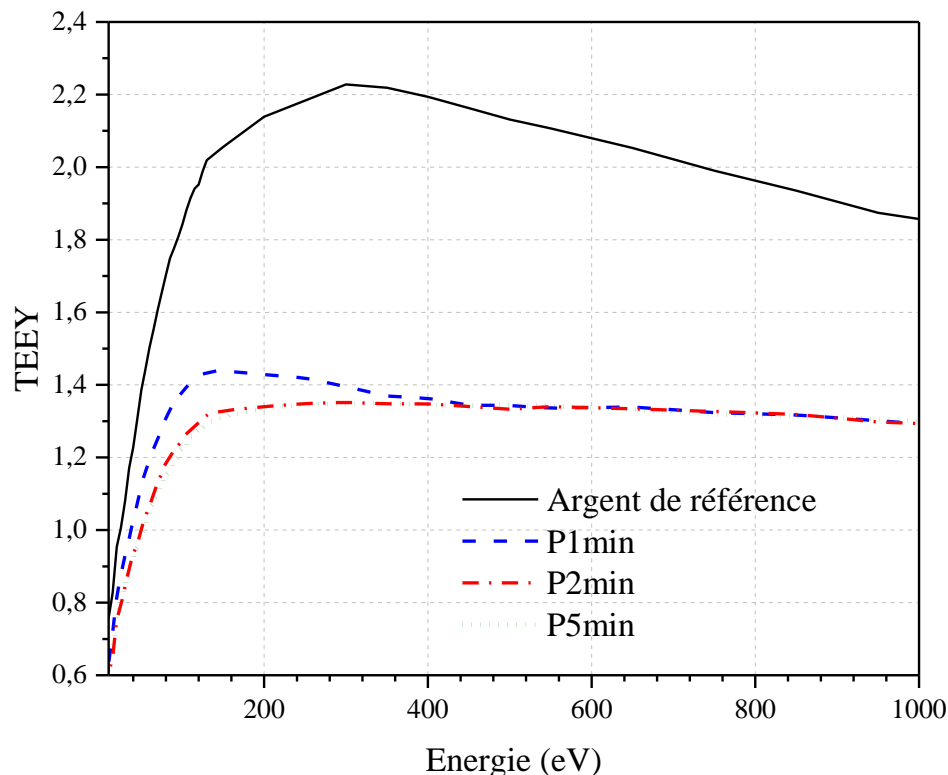


Figure 93 - Comparaison des courbes de TEEY de l'argent de référence et des dépôts, obtenus à -1 mA/cm², avec différentes durées d'impulsion dans le bain B75C/25T

Tableau 15 – Facteurs de mérite, taille des particules d'argent et rugosité des dépôts obtenus avec le bain B75C/25T pour différentes durées d'impulsion

75C/25T	Ec1	TEEY _{max}	Taille des particules (µm)	Rq (µm)
P1min	37,4	1,44	1,86	0,62
P2min	49,5	1,35	1,69	0,63
P5min	53,1	1,35	1,89	0,66

On constate que les rendements TEEY_{max} sont proches pour des durées d'impulsion longues. Le mode d'impulsion P5min est celui qui donne un revêtement d'argent ayant les facteurs de mérite les plus performants à savoir TEEY_{max} = 1,35 et Ec₁ = 53,1 eV. Ce revêtement est composé de particules d'argent de taille moyenne de 1,89 µm et a une rugosité Rq de 0,66 µm.

Le TEEY_{max} du mode P1min reste le plus élevé car le revêtement résultant est composé de particules d'argent dont la taille est la plus grande avec une rugosité plus faible. La rugosité n'augmente que légèrement avec la durée de l'impulsion, les résultats s'expliquent par la combinaison de la taille des particules et leur nombre qui modifie probablement la répartition de ces particules et aboutit à plus ou moins de pièges de recollection des électrons.

- Electrolyte B50C/50T

Les valeurs du rendement obtenues ont été comparées avec celle de l'argent de référence dans la Figure 94. Les facteurs de mérite des courbes TEEY des revêtements élaborés et les caractéristiques de la morphologie de surface de ces derniers sont donnés dans le Tableau 16.

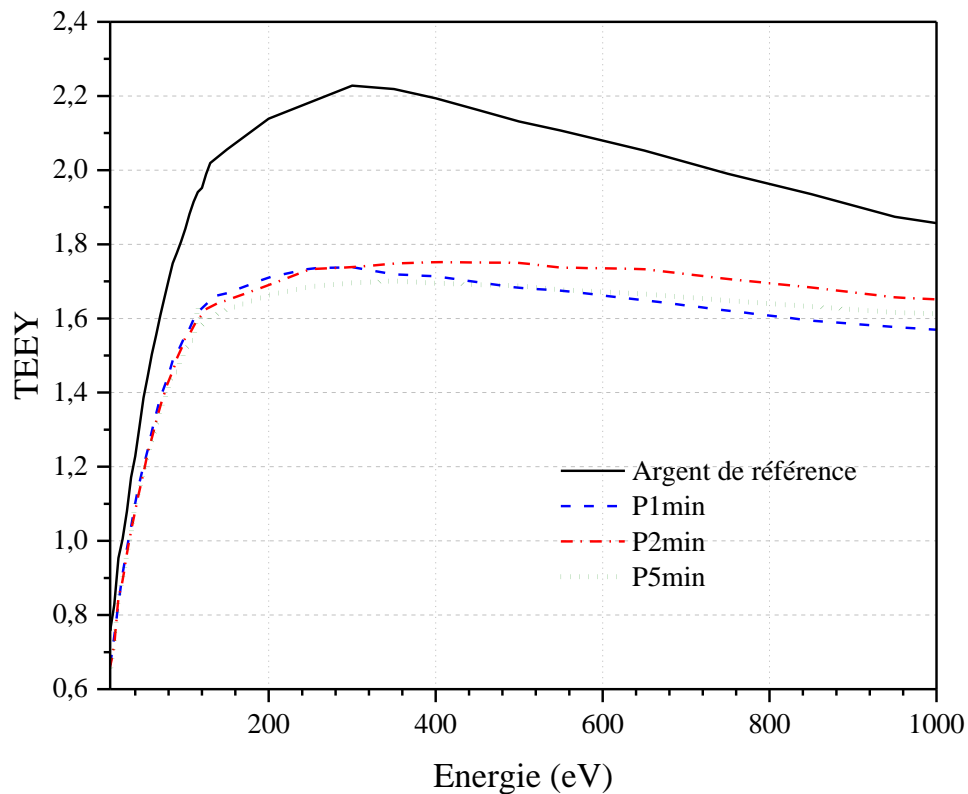


Figure 94 - Comparaison des courbes de TEEY de l'argent de référence et des dépôts, obtenus avec différentes durées d'impulsion dans le bain B50C/50T pour une densité de courant de -1 mA/cm^2

Tableau 16 – Facteurs de mérite, taille des particules d'argent et rugosité des dépôts obtenus avec le bain B50C/50T pour différentes durées d'impulsion et une densité de courant de -1 mA/cm^2

50C/50T	Ec1	TEEYmax	Taille des particules (μm)	Rq (μm)
P1min	31,7	1,35	1,56	0,93
P2min	32,8	1,75	1,83	0,87
P5min	43,2	1,6	1,15	0,66

Les résultats de l'étude montrent des valeurs de rendement des dépôts plus faibles que celle de l'argent de référence. La valeur la plus faible du TEEY est obtenue pour des dépôts élaborés avec des temps d'impulsion plus long. L'étude de la morphologie montre une rugosité comprise entre 0,6 et 0,9 μm et des tailles de particules comprises entre 1,15 et 1,8 μm . Par rapport au bain précédent nous constatons que la rugosité diminue avec l'augmentation de la durée d'impulsion. Le dépôt donnant les meilleurs facteurs de mérite est celui avec un Rq de 0,66 μm et une taille de particules moyenne de 1,15 μm , obtenu en mode impulsion P5min.

- Electrolyte B25C/75T

Les résultats du TEEY de ces dépôts ont été comparés avec ceux de l'argent de référence dans la Figure 95. Les facteurs de mérite des courbes de rendement ainsi que les caractéristiques morphologiques des dépôts sont présentés dans le Tableau 17.

Les résultats du TEEY montre l'obtention de trois dépôts ayant un TEEY plus faible que celui de la référence. La surface de dépôt présentant les meilleures performances reste toujours celle obtenue avec le mode P5min. Pour expliquer ce résultat, nous nous appuyons encore sur la morphologie de surface et plus particulièrement sur la taille des particules et le Rq. Ces particules ont une taille comprise entre 1,5 et 2 μm et la rugosité des dépôts est comprise entre 0,7 et 0,82 μm . On observe la même tendance que le bain précédent concernant l'évolution de la rugosité en augmentant la durée de l'impulsion. En effet, la diminution de la rugosité semble favorable pour obtenir une surface avec un faible TEEY. Ainsi, le meilleur résultat est celui obtenu avec le dépôt P5min constitué de particules ayant une taille moyenne de 1,7 μm et une rugosité de 0,73 μm .

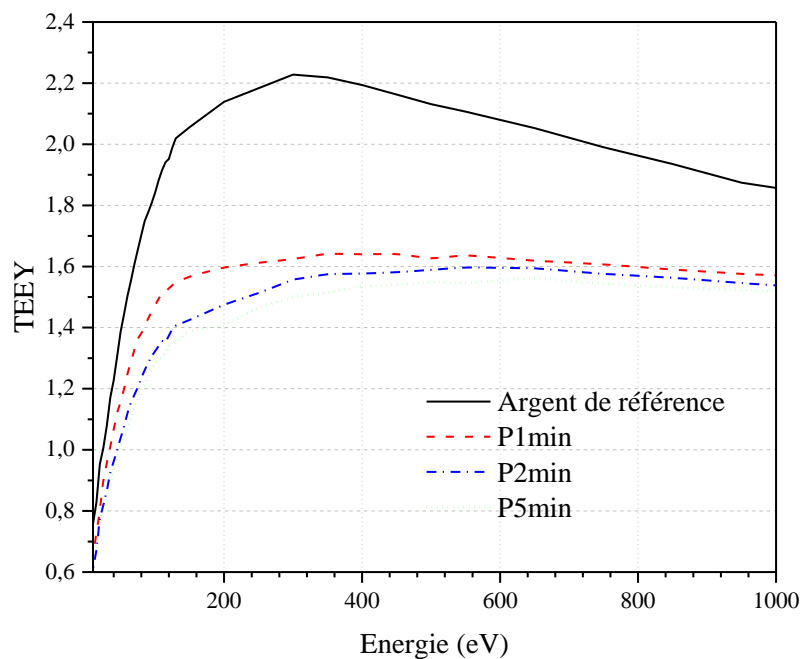


Figure 95 - Comparaison des courbes de rendement de l'argent de référence et des dépôts, obtenus avec différentes durées d'impulsion dans le bain B25C/75T, pour une densité de courant de -1 mA/cm².

Tableau 17 - Facteurs de mérite, taille des particules d'argent et rugosité des dépôts obtenus avec le bain B25C/75T pour différentes durées d'impulsion et à une densité de courant de -1mA/cm².

25C/75T	Ec1	TEEYmax	Taille des particules (μm)	Rq (μm)
P1min	34,1	1,64	1,46	0,82
P2min	45,2	1,60	2	0,79
P5min	48,3	1,56	1,69	0,73

- Synthèse

Dans cette dernière partie, nous avons compilé les meilleures performances des dépôts élaborés dans les différents bains à base de mélanges d'acide citrique/tartrique en fonction des durées des modes d'impulsion utilisés (Tableau 18).

Tableau 18 – Facteurs de mérite, taille des particules d'argent et rugosité donnant les meilleures performances des dépôts élaborés

Bain	Pulse	Ec1	TEEYmax	Rq (μm)	Taille des particules (μm)
25C/75T	P5min	48	1,56	0,73	1,7
75C/25T	P2min	49,5	1,35	0,63	1,7
75C/25T	P5min	53	1,35	0,66	1,9
50C/50T	P5min	43,2	1,6	0,66	1,15

Les deux formulations de bain permettant d'élaborer un revêtement d'argent ayant un faible TEEY sont les 25C/75T et 75C/25T. Les résultats de l'étude ont montré qu'une rugosité proche de $0,7 \mu\text{m}$ ainsi que des particules ayant une taille comprise entre $1,7$ et $1,9 \mu\text{m}$ semblent favorable pour réduire efficacement l'émission électronique. L'étude du mode d'impulsion dans le cas des électrolytes choisis montre qu'une durée d'impulsion de 2 min ou 5 min doit être retenue.

4.3.3. Evolution en fonction de la densité de courant

Après avoir étudié l'influence du mode d'impulsion pour les différents mélanges acides citrique/tartrique, nous avons mis en évidence les meilleures performances du mélange B75C/25T. L'étude de l'influence de la densité de courant sur l'émission électronique portera donc sur ce dernier en fixant la durée d'impulsion à 2 min. Sept valeurs de densité de courant cathodique comprises entre 1 et 4 mA/cm^2 avec un intervalle de 0,5 ont été choisies. La Figure 96 présente les résultats de l'analyse du TEEY pour l'ensemble des dépôts obtenus.

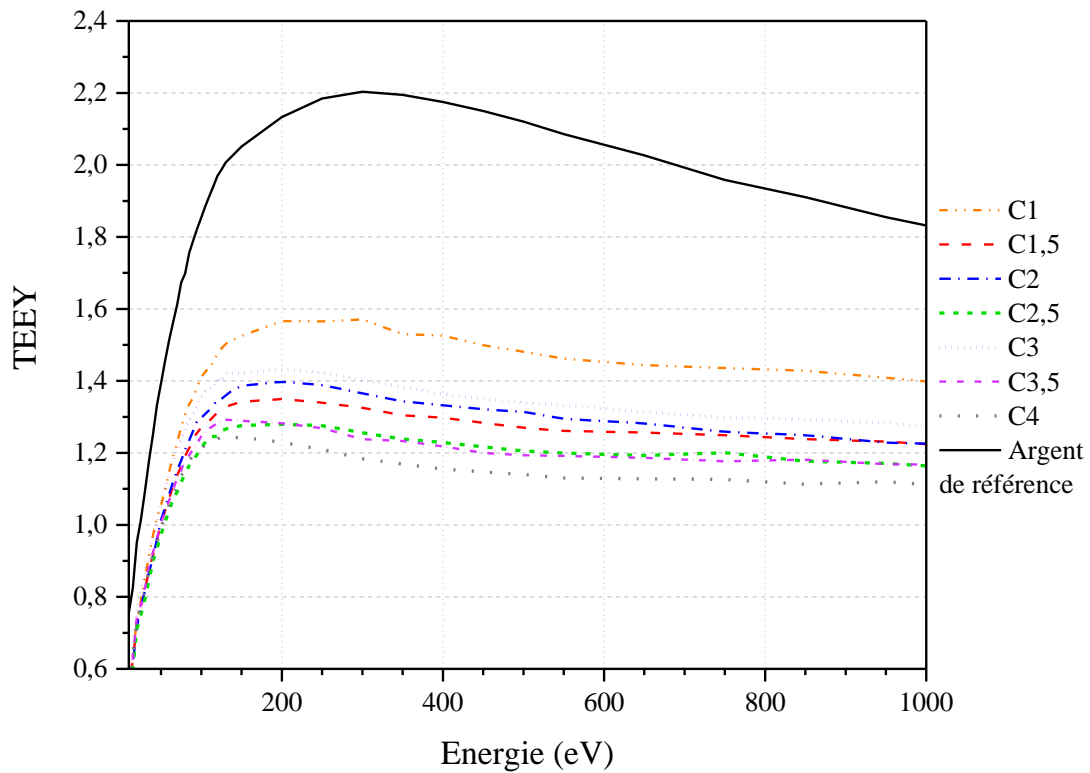


Figure 96 – Comparaison des courbes de rendement des dépôts, élaborés dans le bain B75C/25T avec une durée d'impulsion de 2min pour différentes valeurs de la densité de courant, avec celle de l'argent de référence.

L'étude du rendement montre que l'ensemble des surfaces obtenues par électrodéposition permet de diminuer le TEEY en comparaison avec la référence. En comparant les différentes densités de courant, l'augmentation de la densité de courant a tendance à diminuer le TEEYmax. Cependant la variation de la densité de courant semble avoir peu d'influence sur le premier point de cross-over. Pour faciliter la lecture des courbes du TEEY obtenues, nous allons représenter les facteurs de mérite sur deux graphiques séparément (Figure 97).

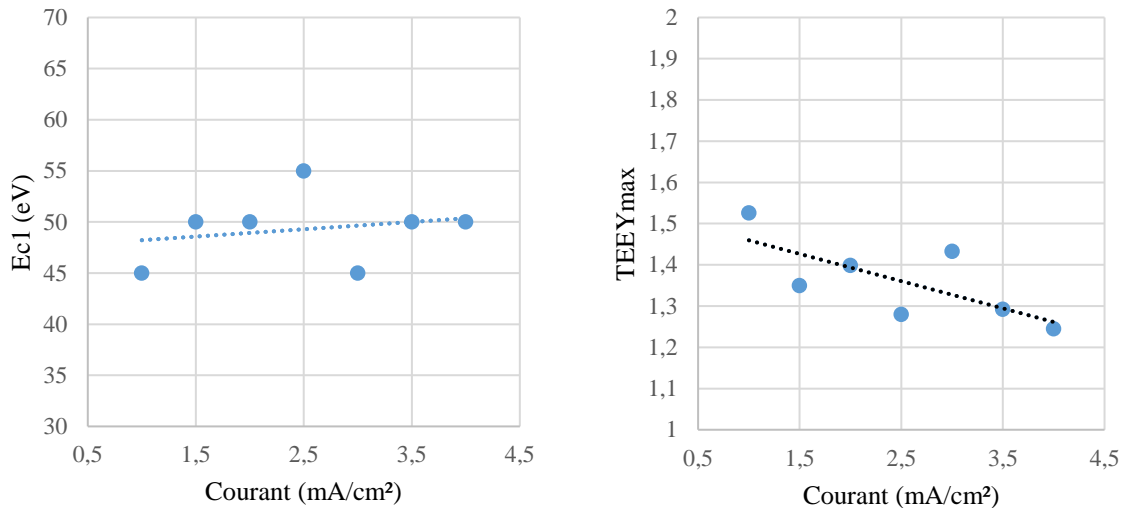


Figure 97 - Valeurs d'Ecl et de TEEYmax pour le bain B75C/25T en fonction de la densité de courant

Cette représentation des résultats confirme nos observations, la variation de la densité de courant a donc peu d'influence sur le premier point de cross-over et l'augmentation de la densité de courant permet de diminuer le TEEYmax.

Afin de comprendre l'influence de la morphologie de surface sur l'émission électronique, une analyse profilométrique a été réalisée sur l'ensemble des dépôts. Cette analyse a permis d'obtenir la valeur de la rugosité Rq en fonction de la densité de courant appliquée (Tableau 19).

Tableau 19 - Evolution de la rugosité, des dépôts élaborés dans le bain B75C/25T, en fonction de la densité de courant

Densité de courant (mA/cm ²)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Rq (µm)	0,63	0,65	0,63	0,61	0,64	0,61	0,68

L'étude de la rugosité en fonction de la densité de courant montre une rugosité comprise entre 0,61 et 0,68 µm. La rugosité ne semble pas être affectée par l'augmentation de la densité de courant.

4.4. Evolution de la morphologie en fonction de l'électrolyte

Nous avons vu dans le chapitre 1 que, d'après la littérature, la morphologie de surface impacte fortement l'émission électronique [6,7,9,10,50,57,59,154,155]. Dans le chapitre 3, nous avons montré que la composition de l'électrolyte a une influence sur la morphologie de la surface et plus particulièrement sur la morphologie des particules déposées. Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que pour une même composition d'électrolyte, le mode d'impulsion et la valeur de la densité de courant pouvait avoir une influence sur la morphologie de la surface et donc sur le rendement d'émission électronique.

Dans cette partie, nous allons donc étudier l'influence des différentes morphologies des dépôts, obtenus avec les différents bains, sur leur émission électronique. Ces dépôts ont été réalisés avec une densité de courant de -1 mA/cm^2 et un mode d'impulsion P2min.

Les résultats de l'émission électronique des différents dépôts sont présentés dans le Tableau 20 et la Figure 98.

Tableau 20 - Evolution des facteurs de mérite en fonction de la composition de l'électrolyte

	Ec1 (eV)	TEEY _{max}
100C	45	1,65
75C/25T	49,5	1,35
50C/50T	32,8	1,75
25C/75T	45,1	1,59
100T	39,3	1,82

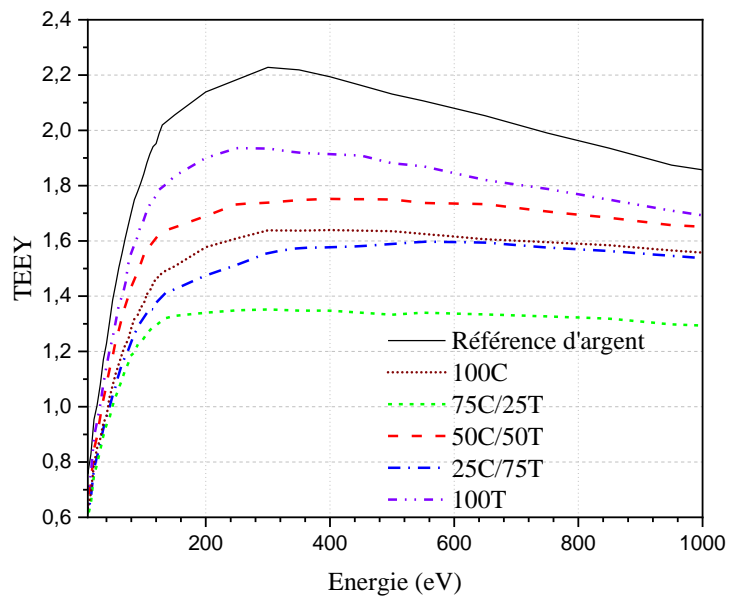


Figure 98 – Comparaison des courbes de rendement des dépôts, élaborés dans l'ensemble des bains étudiés avec une densité de courant de -1 mA/cm^2 et en mode impulsion P2min, à celle de l'argent référence

La surface ayant l'atténuation la plus faible du TEEY est la couche obtenue avec le bain contenant uniquement de l'acide tartrique (B100T). Pour rappel, la morphologie du dépôt obtenu à partir de cette composition présente des particules d'argent sous forme de galets. Les dépôts élaborés à partir de bains contenant l'acide citrique présentent des particules de forme aciculaire. Ces derniers, permettront d'avoir les meilleurs facteurs de mérite et par conséquent les meilleures performances vis-à-vis de la réduction de l'effet multipactor. En effet, par rapport à l'argent de référence une diminution du TEEY_{max} de 2,2 à 1,35 et une augmentation de Ec1 de 24,5 à 49,5 eV sont obtenues.

La Figure 99 présente l'évolution de la TEEY en fonction de la composition du bain et nous permet d'observer que lorsque Ec1 augmente, les valeurs de TEEY_{max} diminuent. La différence entre le bain avec acide citrique et sans acide citrique est la forme des particules. Pour diminuer le TEEY, les revêtements formés de particules aciculaires donnent les meilleurs résultats. Cette particularité aurait donc tendance à éliminer les bains sans acide citrique.

Le mélange d'acide citrique et tartrique semble convenir pour atteindre ces deux objectifs (augmentation de Ec1 et diminution de TEEY_{max}) et par conséquent limiter l'effet multipactor. En particulier, le bain 25C/75T qui a le meilleur résultat est proche du bain 75C/25T.

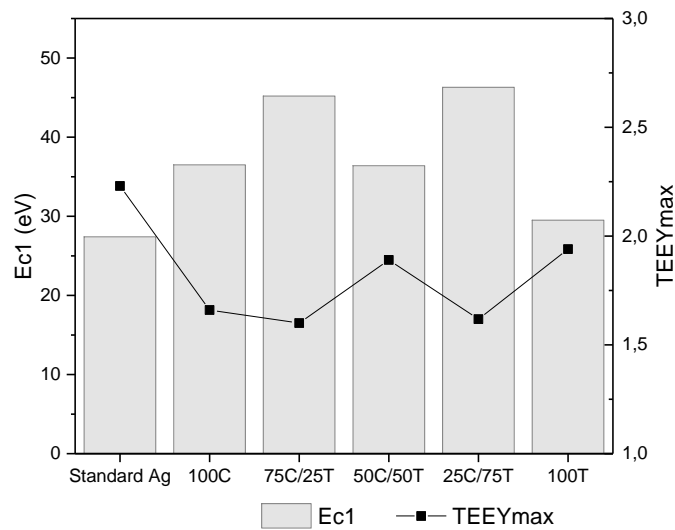


Figure 99 – Evolution du TEEY en fonction de la composition des bains

4.5. Discussion

Vu le grand nombre de paramètres impliqués dans notre étude, il est nécessaire de garantir la répétabilité (voire la reproductibilité) des résultats. Ainsi dans cette dernière partie, nous allons étudier cette reproductibilité en répétant les mesures dans les mêmes conditions avec une démarche de mesure stricte. Les résultats qui en résultent seront objectivement analysés pour enfin sélectionner les meilleurs dépôts permettant de réduire efficacement le TEEY. Pour compléter l'étude, nous présenterons les raisons de cette diminution en lien avec la morphologie de la surface des dépôts et le mode de leur réalisation.

4.5.1. Reproductibilité

Il est utile de s'attarder sur la difficulté d'obtenir des dépôts reproductibles en électrochimie. Beaucoup de paramètres peuvent influencer la réalisation du dépôt et la morphologie de la couche obtenue. Parmi ces paramètres, nous pouvons citer la température de la salle lors de la réalisation du dépôt, la pureté des sels métalliques, l'état de surface du substrat ou encore l'opérateur qui réalise le dépôt. Dans les parties précédentes, nous avons mis en lumière l'importance et l'influence de la morphologie de surface (taille des particules et rugosité) sur l'émission électronique.

Afin de valider les résultats obtenus dans le cas du bain 75C/25T retenu, leur analyse de reproductibilité est nécessaire.

Cinq dépôts d'argent ont été réalisés sur un substrat de nickel avec la même composition de bain, une densité de courant de -1 mA/cm^2 et un mode d'impulsion P2min. Lors de la réalisation des bains différents lots de sels d'argent ont été utilisés. Pour le substrat de nickel, la référence a été gardée mais les substrats venaient de lots différents. Pour finir, deux opérateurs ont réalisés l'ensemble de des dépôts d'argent. Sur la Figure 100, nous avons présenté un ensemble d'échantillons B75C/25T-C1-P2min en représentant l'écart-type des mesures.

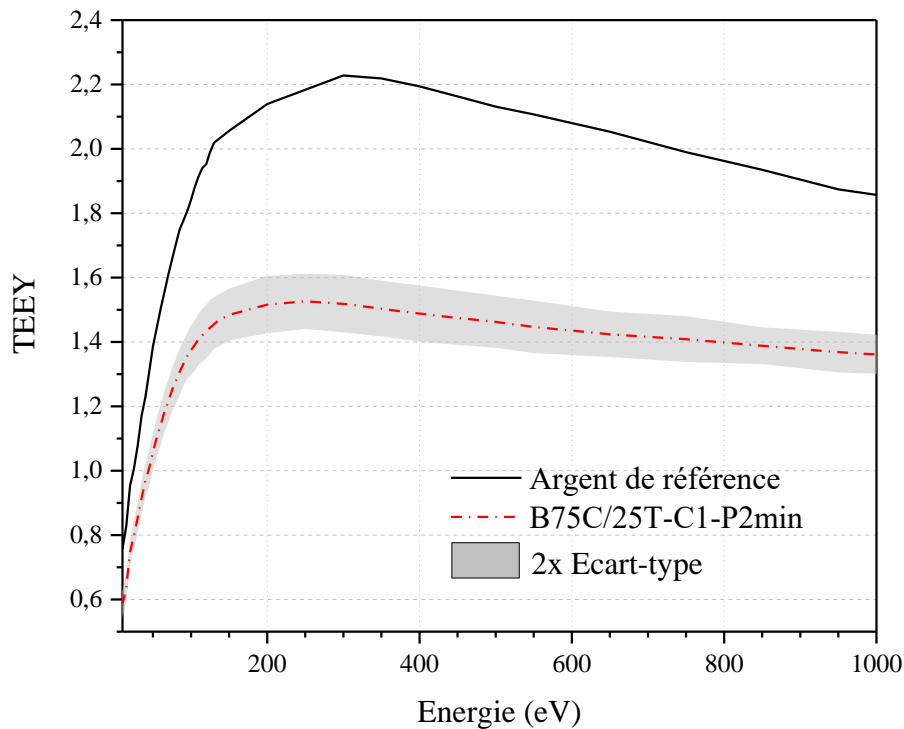


Figure 100 - Etude de la reproductibilité des résultats sur une moyenne de 5 échantillons

En réalisant la moyenne des résultats, le TEEYmax est égal à $1,48 \pm 0,08$ et l'Ec1 est égal à $47 \pm 5,7$ eV. Bien que l'écart type peut paraître élevé pour les hautes énergies, il est important de noter que l'émission électronique reste toujours bien inférieure à celle de la référence. Pour l'ensemble des échantillons réalisés avec cette composition d'électrolyte, trois dépôts ont été au minimum réalisés dans les mêmes conditions électrochimiques.

4.5.2. Meilleurs résultats

Dans cette dernière partie, une compilation des meilleurs résultats a été faite en comparant l'ensemble des échantillons indépendamment de la composition de l'électrolyte, de la densité de courant ou du mode d'impulsion.

La Figure 101 montre les résultats des mesures du rendement d'émission électronique des cinq dépôts d'argent choisis en comparaison avec ceux de l'argent de référence. Les cinq dépôts ont été réalisés avec l'électrolyte B75C/25T avec le mode d'impulsion P2min et des densités de courant allant de 1 à 4 mA/cm² avec un pas de 0,5 mA/cm².

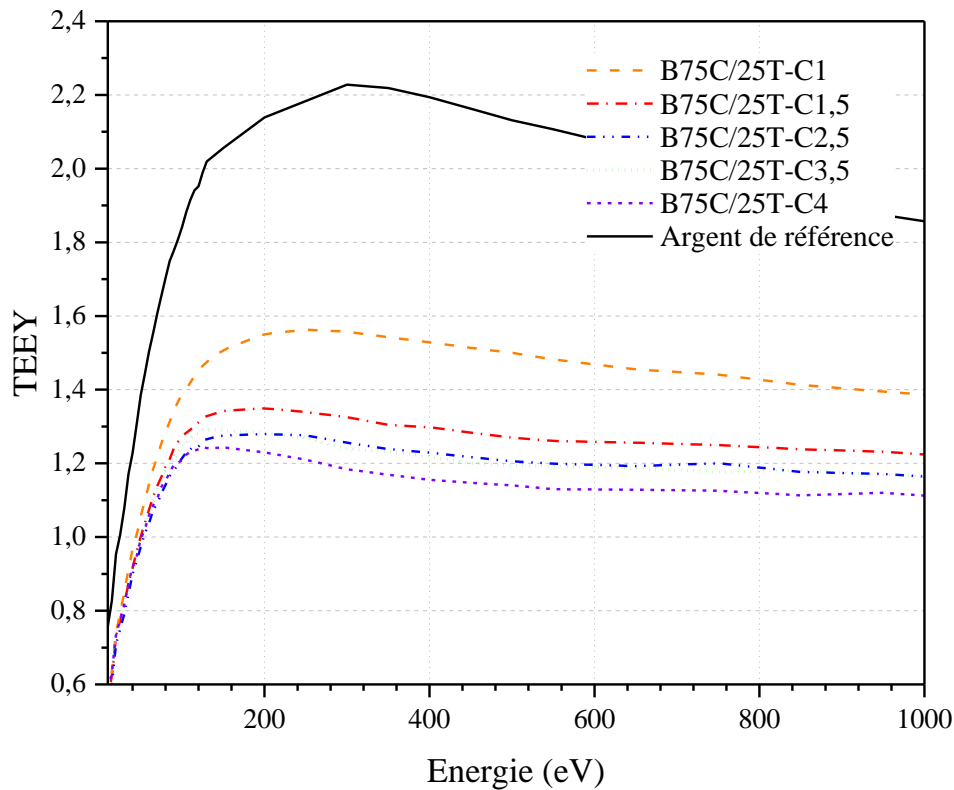


Figure 101 - Présentation du rendement d'émission électronique des dépôts choisis

Cette dernière étude montre que la composition à retenir est celle de l'électrolyte B75C/25T car elle donne les meilleures courbes TEEY répondant au cahier de charge multipactor indépendamment des conditions électrochimiques choisies. L'ensemble de ces dépôts étant élaborés avec le même mode impulsion P2min, l'optimisation des facteurs de mérite passe par, l'augmentation de la valeur de la densité de courant imposée lors de l'étape de dépôt. Notons enfin que pour avoir une diminution significative du rendement une rugosité proche de $0,7 \mu\text{m}$ est exigée.

4.6. Conclusion

Nous avons montré que la variation de la composition de l'électrolyte agit sur la morphologie de surface des dépôts sans faire varier leur composition (i.e. Argent). La variation de la morphologie est liée au changement de la structure cristalline et la variation de la rugosité à la variation de la taille et du nombre de particules en lien avec le mode d'impulsion et la densité de courant appliquée.

L'analyse du rendement d'émission électronique de l'ensemble des dépôts électrodéposés montre que les deux morphologies observées (aciculaire ou galet) assurent une diminution de cette émission quelque soient les paramètres choisis. Certaines conditions restent toutefois plus favorables telles que la composition d'électrolyte 75C/25T qui donne des particules aciculaires combinée à une valeur de courant supérieure à $2,5 \text{ mA/cm}^2$.

Il a été également mis en lumière qu'une valeur de rugosité de $0,7 \mu\text{m}$ semble particulièrement favorable pour diminuer le TEEY. En effet, cette valeur de rugosité est celle de la majorité des dépôts constituées de particules d'argent aciculaires conduisant aux meilleures performances.

Pour approfondir cette étude, il serait intéressant de comprendre les mécanismes à l'origine des morphologies observées ainsi que la rugosité résultante. Le lien de l'émission électronique avec la morphologie des particules d'argent et les différentes phases cristallines observées selon la forme de ces particules mérite également d'être abordé.

Ce chapitre ouvre le chemin à la vérification des performances multipactor des revêtements sélectionnés ainsi qu'aux essais de tenue de ces revêtements dans des conditions proches de celle de l'environnement spatial.

Chapitre 5. Tenue des revêtements aux contraintes mécaniques et aux contraintes de l'environnement spatial

Tout composant d'un satellite est soumis par nature à l'environnement spatial. Il peut donc s'il n'est pas régulé thermiquement subir des variations de températures allant de -180°C à $+150^{\circ}\text{C}$ selon qu'il soit ou non éclairé par le soleil (Eclipses et sorties d'éclipses). La surface du composant peut être aussi exposée à une irradiation par des électrons ou des protons formant le plasma spatial. Nous avons donc entrepris de faire une première évaluation des performances des revêtements vis-à-vis de l'irradiation par des électrons et des variations de la température.

Il est également essentiel de s'assurer de la bonne tenue mécanique du revêtement. En effet, de la phase d'intégration du composant à la phase finale de lancement du satellite, les surfaces sont susceptibles de subir des contraintes mécaniques. Une évaluation de la tenue des revêtements à l'arrachement a été donc réalisée.

Afin de montrer la viabilité de notre solution pour des applications spatiales, un ensemble de premiers tests a été réalisé : tenue thermique, irradiation et test d'adhérence.

5.1. Tenue en température

Nous avons réalisé une première estimation de tenue en température de la couche d'argent à l'aide du dispositif de mesure ALCHIMIE. Cette étude consiste à faire subir in situ au dépôt d'argent B75C/25T-C1-P2min, sous vide (5.10^{-10} mbar) le protocole suivant constitué de quatre étapes :

- étape 0: étuvage dans le sas 24h à 150°C ,
- étape 1: mesure XPS à 23°C ,
- étape 2: mesure TEEY à 150°C ,
- étape 3: mesure TEEY à -180°C ,
- étape 4: mesure TEEY à 23°C .

La comparaison des résultats du TEEY obtenus avant l'étuvage à 150°C avec ceux obtenus après l'étuvage (étape2) est donnée sur la Figure 102(a). Les résultats des étapes 2 et 3 sont présentés sur la Figure 102(b).

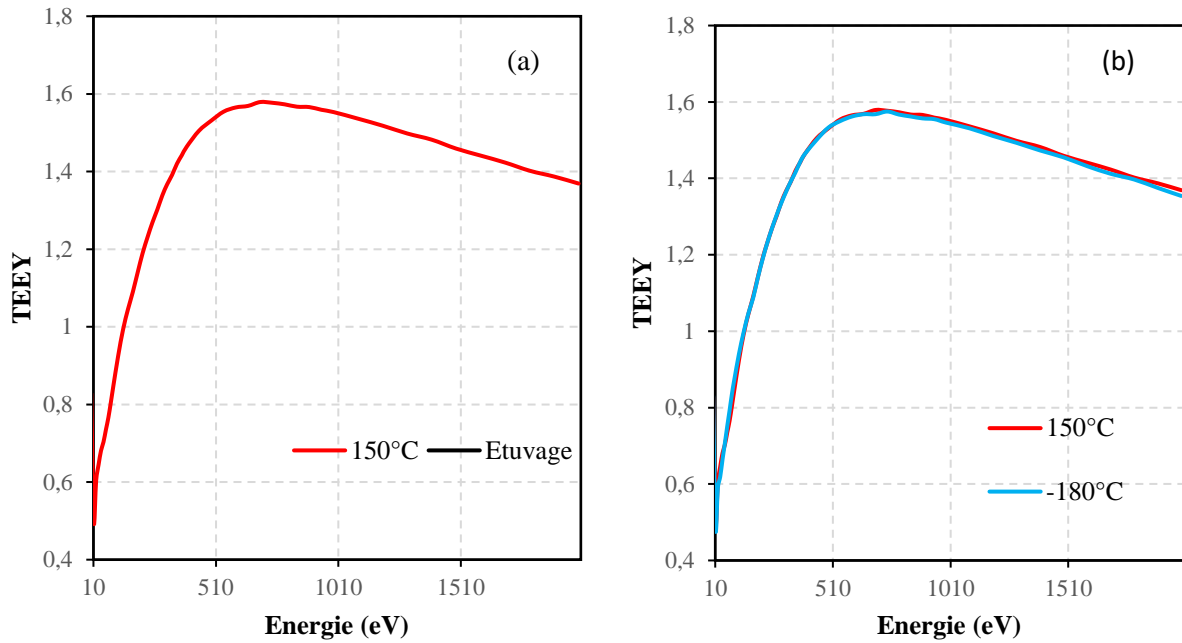
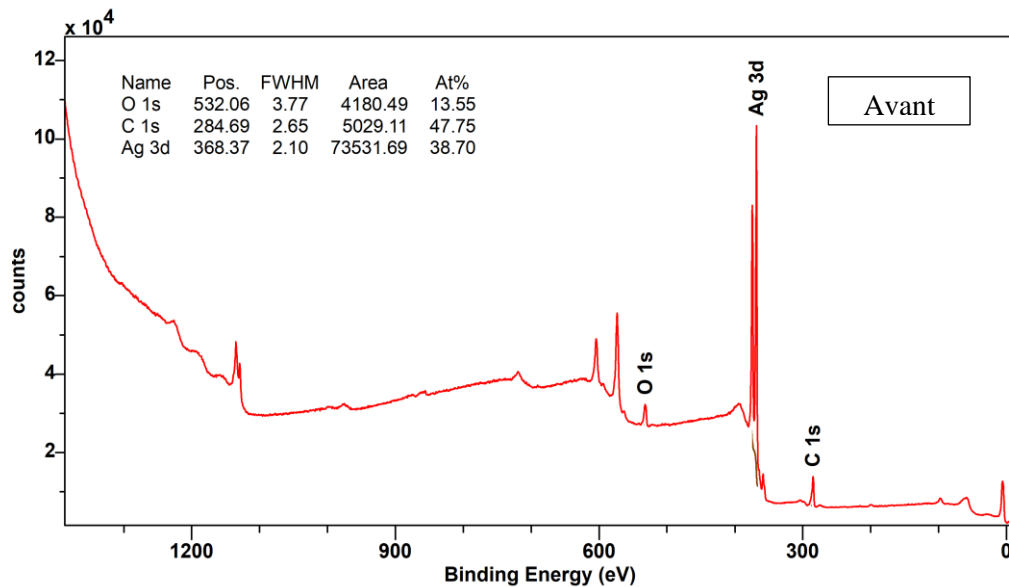


Figure 102 – Comparaison des courbes du rendement d'émission électronique du dépôt B75C/25T-C1-P2min : avant traitement thermique et à 150 °C (a) à 150 °C et -180°C (b)

NB : les courbes de la figure de gauche sont superposées

La Figure 102(a) montre une augmentation sensible de E_{C1} après l'étuvage à 150°C et une légère augmentation du $TEEY_{max}$. Ce changement du TEEY est due probablement à l'élimination partielle de la contamination surfacique (chaines C-H, hydroxydes, ...) comme en témoigne le spectre XPS du dépôt présenté sur la Figure 103. En revanche, le $TEEY_{max}$ reste pratiquement le même pour les deux températures 150 et -180 °C (Figure 102 (b)).



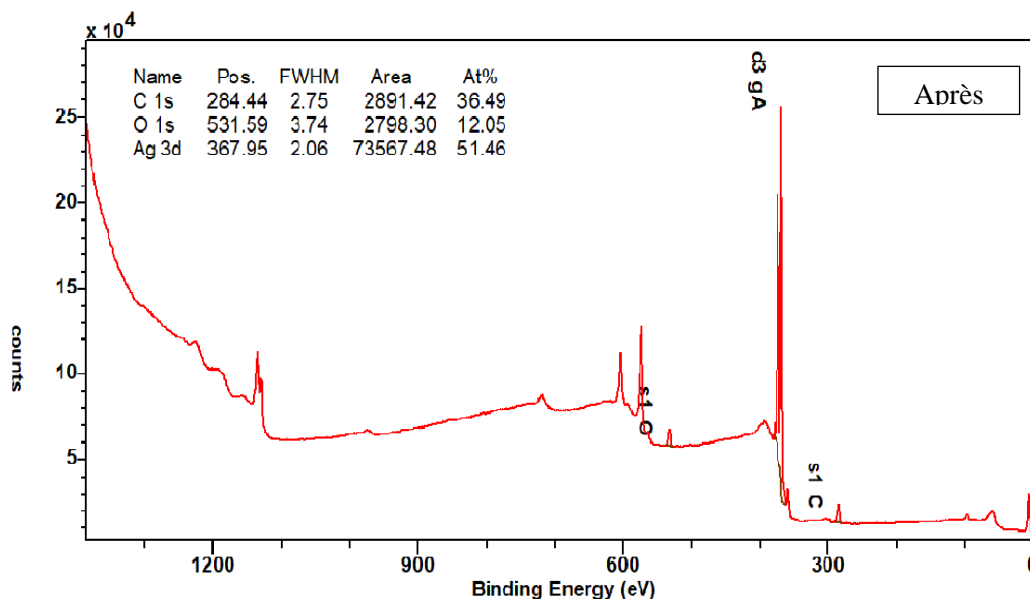


Figure 103 – Mesure XPS sur B75C/25T-C1-P2min avant et après étuvage

Nous comparons ensuite les résultats du TEEY concernant l'étape 4 à ceux obtenus pour les deux autres températures (150 et -180°C) sur la Figure 104. Ces résultats montrent clairement que le TEEY reste pratiquement inchangé même à basse température.

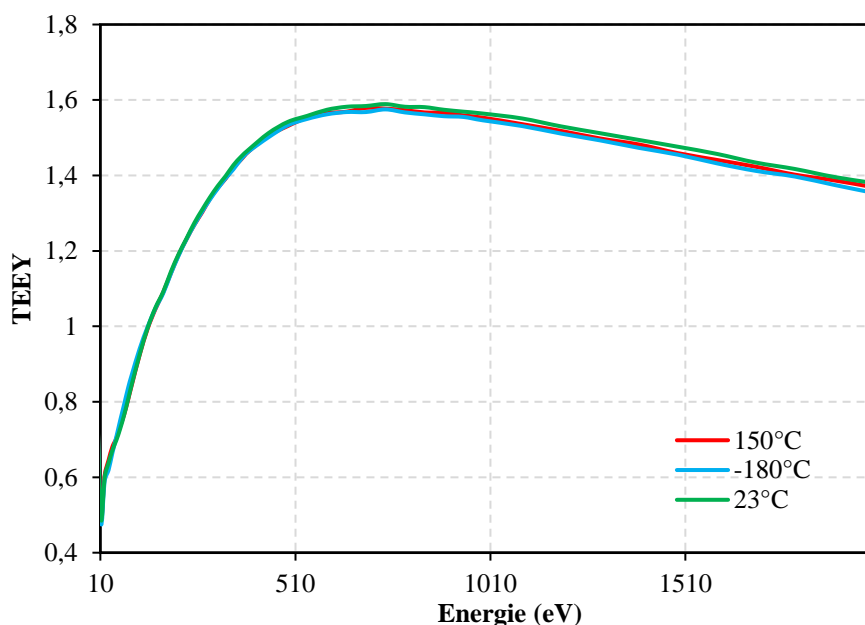


Figure 104 – Courbe du rendement d'émission électronique après décontamination du dépôt B75C/25T-C1-P2min pour différentes températures.

Cette première évaluation de la tenue aux variations de température du revêtement a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de l'étuvage sur le revêtement en termes de solution anti-multipactor. En effet, l'étuvage permet probablement de réduire la contamination de surface et donc d'augmenter l'énergie du premier point de cross-over.

Les mesures réalisées sur l'échantillon B75C/25T-C1-P2min montrent également qu'après étuvage les variations de températures n'affectent pas le TEEY. En effet les TEEY mesurées à -180°C et +150°C se superposent parfaitement avec celui mesuré à température ambiante (Figure 104).

Cette évaluation, préliminaire, à la tenue en température, ne peut être qualifiée d'une validation complète de la tenue du revêtement telle que pratiquée dans l'industrie du spatial et standardisée par l'ESA et standardisée [156].

5.2. Test d'irradiation

Une évaluation de la tenue aux irradiations, des propriétés d'émission de l'échantillon B75C/25T-C1-P2min, a été également effectuée. L'échantillon est placé dans le dispositif DEESSE sous vide de 6.10^{-9} mbar et irradié avec une énergie $E_0 = 500$ eV et une densité de courant de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 17 h. Ce qui représente une dose surfacique cumulée d'environ $0,06 \text{ C}/\text{cm}^2$. Cette dose est bien supérieure à celle estimée pour celle reçue par la surface interne d'un composant type (guide d'onde) d'aluminium d'une épaisseur de quelques mm [157] durant une mission typique d'un satellite de télécommunication en incluant sa mise en poste.

A la suite de chaque irradiation, une mesure du TEEY est réalisée et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 105.

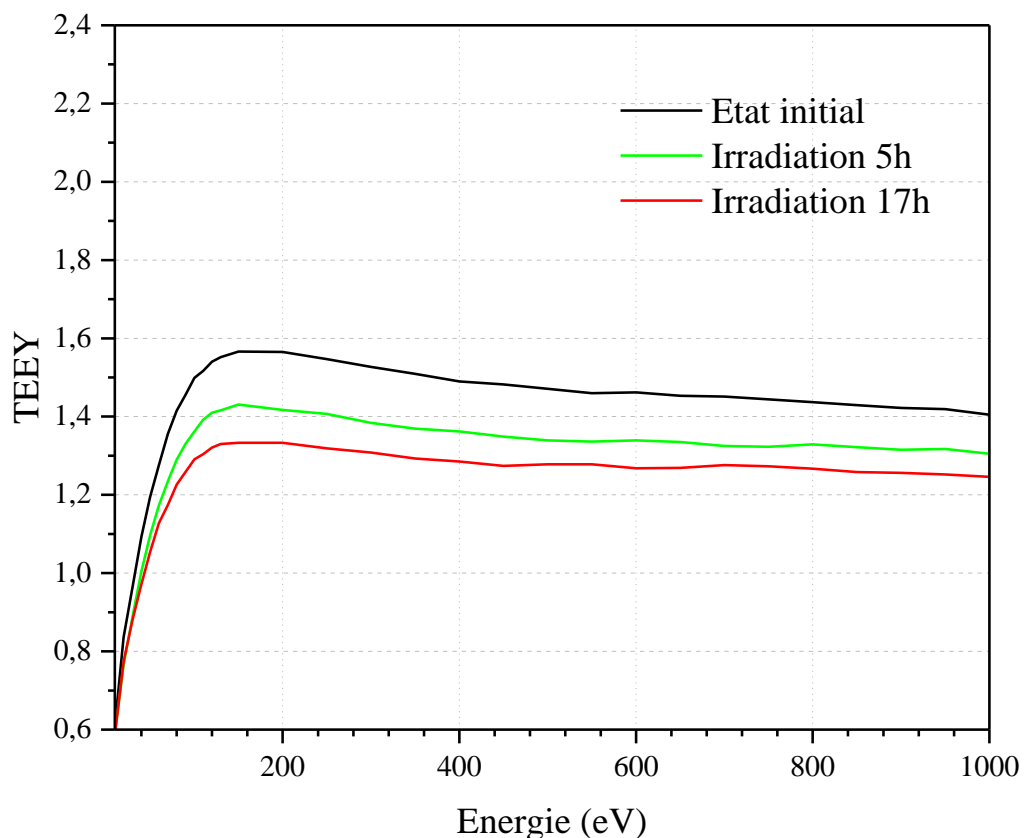


Figure 105 - Rendement d'émission électronique du dépôt B75C/25T-C1-P2min pour différentes durées d'irradiation

La mesure du TEEY en fonction de la durée d'irradiation subie par l'échantillon montre une modification du rendement d'émission électronique avec une diminution du TEEYmax et une augmentation du premier point de cross-over. La diminution du rendement est liée à un effet de

conditionnement [37]. Cet effet est bien connu notamment dans les applications liées aux accélérateurs de particules et en particulier dans le LHC (Le Grand collisionneur de hadrons) pour réduire l'effet multipactor. L'irradiation entraîne une hybridation du carbone de contamination (typiquement sp^3) sous une forme graphène (sp^2) [158,159].

Ce résultat montre que même soumis à des irradiations pendant une durée de douze heures, l'évolution du rendement d'émission électronique reste inférieur à celle d'une surface d'argent sans rugosité. De plus, cette valeur du rendement est encore améliorée dans ces conditions.

5.3. Test d'adhérence

Le point suivant à vérifier est l'adhérence de la couche d'argent sur le substrat de nickel. L'adhérence a été améliorée en utilisant le mode impulsion lors de l'électrodéposition. Le contrôle de l'adhérence a été fait à l'aide d'observations MEB qui nous ont permis de choisir les meilleures conditions électrochimiques donnant des dépôts sans fissuration ni décollement. Pour compléter cette validation, un test de pelage a été mené. Ce test consiste à appliquer un scotch sur la surface du dépôt soumis ensuite à une force de 5 kg pendant 60 secondes avec une vitesse de 2cm/min (voir chapitre 2). L'adhérence est alors évaluée en tenant compte du pourcentage de la couche qui s'est détachée du substrat. Dans cette étude le test a porté sur l'influence la composition des bains sur l'adhérence (Tableau 21) :

Tableau 21 - Adhérence du dépôt en fonction de la composition du bain pour -1 mA/cm^2 et $P2\text{min}$

Composition du bain	% de la surface retirée
100C	7
75C/25T	4
50C/50T	3
25C/75T	4
100T	0

Les résultats présentent des couches d'argent que nous pouvons considérer comme ayant une bonne adhésion pour l'ensemble des couches d'argent élaborées. En s'intéressant à la composition de l'électrolyte, il semble que la présence d'acide tartrique améliore l'adhérence de la couche d'argent. Cette étude pourrait être complétée par la réalisation du test avec d'autres gamme de scotch afin d'observer la limite de l'adhérence de ces couches. Un test en vibration pourrait être également envisagé pour compléter ces études [160].

5.4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons présenté des tests de tenue en température et à l'irradiation ainsi que des tests de pelage afin de montrer la viabilité des dépôts élaborés pour des applications dans le domaine spatial. Les résultats de ces tests complémentaires sont positifs car nous n'avons pas observé de détérioration des performances ni sous l'influence de températures extrêmes ni sous irradiation. De plus, après les premiers tests de pelage, le pourcentage de décollement des couches ne dépasse pas 10% de la zone testée. D'autres tests pourront être envisagés pour compléter ces résultats comme des cyclages thermiques ou des tests de pelage avec d'autres gammes d'adhésif ou encore un test en vibration sans

oublier le test de la conductivité ohmique pour vérifier la conductivité surfacique qui conditionnent les pertes ohmiques de l'onde transportée par le composant RF.

L'ensemble de ces résultats démontre que la réalisation de couches d'argent par électrodéposition est une alternative crédible aux traitements couramment utilisés. Cependant les conditions d'électrodéposition préconisées sont encore à un stade de défrichage et restent à perfectionner.

Conclusion

Après un aperçu synthétique de l'effet multipactor et de l'émission électronique qui en donne naissance, nous avons rappelé les solutions existantes pour réduire cet effet et ses conséquences sur la limitation de la puissance des composants RF. Pour pallier à la complexité d'appliquer ces solutions notamment aux composants RF monolithiques réalisés par impression 3D, nous avons opté pour le choix de la voie électrochimique pour déposer l'argent sur les parois du composant RF tout en respectant les exigences environnementales de la norme REACh. Le but étant d'obtenir une morphologie de surface du dépôt pouvant limiter voire inhiber l'effet multipactor en piégeant les électrons.

Dans le chapitre 3, nous avons tout d'abord optimisé les paramètres électrochimiques permettant d'avoir des dépôts corrects à partir des deux formulations de bain de référence utilisées. Les résultats ont montré que la durée des impulsions conditionne la taille des particules d'argent déposées ainsi que leur répartition sur le substrat. Des impulsions relativement courtes sont privilégiées ainsi l'impulsion de 2 min a été retenue pour l'ensemble des protocoles expérimentaux adoptés. Pour améliorer le taux de recouvrement, il est important de choisir des paramètres électrochimiques ajustables tels que la composition de l'électrolyte ou la densité de courant.

Dans le cas des bains à base de mélanges des deux inhibiteurs étudiés (acides citrique et tartrique), nous avons fait varier d'abord leur concentration, les autres paramètres étant égaux par ailleurs. Nous avons mis en évidence que la composition de l'électrolyte affecte fortement l'homogénéité des dépôts et la morphologie des particules d'argent. La présence d'acide citrique donne des particules de forme aciculaire en comparaison avec les particules sous forme de galets pour le bain à base d'acide tartrique uniquement. Cette différence de morphologie est en lien étroit avec le mécanisme de germination / croissance des particules. Cela conduit à la formation de deux structures cristallines (constituées d'un mélange de mailles hexagonales et cubiques) en présence d'acide citrique et de seulement une structure cristalline (une maille élémentaire cubique à faces centrées) lorsque le bain ne contient que l'acide tartrique.

L'autre paramètre considéré dans cette étude a été la densité de courant. Les résultats ont montré que son augmentation est un moyen efficace pour élaborer des dépôts homogènes ayant l'épaisseur souhaitée. En revanche à partir d'une densité de courant seuil, le dépôt devient plus fragile et moins adhérent ce qui se manifeste par l'apparition de fissures pour certaines compositions d'électrolyte. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de travailler en mode impulsion de durée plus courte ou en ajoutant des additifs (i.e en général des molécules organiques) permettant d'améliorer l'adhérence. Etant donné le domaine d'application de ces revêtements, cette dernière solution est à bannir à cause des pertes de conductivité de surface du composant RF qu'elle peut occasionner.

Dans le chapitre 4, l'analyse du rendement d'émission électronique de l'ensemble des dépôts électrodéposés montre que les deux morphologies observées (aciculaire ou galet) assurent une diminution de cette émission quelque soient les paramètres choisis. Certaines conditions restent toutefois plus favorables telles que la composition d'électrolyte 75C/25T qui donne des particules aciculaires combinée à une valeur de courant supérieure à $-2,5 \text{ mA/cm}^2$.

Il a été également mis en lumière qu'une valeur de rugosité de $0,7 \mu\text{m}$ semble particulièrement favorable pour diminuer le TEEY. En effet, cette valeur de rugosité est celle de la majorité des dépôts constitués de particules d'argent aciculaires conduisant aux meilleures performances.

Dans le chapitre 5, nous avons présenté des tests de tenue en température et à l'irradiation ainsi que des tests de pelage afin de montrer la viabilité des dépôts élaborés pour des applications dans le domaine spatial. Les résultats de ces tests complémentaires sont positifs car nous n'avons pas observé de détérioration des performances ni sous l'influence de températures extrêmes ni sous irradiation. De

plus, après les premiers tests de pelage, le pourcentage de décollement des couches ne dépasse pas 10% de la zone testée. D'autres tests pourront être envisagés pour compléter ces résultats comme des cyclages thermiques ou des tests de pelage avec d'autres gammes d'adhésif ou encore un test en vibration sans oublier le test de la conductivité ohmique pour vérifier la conductivité surfacique qui conditionne les pertes ohmiques de l'onde transportée par le composant RF.

L'ensemble de ces résultats démontre que la réalisation de couches d'argent par électrodéposition est une alternative crédible aux traitements couramment utilisés. Cependant, les conditions d'électrodéposition préconisées sont encore à un stade de défrichage et restent à perfectionner.

Perspectives

L'ensemble de ces résultats ouvre le chemin à la vérification des performances multipactor des revêtements sélectionnés ainsi qu'aux essais de tenue de ces revêtements dans des conditions proches de celles de l'environnement spatial. Les tests complémentaires seraient un cyclage thermique, un test en vibration et un test en conductivité ohmique.

Pour approfondir cette étude, il serait également intéressant de comprendre les mécanismes à l'origine des morphologies observées ainsi que la rugosité résultante. Le lien de l'émission électronique avec la morphologie des particules d'argent et les différentes phases cristallines observées selon la forme de ces particules mérite également d'être abordé.

Des simulations préliminaires ont été faites par le logiciel CST dans une structure assimilable à des plaques parallèles et les résultats montrent un gain important du seuil de puissance de déclenchement multipactor sur le B25C/75T -C4-P2min.

Les analyses ont été faites pour un échantillon de type EVEREST en Ku avec une fréquence de 12 GHz et un gap (d) de 0,1 mm soit un produit fd de 1,2 mmGHz (Figure 106). Les résultats de la simulation sont donnés dans le Tableau 22.

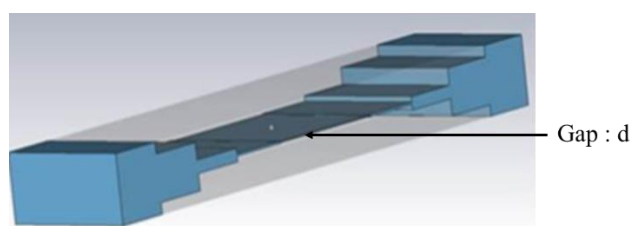


Figure 106 – Représentation d'un guide d'onde type plaque parallèles avec le vide au sein du guide (bleu) et du gap d

Tableau 22 - Résultats des seuils de déclenchement multipactor obtenus par simulation CST

Seuil de puissance du déclenchement du multipactor (W)	
Ag	210
B25C/75T-C4-P2min	468
Gain en puissance par rapport à Ag (dB)	
B25C/75T-C4-P2min	3,48

Ces résultats montrent clairement l'amélioration du seuil de déclenchement multipactor. Un gain d'un facteur 2 est obtenu pour le dépôt sélectionné. Ces simulations doivent être validées expérimentalement en réalisant des tests multipactor.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographie, un composant RF type est constitué d'un matériau multicouche Ag/Ni/Al. Le substrat d'aluminium est recouvert d'abord d'une couche de nickel suivie d'une couche d'argent en surface. La couche de nickel de faible épaisseur sert à empêcher la

diffusion de l'argent dans l'aluminium. Dans notre étude, nous avons choisi de déposer l'argent directement sur un substrat de nickel en privilégiant l'obtention de conditions permettant d'avoir des dépôts d'argent convenables et en supposant que l'émission secondaire serait la même que celle d'un matériau multicouche.

En vue des perspectives, nous avons réalisé une étude préliminaire portant sur l'élaboration d'un matériau multicouche par voie électrochimique et la mesure de son rendement TEEY. Le but étant de vérifier si l'émission secondaire n'est pas modifiée par rapport au système Ag/Ni.

Les rendements TEEY des matériaux multicouches obtenus sont donnés sur la Figure 107 et comparés à celui du dépôt obtenu dans le bain B100T-C3-P1min.

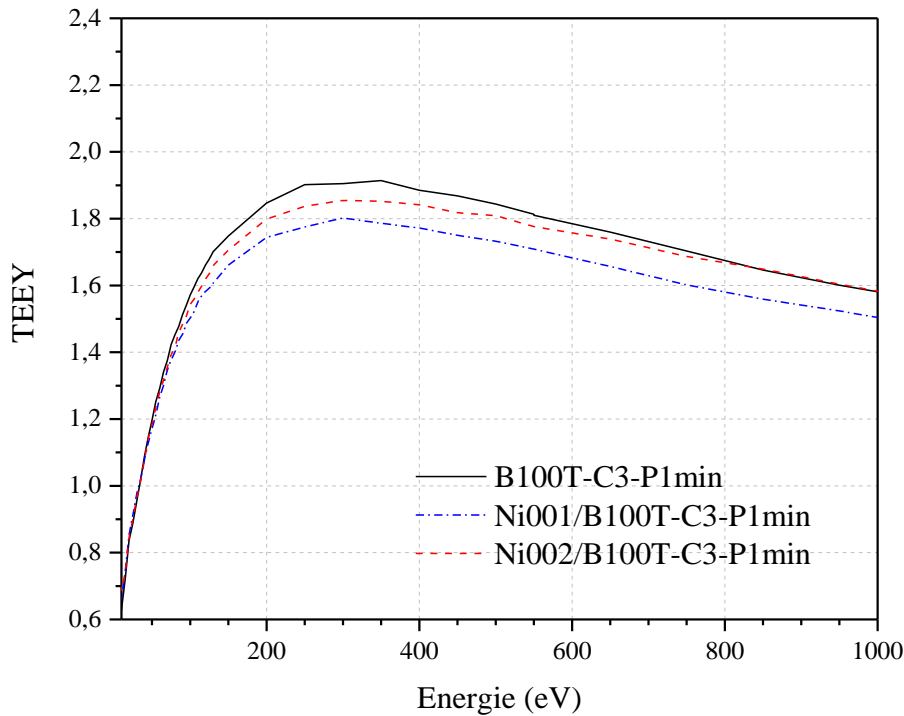


Figure 107 – Comparaison des courbes de rendement d'émission électronique des dépôts Ni/Al/Ag et du dépôt Ag/Ni

Un des premiers points remarquables est qu'il n'y a pas de différence entre les énergies du premier de cross-over (33,7 eV) du dépôt B100T-C3-P1min (Ag/ Ni) et des dépôts Ni001/B100T-C3-P1min et Ni002/B100T-C3-P1min (Ag/Ni/Al). Pour le $TEEY_{max}$, on constate que les résultats des matériaux multicouches sont meilleurs. Ceci pourrait être expliquée par les imperfections de la couche d'argent révélé par l'observation MEB. En effet, les images MEB montrent une plus grande inhomogénéité de la couche d'argent déposée avec des zones sans dépôts avec présence de nickel ou de l'aluminium (Figure 108).

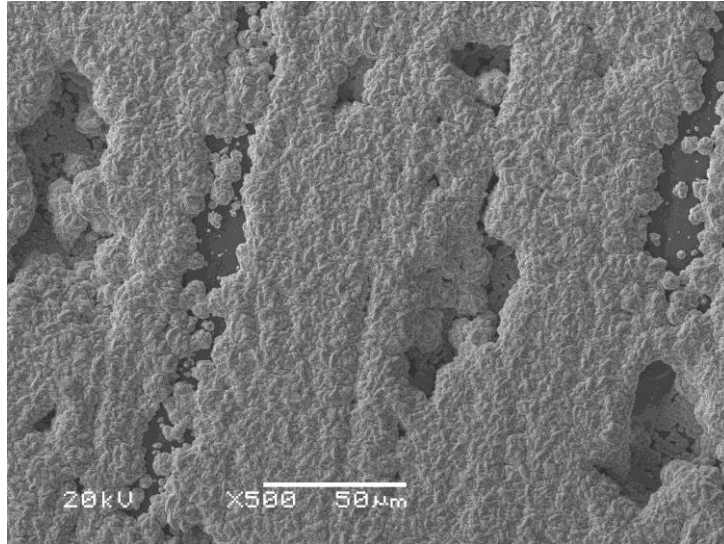


Figure 108 - Image MEB du dépôt Ni001/B100T-C3-P1min

Ces défauts peuvent être liés au protocole de déposition de l'argent à partir du bain B100T, qui ne permet pas un dépôt totalement homogène, et à la surface sur laquelle le dépôt est réalisé qui elle-même n'est pas homogène.

Ce premier résultat encourageant nous incite à choisir l'électrodéposition pour réaliser des systèmes multicouches pour obtenir une surface avec une morphologie spécifique conduisant à une faible émission électronique.

Bibliographie

- [1] Satellite Database | Union of Concerned Scientists, (n.d.). <https://www.ucsusa.org/resources/satellite-database> (accessed December 8, 2022).
- [2] J. Pierron, Modèle de transport d'électrons à basse énergie (~10 eV- 2 keV) pour applications spatiales (OSMOSEE, GEANT4), These de doctorat, Toulouse, ISAE, 2017. <https://www.theses.fr/2017ESAE0024> (accessed December 10, 2021).
- [3] J.R.M. Vaughan, Multipactor, *IEEE Trans. Electron Devices*. 35 (1988) 1172–1180. <https://doi.org/10.1109/16.3387>.
- [4] J. Puech, V.E. Semenov, E.I. Rakova, D. Anderson, M. Belhaj, CNES — Chalmers — IAP — Onera activities in the domain of high rf power breakdown phenomena, in: 2016 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS), 2016: pp. 1–1. <https://doi.org/10.1109/PLASMA.2016.7534163>.
- [5] Multipactor handbook (15 June 2020), European Cooperation for Space Standardization. (n.d.). <https://ecss.nl/home/ecss-e-hb-20-01a-multipactor-handbook-15-june-2020/> (accessed September 7, 2022).
- [6] C. Watts, M. Gilmore, E. Schamiloglu, Effects of Laser Surface Modification on Secondary Electron Emission of Copper, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 39 (2011) 836–841. <https://doi.org/10.1109/TPS.2010.2102750>.
- [7] R. Valizadeh, O.B. Malyshev, S. Wang, T. Sian, M.D. Cropper, N. Sykes, Reduction of secondary electron yield for E-cloud mitigation by laser ablation surface engineering, *Applied Surface Science*. 404 (2017) 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.013>.
- [8] R. Valizadeh, O.B. Malyshev, S. Wang, S.A. Zolotovskaya, W. Allan Gillespie, A. Abdolvand, Low secondary electron yield engineered surface for electron cloud mitigation, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 231605. <https://doi.org/10.1063/1.4902993>.
- [9] M. Ye, Y.N. He, S.G. Hu, R. Wang, T.C. Hu, J. Yang, W.Z. Cui, Suppression of secondary electron yield by micro-porous array structure, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 074904. <https://doi.org/10.1063/1.4792514>.
- [10] L. Aguilera, I. Montero, M.E. Dávila, A. Ruiz, L. Galán, V. Nistor, D. Raboso, J. Palomares, F. Soria, CuO nanowires for inhibiting secondary electron emission, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 165104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/16/165104>.
- [11] R. Lawrence, C. Oldham, A. Fortini, Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition of Multipactor Suppression Coatings, in: 2021 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS), 2021: pp. 1–1. <https://doi.org/10.1109/ICOPS36761.2021.9588643>.
- [12] Z. Peng, G. Chen, Y.-P. Zhao, X. Zhang, Y.-T. Song, G. Shirkov, G. Karamysheva, O. Karamyshev, L. Calabretta, A. Caruso, Investigation of TiN film on an RF ceramic window by atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 38 (2020) 052401. <https://doi.org/10.1116/6.0000159>.
- [13] H.M. Fernández, M. Himmerlich, P. Costa Pinto, J. Coroa, D. Sousa, A. Baris, M. Taborelli, The impact of H₂ and N₂ on the material properties and secondary electron yield of sputtered amorphous carbon films for anti-multipacting applications, *Applied Surface Science*. 542 (2021) 148552. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148552>.
- [14] R.L. Ives, D. Zeller, G. Lucovsky, E. Schamiloglu, D. Marsden, G. Collins, K. Nichols, R. Karimov, Multipactor Coating for Sapphire RF Windows Using Remote Plasma-Assisted Deposition, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 43 (2015) 2571–2580. <https://doi.org/10.1109/TPS.2015.2450678>.
- [15] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO₃ solutions, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 5022–5031. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.081>.
- [16] G. Papanastasiou, D. Jannakoudakis, J. Amblard, M. Froment, Influence of tartaric acid on the electrodeposition of silver from aqueous AgNO₃ solutions, (n.d.) 6.

- [17] E.G. Stassinopoulos, J.P. Raymond, The space radiation environment for electronics, *Proceedings of the IEEE*. 76 (1988) 1423–1442. <https://doi.org/10.1109/5.90113>.
- [18] A. Plaçais, Modélisation et mesures de l'émission secondaire de diélectriques et des phénomènes multipactor en présence de champ magnétique pour la fusion nucléaire contrôlée et le spatial, 2021. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30381.82407>.
- [19] N.G.D. Center, GOES Space Environment Monitor - Satellite Anomalies | NCEI, (n.d.). <https://www.ngdc.noaa.gov/stp/satellite/anomaly/satelliteanomaly.html> (accessed July 28, 2022).
- [20] C.R. Francis, Electrostatic charging problems of spacecraft, *Journal of Electrostatics*. 11 (1982) 265–280. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(82\)90017-1](https://doi.org/10.1016/0304-3886(82)90017-1).
- [21] P. Villard, Sur les rayons cathodiques, *J. Phys. Theor. Appl.* 8 (1899) 148–161. <https://doi.org/10.1051/jphysap:018990080014801>.
- [22] L. Austin, H. Starke, Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung secundärer Emission, *Annalen Der Physik*. 314 (1902) 271–292. <https://doi.org/10.1002/andp.19023141003>.
- [23] J. Laub, Über sekundäre Kathodenstrahlen, *Annalen Der Physik*. 328 (1907) 285–300. <https://doi.org/10.1002/andp.19073280708>.
- [24] D. McMullan, Scanning electron microscopy 1928–1965, *Scanning*. 17 (1995) 175–185. <https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>.
- [25] E. Rudberg, Inelastic Scattering of Electrons from Solids, *Phys. Rev.* 50 (1936) 138–150. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.50.138>.
- [26] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2017.
- [27] O. Hachenberg, W. Brauer, Secondary Electron Emission from Solids, in: L. Marton, C. Marton (Eds.), *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, 1959: pp. 413–499. [https://doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60999-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60999-3).
- [28] T. Gineste, Émission électronique sous impact d'électrons : applications spatiales, (n.d.) 203.
- [29] H. Seiler, Secondary electron emission in the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics*. 54 (1983) R1–R18. <https://doi.org/10.1063/1.332840>.
- [30] N. Fil, Caractérisation et modélisation des propriétés d'émission électronique sous champ magnétique pour des systèmes RF hautes puissances sujets à l'effet multipactor, (n.d.) 152.
- [31] GUTTON, Sur la décharge électrique à fréquence très élevée, 178 (1924) 467.
- [32] E.W.B. Gill, A. von Engel, F.A. Lindemann, Starting potentials of high-frequency gas discharges at low pressure, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 192 (1948) 446–463. <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0018>.
- [33] R.A. Kishek, Y.Y. Lau, L.K. Ang, A. Valfells, R.M. Gilgenbach, Multipactor discharge on metals and dielectrics: Historical review and recent theories, *Physics of Plasmas*. 5 (1998) 2120–2126. <https://doi.org/10.1063/1.872883>.
- [34] N. Bundaleski, M. Belhaj, T. Gineste, O.M.N.D. Teodoro, Calculation of the angular dependence of the total electron yield, *Vacuum*. 122 (2015) 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.010>.
- [35] N. Hilleret, C. Scheuerlein, M. Taborelli, The secondary-electron yield of air-exposed metal surfaces, *Appl Phys A*. 76 (2003) 1085–1091. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1667-2>.
- [36] V. Baglin, J. Bojko, C. Scheuerlein, O. Gröbner, M. Taborelli, B. Henrist, N. Hilleret, The Secondary Electron Yield of Technical Materials and its Variation with Surface Treatments, CERN Document Server. (2000). <https://cds.cern.ch/record/466534> (accessed September 7, 2022).
- [37] V. Petit, Conditioning of surfaces in particle accelerators, These de doctorat, Toulouse, ISAE, 2020. <http://www.theses.fr/2020ESAE0002> (accessed December 10, 2021).
- [38] Microscopie électronique à balayage, *Techniques de l'Ingénieur*. (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/> (accessed February 9, 2023).
- [39] L. Olano, I. Montero, Energy spectra of secondary electrons in dielectric materials by charging analysis, 2020. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379720319173> (accessed December 16, 2021).

- [40] T. Gineste, M. Belhaj, G. Teyssedre, J. Puech, Investigation of the electron emission properties of silver: From exposed to ambient atmosphere Ag surface to ion-cleaned Ag surface, *Applied Surface Science*. 359 (2015) 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.121>.
- [41] Y. He, T. Shen, Q. Wang, G. Miao, C. Bai, B. Yu, J. Yang, G. Feng, T. Hu, X. Wang, W. Cui, Effect of atmospheric exposure on secondary electron yield of inert metal and its potential impact on the threshold of multipactor effect, *Applied Surface Science*. 520 (2020) 146320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146320>.
- [42] I. Bojko, N. Hilleret, C. Scheuerlein, Influence of air exposures and thermal treatments on the secondary electron yield of copper, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 18 (2000) 972–979. <https://doi.org/10.1116/1.582286>.
- [43] V. Petit, M. Tadorelli, H. Neupert, P. Chiggiato, M. Belhaj, Role of the different chemical components in the conditioning process of air exposed copper surfaces, *Phys. Rev. Accel. Beams*. 22 (2019) 083101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.22.083101>.
- [44] Substance Information - ECHA, (n.d.). https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.132.559?_disssubinfo_WAR_disssubinfoportlet_backURL=https%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Ffr%2Fsearch-for-chemicals%3Fp_p_id%3Ddisssimplesearch_WAR_dissearchportlet%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26_disssimplesearch_WAR_dissearchportlet_sessionCriteriaId%3DdisSimpleSearchSessionParam101401668595569916 (accessed November 16, 2022).
- [45] M. Pivi, F.K. King, R.E. Kirby, T.O. Raubenheimer, G. Stupakov, F. Le Pimpec, Sharp reduction of the secondary electron emission yield from grooved surfaces, *Journal of Applied Physics*. 104 (2008) 104904. <https://doi.org/10.1063/1.3021149>.
- [46] M. Angelucci, Minimum thickness of carbon coating for multipacting suppression, (2020) 5.
- [47] J. Yang, W. Cui, G. Xie, Y. Bao, M. Ye, Q. Song, Nanofabrication Techniques Used for Suppressing Multipactor in Space Applications, in: 2018 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), 2018: pp. 241–244. <https://doi.org/10.1109/3M-NANO.2018.8552197>.
- [48] Q. Song, W. Cui, J. Yang, Recent Advances in the Theory and Experiment of Multipactor Suppression, in: 2019 International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP), 2019: pp. 1–3.
- [49] V. Nistor, L. Gonzalez, L. Aguilera, I. Montero, L. Galán, U. Wochner, D. Raboso, Multipactor suppression by micro-structured gold/silver coatings for space applications, *Applied Surface Science*. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.049>.
- [50] J. Ma, L. Wei, Y. Bai, Y. Bao, Q. Kang, W. Zhang, W. Cui, T. Hu, D. Wu, Controllable preparation of silver nano-bowl coatings for suppressing secondary electron emission, *Thin Solid Films*. 725 (2021) 138633. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138633>.
- [51] Y.N. He, W.B. Peng, W.Z. Cui, M. Ye, X.L. Zhao, D Wang, T.C. Hu, R. Wang, Y. Li, Thermal evaporated hyperbranched Ag nanostructure as an effective secondary-electron trapping surface coating, *AIP Advances*. 6 (2016) 025122. <https://doi.org/10.1063/1.4943050>.
- [52] J. Cazaux, Calculated effects of work function changes on the dispersion of secondary electron emission data: Application for Al and Si and related elements, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011) 024906. <https://doi.org/10.1063/1.3608046>.
- [53] D. Berger, H. Niedrig, Complete angular distribution of electrons backscattered from tilted multicomponent specimens, *Scanning*. 21 (1999) 187–190. <https://doi.org/10.1002/sca.4950210303>.
- [54] A.J. Dekker, Secondary Electron Emission, in: F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*, Academic Press, 1958: pp. 251–311. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60728-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60728-6).
- [55] A. Shih, J. Yater, C. Hor, R. Abrams, Secondary electron emission studies, *Applied Surface Science*. 111 (1997) 251–258. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00729-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00729-5).
- [56] N. Balcon, D. Payan, M. Belhaj, T. Tondu, V. Inguibert, Secondary Electron Emission on Space Materials: Evaluation of the Total Secondary Electron Yield From Surface Potential Measurements, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 40 (2012) 282–290. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2172636>.

- [57] C.E. Huerta, M.I. Patino, R.E. Wirz, Secondary electron emission from textured surfaces, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 (2018) 145202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab1ac>.
- [58] C. Swanson, I.D. Kaganovich, Modeling of reduced secondary electron emission yield from a foam or fuzz surface, *Journal of Applied Physics*. 123 (2018) 023302. <https://doi.org/10.1063/1.5008261>.
- [59] J. Kawata, K. Ohya, K. Nishimura, Simulation of secondary electron emission from rough surfaces, *Journal of Nuclear Materials*. 220–222 (1995) 997–1000. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00460-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00460-9).
- [60] I.M. Herrero, L.S.A. MAESTRO, D.R. GARCÍA-BAQUERO, U. Wochner, Anti-multipactor device, US10724141B2, 2020. <https://patents.google.com/patent/US10724141B2/en> (accessed August 8, 2022).
- [61] D. Wu, J. Ma, Y. Bao, W. Cui, T. Hu, J. Yang, Y. Bai, Fabrication of Porous Ag/TiO₂/Au Coatings with Excellent Multipactor Suppression, *Sci Rep.* 7 (2017) 43749. <https://doi.org/10.1038/srep43749>.
- [62] Comprendre REACH - ECHA, (n.d.). <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach> (accessed December 9, 2022).
- [63] K.J. Brobby, J. Haapanen, J.M. Mäkelä, M. Gunell, E. Eerola, E. Rosqvist, J. Peltonen, J.J. Saarinen, M. Tuominen, M. Toivakka, Effect of plasma coating on antibacterial activity of silver nanoparticles, (2019). <https://erepo.uef.fi/handle/123456789/7602> (accessed February 6, 2023).
- [64] T. Fix, Dépôt par ablation laser pulsé, (2021) 20.
- [65] C. Boulord, Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement, (n.d.) 166.
- [66] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, (n.d.) 259.
- [67] R. Winand, Electrocrystallisation. Théorie et applications, *J. Phys. IV France*. 04 (1994) C1-55-C1-73. <https://doi.org/10.1051/jp4:1994104>.
- [68] C.B. Nielsen, A. Horsewell, M.J.L. Østergård, On texture formation of nickel electrodeposits, *Journal of Applied Electrochemistry*. 27 (1997) 839–845. <https://doi.org/10.1023/A:1018429013660>.
- [69] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, 2006.
- [70] G.I. Finch, H. Wilman, L. Yang, Crystal growth at the cathode, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 144–158. <https://doi.org/10.1039/DF9470100144>.
- [71] J. Helmlinger, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, M. Heggen, M. Epple, On the Crystallography of Silver Nanoparticles with Different Shapes, *Crystal Growth & Design*. 16 (2016) 3677–3687. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00178>.
- [72] M.A.E. Sayed, N.T. Elazab, M. Gassoumi, M.A.M. Ibrahim, Nanocrystalline silver coatings on steel by electrodeposition from non-polluting aqueous baths and its antibacterial activity, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 132 (2022) 104212. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104212>.
- [73] R. Wiart, Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 35 (1990) 1587–1593. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80014-F](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80014-F).
- [74] Bergstresser, H.D. Merchant, Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits: Proceedings of a Symposium, TMS, 1995.
- [75] C. Cachet, M. Froment, R. Wiart, Electrocrystallisation et dissolution anodique d'un monocristal d'argent en milieu nitrate d'argent acidifié: aspects cinétiques et morphologiques, *Electrochimica Acta*. 24 (1979) 713–722. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87056-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87056-5).
- [76] J. Amblard, Sur le rôle de l'acide tartrique et des tartrates dans l'inhibition de la croissance dendritique de l'argent électrodéposé partir d'une solution aqueuse de nitrate, *Surface technology* 15.
- [77] A. Gutés, C. Carraro, R. Maboudian, Silver Dendrites from Galvanic Displacement on Commercial Aluminum Foil As an Effective SERS Substrate, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1476–1477. <https://doi.org/10.1021/ja909806t>.

- [78] N. Loukil, M. Feki, Effect of sodium diisopropylnaphthalene sulfonate on Zn-Mn alloys electrodeposition, *J Solid State Electrochem.* 25 (2021) 339–350. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04811-y>.
- [79] N. Loukil, M. Feki, Review—Zn–Mn Electrodeposition: A Literature Review, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 022503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6160>.
- [80] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, Influence of tartaric acid on the electrodeposition of silver from binary water+dioxane AgNO₃ solutions, (n.d.) 9.
- [81] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, Silver Electrodeposition from AgNO₃ Solutions Containing Organic Additives: Electrodeposition from Binary Water–Methanol Solvent Systems in the Presence of Tartaric Acid, *Journal of Applied Electrochemistry.* 34 (2004) 607–615. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021920.59845.4c>.
- [82] Electrodeposition Study of Silver: Nucleation Process and Theoretical Analysis, Springerprofessional.De. (n.d.). <https://www.springerprofessional.de/en/electrodeposition-study-of-silver-nucleation-process-and-theoret/19342046> (accessed February 6, 2023).
- [83] G. Devaraj, S. Guruviah, S.K. Seshadri, Pulse plating, *Materials Chemistry and Physics.* 25 (1990) 439–461. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(90\)90111-M](https://doi.org/10.1016/0254-0584(90)90111-M).
- [84] B. Nguyen, Électrodéposition par courants pulsés, (1998) 25.
- [85] Électrochimie appliquée, Techniques de l'Ingénieur. (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/electrochimie-appliquee-k800/> (accessed November 17, 2022).
- [86] D. Gopi, J. Indira, L. Kavitha, A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel, *Surface and Coatings Technology.* 206 (2012) 2859–2869. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.011>.
- [87] D. Gopi, A. Karthika, S. Nithiya, L. Kavitha, In vitro biological performance of minerals substituted hydroxyapatite coating by pulsed electrodeposition method, *Materials Chemistry and Physics.* 144 (2014) 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.12.017>.
- [88] M.J.N. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars & Cie, Paris, France, 1963.
- [89] A.M. Azzam, I. a. W. Shimi, Studies of the Properties of Silver Cyanide Complexes, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie.* 321 (1963) 284–292. <https://doi.org/10.1002/zaac.19633210510>.
- [90] G. Baltrunas, The mechanism of electrode process in the system silver/silver cyanide complexes, *Electrochimica Acta.* 48 (2003) 3659–3664. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00487-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00487-0).
- [91] H. Sánchez, E. Chainet, B. Nguyen, P. Ozil, Y. Meas, Electrochemical Deposition of Silver from a Low Cyanide Concentration Bath, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2799–2804. <https://doi.org/10.1149/1.1837110>.
- [92] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, Electrochemical Deposition of Silver in Room-Temperature Ionic Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect, *Langmuir.* 20 (2004) 10260–10267. <https://doi.org/10.1021/la048480l>.
- [93] J.M. Reyna-González, J.C. Reyes-López, M. Aguilar-Martínez, Silver and silver–copper electrodeposition from a pyridinium-based ionic liquid, *Electrochimica Acta.* 94 (2013) 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.035>.
- [94] A.P. Abbott, K.E. Ttaib, G. Frisch, K.S. Ryder, D. Weston, The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2443. <https://doi.org/10.1039/c2cp23712a>.
- [95] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [96] A. Blair, Silver plating, *Metal Finishing.* 99 (2001) 298–304. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(01\)85290-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(01)85290-9).
- [97] L. Chalumeau, Dépôt électrolytique de l'or et de l'argent, *Traitements des métaux.* (2010). <https://doi.org/10.51257/a-v2-m1625>.
- [98] D.G. Foster, Y. Shapir, J. Jorné, Scaling of Roughness in Silver Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C375. <https://doi.org/10.1149/1.1567267>.

- [99] A.R. Alonso, G.T. Lapidus, I. González, A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions, *Hydrometallurgy*. 85 (2007) 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.08.009>.
- [100] F. Ren, L. Yin, S. Wang, A.A. Volinsky, B. Tian, Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 23 (2013) 3822–3828. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62935-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62935-0).
- [101] D.A. Urzúa-Abarca, J.C. Fuentes-Aceituno, A. Uribe-Salas, J. Lee, An electrochemical study of silver recovery in thiosulfate solutions. A window towards the development of a simultaneous electroleaching-electrodeposition process, *Hydrometallurgy*. 176 (2018) 104–117. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.017>.
- [102] J. Vereecken, R. Winand, Influence of Inhibitors on the Structure of Silver Deposits Obtained by Electrolysis of Aqueous Nitrate Solutions, (1976) 4.
- [103] C. Digard, M. MG, R. J, Nucléation de l'argent par voie électrolytique. Etude des cristallites multimacules., (1976).
- [104] Physique de l'état solide, 2023. <https://www.dunod.com/sciences-techniques/physique-etat-solide-cours-et-problemes-0> (accessed February 8, 2023).
- [105] C.-A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, The electrochemical behaviour of the bright chromium deposits plated with direct- and pulse-current in 1M H₂SO₄, *Corrosion Science*. 48 (2006) 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.12.002>.
- [106] J.H. Chang, F.Y. Hsu, M.J. Liao, C.A. Huang, A study of direct- and pulse-current chromium electroplating on rotating cylinder electrode (RCE), *Applied Surface Science*. 253 (2007) 6829–6834. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.124>.
- [107] N.J. Gerein, J.A. Haber, Effect of ac Electrodeposition Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 17372–17385. <https://doi.org/10.1021/jp051320d>.
- [108] S. Ben Hassen, L. Bousselmi, E.M. Rezrazi, P. Berçot, E. Triki, Comparative study of protective magnesium deposit behaviour obtained by continuous and pulsed currents from methylmagnesium chloride solution, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2008) 3579–3584. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.031>.
- [109] V. Richoux, Elaboration électrochimique en mode pulse de tellure de bismuth et de l'alliage ternaire, Thèse.
- [110] F. Bir, H. Khireddine, D. Ksouri, H. Benhayoune, A. Maho, Characterization of HA/FHA Coatings on Smooth and Rough Implant Surface by Pulsed Electrodeposition, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 12 (2015) E222–E234. <https://doi.org/10.1111/ijac.12400>.
- [111] I. Sayah, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Thèse de doctorat, Belfort-Montbéliard, 2014. <https://www.theses.fr/2014BELF0249> (accessed February 8, 2023).
- [112] C.V. Thompson, Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films, *Annual Review of Materials Science*. 30 (2000) 159–190. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.159>.
- [113] J.A. Najim, J.M. Rozaiq, Effect Cd Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. Vol. 10, iss. 2 (2013) 137–150.
- [114] O. Devos, A. Olivier, J.P. Chopart, O. Aaboubi, G. Maurin, Magnetic Field Effects on Nickel Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 401–405. <https://doi.org/10.1149/1.1838276>.
- [115] A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann, Kinetics of electrodeposition of nickel from watts baths, *Electrochimica Acta*. 29 (1984) 557–566. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87109-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87109-1).
- [116] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique - Mise en œuvre, *Traitements des métaux*. (2003). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m1611>.
- [117] J.M. Lee, K.K. Jung, J.S. Ko, Formation of nickel microcones by using an electrodeposition solution containing H₃BO₃, *Current Applied Physics*. 16 (2016) 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.12.010>.
- [118] J.P. Hoare, Boric Acid as a Catalyst in Nickel Plating Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3102–3103. <https://doi.org/10.1149/1.2100348>.
- [119] File:Schema MEB.svg - Wikimedia Commons, (n.d.). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_MEB.svg (accessed August 10, 2022).

- [120] French Home - Goodfellow, (n.d.). <https://www.goodfellow.com/fr/fr> (accessed February 8, 2023).
- [121] J. Villafuerte, ed., *Modern Cold Spray: Materials, Process, and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16772-5>.
- [122] *Polymer Interface and Adhesion* | Souheng Wu | Taylor & Francis eBooks, (n.d.). <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9780203742860/polymer-interface-adhesion-souheng-wu> (accessed February 8, 2023).
- [123] H. Weiss, Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment, *Surface and Coatings Technology*. 71 (1995) 201–207. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)01022-B](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)01022-B).
- [124] S. Ebnesajjad, *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing*, William Andrew, 2010.
- [125] E.M. Petrie, *Plastics and Elastomers as Adhesives*, (n.d.).
- [126] R.O.E. Vijgen, J.H. Dautzenberg, Mechanical measurement of the residual stress in thin PVD films, *Thin Solid Films*. 270 (1995) 264–269. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06984-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06984-4).
- [127] M.A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, M. Lambertin, CrxNy hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining, *Surface and Coatings Technology*. 133–134 (2000) 478–483. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00980-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00980-4).
- [128] J. Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique, (n.d.).
- [129] S. Costil, G. Rosa, P. Psyllaki, C. Coddet, R. Oltra, Non Destructive Testing for the Estimation of the Adhesion of Plasma Sprayed Coatings, 2000. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2001p1229>.
- [130] A. Silver, E. Chassaing, S.B. Goryachev, Problèmes de mesure d'adhérence de revêtement métallique sur substrat métallique, *J. Phys. IV France*. 106 (2003) 131–140. <https://doi.org/10.1051/jp4:20030223>.
- [131] D01 Committee, *Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/D3359-09E02>.
- [132] A.J. Kinloch, C.C. Lau, J.G. Williams, The peeling of flexible laminates, *Int J Fract.* 66 (1994) 45–70. <https://doi.org/10.1007/BF00012635>.
- [133] S. Benayoun, J.-J. Hantzpergue, Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique, *Mater. Tech.* 92 (2004) 23–32. <https://doi.org/10.1051/mattech:2004044>.
- [134] ECSS-Q-70-13A – Measurement of the peel and pull-off strength of coatings and finishes using pressure-sensitive tapes (4 October 1999) | European Cooperation for Space Standardization, (n.d.). <https://ecss.nl/standard/ecss-q-70-13a-measurement-of-the-peel-and-pull-off-strength-of-coatings-and-finishes-using-pressure-sensitive-tapes-4-october-1999/> (accessed November 21, 2022).
- [135] B. Raphet, *États de surface - Caractérisation*, (2008) 25.
- [136] T. Terlier, *Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique*, phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01314142> (accessed August 19, 2022).
- [137] N. Balcon, D. Payan, M. Belhaj, T. Tondu, V. Inguibert, Secondary Electron Emission on Space Materials: Evaluation of the Total Secondary Electron Yield From Surface Potential Measurements, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 40 (2012) 282–290. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2172636>.
- [138] Suharyanto, Y. Yamano, S. Kobayashi, S. Michizono, Y. Saito, Tumiran, Effect of mechanical finishes on secondary electron emission of alumina ceramics, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 14 (2007) 620–626. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2007.369522>.
- [139] H.J. Hopman, J. Verhoeven, J.J. Scholtz, R. Fastenau, Time variation of secondary electron emission during electron bombardment of rutile, *Applied Surface Science*. 111 (1997) 270–275. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00723-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00723-4).
- [140] P. Kumar, C. Watts, T. Svimonishvili, M. Gilmore, E. Schamiloglu, The Dose Effect in Secondary Electron Emission, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 37 (2009) 1537–1551. <https://doi.org/10.1109/TPS.2009.2022970>.

- [141] E.I. Rau, S. Fakhfakh, M.V. Andrianov, E.N. Evstafeva, O. Jbara, S. Rondot, D. Mouze, Second crossover energy of insulating materials using stationary electron beam under normal incidence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 266 (2008) 719–729. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.093>.
- [142] T. Tondu, M. Belhaj, V. Inguibert, Methods for measurement of electron emission yield under low energy electron-irradiation by collector method and Kelvin probe method, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 28 (2010) 1122–1125. <https://doi.org/10.1116/1.3462039>.
- [143] M. Belhaj, T. Tondu, V. Inguibert, J.P. Chardon, A Kelvin probe based method for measuring the electron emission yield of insulators and insulated conductors subjected to electron irradiation, *Appl. Phys.* (2009) 6.
- [144] I.L. Krainsky, G.G. Lesny, Simple device for monitoring secondary electron emission of materials in the pulse mode, *Review of Scientific Instruments*. 69 (1998) 1916–1917. <https://doi.org/10.1063/1.1149170>.
- [145] H.J. Hopman, H. Alberda, I. Attema, H. Zeijlemaker, J. Verhoeven, Measuring the secondary electron emission characteristic of insulators, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 131–132 (2003) 51–60. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(03\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(03)00091-4).
- [146] P. Lý, T. Nguyen, P. Ha, V. Nam, T. Nam, T.A. Nguyen, P. Giang, electrodeposition of particulate silver coating on 316l stainless steel: preparation and characterization, *Vietnam Journal of Science and Technology*. 56 (2018) 71. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/56/3B/12779>.
- [147] N. Kanani, *Electroplating: basic principles, processes and practice*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2006.
- [148] C. Shanthi, S. Barathan, R. Jaiswal, R.M. Arunachalam, S. Mohan, The effect of pulse parameters in electro deposition of silver alloy, *Materials Letters*. 62 (2008) 4519–4521. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.08.032>.
- [149] E. Chauveau, Analyse, par modélisation, de la sélectivité réactionnelle dans les procédés d'électrolyse pulsée: cas d'un dépôt métallique, These de doctorat, Grenoble INPG, 1987. <https://www.theses.fr/1987INPG0141> (accessed January 14, 2022).
- [150] P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, G.K. Dey, Observation of a hexagonal (4 H) phase in nanocrystalline silver, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 033405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.033405>.
- [151] I. Benjamin, Molecular Dynamic Simulations in Interfacial Electrochemistry, in: J.O. Bockris, R.E. White, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1999: pp. 115–179. https://doi.org/10.1007/0-306-46910-3_3.
- [152] A. Marin-Laflèche, M. Haefele, L. Scalfi, A. Coretti, T. Dufils, G. Jeanmairat, S.K. Reed, S. Alessandra, R. Berthin, C. Bacon, S. Bonella, B. Rotenberg, P.A. Madden, M. Salanne, MetalWalls: A classical molecular dynamics software dedicated to the simulation of electrochemical systems, *Journal of Open Source Software*. 5 (2020) 2373. <https://doi.org/10.21105/joss.02373>.
- [153] Z. Zuo, W. Yang, K. Zhang, Y. Chen, M. Li, Y. Zuo, X. Yin, Y. Liu, Effect of scale inhibitors on the structure and morphology of CaCO₃ crystal electrochemically deposited on TA1 alloy, *Journal of Colloid and Interface Science*. 562 (2020) 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.078>.
- [154] K. Nishimura, T. Itotani, K. Ohya, Influence of Surface Roughness on Secondary Electron Emission and Electron Backscattering from Metal Surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 4727–4734. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.4727>.
- [155] J. Pierron, C. Inguibert, M. Belhaj, J. Puech, M. Raine, Effect of rectangular grooves and checkerboard patterns on the electron emission yield, *Journal of Applied Physics*. 124 (2018) 095101. <https://doi.org/10.1063/1.5028216>.
- [156] ECSS-Q-ST-70-04C – Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies (15 November 2008) | European Cooperation for Space Standardization, (n.d.). <https://ecss.nl/standard/ecss-q-st-70-04c-thermal-testing-for-the-evaluation-of-space-materials-processes-mechanical-parts-and-assemblies/> (accessed December 12, 2022).
- [157] ONERA, *Projet ORESTE ONERA RA 2-2016*, n.d.

- [158] J.M. Ripalda, I. Montero, L. Vázquez, D. Raboso, L. Galán, Secondary electron emission and photoemission studies on surface films of carbon nitride, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 043513. <https://doi.org/10.1063/1.2173307>.
- [159] L.A. Gonzalez, R. Larciprete, R. Cimino, The effect of structural disorder on the secondary electron emission of graphite, *AIP Advances*. 6 (2016) 095117. <https://doi.org/10.1063/1.4963644>.
- [160] E. Theocharous, C.J. Chunnillal, R. Mole, D. Gibbs, N. Fox, N. Shang, G. Howlett, B. Jensen, R. Taylor, J.R. Reveles, O.B. Harris, N. Ahmed, The partial space qualification of a vertically aligned carbon nanotube coating on aluminium substrates for EO applications, *Opt. Express*. 22 (2014) 7290. <https://doi.org/10.1364/OE.22.007290>.

Annexe

Courbes $i=f(E)$

Les diagrammes de voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans un premier temps en utilisant les cinq bains sans argent (i.e. AgNO_3) pour obtenir des informations sur le comportement de leurs constituants vis-à-vis du substrat de nickel (Figure 109 et Figure 110).

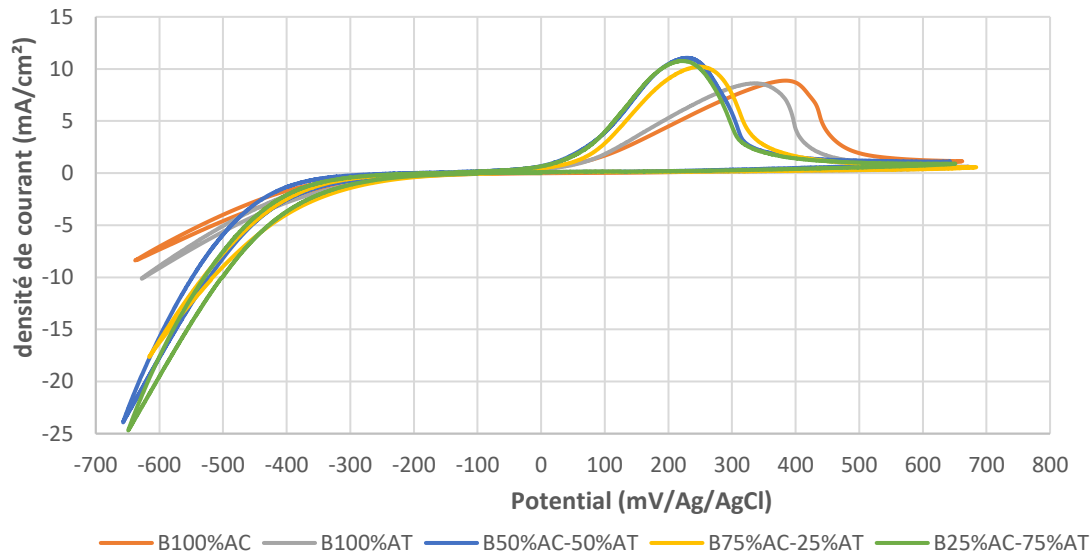


Figure 109 - Courbes $i=f(E)$ des bains (B100C, B100T, B50C50T, B75C25T et B25C75T) sans AgNO_3 sur le substrat de Nickel. Potentiel exprimé en mV/Ag/AgCl. Vitesse de balayage de 10 mV/s.

Sur ces courbes on observe un pic de passivation du Ni vers 250 mV/Ag/AgCl pour les solutions comportant un mélange d'acide citrique et tartrique (i.e B50C50T, B75AC25T et B25C75T). Pour les solutions monoacides (B100C et B100T) le pic de passivation se trouve vers 350 - 400 mV/Ag/AgCl.

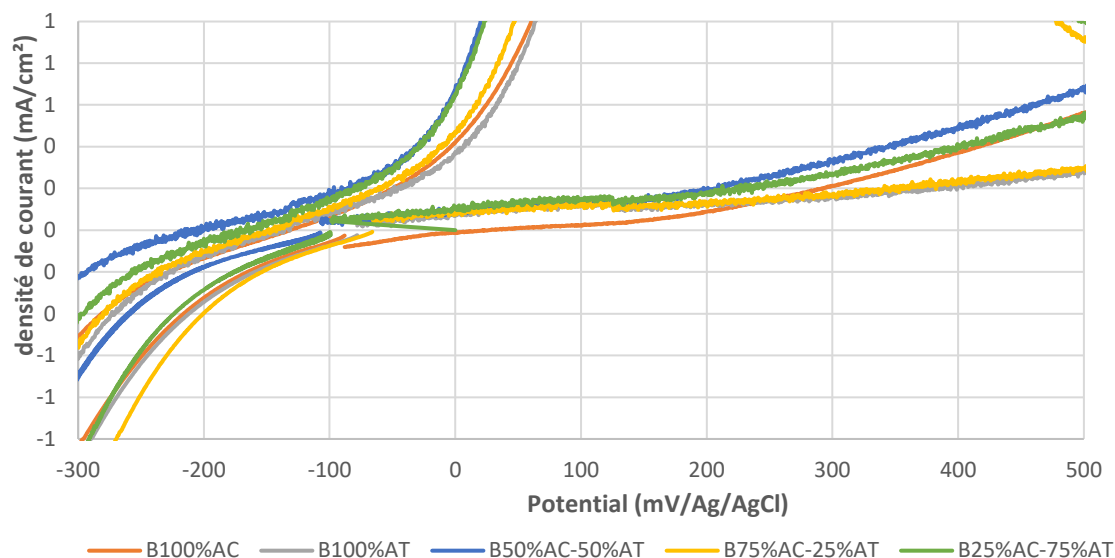


Figure 110 - Zoom de la Figure 109

La superposition des voltammogrammes tracés pour le substrat de nickel en utilisant les bains avec argent (i.e. avec AgNO_3) est montrée sur Figure 111.

Comme pour les courbes des bains sans argent, le premier pic observé vers 180 mV/Ag/AgCl correspond à la passivation du Ni, le second pic aux alentours de 550 mV/Ag/AgCl est lié à la passivation de l'argent qui se dépose pendant le scan « aller » de la mesure (Figure 111).

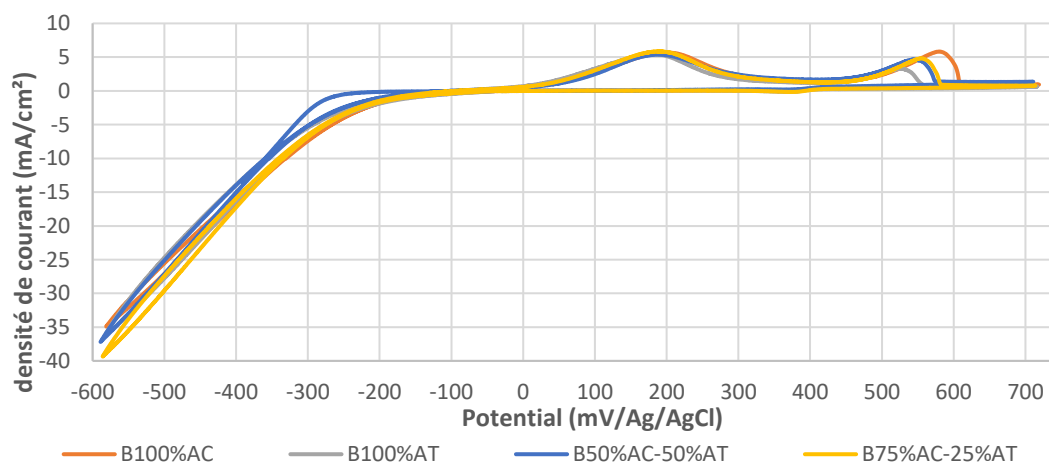


Figure 111 - Courbes $i=f(E)$ des bains (B100C, B100T, B50C50T, B75C25T et B25C75T) avec argent (i.e. AgNO_3) pour le substrat de Nickel. Potentiel exprimé en mV/Ag/AgCl. Vitesse de balayage de 10 mV/s

Le zoom de la Figure 111 permet de mettre en évidence sur le scan « retour » un pic de réduction de l'argent qui commence aux environs de 400 mV/Ag/AgCl.

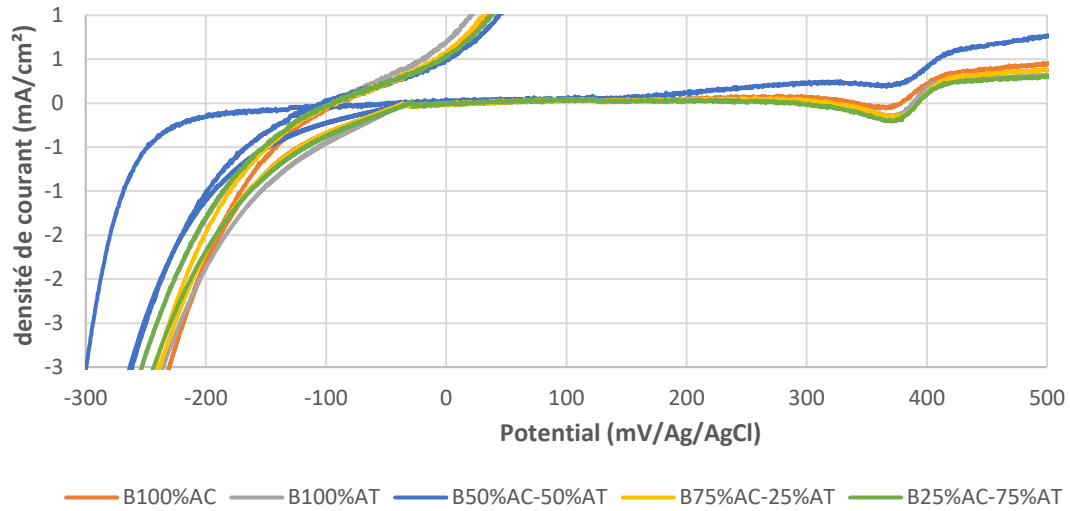


Figure 112 - Zoom de la Figure 111

M.A.E. Sayed et al. [72] ont obtenu plusieurs courbes $i=f(E)$ d'une allure comparable en utilisant un bain sans cyanure avec une composition différente.

Courbe d'évolution du potentiel en fonction du temps (exemple du dépôt B100C-C1-P2min)

La Figure 113 montre l'évolution du potentiel libre du nickel mesuré pendant l'élaboration du dépôt d'argent. On note que ce dernier augmente de ~ 650 mV/Ag/AgCl jusqu'à 4 min d'électrodéposition, l'évolution du potentiel libre est très rapide. Entre 4 et 8 min, l'évolution est uniforme (presque la même vitesse de croissance). Après 10 min de traitement une stabilisation du potentiel libre a été enregistrée. A partir de ces résultats nous pouvons distinguer trois étapes lors de la formation du dépôt d'argent :

(a) une période de germination d'environ 1 min nécessaire à l'activation de la surface métallique et à la formation des premiers cristaux ;

(b) une étape de croissance de cristaux d'argent (1-10 min)

(c) une étape de saturation attribuée à la modification du pH à l'interface échantillon/bain

En tenant compte de la composition du bain et des conditions opératoires (pH acide), l'évolution du potentiel libre semble être lié à la déposition de l'argent, accompagnée par un faible dégagement d'hydrogène.

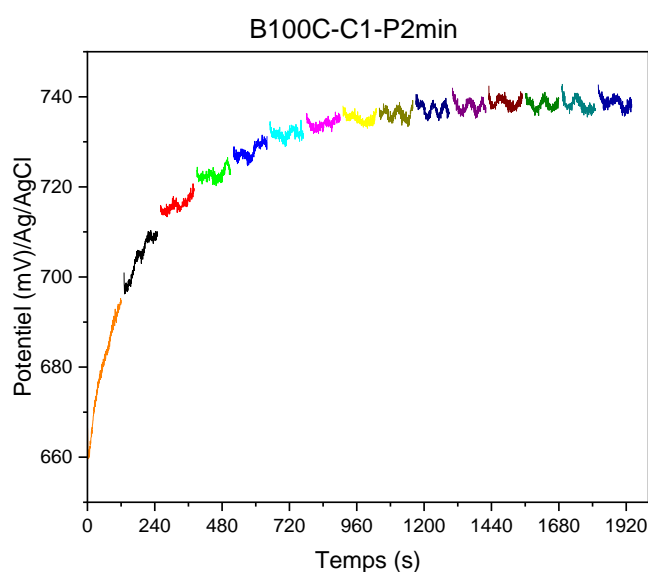
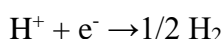
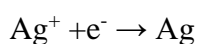
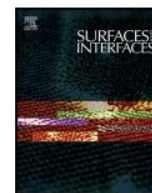


Figure 113 - Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour le dépôt B100C-C1-P2min

Publication



Low electron emission yield electrodeposited silver coating for electron multipacting mitigation

Julie Belfio^{a,b,*}, Florica Lazar^a, Mohamed Belhaj^b, Omar Jbara^a

^a Matériaux, Ingénierie, Mécanique (MATIM), Université Reims Champagne Ardennes, BP 1039, 51687, Reims Cedex 02, France

^b ONERA / DPHY, Université de Toulouse F31055 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Silver coatings
Electrodeposition
Electron emission yield, Particles morphology
Roughness
Multipactor

ABSTRACT

The phenomenon of electron emission is a detrimental factor to many devices in vacuum high power microwave components used in space communication payloads. This phenomenon is the main mechanism for triggering and sustaining the multipactor effect. One interesting and well used strategy to mitigate the multipactor effect is the production of microwave devices walls with low electron emission yield. The most microwave components of spacecrafts are silver-plated. In order to reduce the total electron emission yield (TEEY), the electrodeposition of surface coatings as an alternative to various frequently advocated methods is reported. In this work, silver coatings were deposited by pulse electrodeposition on a nickel substrate from cyanide-free electrolyte. This approach leads to a good adhesion of the coating on the substrate and to a roughness of the silver deposit allowing to significantly reduce the total electron emission yield. The proposed electrodeposition protocol shows that the maximum value of total electron emission yield (TEEY_{max}) of the silver decreases from 2.23 to 1.62 and the first cross energy, E_{c1} , (i.e. energy at which the TEEY is first equal to one) increases from 27 to 46 eV. Ultimately, the surface treatment proposed in this work has great potential to mitigate the multipactor phenomenon in silver plated microwave components.

1. Introduction

The multipactor effect is an electron avalanche like phenomenon that can occur, for instance, in microwave components when electrons are accelerated by vacuum radiofrequency (RF) fields [1]. This effect results from the synchronism between the RF-wave and the electron emission phenomenon that may lead to an exponential increase of the electron density [2]. The multipactor phenomenon is considered, as an adverse effect in many applications including high-energy particle accelerator technology [3], fusion [4], and space telecommunication applications [5]. Particularly, in this last case, it eventually leads to an enhancement of noise and locally to a rise of the temperature and the pressure. The ionization process by increasing the local pressure can also lead to a corona discharge and electrical breakdown [6,7], which can permanently damage the microwave component. To overcome this risky situation, oversized margins on the RF power handled by the component are applied [8]. To reduce the power margin, an interesting strategy consists in producing surfaces with low Total Electron Emission Yield (TEEY) (Fig. 1). The TEEY is the number of secondary (SE) and back-scattered (BSE) electrons emitted from the microwave component walls

under the impact of one incident primary electron. Lower is the TEEY, higher is the multipactor power threshold [9].

As the TEEY is highly dependent on surface and subsurface (few nm in depth) chemical composition [10] and structure [11], coating with intrinsically low SE material such as TiN [12], Nb [13], NEG [14] or electron conditioning [15] of the material walls, result on low TEEY. However, once these surfaces are exposed to the ambient atmosphere the efficiency of this multipactor mitigation strategy vanishes due to contamination [16], oxidation [17] and deconditioning [18]. In the context of the space industry, microwave components may be stored for months in air and submitted to uncontrolled moist atmosphere during weeks at the rocketed launch pad before to be used. Therefore, strategies based on surface coating or conditioning are in most cases irrelevant for the space applications. Another approach used to reduce the TEEY is to modify the morphology of the surface by creating a surface roughness [19] allowing the emitted electrons to be trapped. As in this approach, electron recapture (called blackbody or Faraday cage effect) remains the dominant effect to reduce electron emission, TEEY is clearly less sensitive to oxidation and contamination [20].

Specific surface morphologies (grooves, voids, porosity...) are

* Corresponding author.

E-mail address: julie.belfio@onera.fr (J. Belfio).

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102651>

Received 1 August 2022; Received in revised form 26 November 2022; Accepted 8 January 2023

Available online 15 January 2023

2468-0230/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

usually engineered mechanically [21], chemically [22], or with laser ablation technique [23]. A huge TEEY reduction is then successfully achieved on technical materials. For instance, Valizadeh [24], starting from on as received copper with a maximum of TEEY ($TEEY_{max}$) of about 1.9, produced a laser-processed surface with a stable $TEEY_{max} < 1$ after electron conditioning. However, despite the effectiveness of this method in many cases, its application, for example, to microwave devices of satellites is far from obvious due to their complex geometries. Moreover, the new trend with the growth of the additive manufacturing increasingly widespread in space industry, results on more and more 3D monolithically printed microwave-devices where the critical multipactor zone is absolutely inaccessible to laser processing. To overcome these technical difficulties, new surface treatments for multipactor mitigation should be proposed.

In this paper, we present an alternative method based on the silver deposition by electrochemical techniques. Indeed, silver/nickel usually used as final coating on the spacecraft microwave - devices due to the relatively good stability and high surface conductivity of this layer assembly. Moreover the physical parameters (i.e. ionic radius, cohesion energy) [25] of the Ag and Ni elements support the formation of an abrupt chemical interface, without interdiffusion between a silver layer adsorbed on a nickel surface. For these reasons, this work is oriented to develop Ag coatings on nickel substrate by electrodeposition using baths respecting the principles of green chemistry.

Compared to the techniques currently used for multipactor mitigation for space applications, the proposed method will have few advantages:

- it can be applied in principle to complex geometry including monolithic microwave devices,
- it can be implanted at low cost in standard manufacturing process,
- it is fully compliant with the European Registration, Evaluation and authorisation of Chemicals (REACH) [26].

Several procedures are taken for the electrodeposition of silver. One of the procedures consists in acting on the bath composition, which has an impact on the quality and roughness of the deposit, on the coast of the process as well as on the environment. The best know bath is the

cyanide-based bath, which leads to good quality deposits with good adhesion [27–30]. Unfortunately, this bath composition is extremely toxic to the environment and to operators [31]. On the other hand, the use of cyanide baths falls within the scope of the REACH regulation, which prohibits them. Several solutions compliant with the regulations such as liquid ionic [27–29] or thiosulfate bath [30,31] have been proposed. However, these solutions were not chosen here because of the complexity of bath composition and of the manufacturing implantation.

Ma et al. [32] have proposed a new technique allowing having regular silver island patterns by electroplating using a simple bath of silver nitrate. In their work, polystyrene (PS) spheres were first deposited on the substrate followed by a deposit of silver and finally by the dissolution using a suitable solvent of the PS spheres. Although this technique can lead to a surface morphology making it possible to trap the electrons emitted under electron irradiation, it has certain drawbacks, in particular its complexity and the use of a solvent considered to be as cancer-causing component. In addition, if the PS, as an insulating material, is not completely dissolved, it can have a negative impact on the ohmic resistivity of the coating and therefore increase the RF power losses. Taking into account the above considerations, our choice was made towards a simple bath composition based on citric acid bath [33] and on tartaric acid [34] with a pulsed electrochemical process. Indeed, the deposition was carried out at room temperature in aqueous solution with an environmentally friendly component and a simple production process. This type of bath will also allow to obtain an interesting particle morphology that can induce a significant inhibition of electron emission.

In this paper, we report the efficiency of Ag coatings electrodeposited from a citric acid and tartaric acid-based electrolyte and the influence of deposition parameters on TEEY values. Based on the measured TEEY, silver coatings obtained by pulsed electrodeposition process show a great potential for multipactor mitigation.

2. Material and methods

2.1. Electrodeposition method

The silver (Ag) coatings have been deposited, by chronopotentiometry at room temperature, on a pure nickel substrate

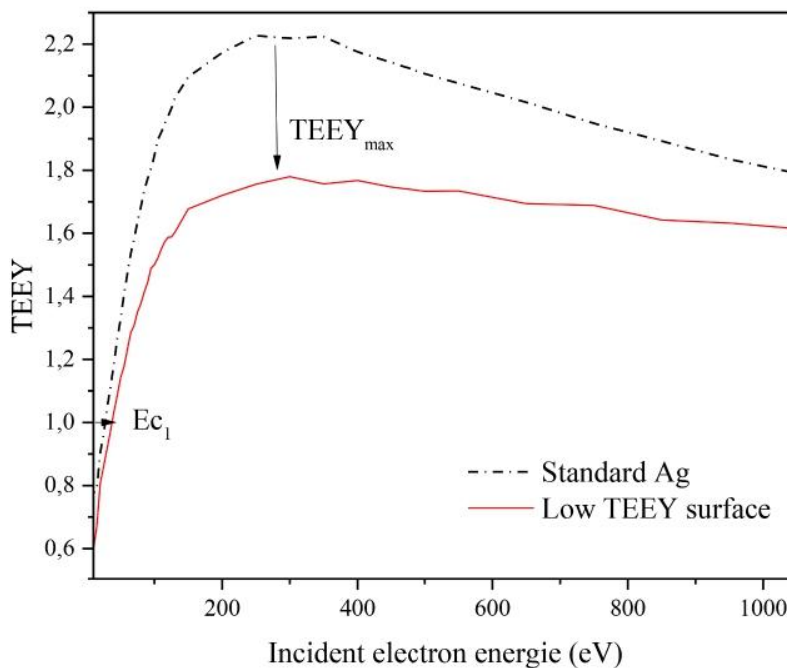


Fig. 1. Surface with low TEEY.

(99.9% purity) provided by Goodfellow (NI000540 - <https://www.goodfellow.com/fr/>). Prior to electrodeposition, the nickel substrate is pickled in 10 ml 37% w / w HCl solution for 60 s, followed by rinsing with distilled water. Drawing on the research work of Zarkadas et al. [33] and Papanastasiou [34], electrodeposition bath containing 0.2 M AgNO₃, 0.1 M HNO₃ and 15 mM citric or tartaric acid was used. Baths name and their compositions was presented in Table 1. Electrochemical baths were made from analytical grade chemicals (Chimie-Plus) and double-distilled water (resistivity 18.5 MΩ).

After each electrodeposition experiment, the electrolyte solution was renewed. The deposition of Ag coatings was performed using a three electrodes cell (volume of 150 mL) connected to a potentiostat-galvanostat PGZ 100 Radiometer Analytical controlled by VoltaMaster 4 software. An Ag/AgCl bridge reference electrode (RE) and a platinum plate with a surface of 1 cm² as a counter electrode (CE) were used (Fig. 2). The working electrode (WE) was pickled nickel plate with an area of 25 × 25 mm² (Fig. 3). All other parts of the samples were electrical insulated with a varnish to control the surface where Ag coating will be deposited (Fig. 3).

Ag coatings were performed for 30 min, using either a constant or pulse galvanostatic method. Therefore, the cathodic pulse of peak current density (j_p) of -1 mA/cm² was applied during the pulse "on time" (t_{on}) of 2 min and 30 min respectively. The t_{on} was always followed by an "off-time" (t_{off}) of 10 s as shown in Fig. 4.

2.2. Characterization of silver coatings

The morphology and the chemical composition of the deposits were investigated using a JEOL 6460 LV Scanning Electron Microscope (SEM) working at an accelerating voltage of 20 kV and coupled to an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) (300 s acquisition time). A semi-quantitative analysis is carried out by averaging measurements taken in three different places of the same area of the sample (500 magnification).

Crystalline structure of the samples was studied by X-ray diffraction (XRD) using Bruker D8 Advance diffractometer with CuK α radiation (λ CuK α = 1.5418 Å), operating in Bragg-Brentano geometry, for 2 θ ranging from 20° to 90°, with a step of 0.04° and a scan speed of 5 s by step. The crystallographic phases were analyzed using the JCPDS data basis with EVA 4 software. All the diffraction patterns were set from the lines of substrate and normalized with respect to the most intense Ag peak. Peaks indicated by an asterisk are those relative to the substrate (Ni: 00-004-0850).

The roughness of the Ag coatings was measured using an optic profilometer using OLS LEXT31000 on an area of 49.9.10³ μm². Different types of roughness parameters were extracted:

- R_a : arithmetic mean of the absolute values of the roughness profile ordinates from the mean line.
- R_c : the average height of the profile elements;
- R_{zjis} : the ten-point arithmetic average of the five highest peaks and the five deepest valleys of the profile.

For all the characterization methods, the analyses were carried out on the same surface in the center of the deposit to avoid edge effects.

Table 1
Baths name and their compositions.

Name of samples	AgNO ₃ (mol/L)	HNO ₃ (mol/L)	Citric acid (mmol/L)	Tartaric acid (mmol/L)	Current density j_p (mA/cm ²)	Pulse on time (t_{on}) (min)	Total time deposition (min)
P _{30min}	0.2	0.1	15	0	-1	30	30
100C			15	0			
75C/25T			11.25	3.75			
50C/50T	0.2	0.1	7.5	7.5	-1	2	30
25C/75T			3.75	11.25			
100T			0	15			

2.3. TEEY measurement

The TEEY measurements were performed in the DEESSE facility [35] under a vacuum of about 10⁻⁹ mbar and an ambient temperature of 23 °C. An EGL-1022 Kimball instrument electron gun with electron beam pulsing capabilities was used as the electron source. A schematic layout of the experimental setup is shown in Fig. 5. The sample was negatively biased to -9 V during TEEY to avoid low energy secondary electrons and tertiary electrons to be recollected or collected by the sample.

In the present experiments, incident electron pulses of 6 ms duration and few tens of nA current were used to avoid the electron beam induced conditioning effect. For each sample, the TEEY measurement was repeated 10 times. The derived standard deviation is typically lower than 2%. For all the incident electron energies of interest, the incident charge per pulse, ΔQ_i and the sample charge ΔQ_s per pulse were measured. The TEEY was deduced from the following expression:

$$TEEY = \frac{\Delta Q_i - \Delta Q_s}{\Delta Q_i}$$

A full description of the measurement method can be found in the reference [35]. TEEY value of silver coatings deposited by electrodeposition has been compared with the TEEY performance of rolled silver reference plate (99.95% purity, provide by Goodfellow).

2.4. Peeling test

The peeling test was performed in accordance with the European Cooperation for Space Standardization (ECSS) [36]. This standard is used for coatings, paints or films for spacecraft applications. A power-driven machine able of maintaining a specified constant rate of loading and that can be used for both tensile and compressive testing can be employed (Fig. 6).

A compressive load of a nominal 5 kg shall be carefully applied for a nominal 60 s, to ensure that the pressure-sensitive tape is in positive contact with the sample surface. The movable member of the machine shall then be moved away from the test sample at a constant rate of a nominal 0.2 cm/min until there is complete detachment between the tape and the sample. For the tape, the 3M92 reference with a peel adhesion strengths of 250 g/cm.

3. Results and discussion

3.1. Silver coatings elaboration

3.1.1. Deposition without and with pulse current density

Firstly, two silver coatings were prepared, in 100C bath composition, by electrodeposition without and with pulse current density. The morphology of these coatings has been investigated by SEM followed by chemical composition measurements by EDS. SEM micrographs obtained, are compared with those of nickel substrate and a silver plate, used as a reference, in Fig. 7.

The nickel substrate (Fig. 7a) shows as smooth surface with some scratches that may be due to the machining of the plate by the supplier. Holes can also be seen on these micrographs, they can be explained by

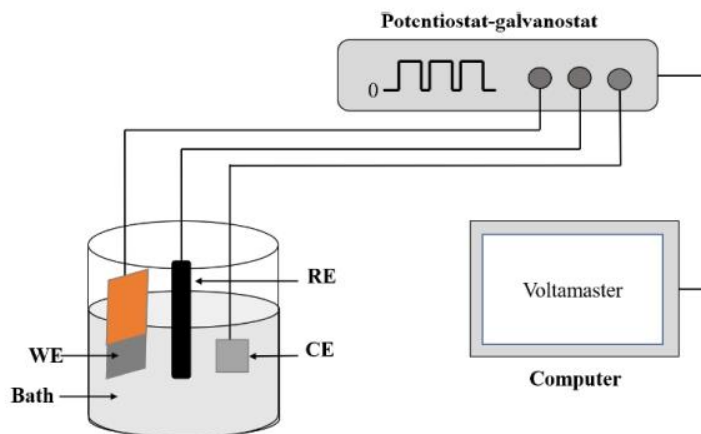


Fig. 2. Experimental set up.

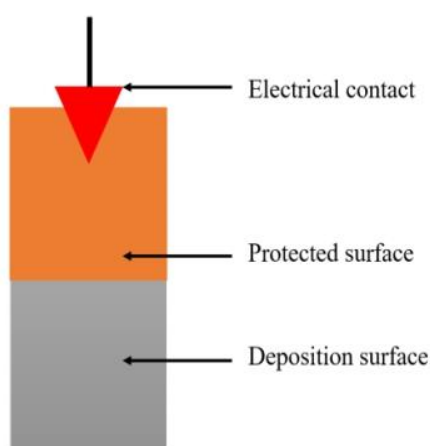


Fig. 3. Nickel plate for electrodeposition (WE).

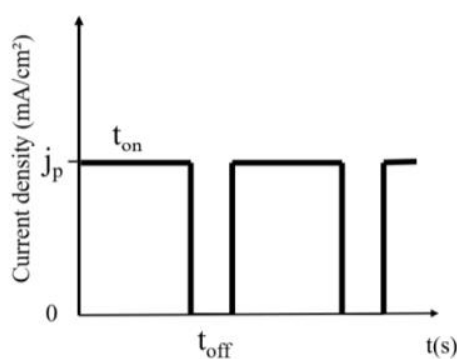


Fig. 4. Pulse current shape.

the chemical pickling with HCl used prior to silver deposition. As shown in Fig. 7b the silver reference surface is quite smooth with some imperfections. Silver coating (P_{30min}) deposited under constant current density (Fig. 7c) shows an acicular shape with an average size of 1.7 μm . The deposit noted 100C obtained under pulsed current density (Fig. 7d) shows an acicular shape with average size of 1.9 μm . The average size of the particles was obtained by using the ImageJ® software on the micrographs obtained with a magnification of 10,000 (see inserts). This software allows determining the length and the size of structures as an average of 200 points on different micrographs for each silver coating.

The shape of the silver particles resulting from the electrodeposition

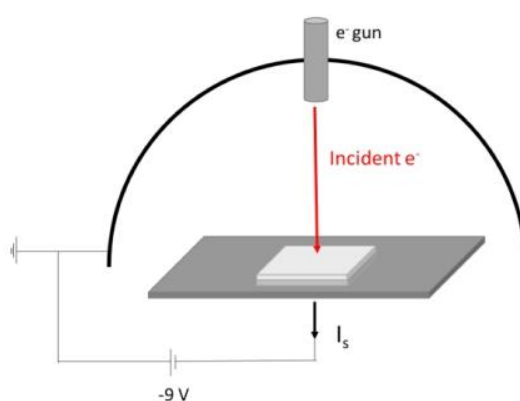


Fig. 5. Schematic diagram of the TEEY measurement setup.

under pulse mode conditions shows that the morphology remains similar regardless of the duration of the pulse and that this morphology is mainly dependent on the composition of the bath [30,33-34].

The SEM analysis highlighted also a coating with numerous cracks that can explain the low adhesion of this deposit (Fig. 7c). This adhesion problem for the pulse-free coating (P_{30min}) manifests itself as a detachment of the silver deposit from the substrate in sheet form. Furthermore, this lack of adherence was not noticed for other silver coatings deposited with shorter deposit time at the same constant current density in the same bath.

In consequence, to optimize the deposits adhesion, pulse mode deposits were developed (Fig. 7d). This study was motivated by a work on other electrochemical deposits that showed the effectiveness of this mode in improving adhesion [37,38]. As seen on the Fig. 7d, the mode pulse has a positive effect on coating adhesion with the absence of cracks on the surface. The adhesion is evaluated by the peeling test that maintain 93% of the coating after the test. Cracks were due to coating strains due to the formation of dihydrogen during the deposition that is reduce with the used of pulsation mode.

In order, to determine the deposit composition, the EDS microanalysis was performed in three points of the coatings surface. The results showed that the zones where the deposit is uniform have a concentration of more than 96% silver while those which appear be bare have a Ni concentration of about 93%. An example of EDS measurements for the sample 100C is shown in Fig. 8(a) and (b). The spectra confirm the presence of Ag and Ni elements with atomic fractions of 95% and 5% in homogeneous deposition zones and 7% and 93% in inhomogeneous ones respectively.

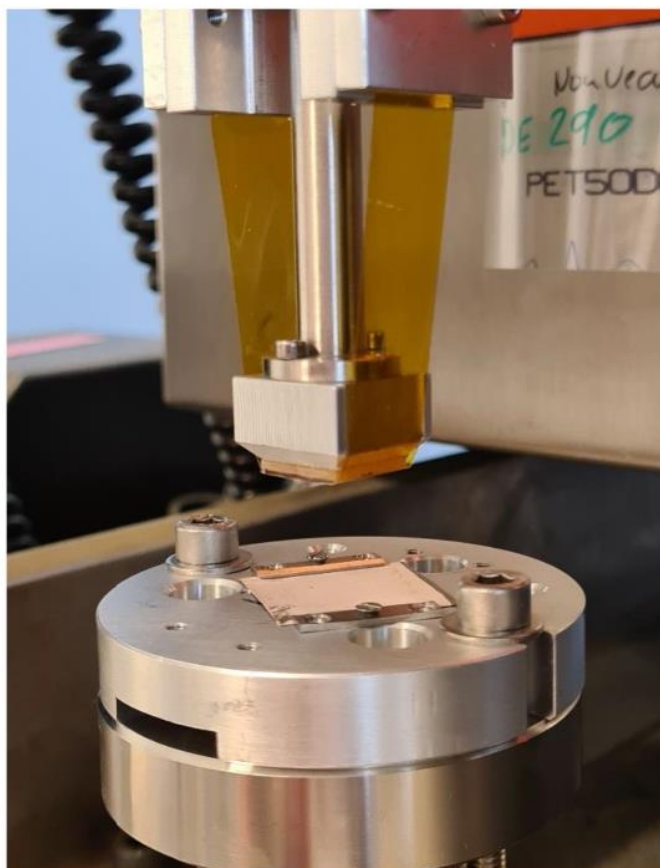
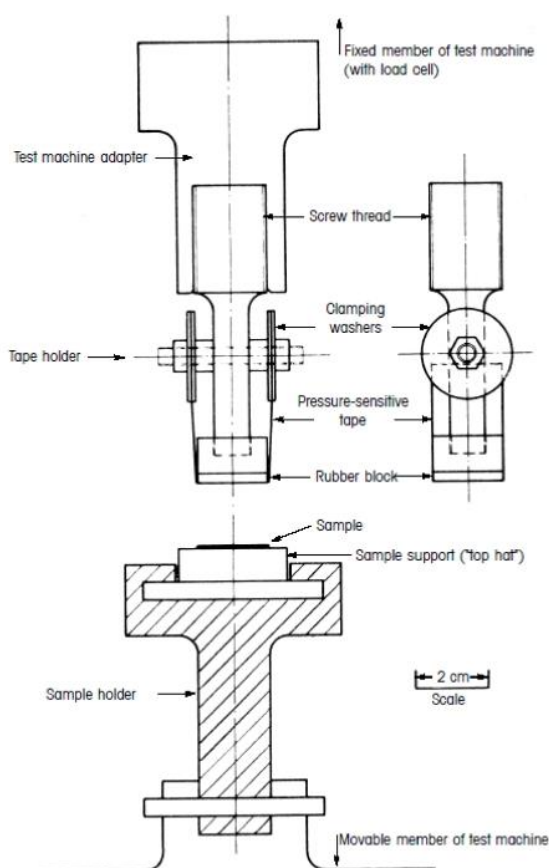


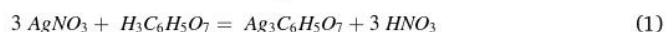
Fig. 6. Side view and picture of peeling test equipment.

3.1.2. Influence of the bath composition

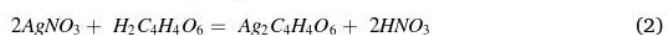
In this part, we will present the influence of different baths composition in citric and tartaric acids (Table 1) on the surface morphology using different analysis methods. This mixture was used to avoid in particular the formation of dendrites as shown by Sayed et al. [39] in their study on the influence of bath composition on coating roughness.

Fig. 9 shows SEM micrographs of five silver coatings obtained by pulsed electrodeposition in different citric and tartaric acid electrochemical baths.

Baths composed only of tartaric acid produce cubic particles (100T) in comparison with the bath based citric acid (Fig. 9e). The molar percentage of citric acid and tartaric acid influences the particles size that are respectively 1.9 μm for 100C, 1.7 μm for 75C/25T, 1.83 μm for 50C/50T and 1.69 μm for 25C/75C. This size evolution shows a competition between these two acids during electrodeposition. Several studies have been carried out to define the weight of each of the acids in obtaining this or that morphology of the deposit [33,34,39,40]. Based on this literature, for citric acid, the predominant reaction is:



For tartaric acid, the predominant reaction is:



The difference in morphology is therefore linked to the presence of different complexes that influence the germination/growth stages. Indeed, it can be seen that the resulting complex of citric acid is asymmetrical while that of tartaric acid is symmetrical. This difference in symmetry is probably at the origin of the difference in the two morphologies obtained. However, the study of the mechanisms leading to these morphologies deserves to be deepened. In addition, to understand

the mechanisms of growth and shape control of silver particles, it will be interesting to use molecular dynamic simulations [41].

To support the previous results, the XRD analysis was also carried out. This allows to confirm the presence of silver on the one hand and its crystal phases on the other hand. The analysis of spectra following JCPDS 00-004-0783 and JCPDS 00-041-1402 database [33], shows that the coatings obtained by electrodeposition are a mixture of two silver phases. The first one is a pure face centered cubic crystal (Ag 3C) and the second one is a hexagonal crystal structure (Ag 4H). Fig. 10 shows the XRD spectrum of the silver coatings obtained by pulsed electrodeposition in different baths ((a) 100C, (b) 75C/25T, (c) 50C/50T, (d) 25C/75T and (e) 100T) that indeed confirms the presence of silver and show that the silver phase 3C is predominant in the coating. In addition, silver coatings deposited in tartaric acid bath (100T) consist only of the cubic phase (Ag 3C). DRX results show the effect of bath composition on silver coatings structure and its particle shape. Moreover, these information confirmed that the coating mechanisms are different and depend on electrochemical parameters (i.e. bath composition, current density, pulse mode, pH and temperature.)

It is also interesting to note that the deposited layer is free of silver oxide and can therefore have a sufficiently high surface conductivity to avoid significant ohmic losses [42,43].

Concerning the effect of the bath composition on the adhesion of Ag coatings on the Ni substrate, results of peeling test show good adherence with less than 10% of detachment for all coatings: 7% for 100C, 4% for 75C/25T, 4% for 50C/50T, 4% for 25C/75T and 0% for 100T.

To complete our surface morphology study, roughness was investigated on the elaborated samples (Table 2):

With the exception of the 25T/75C bath, which gives a high value for the R_{zjjs} parameter, for the citric acid based baths, the values obtained for the roughness parameters remain globally the same whatever the

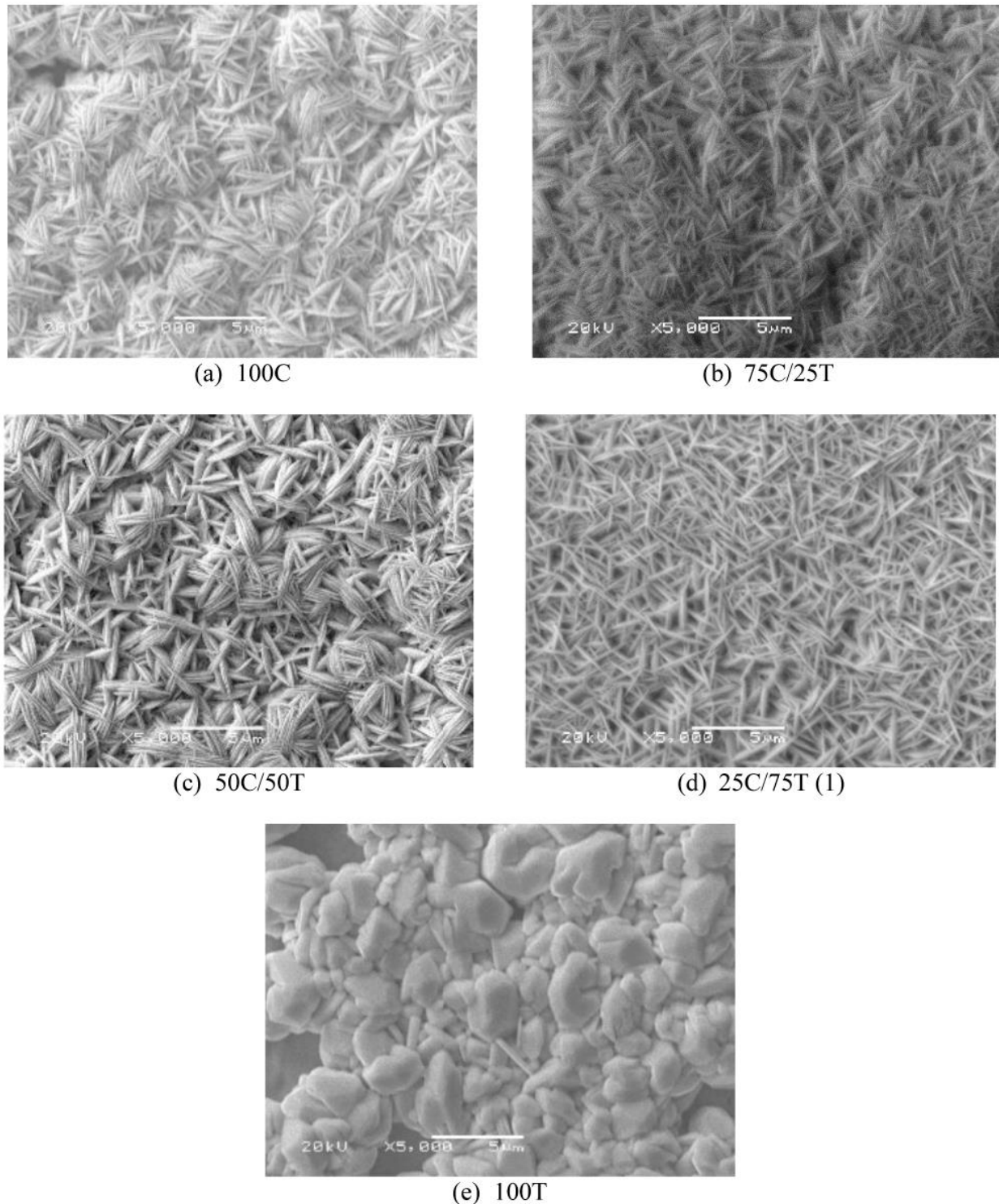


Fig. 9. SEM micrographs of silver coatings deposited by pulsed electrodeposition in different baths: (a) 100C, (b) 75C/25T, (c) 50C/50T, (d) 25C/75T and (e) 100T.

bath composition

The gap of roughness between the coating 100T and the others is explained by the difference of particles morphology but also by the inhomogeneity of the coating (Fig. 9e). This inhomogeneity was verified by optical surface profilometry mapping of coatings surface. The 3D representations of silver coatings roughness deposited in electrochemical bath based citric and/or tartaric acid were presented in Fig. 11. On the 3D representations, blue part represent the lower level and the

red part represent the highest level of the roughness following the z-axes. Some samples have a non-flat substrate that explain a different level observation that is not due to the silver coating as for the sample 50C/50T and the sample 100T.

These 3D representations show that silver coatings obtained using acids mixture (25C/75T) are more homogeneous than deposits obtained in the 100C or 100T baths (Fig. 11(a), (d) and (e)).

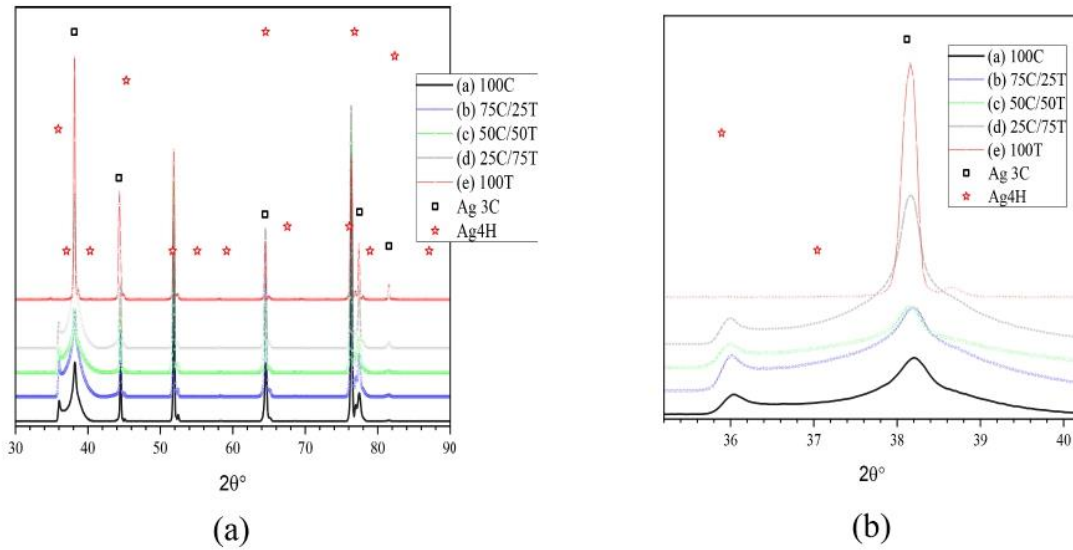


Fig. 10. X-ray diffraction (XRD) patterns of silver deposit obtained by pulsed electrodeposition in different baths (a) and zoom of 35 to 41° zone.

Table 2

Roughness values for silver coatings deposited by pulsed electrodeposition.

Sample name	100C	75C/25T	50C/50T	25C/75T (1)	100T
R_a (μm)	0.55 ± 0.06	0.545 ± 0.04	0.63 ± 0.14	0.62 ± 0.23	1.05 ± 0.3
R_c (μm)	1.18 ± 0.14	1.01 ± 0.08	1.23 ± 2.6	1.19 ± 0.53	2.21 ± 0.7
R_{q10} (μm)	10.16 ± 1.9	11.41 ± 2.8	11.29 ± 0.15	18.07 ± 8.8	14.04 ± 3.1

3.2. TEEY measurements

After demonstrated the possibility to realize homogeneous silver coatings with a good adhesion, TEEYs were measured, as a function of incident energy, on the different surfaces developed in different baths. The results, compared to the TEEY of standard silver coating used in spacecraft microwave-components today, are shown in Fig. 12. The TEEY parameters deduced from these results are listed in Table 4. For these measurements, sample P_{30min} was excluded given the poor adhesion of its coating to the nickel substrate. This poor adhesion is due to the detachment of the silver coating as a foil.

These first results show that processed surfaces are beneficial in achieving a good TEEY in comparison with standard silver. Indeed, for TEEY_{max} and the E_{c1}, these surfaces morphology give best results than the silver reference, with a decrease of TEEY_{max} from 2.23 to 1.6 and an increase of E_{c1} from 27 eV to 46.3 eV for the best samples.

Fig. 13 presents the TEEY evolution as a function of bath composition and allows us to observe that when E_{c1} increase, the TEEY_{max} values decrease. The particles shape is the difference between bath with and without citric acid. The results show that to decrease the TEEY, silver coatings with acicular particles give best results. This particularity would consequently tend to eliminate baths without citric acid named 100T.

The mixture of citric and tartaric acid seems to be suitable to achieve these two objectives (increase of E_{c1} and decrease of TEEY_{max}) and consequently limit the multipactor effect. Particularly, the bath 25C/75T that have the best result near to the 75C/25T bath.

For interpreting the results, the variation of the TEEY is only related to the variation of the surface morphology (i.e. particles morphology and surface roughness) because the surface composition is the same for the different silver coatings as confirmed by EDS and XRD. Thus, by

linking the analysis of the surface morphology by SEM and profilometry, the observed improvements are explained by the surface roughness combined with the morphology of the silver particles that act as traps for the electrons undergoing emission. Coating 100T is constitute with cubic particles and low recovery rate, the measure of the TEEY is link for this case with both silver and nickel surface morphology. For bath containing citric acid, coatings have a homogeneous repartition on the substrate and are constituted with acicular particles. This type of surface morphology seems to decrease the TEEY by increasing the electron recollection. The difference of TEEY evolution is due to the variation of roughness and particles size and that link to the ratio of citric acid and tartaric acid. The study of these parameters deserves to be explore further.

3.3. Reproducibility study

The multiplicity of parameters during the electrodeposition process that can induce variation during the deposition mechanism are the surface morphology, particles size and roughness of silver coating. This small variation can affect the TEEY that why to ensure the applicability of our results, a study of reproducibility was performed for 25C/75T sample (Figs. 8d and 10d). Six samples were produced with the same electrochemical parameters: bath composition, current density and pulse.

SEM micrographs of these six silver coatings deposited in 25C/75T bath was presented in (Fig. 14).

These micrographs show that silver particles present a similar shape (acicular shape) with an average particle size of 1.85 μm for these six coatings. Using roughness analysis, the average arithmetic mean roughness values and the average height of the profile elements were respectively, $R_a = 0.51 \pm 0.07 \mu\text{m}$ and $R_c = 0.995 \pm 0.12 \mu\text{m}$.

To complete this reproducibility study, the TEEYs were compared for the different silver deposits reproduced (Fig. 15). This comparison allows to verify that E_{c1} increases and that TEEYmax decreases with a small deviation.

The reproducibility of TEEY values remains satisfactory (TEEY_{max} = 1.48 ± 0.08 ; E_{c1} = 47 ± 5.7 eV) for this electrodeposited silver for RF component. Indeed, even considering the higher TEEY, the silver deposition method presented here is still very interesting compared to standard silver sample.

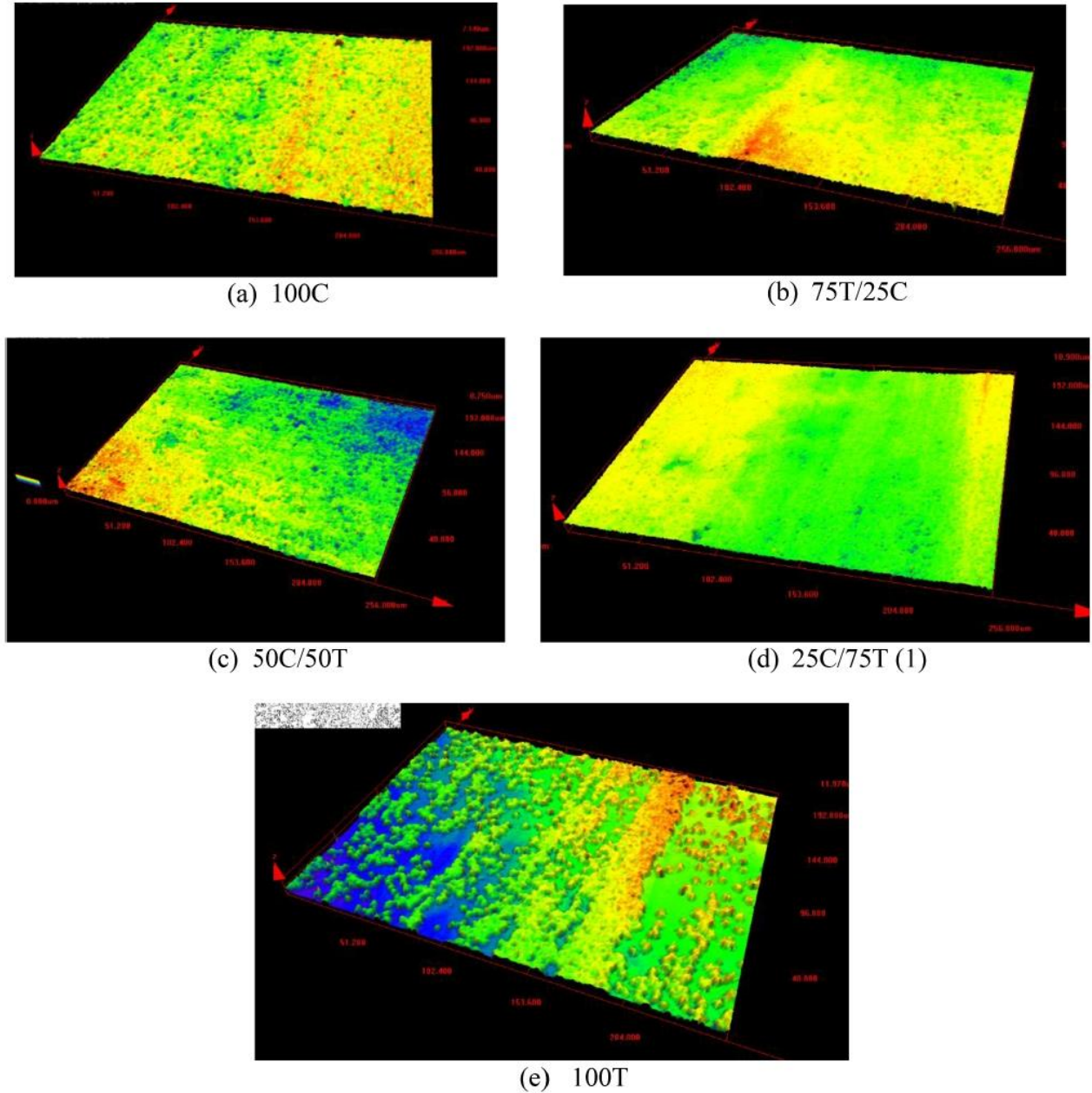


Fig. 11. 3D representations of the roughness for silver coatings obtained by pulsed electrodeposition in different baths: (a) 100C, (b) 75C/25T, (c) 50C/50T, (d) 25C/75T(1) and (e) 100T.

4. Conclusion

This work focused on the development of low TEEY coatings thanks to their surface roughness. Electrodeposition coating have been improved to obtain a good adhesion using a pulse current during deposition. The electroplating technique has been used to create an appropriate micrometric or submicron surface roughness in order to substantially improve the characteristics of the flat silver coating commonly used for high power RF devices. Variation of the bath composition have permit to highlight the interest to work with a mixture of citric and tartaric acid. The presence of citric acid induces the formation of acicular particles with two crystal phases (i.e. 3C and 4H) while one crystal phase is observed for a bath containing only tartaric acid (100T). Measurement results of TEEY show that the electron emission is decreased significantly (from 2.23 to 1.6) for the coatings

with acicular particles shape. Results of peeling test show good adherence with less than 10% of detachment for all coatings.

The other important parameter for the suppression of the multipactor effect is the first energy of the cross over which must be as high as possible. In our case, this energy has been almost doubled, which improves the multipactor level compared to the case of standard silver (27 to 46 eV). This decrease of TEEY is due to the increase of the electron recollection on this surface morphology composed with acicular silver particles.

Moreover, the reproducibility study of six silver coatings electro-deposited in the 25C/75T bath shows that the trend of the TEEY is maintained with a low standard deviation.

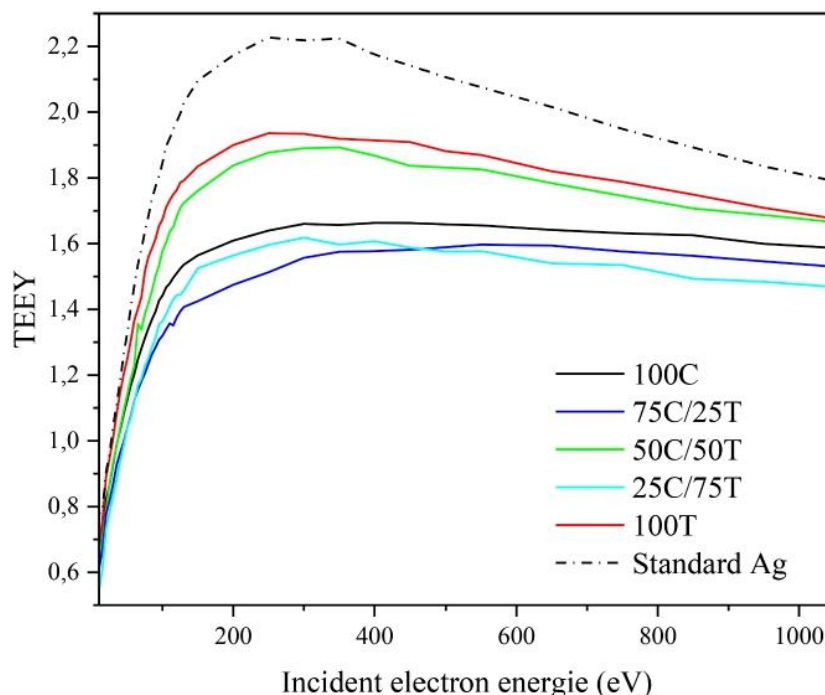


Fig. 12. TEEY, as a function of incident electron energy, of the elaborated deposits measured at normal incidence and at room temperature (23 °C).

Table 4
TEEY parameters.

Sample	E_{c1} (eV)	TEEY _{max}
Standard Ag	27	2.23
100C	36	1.66
75C/25T	45	1.6
50C/50T	36	1.89
25C/75T	46	1.62
100T	29	1.94

CRedit authorship contribution statement

Julie Belfio: Methodology, Validation, Investigation, Writing – original draft. **Florica Lazar:** Resources, Writing – review & editing, Supervision. **Mohamed Belhaj:** Resources, Writing – review & editing, Supervision. **Omar Jbara:** Resources, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

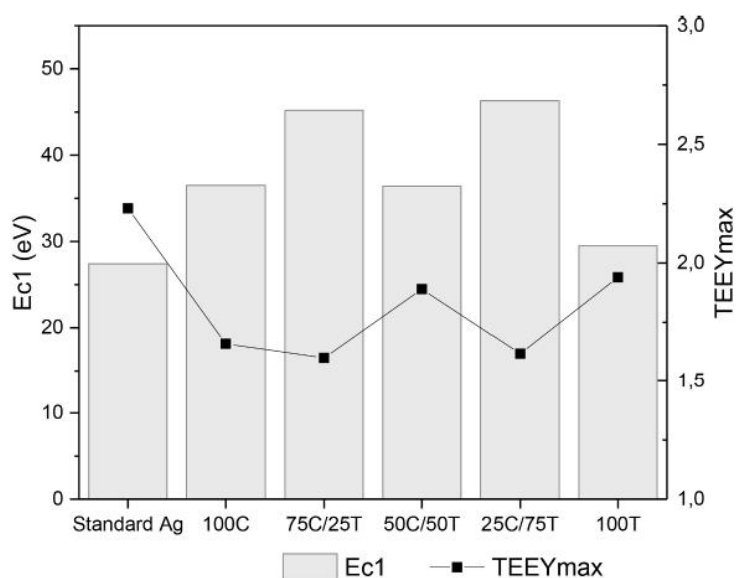


Fig. 13. TEEY evolution as a function of bath composition.

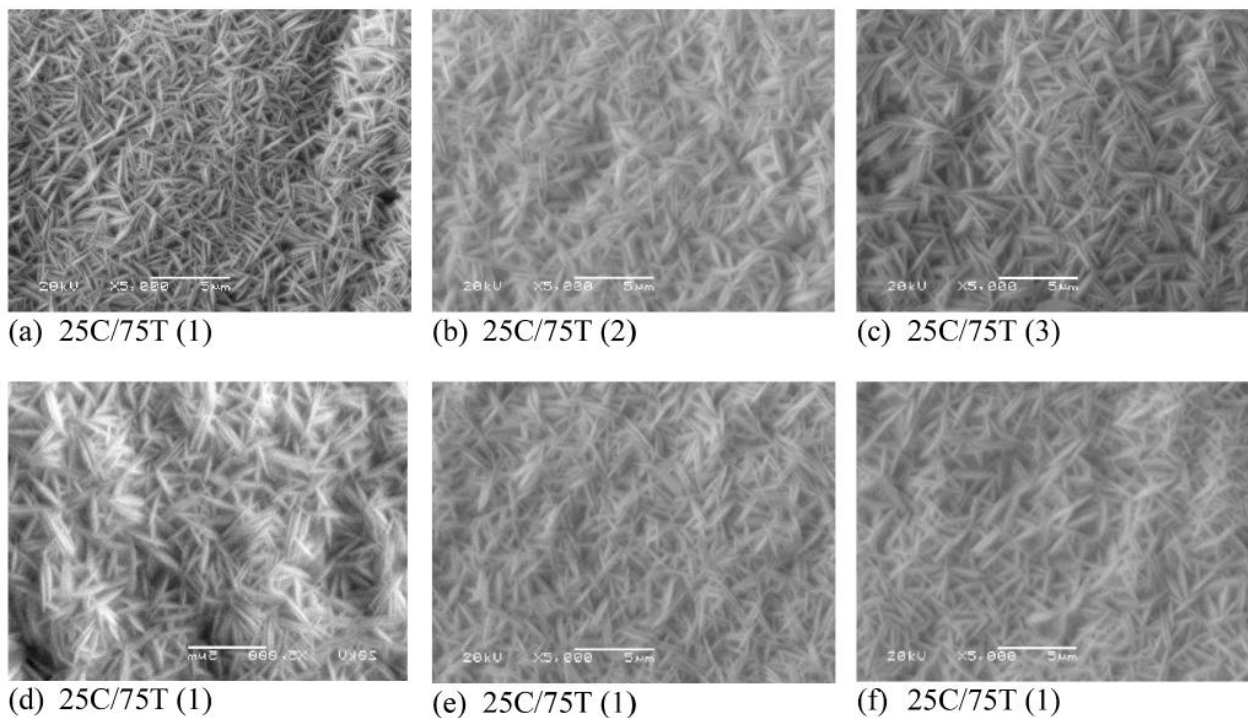


Fig. 14. SEM micrographs of six silver coatings deposited in 25C/75T bath by pulse electrodeposition.

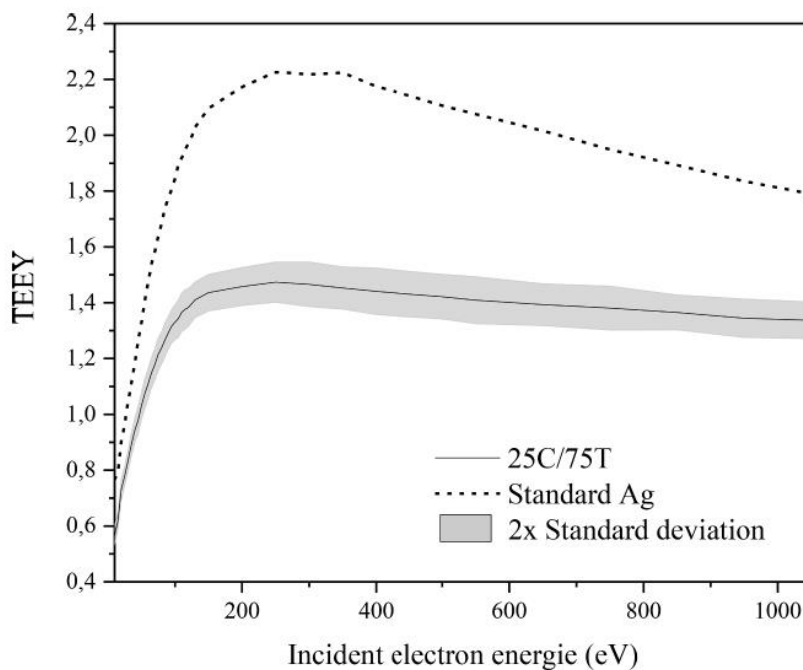


Fig. 15. Average TEEY, as a function of incident electron energy, for six silver coatings obtained by pulsed electrodeposition in 25C/75T bath.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgement

This work was support by the Region Grand Est and The French

Aerospace Lab ONERA. Authors which thanks LAAS-CNRS micro and nanotechnologies platform (member of French RENATECH network) for roughness analysis. The authors thank Sophie Duzellier and Stéphane Garnier from ONERA for their contribution to the adhesion test and Juan Duran from Thales Alenia Space for the achievement of multipactor simulations.

References

- [1] J.R.M. Vaughan, Multipactor, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 35 (1988) 1172–1180, <https://doi.org/10.1109/16.3387>.
- [2] M.A. Furman, Electron Cloud Effects in Accelerators, ArXiv (2013), <https://doi.org/10.5170/CERN-2013-002.8>.
- [3] G. Rumolo, F. Ruggiero, F. Zimmermann, Simulation of the electron-cloud build up and its consequences on heat load, beam stability, and diagnostics, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* 4 (2001), 012801, <https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.4.012801>.
- [4] J. Hillairet, M. Gouiche, N. Fil, M. Belhaj, J. Puech, Multipactor in High Power Radio-Frequency Systems for Nuclear Fusion, ArXiv (2017), <http://arxiv.org/abs/1710.03629> (accessed May 20, 2021).
- [5] J. de Lara, F. Perez, M. Alfonso, L. Galan, I. Montero, E. Roman, D.R. Garcia-Baquero, Multipactor prediction for on-board spacecraft RF equipment with the MEST software tool, *IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc.* 34 (2006) 476–484, <https://doi.org/10.1109/TPS.2006.872450>.
- [6] V.E.M. Veldhuizen, Electrical Discharges for Environmental purposes: Fundamentals and Applications, Nova Science, 2000. <https://research.tue.nl/en/publications/electrical-discharges-for-environmental-purposes-fundamentals-and-applications> (accessed May 20, 2021).
- [7] J. Puech, V.E. Semenov, E.I. Rakova, D. Anderson, M. Belhaj, CNES — Chalmers — IAP — Onera activities in the domain of high rf power breakdown phenomena, in: 2016 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS), 2016, p. 1, <https://doi.org/10.1109/PLASMA.2016.7534163>, 1.
- [8] ECSS-E-HB-20-01A – Multipactor handbook (15 June 2020), European Cooperation for Space Standardization, (n.d.). <https://ecss.nl/home/ecss-e-hb-20-01a-multi-actor-handbook-15-june-2020/> (accessed May 20, 2021).
- [9] V. Nistor, L.A. González, L. Aguilera, I. Montero, L. Galán, U. Wochner, D. Raboso, Multipactor suppression by micro-structured gold/silver coatings for space applications, *Appl. Surf. Sci.* 315 (2014) 445–453, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.049>.
- [10] C.G.H. Walker, M.M. El-Gomati, A.M.D. Assa'd, M. Zadrzil, The secondary electron emission yield for 24 solid elements excited by primary electrons in the range 250–5000 eV: a theory/experiment comparison, *Scanning* 30 (2008) 365–380, <https://doi.org/10.1002/sca.20124>.
- [11] L.A. Gonzalez, R. Larciprete, R. Cimino, The effect of structural disorder on the secondary electron emission of graphite, *AIP Adv.* 6 (2016), 095117, <https://doi.org/10.1063/1.4963644>.
- [12] W. Kaabi, A. Variola, G. Keppel, V. Palmieri, A. Brinkmann, I. Montero, Titanium Nitride Coating as a Multipactor Suppressor, in: Joint Accelerator Conferences Website, 2010, p. 2887. <http://hal.in2p3.fr/in2p3-00496854> (accessed May 20, 2021).
- [13] R. Calder, G. Dominichini, N. Hilleret, Influence of various vacuum surface treatments on the secondary electron yield of niobium, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 13 (1986) 631–636. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90581-1](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90581-1).
- [14] W. Fischer, M. Blaskiewicz, J.M. Brennan, H. Huang, H.-C. Hseuh, V. Ptitsyn, T. Roser, P. Thieberger, D. Trbojevic, J. Wei, S.Y. Zhang, U. Iriso, Electron cloud observations and cures in the Relativistic Heavy Ion Collider, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* 11 (2008), 041002, <https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.11.041002>.
- [15] V. Petit, M. Taborelli, H. Neupert, P. Chiggiato, M. Belhaj, Role of the different chemical components in the conditioning process of air exposed copper surfaces, *Phys. Rev. Accel. Beams* 22 (2019), 083101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.22.083101>.
- [16] T. Gineste, M. Belhaj, G. Teyssedre, J. Puech, Investigation of the electron emission properties of silver: from exposed to ambient atmosphere Ag surface to ion-cleaned Ag surface, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 398–404, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.121>.
- [17] J. Li, B. Hoekstra, Z.-B. Wang, J. Qiu, Y.-K. Pu, Secondary electron emission influenced by oxidation on the aluminum surface: the roles of the chemisorbed oxygen and the oxide layer, *Plasma Sources Sci. Technol.* 27 (2018), 044002, <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aab74b>.
- [18] V. Petit, M. Taborelli, D.A. Zanin, H. Neupert, P. Chiggiato, M. Belhaj, Impact of deconditioning on the secondary electron yield of Cu surfaces in particle accelerators, *Phys. Rev. Accel. Beams* 23 (2020), 093101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.23.093101>.
- [19] K. Nishimura, T. Itotani, K. Ohya, Influence of surface roughness on secondary electron emission and electron backscattering from metal surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 4727, <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.4727>.
- [20] J. Pierron, C. Inguibert, M. Belhaj, J. Puech, M. Raine, Effect of rectangular grooves and checkerboard patterns on the electron emission yield, *J. Appl. Phys.* 124 (2018), 095101, <https://doi.org/10.1063/1.5028216>.
- [21] M. Pivi, F.K. King, R.E. Kirby, T.O. Raubenheimer, G. Stupakov, F. Le Pimpec, Sharp reduction of the secondary electron emission yield from grooved surfaces, *J. Appl. Phys.* 104 (2008), 104904, <https://doi.org/10.1063/1.3021149>.
- [22] L. Aguilera, I. Montero, M.E. Dávila, A. Ruiz, L. Galán, V. Nistor, D. Raboso, J. Palomares, F. Soria, CuO nanowires for inhibiting secondary electron emission, *J. Phys. D Appl. Phys.* 46 (2013), 165104, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/16/165104>.
- [23] D. Bajek, S. Wackerow, D.A. Zanin, L. Baudin, K. Bogdanowicz, E.G.-T. Valdivieso, S. Calatroni, B. Di Girolamo, M. Sitko, M. Himmerlich, M. Taborelli, P. Chiggiato, A. Abdolvand, Role of surface microgeometries on electron escape probability and secondary electron yield of metal surfaces, *Sci. Rep.* 10 (2020) 250, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57160-w>.
- [24] R. Valizadeh, O.B. Malyshev, S. Wang, T. Sian, M.D. Cropper, N. Sykes, Reduction of secondary electron yield for E-cloud mitigation by laser ablation surface engineering, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 370–379, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.013>.
- [25] Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th Ed, 2007.
- [26] Accueil - ECHA, (n.d.). <https://echa.europa.eu/fr/home> (accessed May 20, 2021).
- [27] R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardì, Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: an environmentally friendly alternative to cyanide baths, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9485–9490, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.008>.
- [28] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced Raman scattering effect, *Langmuir* 20 (2004) 10260–10267, <https://doi.org/10.1021/la0484801>.
- [29] C.-C. Tai, F.-Y. Su, I.-W. Sun, Electrodeposition of palladium-silver in a Lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-tetrafluoroborate ionic liquid, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5504–5509, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.045>.
- [30] F. Ren, L. Yin, S. Wang, A.A. Volinsky, B. Tian, Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 3822–3828. [10.1016/S1003-6326\(13\)62935-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62935-0).
- [31] D.G. Foster, Y. Shapir, J. Jorné, Scaling of roughness in silver electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), <https://doi.org/10.1149/1.1567267>, C375.
- [32] J. Ma, L. Wei, Y. Bai, Y. Bao, Q. Kang, W. Zhang, W. Cui, T. Hu, D. Wu, Controllable preparation of silver nano-bowl coatings for suppressing secondary electron emission, *Thin. Solid. Films* 725 (2021), 138633, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138633>.
- [33] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO₃ solutions, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5022–5031, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.081>.
- [34] G. Papanastasiou, D. Jannakoudakis, J. Amblard, M. Froment, Influence of tartaric acid on the electrodeposition of silver from aqueous AgNO₃ solutions, *J. Appl. Electrochem.* (2023) (n.d.) 6.
- [35] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Belhaj, V. Inguibert, D. Payan, N. Balcon, Experimental test facilities for representative characterization of space used materials, in: Spacecraft Charging Technology Conference 2014 (13th SCTC), PASADENA, United States, 2014.
- [36] ECSS-Q-70-13A – Measurement of the peel and pull-off strength of coatings and finishes using pressure-sensitive tapes (4 October 1999) | European Cooperation for Space Standardization, (n.d.). <https://ecss.nl/standard/ecss-q-70-13a-measurement-of-the-peel-and-pull-off-strength-of-coatings-and-finishes-using-pressure-sensitive-tapes-4-october-1999/> (accessed November 21, 2022).
- [37] C. Shanthi, S. Barathan, R. Jaiswal, R.M. Arunachalam, S. Mohan, The effect of pulse parameters in electro deposition of silver alloy, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4519–4521, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.08.032>.
- [38] G. Devaraj, S. Guruvuoh, Pulse plating, *Mater. Chem. Phys.* (1990) 439–461.
- [39] M.A.E. Sayed, N.T. Elazab, M. Gassoumi, M.A.M. Ibrahim, Nanocrystalline silver coatings on steel by electrodeposition from non-polluting aqueous baths and its antibacterial activity, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 132 (2022), 104212, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104212>.
- [40] J. Vereecken, R. Winand, Influence of inhibitors on the structure of silver deposits obtained by electrolysis of aqueous nitrate solutions, (1976) 4.
- [41] F. Zhang, S. Liu, F. Wang, Nucleation and growth mechanism in the early stages of nickel coating in jet electrodeposition: a coarse-grained molecular simulation and experimental study, *RSC Adv.* 12 (2022) 11052–11059, <https://doi.org/10.1039/D1RA08926A>.
- [42] X.G. Cao, H.Y. Zhang, Investigation into conductivity of silver-coated cenosphere composites prepared by a modified electroless process, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 756–760, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.116>.
- [43] M.I. Talukdar, E.H. Baker, Conductivity studies on silver oxide, *Solid State Commun.* 7 (1969) 309–310, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90407-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90407-4).

Optimisation de la morphologie de revêtements d'argent électrodéposés pour le contrôle de l'émission électronique secondaire

L'émission électronique (EE) joue un rôle important dans les applications spatiales et notamment pour la transmission du signal Radiofréquence (RF) dans les satellites de communication. L'EE induite par l'interaction entre un électron et la matière peut par un couplage avec l'onde RF, initier un effet indésirable appelé l'effet multipactor. Cet effet se traduit par une forte augmentation de la densité d'électrons dans le vide du composant RF qui forme un nuage d'électrons pouvant nuire au fonctionnement du composant.

Pour éviter ce risque, une des stratégies adoptées est la génération de surfaces aux faibles rendements d'EE (TEEY pour Total Electron Emission Yield). La modification de la morphologie de surface est une des méthodes utilisées pour réduire le TEEY. Cependant, la montée en puissance de la fabrication additive génère de plus en plus de composants RF monolithiques dont les surfaces internes sont difficilement accessibles au laser (méthode usuelle).

Dans ce contexte, nous présentons une alternative basée sur des procédés électrochimiques et plus particulièrement sur l'électrodéposition pour produire des surfaces à faible TEEY.

Nous avons réalisé des dépôts d'argent sur un substrat de nickel dans des conditions spécifiques (i.e. température du bain, solvants aqueux et absence de composés toxiques) avec une rugosité de surface spécifique permettant de contrôler l'EE secondaire.

Nous allons montrer que certaines compositions de bains influent favorablement sur le TEEY en couplant différents techniques d'observation et d'analyse telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et la mesure du TEEY.

Multipactor, Emission électronique, Electrodeposition, Electrochimie

Optimization of the morphology of electrodeposited silver coatings for secondary electronic emission control

The electronic emission (EE) plays an important role in space applications and in particular for the transmission of Radio Frequency (RF) signal in communication satellites. The EE induced by the interaction between an electron and the matter can by a coupling with the RF wave, initiate an undesirable effect called the multipactor effect. This effect results in a strong increase of the electron density in the vacuum of the RF component that forms an electron cloud that can harm the operation of the component.

To avoid this risk, one of the strategies adopted is the generation of surfaces with low EE yields (TEEY for Total Electron Emission Yield). The modification of the surface morphology is one of the methods used to reduce the TEEY. However, the rise of additive manufacturing is generating more and more monolithic RF components whose internal surfaces are difficult to access by laser (usual method).

In this context, we present an alternative based on electrochemical processes and more specifically on electrodeposition to produce low TEEY surfaces.

We have realized silver deposits on a nickel substrate under specific conditions (i.e. bath temperature, aqueous solvents and absence of toxic compounds) with a specific surface roughness allowing to control the secondary TEEY. We will show that certain bath compositions favorably influence the TEEY by coupling different observation and analysis techniques such as scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), X-ray diffraction (XRD) analysis and TEEY measurement.

Multipactor, Electron emission, Electrodeposition, Electrochemistry

Discipline : Sciences de l'ingénieur

Spécialité : Sciences des Matériaux, Surfaces et Interfaces

