

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue l'obtention du diplôme :

MASTER

Présenté par :

KEBABSA Hakim

HAMZAOUI Mohamed

Filière : Génie Mécanique

Option : Mécanique des Chantiers Pétroliers

Thème

Elaboration et caractérisation des couches minces

protectrices (Ti-Si) pour application sur les aubes de turbine à gaz

Devant le jury :

Mr. AISSANI Slimane	Professeur	UMBB	Président
Mr. KHELIFI Touhami	MC-B	UMBB	Examineur
Mr. BLOUL Benatia	MA-A	UMBB	Examineur
Mr. GACEB Mohamed	Professeur	UMBB	Rapporteur
Mr. HASSANI Salim	MR-A	CDTA	Co-Rapporteur

Remerciements

Nous tenons, en premier lieu, à remercier Le Miséricordieux qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.

Nous adressons nos remerciements à notre encadreur de mémoire le Professeur Gaceb Mohamed pour le temps qu'il nous a accordé, pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués et pour son soutien tout au long de notre travail.

Nos profonds remerciements et reconnaissance vont à M. Hassani Salim, chef Division Milieux Ionisés et Lasers et son équipe pour nous avoir accueillis chaleureusement pendant trois mois et demi dans leur laboratoire au Centre de Développement des Technologies Avancées.

Nous tenons également à remercier sincèrement M. Dergham Idris, doctorant à l'Université de Constantine qui a co-encadré ce travail dans un esprit sincère. Ses compétences scientifiques, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant et un collègue exceptionnel, qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles. Cette expérience fut très enrichissante, tant du point de vue scientifique qu'humain.

Nous aimerions remercier vivement Mohamed, Redouane, Larbi, pour leurs conseils ainsi que les multiples discussions scientifiques très enrichissantes.

Nous tenons aussi à remercier tous les enseignants qui n'ont réservé aucun effort afin de transmettre leur savoir et leurs expériences.

Chapitre I

Introduction.....	6
I.1 Turbine à gaz - Définition selon ISO 397.....	6
I.2 Principe et fonctionnement.....	6
I.3. Aubes de turbine à gaz.....	7
I.3.1 Description.....	7
I.3.2 Forme de l'aube	8
I.3.3 Procédé de fabrication des aubes de turbines à gaz: la fonderie de précision à modèle perdu.....	9
I.3.4 Solidification équiaxe.....	11
I.3.5 Système d'air de refroidissement de la turbine.....	12
I.3.6. Présentation du système barrière thermique.....	13
I.3.7. Force et vitesse d'un étage de la turbine.....	13
I.3.8. Contraintes dans les aubes de turbines à gaz	14
I.3.9. Sollicitations et conditions de fonctionnement.....	16
I.3.11. Types et positions des défauts.....	16
I.3.12. Modes de dégradation de barrière thermique	17
I.3.12.1. Dégradations intrinsèques.....	17
I.3.12.2. Dégradations extrinsèques.....	18

Chapitre II

II.1. Introduction aux traitements de surfaces	21
II.1.1. Importance des traitements de surface.....	21
II.1.2. Classification des traitements de surface:	22
II.1.2.1. Traitements thermiques.....	22
II.1.2.2. Traitements mécaniques.....	22
II.1.2.2.a. Traitement par impact.....	23

II.1.2.3. Traitements par diffusion.....	23
II.1.2.4. Revêtements à partir de phases solides.....	24
II.1.2.4.a. Adhésion	24
II.1.2.4.b. Application mécanique d'une poudre fine.....	24
II.1.2.4.c. «Cladding »par explosion.....	25
II.1.2.4.d. Méthodes de frittage et pressage isostatique à chaud (PIC)	25
II.1.2.5. Revêtement à partir d'une phase liquide.....	26
II.1.2.5.a. Revêtement par soudage, projection thermique ou laser.....	26
II.1.2.6. Revêtements à partir d'une phase gazeuse (PVD/CVD)	27
II.1.2.6.1. Ecoulement moléculaire.....	28
II.1.2.7. Revêtements à partir d'une phase ionique.....	29
II.1.2.7.a. Revêtements à partir d'électrolytes.....	29
II.1.2.7.b. Revêtements électrolytiques, galvanoplastie	30
II.1.2.7.c. Dépôts auto catalytiques.....	30
II.1.2.7.d. Dépôts par déplacement galvanique, revêtements de conversion chimique	30
II.1.2.7.e. Revêtements de conversion électrochimique, anodisation.....	31
II.1.2.8. Combinaison de procédés.....	31
II.1.2.8.a Traitements duplex.....	31
II.2. Les Matériaux Durs.....	33
II.3 Matériaux choisis	34
II.3.1 Le titane.....	34
II.3.1.1 La structure.....	35
II.3.1.2 Les alliages du titane.....	35
II.3.1.2.a Les alliages alpha	35
II.3.1.2.b Les alliages Béta.....	35
II.3.1.2.c Les alliages biphasés alpha-béata.....	36
II.3.1.3.propriétés physiques du titane	36

II.3.1.4. Propriétés d'usage et mise en œuvre.....	36
II.3.2. Silicium.....	37
II.3.2.1. Cristallographie.....	37
II.3.2.2 Propriétés physiques du Silicium.....	37
II.3 Alliages Ti-Si et métallurgie.....	38
II.3.1 diagramme binaire de Ti-Si et Cristallographie.....	38
II.3.2 Propriétés physiques du Ti-Si.....	39
II.3.3 La morphologie du TiSi	39
II.3.4 La stabilité de Ti-Si à des hautes températures.....	40

Chapitre III

Introduction.....	42
III.1. Couches minces.....	42
III.1.1. Définition d'une couche mince.....	42
III.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	43
III.1.3. Applications des couches minces.....	43
III.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces.....	45
III.2.1. Etapes à suivre pour déposer une couche mince.....	45
III.2.2. Méthodes de déposition de couches minces.....	47
III.2.2.1. Dépôts chimiques.....	47
a. En milieu de gaz réactif.....	47
a.1 : Le dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD)	47
a.2 : Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)	49
a.3 : Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)	49
a.4 : Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	50
b. En milieu liquide.....	51
b.1. Principe général du procédé spray.....	51

b.2. Sol gel.....	51
b.3. Technique de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD)	51
III.2.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	52
a. Dépôt par évaporation sous vide.....	52
a.1. Description d'un système d'évaporation sous vide.....	53
a.2. Procédure de chauffage du matériau à évaporer.....	54
a.2.1.Par effet joule.....	54
a.2.2.Par canon à électrons.....	54
a.2.3.Par faisceau laser (ablation laser)	55
b. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	56
b.1. Principe de dépôt par pulvérisation cathodique.....	57
b.1.1. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)	58
b.1.2. Pulvérisation radio fréquence (RF)	59
b.2. Pulvérisation magnétron.....	59
III.3. Croissance de dépôts réalisés par PVD.....	60
III.3.1. Germination et premières étapes de la croissance.....	61
III.3.2. Croissance.....	62
III.4.La structure poly cristalline.....	64

Chapitre IV

IV.1.Clasement des méthodes d'analyse des surfaces	67
IV.1.1. Caractérisation morphologique.....	69
IV.1.1.a. Microscopie électronique à balayage – MEB.....	69
IV.1.1.b. Microscopies en champ proche	71
IV.1.2.Caractérisation mécanique	73
IV.1.2.a. Mesures par nanoindentation	73
IV.1.2.b. Mesure des contraintes superficielles	74

IV.1.2.b.1. Emploi des rayons X	75
IV.1.2.b.2. Mise en œuvre des mesures	77
IV.1.3. Caractérisation structurale	79
IV.1.3.1. Diffraction des rayons X par les cristaux (radiocristallographie)	79
IV.1.3.1.a. Production et détection des rayons X	79
IV.1.3.1.b. Interaction des rayons X avec la matière	81
IV.1.3.1.c. Diffraction par un cristal	83
IV.1.3.1.d. Les conditions de Laüe et la relation de Bragg	83
IV.1.3.1.e. Amplitude et intensité diffractées par un cristal	84

Chapitre V

V.1 Introduction.....	86
V.2 Echantillons choisis.....	86
V.2.1 Caractéristiques chimiques et physiques.....	86
V.3 Préparation des échantillons.....	87
V.3.1 Nettoyage mécanique.....	87
V.3.2 Nettoyage chimique	88
V.4 Dispositif expérimental.....	89
V.4.1 Système de pompage.....	90
V.4.1.1 Pompe à palettes	91
V.4.1.2 Pompe à diffusion	92
V.4.2 Chambre de dépôt.....	93
V.4.3 Les manomètres.....	94
V.4.3.1 Manomètre à transfert d'énergie thermique (jauge Pirani).....	94
V.4.3.2 Manomètre à ionisation (Penning)	94
V.5 Procédure de dépôt.....	94
V.5.1 Nettoyage du système à vide et mise en route de l'installation.....	94

V.5.2 Evaporation et condensation de la couche.....	95
V.5.4 Recuit.....	96
V.5 Travail expérimental.....	97
V.5.1 Diffraction des rayons-X	97
V.5.2 Caractérisation de l'état métallurgique des surfaces des.....	99
V.5.2.1 L'observation métallographique.....	100
V.5.2.2 Mesure de nanoindentation.....	100
V.5.2.2.a Matériaux.....	100
V.5.2.2.b Nano-indenteur.....	101
V.5.2.2.c Procédure d'indentation.....	101
V.5.3 Analyse par spectrométrie Raman.....	101
V.5.3.1 Principe de la spectrométrie Raman.....	102
V.5.3.2 Principe de la diffusion Raman.....	103

Chapitre VI

VI.1 Effet du recuit sur la morphologie de la structure des couches.....	105
VI.2 Effet de la concentration de silicium dans les couches minces de.....	106
VI.2.1.1 Analyse par DRX.....	106
VI.2.1.2 Calcul de la taille des grains.....	107
VI.2.1.3 résultats de la nano-indentation.....	108
VI.2.1.3.a Mesure du rapport H/E.....	109
VI.2.2 Effet de la température de recuit sur les couches Ti-Si.....	109
VI.2.2.1 Analyse par DRX.....	109
VI.2.2.2 calcul des tailles des grains	110
VI.2.2.3 Résultats d'analyse par MEB	111
VI.2.2.4 Résultats d'analyse par nano-indentation.....	111
VI.3 L'effet du silicium sur la structure de TiN	112
VI.3.1 Etude de revêtement Ti-N.....	112

VI.3.1.1 Analyse des résultats par MEB	112
VI.3.1.2 Analyse par DRX.....	112
VI.3.2 Influence de la quantité d'azote sur les propriétés physiques des.....	113
VI.3.2.1 Résultats d'analyse par MEB.....	114
VI.3.2.2 Analyse par DRX des échantillons de Ti-Si-N.....	115
VI.3.2.3 Calcul de la taille des grains.....	115
VI.3.2.4 Nano-indentation	116
VI.3.3. Analyse de la stabilité thermique des couches Ti-Si-N.....	116
VI.3.3.1 Analyse par DRX.....	116
VI.3.3.2 Mesure de la taille des grains:	117
VI.3.3.3 Mesure de la dureté et du module de Young	117
VI.3.3.4 Analyse par spectrométrie Raman	118
VI.3.3.5 Comportement à la corrosion :	119
VI.3.3.5.a Courbes potentiono-dynamiques (volt-ampérométriques).....	120
VI.3.3.5.b Courbes pontentiono-cinétiques.....	122
VI.3.3.5.c Les résultats :.....	122
VI.4 le Système multicouche.....	124
VI.4 .1.Utilisation de siliciure de titane comme une couche protectrice.....	125
VI.4.2.Influence de la grosseur des grains sur la microstructure	126
VI.5 Conclusion	127

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des 30 dernières années, l'intérêt fût très marqué pour la recherche dans le domaine des couches minces dures et résistantes à l'usure. Les industriels continuent donc d'améliorer les performances des alliages de titane et de silicium dans le but d'augmenter les performances des couches protectrices des pièces.

Certaines de ces pièces (aubes de la turbine à gaz, outils de coupe, certaines pièces automobiles et différents composants de machine, etc...) sont généralement en alliage dont le titane et le silicium présentent un pourcentage à grand effet sur la structure car cela permet de répondre aux exigences des concepteurs en ce qui concerne les hautes propriétés mécaniques. Ces matériaux ont été développés sous forme de couches minces pour des applications industrielles. Les films en jeu étaient, des nitrures de titane et des siliciures de titane.

Cependant, les besoins technologiques et industriels d'aujourd'hui nécessitent l'utilisation de couches minces avec des propriétés de plus en plus évoluées. Pour cela, le système ternaire Ti-Si-N avec ses phases dures a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs ces dernières années. Le siliciure de titane en particulier, avec sa dureté et son module d'Young élevés en plus de ses autres propriétés intéressantes, est l'un des matériaux les plus prometteurs.

Une recherche bibliographique indique le fait que ces deux matériaux n'ont pas été suffisamment étudiés sous forme de couches minces. Le siliciure de titane est l'un des matériaux les moins étudiés dans le cas de techniques de dépôt en phase vapeur telles que l'évaporation thermique. D'autre part, dans la bibliographie, presque tout l'effort a porté sur le dépôt du nitrure de titane hexagonal. Il existe très peu d'études sur l'effet de l'incorporation d'azote dans la structure de siliciure de titane et les différentes phases qui pourraient être obtenues.

Le but de ce travail est d'étudier, en premier, l'effet de différents paramètres sur les propriétés des couches minces de nitrure de titane, de siliciure de titane et d'établir des relations entre les conditions de dépôt. Le deuxième objectif est d'étudier l'effet de l'incorporation d'azote dans la structure de siliciure de titane pour établir une couche avec une dureté optimale ainsi qu'une résistance à l'usure et à la corrosion sèche élevée pour un bon fonctionnement des aubes de la turbine à gaz.

Ce manuscrit s'organise en six chapitres et une conclusion générale. L'articulation du mémoire est la suivante :

- ✓ Le premier chapitre présente une description des aubes de la turbine à gaz.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit les traitements de surface et les matériaux durs.
- ✓ Le troisième chapitre s'est attaché aux techniques d'élaboration des couches minces.
- ✓ Le quatrième chapitre traite la description des techniques de caractérisation des surfaces.
- ✓ Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des procédures expérimentales de dépôt des couches minces de Ti-Si, Ti-N et Ti-Si-N par évaporation thermique sous vide.
- ✓ Dans le sixième chapitre nous présentons les différents essais expérimentaux et discussions des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale résumant les faits majeurs de ce travail sont présentées.

I.1 Introduction

Les superalliages à base de nickel sont largement utilisés dans la fabrication des turbines à gaz, particulièrement dans la fabrication des aubes qui sont en contact direct avec les gaz chauds, lors de leur exploitation. De ce fait, ces aubes sont soumises à des températures élevées, à des contraintes statiques et dynamiques importantes et à une érosion et/ou une corrosion à chaud pouvant être très sévères. Pendant le service, les aubes subissent donc des dégradations naturelles ou accélérées dues aux différentes causes. Ces dégradations ou détériorations sont d'origine métallurgique ou mécanique ; elles ont pour résultats l'abaissement de la fiabilité et de la disponibilité des turbines à gaz et l'augmentation de leur probabilité de défaillance.

Généralement, il est attendu de ces aubes une durabilité avoisinant les 50 000 heures de fonctionnement ; malheureusement, ces composants subissent souvent des dommages tels que : impact, fissure, usure, destruction du revêtement protecteur, dégradation de la microstructure etc., bien avant d'avoir atteint leur durée de vie théorique. Les coûts de remplacement étant onéreux (le prix d'une aube de turbine est de l'ordre de 1.500 Dollars US

I.2 Turbine à gaz - Définition selon ISO 3977

Une Turbine à gaz est une machine qui transforme l'énergie thermique en énergie mécanique. Elle est composée d'un ou plusieurs compresseurs rotatifs, de dispositif(s) thermique pour chauffer le combustible, une ou plusieurs turbines, système de contrôle et autres équipements auxiliaires essentiels. Tout échangeur (sauf l'échangeur de récupération de la chaleur) installé dans le circuit du combustible principal est considéré comme étant partie de la turbine à gaz.[1]

I.3 Principe et fonctionnement

Dans sa forme la plus simple et la plus répandue, une turbine à gaz est composée essentiellement de trois éléments (fig.I.1) :

1. un compresseur, centrifuge ou plus généralement axial, qui a pour rôle de comprimer de l'air ambiant à une pression comprise entre 10 et 30 bars environ ;
2. une chambre de combustion, dans laquelle un combustible gazeux ou liquide est injecté sous pression, puis brûlé avec l'air comprimé, avec un fort excès d'air afin de limiter la température des gaz d'échappement.
3. une turbine proprement dite, dans laquelle sont détendus les gaz qui sortent de la chambre de combustion.

Chapitre I: Description des caractéristiques de fonctionnement des aubes

Schématiquement on peut classer les fonctions remplies par une turbine à gaz dans l'ordre suivant:

- Aspiration de l'air ambiant extérieur.
- Compression.
- Combustion du mélange air+combustible.
- Détente des gaz brûlés.
- Echappement.

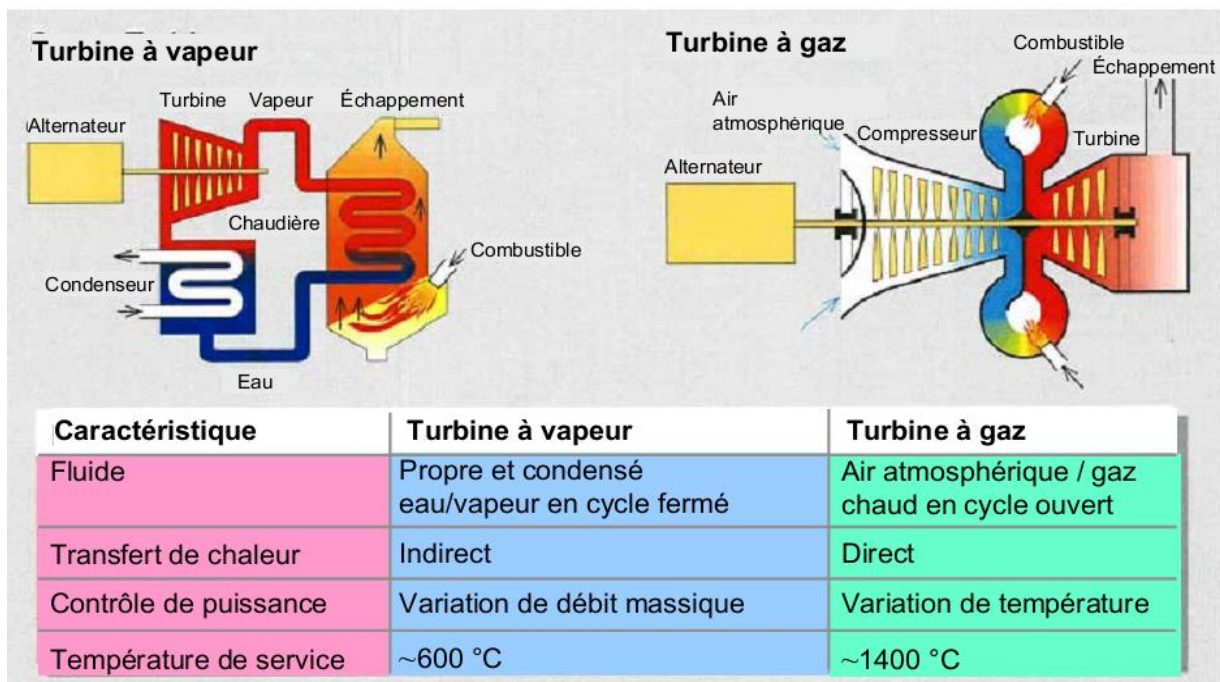


Figure I.1 : Caractéristiques des applications de différentes turbines (centrales)

I.4 Aubes de turbine à gaz

I. 4.1 Description

Dans les turbines à gaz, la contrainte technologique majeure concerne la température maximale que peuvent supporter tant les éléments de la chambre de combustion que le premier étage de la turbine, qui sont soumis au flux des gaz d'échappement.

Les pièces les plus exposées sont en particulier les aubes du rotor, qui sont très difficiles à refroidir et particulièrement sensibles à l'abrasion. Il importe donc d'utiliser un combustible très propre (absence de particules et de composants chimiques susceptibles de former des acides) et de limiter la température en fonction des caractéristiques mécaniques des aubages.

Le problème est d'autant plus difficile à résoudre que les formes des tuyères fixes et des

Chapitre I: Description des caractéristiques de fonctionnement des aubes

aubes mobiles des turbines sont très complexes.

La turbine à gaz comporte deux couronnes d'aubage ; l'une fixe, l'autre mobile, et des capacités qui assurent l'alimentation en fluide ainsi que son échappement.

Cet ensemble d'organes constitue un étage ou une cellule de turbomachine.

La partie active de la turbine est constituée par la roue ou rotor qui porte les aubages mobiles appelés encore aubes, pales ou ailettes et tourne à vitesse angulaire que l'on supposera constante autour d'un axe.

L'espace compris entre deux aubages mobiles constitue un canal mobile où, sous la réserve d'effets instationnaires, l'écoulement est considéré comme permanent par rapport à un repère solide du rotor. Les aubages mobiles ont une forme aérodynamique très complexe.

La couronne d'aubages mobiles, qui est portée par une roue animée d'un mouvement de rotation à vitesse angulaire constante, opère un échange d'énergie mécanique entre le fluide et l'arbre. L'écoulement relatif à l'espace tournant y est globalement permanent ;

Les couronnes d'aubages, qu'elles soient fixes ou mobiles, sont fréquemment appelées grilles d'**aubes**. Le rôle des aubes du rotor est de convertir, de l'énergie cinétique des gaz chauds sortants de la chambre de combustion, en une énergie mécanique.

I. 4.2 Forme de l'aube :

L'aube a une forme aérodynamique très complexe, elle se compose d'une section de profil d'aile dans le chemin des gaz, d'un joint en queue d'aronde (pied ou sabot) reliant l'aube au disque de turbine, et souvent d'une jambe (barrière thermique) entre l'aile et la queue d'aronde, permettant à la queue de fonctionner à une plus basse température que la racine de l'aile (fig.1.2 et 1.3).

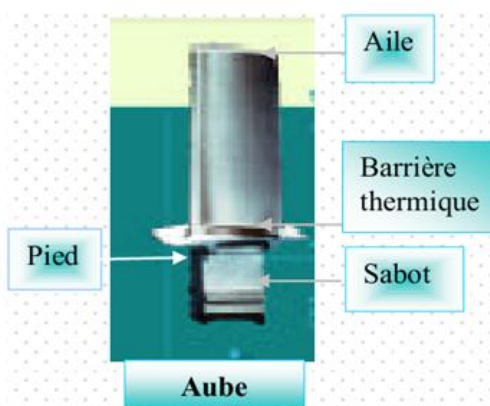


Figure 1.2 : Aube d'une turbine à gaz

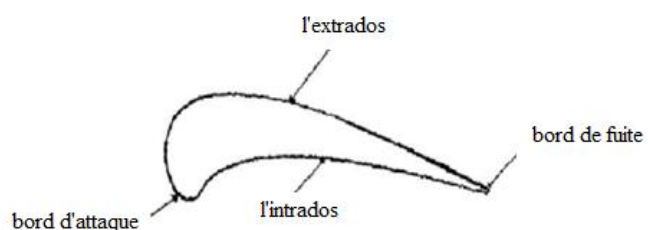


Figure 1.3 : Profil d'une aube de turbine

I.4.3 Procédé de fabrication des aubes de turbines à gaz: la fonderie de précision à modèle perdu

On sait que les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux varient avec la température, qui est le paramètre le plus influent sur le rendement d'une turbine à gaz. Cette température doit être la plus élevée possible et de ce fait, de nouveaux matériaux sont nécessaires pour améliorer, sans cesse, les performances.

A l'heure actuelle, ce sont les superalliages à base de Nickel qui possèdent les meilleures propriétés à chaud; l'**INCONEL738** par exemple, possède des propriétés de fluage satisfaisantes jusqu'à 900 °C [2]. Afin d'augmenter encore la température, les aubes de la turbine seront refroidies de l'intérieur par un gaz froid prélevé au compresseur. Afin de permettre le passage du gaz, l'aubage doit comporter des canaux et ne peut être réalisé qu'à l'aide de la **fonderie de précision** [3], car la forme n'est pas réalisable par usinage ou forgeage.

Les principales étapes du procédé de moulage à modèle en cire perdu sont les suivantes (fig.1.4) :

- a. **confection d'un moule** pour modèles reproduisant fidèlement en creux la pièce à couler ; ce moule peut être réalisé en matériau métallique ou plastique ;
- b. **injection sous pression** d'une cire synthétique à l'état pâteux dans ce moule, cette cire en refroidissant se solidifie et constitue ainsi, une fois extraite du moule, un modèle; pour obtenir des pièces creuses, le modèle en cire sera surmoulé autour d'un noyau céramique fabriqué par ailleurs, autour duquel finalement sera moulée la pièce métallique, l'élimination du noyau permettant l'obtention de la cavité désirée;
- c. **assemblage en grappe** d'un nombre bien déterminé de ces modèles autour d'une armature elle-même en cire synthétique ; selon la taille et la complexité des modèles, ce nombre peut varier de 1 à quelques dizaines voire plus ; cet ensemble dénommé grappe constitue l'unité de coulée, il est surmonté d'un entonnoir destiné à recueillir le métal lors de l'opération de fusion-coulée.
- d. **enrobage de la grappe en cire** par un assemblage de matériaux céramiques réfractaires ;
- e. **dégagement des cavités internes du moule-carapace** par élimination des modèles en cire ou décirage ;

Chapitre I: Description des caractéristiques de fonctionnement des aubes

f. fusion d'un lingot de métal dans un creuset et coulée de ce **métal liquide**, par l'intermédiaire de l'entonnoir dans les cavités du moule-carapace autrefois occupées par les modèles en cire mais où demeurent les éventuels noyaux céramiques utilisés lors de la confection des modèles ;

g. **après refroidissement naturel ou contrôlé du moule et solidification** de l'alliage **métallique coulé, élimination de la carapace par émiettement** de celle-ci.

h. séparation par tronçonnage des chenaux d'alimentation qui ont constitué l'armature de la grappe en cire et éventuellement des masselottes, pour récupérer unitairement les pièces métalliques moulées ;

i. **inspection. Assurance Qualité.** Lorsque ces pièces comportent en leur sein un noyau céramique, ce dernier est dissous dans une solution alcaline concentrée portée à ébullition ou dans un bain de sels fondus, de potasse ou de soude, cette opération permettant de dégager la cavité interne de la pièce sans affecter la santé métallurgique de la pièce moulée.

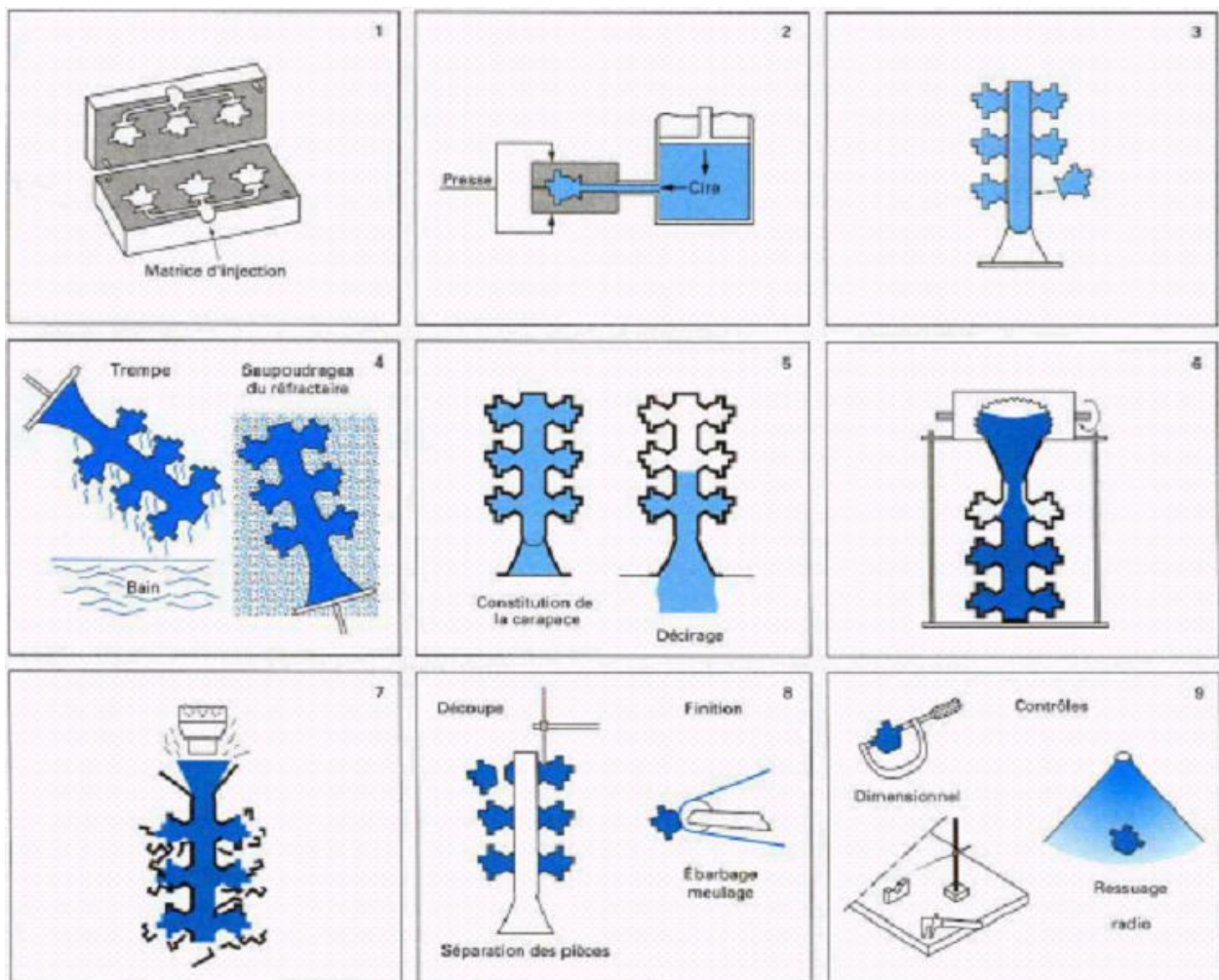


Figure I.4 : Procédé de moulage à modèle en cire perdue des aubes de turbines à gaz [4].

I.4.4 Solidification équiaxe

(équiaxe : milieu du lingot : on a des petits cristallites n'ayant pas d'orientation.)

Lorsque ce refroidissement est lent et que la solidification s'opère de façon naturelle, c'est-à-dire sans intervention après la coulée du métal jusqu'à son refroidissement total, le libre exercice des mécanismes de germination et de croissance génère une structure qui présente de fortes hétérogénéités de composition. Il en découle de faibles caractéristiques mécaniques et des durées de vie en service aléatoires.

Dans le cas précis des aubages de turbine, domaine privilégié d'application de la technique de fonderie décrite ci avant, les joints de grains dans les pièces moulées demeurent, pour les alliages mis en œuvre, des zones de fragilité et des sites préférentiels d'initiation et de propagation des fissures, de fatigue thermique notamment.

Ainsi sont apparus au plan industriel respectivement deux autres types de solidification, destinés à minimiser les effets néfastes des joints de grains dans les pièces moulées :

- dans les années 70, une technique dite de **solidification dirigée colonnaire** dans laquelle, on oriente tous les joints de grains dans une même direction ;
- dans les années 80, une technique dite de **solidification dirigée monocristalline**, dérivée de la précédente et dans laquelle, on supprime totalement les joints de grains.

Ces techniques développées initialement en laboratoire ont trouvé maintenant leur plein essor industriel dans les plus grandes entreprises de fonderie actives sur le marché international.

La figure (1.5) montre trois aubes de turbines : la première est à texture de grains équiaxes conventionnelle, la seconde est à texture colonnaire, la troisième ne comprend qu'un seul grain.[5]

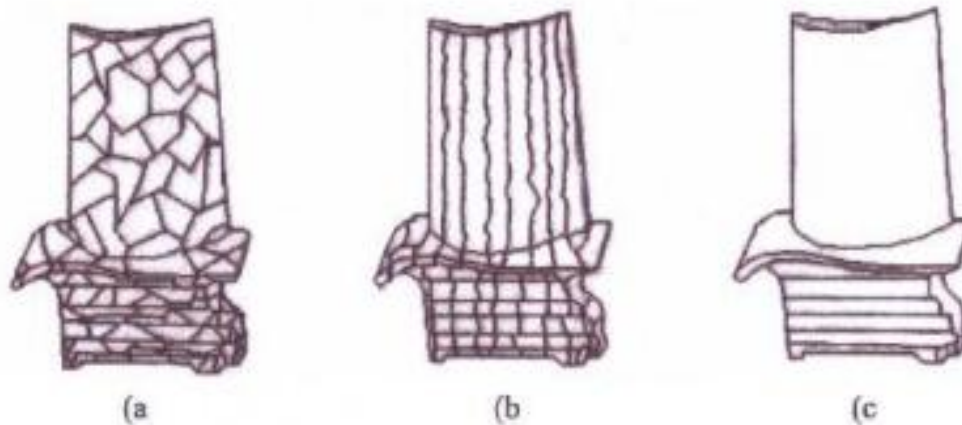


Figure 1.5 : Textures de grains de coulée d'ailettes de turbine moulées [6].

- a) Fonderie conventionnelle (grains équiaxes) ;
- b) Solidification dirigée (grains colonnaires) ;
- c) Solidification dirigée + sélection de grain (mono grain).

I. 4.5 Système d'air de refroidissement de la turbine

Le refroidissement des parties critiques d'une turbine à gaz est nécessaire pour empêcher leur détérioration aux hautes températures de la venue gazeuse qui sont supérieures aux limites de tolérance des composants. Le refroidissement de la veine gazeuse améliore la fiabilité du service, protège les pièces contre la surchauffe et augmente leur résistance à la corrosion à haute température.

Pour effectuer le refroidissement des aubes, on prélève de l'air à différents niveaux du compresseur en fonction de la pression désirée, pour le réinjecter dans la turbine. Cet air parcourt l'intérieur des aubages, à travers un jeu de chicane judicieusement conçu, pour être en suite évacué avec les gaz d'échappement, soit au niveau du bord de fuite, soit en ménageant une certaine porosité à travers la paroi de l'aube.

On a plusieurs configurations retenues pour renforcer le refroidissement : les aubes à cavité et à canaux, les aubes à convection forcée, les aubes poreuses et les aubes à refroidissement par transpiration.

L'air de refroidissement fonctionne également comme de l'air d'étanchéité qui empêche les gaz chauds de pénétrer dans les espaces creux du rotor et de l'enveloppe de la turbine.

I. 4.6. Présentation du système barrière thermique

Les barrières thermiques sont des systèmes multicouches composés d'une couche de céramique isolante déposée à la surface du superalliage constitutif de l'aube de turbine sur une couche de liaison intermédiaire qui assure la protection du superalliage contre l'oxydation.

L'utilisation du revêtement protecteur permet d'isoler thermiquement le superalliage des aubes, et de maintenir sa température au-dessous de 1050-1100°C environ.

Entre la couche de liaison et la couche de céramique, se développe, dès l'élaboration du système, une couche d'alumine qui croît en service, par réaction entre l'oxygène qui diffuse à travers la couche de céramique et l'aluminium contenu dans la couche de liaison (Figure I.6).

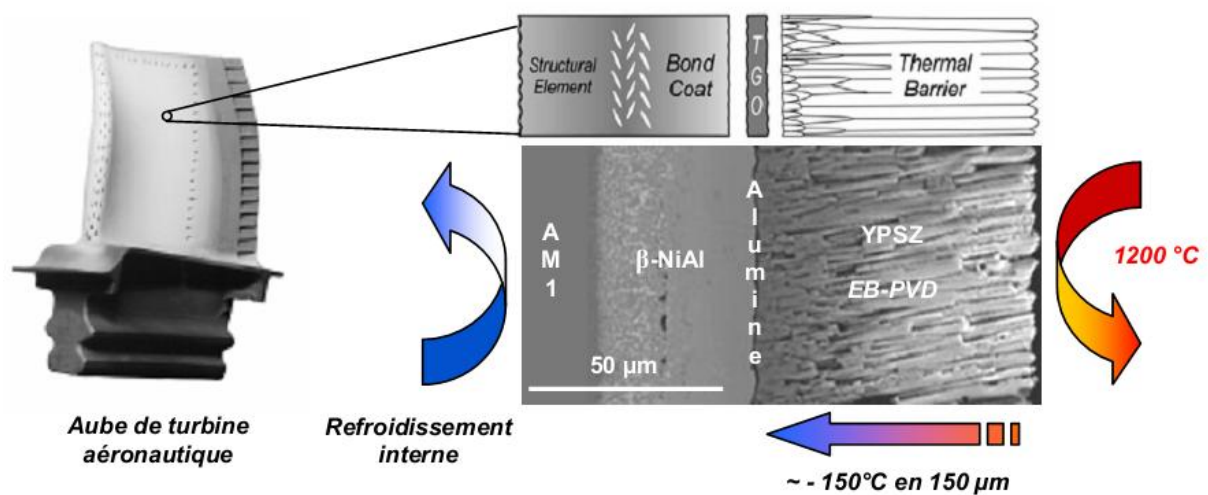


Figure I.6 - Système barrière thermique[7]

I. 4.7. Force et vitesse d'un étage de la turbine

Le gaz de combustion entre dans la rangée d'ailettes fixes avec une vitesse absolue donnée C_0 , la forme en buse des canaux entre les ailettes fait augmenter la vitesse absolue C_1 du gaz qui entre à cette vitesse dans la rangée d'ailettes mobiles, et puis elle se décompose en une vitesse relative W_1 et une vitesse tangentielle U_1 . La vitesse absolue C_2 reprend la même direction et taille qu'à l'entrée de la rangée d'ailettes fixes $C_2 = C_0$.

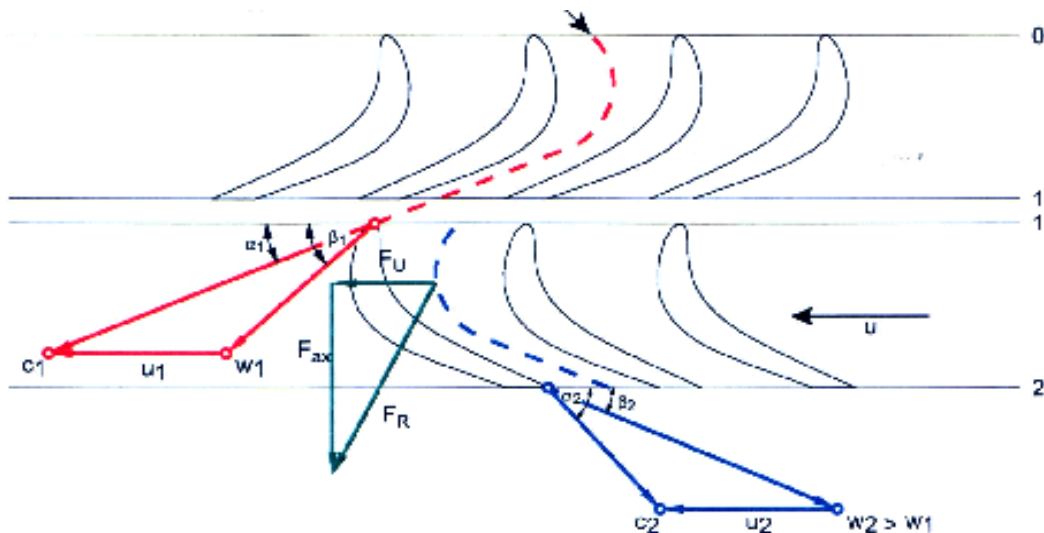


Figure I.7 Force et vitesse d'un étage de la turbine [8]

C = vitesse absolue	F_R = force résultante	α = angle d'entrée pour C
W = vitesse relative	F_{ax} = force axiale	α = angle de sortie pour C
U = vitesse tangentielle	F_U = force tangentielle	β = angle d'entrée pour W
		β = angle de sortie pour W

0 = plan de contrôle imaginaire à l'entrée des ailettes fixes

1 = plan de contrôle imaginaire à l'entrée des ailettes mobiles

2 = plan de contrôle imaginaire à la sortie des ailettes mobiles

La force résultante agissant sur l'ailette mobile est générée par une action combinée du flux de gaz de combustion et du changement de direction et de taille de la vitesse relative, ceci est défini par la formule : $F_R = M.(W_2 - W_1)$

Avec : F_R : force résultante agissant sur l'ailette mobile

M : flux du gaz de combustion

W_1 et W_2 : vitesse relative d'entrée et de sortie

La force résultante se décompose en trois composantes :

- F_{ax} est la composante axiale en direction de l'axe de rotation du rotor,
- F_r est la composante radiale en direction du rayon du rotor,
- F_U est la composante tangentielle en direction de la vitesse tangentielle.

I. 4.8. Contraintes dans les aubes de turbines à gaz

Les contraintes développées dans les aubes de turbines à gaz pendant le service proviennent de la combinaison des forces induites par la rotation, l'aérodynamique et le

Chapitre I: Description des caractéristiques de fonctionnement des aubes

gradient thermique. Le champ de contraintes résultant est donc complexe et variable.

L'effet combiné de la contrainte et de la température est le plus sévère vers le tiers de la hauteur de l'aube (fig. I.8). Par contre, au niveau de l'extrémité supérieure de l'aube, la contrainte réelle est nettement inférieure à la contrainte admissible.

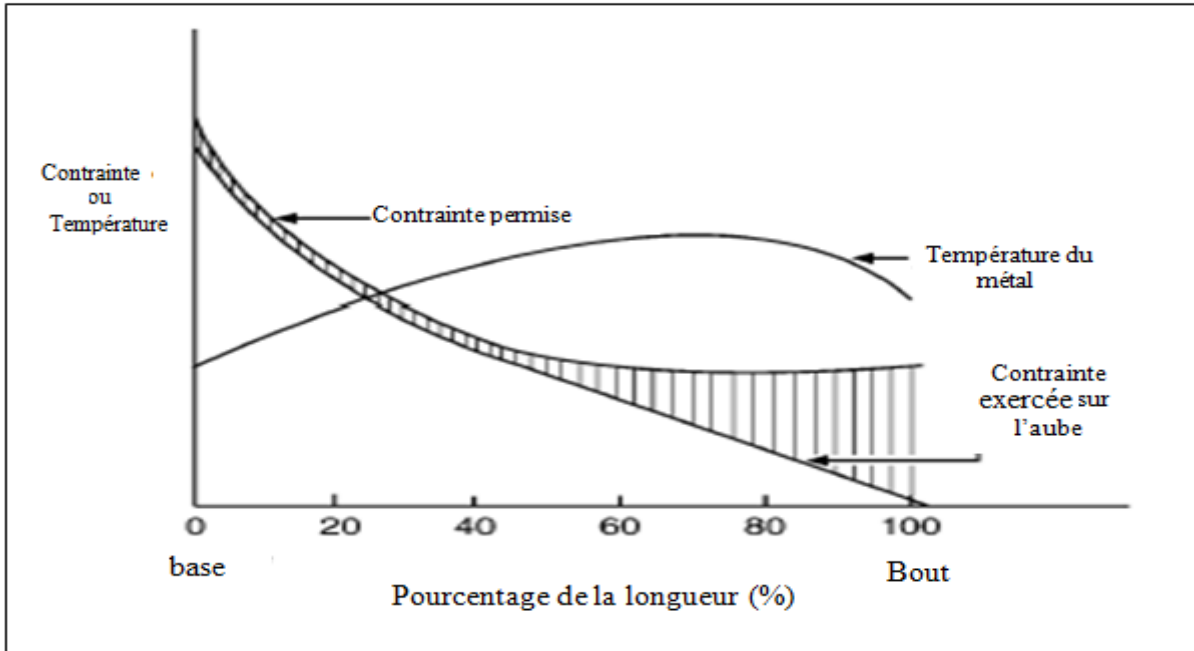


Figure I.8 Distribution de contrainte et de température dans une aube de turbine [9]

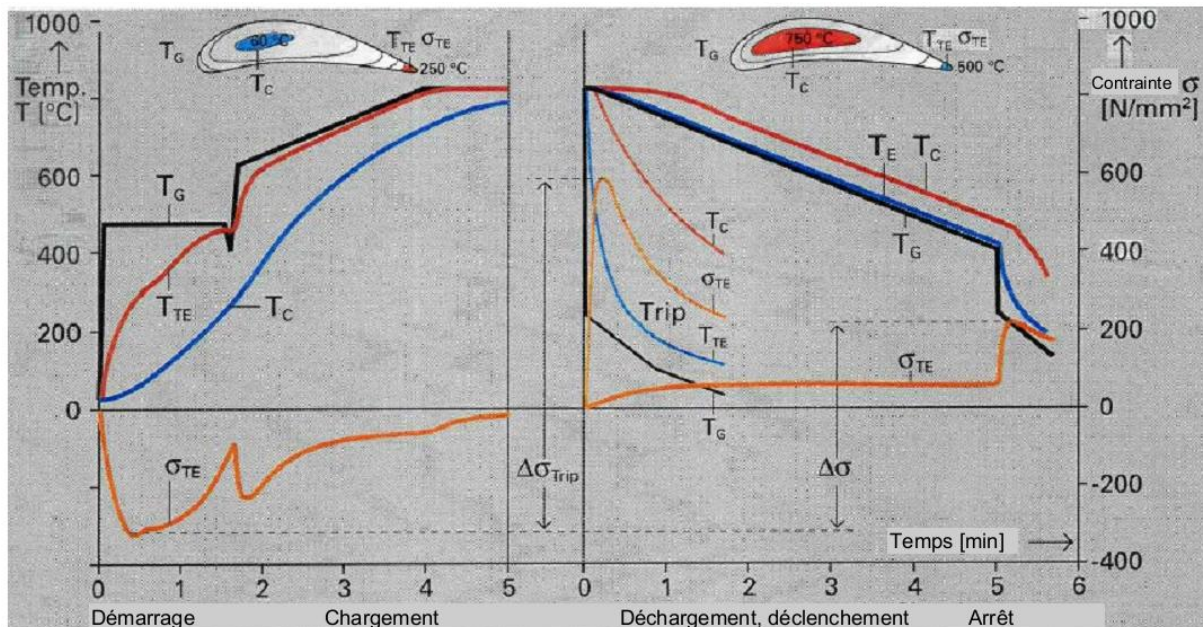


Figure I.9: Contraintes thermiques d'une ailette de turbine en cas de transitoires [10]

I. 4.9. Sollicitations et conditions de fonctionnement

La connaissance de la nature des sollicitations permet de préciser la distribution des contraintes pour localiser les zones favorables à la naissance d'une fissure et les directions préférentielles de sa propagation, et d'expliquer les différents types d'endommagement et des dégradations.

Les aubes sont exposées aux conditions de fonctionnement les plus sévères, dont les plus importantes sont :

- Le fluage.
- La fatigue (thermique et mécanique).
- La traction à chaud.
- La corrosion sèche. corrosion par des sulfates vers 850°C
- , oxydation
- L'oxydation à chaud au-delà de 1000°C
- Le choc thermique.
- Vibrations mécaniques du rotor.
- Abrasion causée par impact d'objet étranger...[7]

I. 4.10. Types et positions des défauts

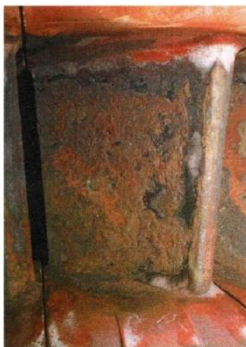


Figure I.10. Corrosion par haute température des aubes du 1^{er} étage de la turbine à gaz radiales [10]

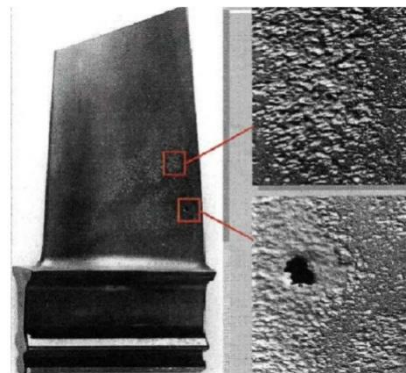


figure I.11. Érosion de l'ailette mobile du 1^{er} étage, à voies de passages pour refroidissement [10]

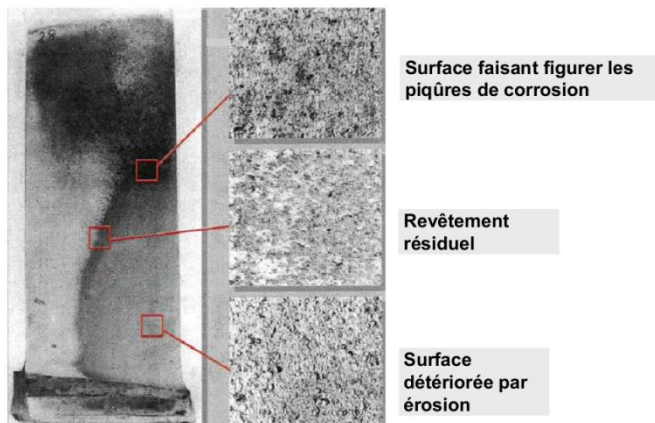


Figure I.12. Usure du revêtement de l'ailette du premier étage du compresseur [10]

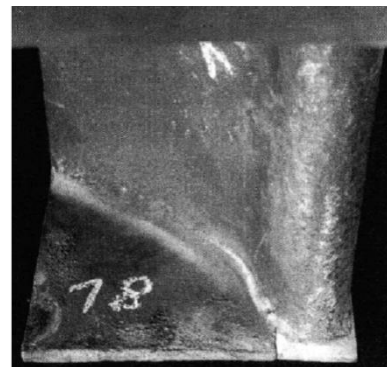


Figure I.13. Fissure par fatigue thermique à la chemise intérieure de l'aube 1^{er} étage [10]

I. 4.11. Modes de dégradation de barrière thermique

La ruine des systèmes barrière thermique survient par écaillage de la couche de céramique. Le métal mis à nu est alors dangereusement exposé aux gaz chauds. Aux mécanismes accompagnant les phénomènes d'oxydation à haute température (dégradations intrinsèques) s'ajoutent des dégradations liées aux impacts de particules et aux dépôts d'oxydes en surface des pièces (dégradations extrinsèques).

I. 4.11.1. Dégradations intrinsèques

L'adhérence de la couche de céramique est affectée par les modifications microstructurales qui accompagnent l'oxydation de la couche de liaison en condition de service. L'écaillage de la protection thermique qui, in fine, conduit à la ruine du système (Figure I.14), résulte d'une fissuration qui s'amorce et se propage au niveau de la couche d'alumine interfaciale.

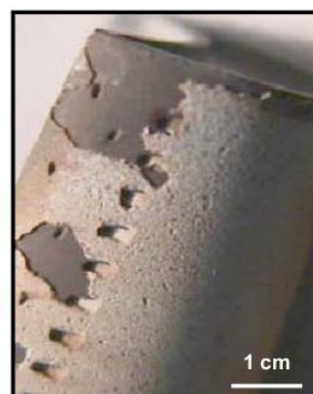


Figure I.14. Ecaillages de la couche de céramique de systèmes barrière thermique pour aube de turbine (photos Snecma)

I. 4.11. 2. Dégradations extrinsèques

En fonctionnement, diverses particules peuvent entrer dans la turbine (sable, poussières, débris de piste d'envol, particules métalliques arrachées à certaines parties du moteur, etc.).

Outre des dommages locaux n'affectant généralement qu'une épaisseur limitée de la couche céramique, provoqués instantanément par l'impact de particules pouvant atteindre des dimensions millimétriques, des phénomènes d'érosion plus progressifs, liés à l'action de particules plus petites, peuvent conduire à la disparition totale de la couche de céramique sur des zones étendues [11], notamment sur le bord d'attaque des aubes (Figure I.15).



Figure I.15. Disparition de la Couche de céramique par érosion (photo Snecma)

D'autre part, des dépôts peuvent se former en surface des aubes. Ces dépôts sont constitués d'oxydes contenant du Ca, du Mg, de l'Al et du Si, ce qui leur vaut l'appellation de CMAS. Il se trouve que la température de fusion de ces CMAS peut être proche de celle de la surface de la couche céramique en service. Leur viscosité à ces températures leur permet alors de s'infiltrer dans les espaces intercolonnaires de la couche de céramique, où ils se solidifient, lors du retour à basse température.

Ce phénomène, en entraînant une augmentation importante de la rigidité de la couche de céramique infiltrée, peut conduire à des fissurations en condition de service qui mènent à la perte d'une partie de la protection thermique [12] (Figure I.16). Par ailleurs, une interaction chimique peut survenir entre les dépôts de CMAS et la zircone yttrée, susceptible de provoquer une dissolution de la couche de céramique.

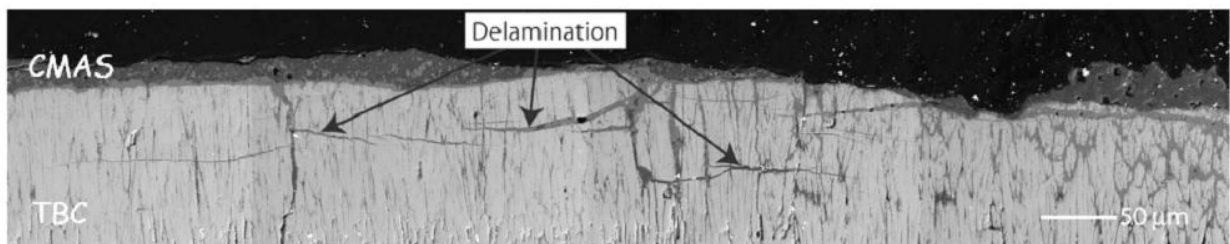
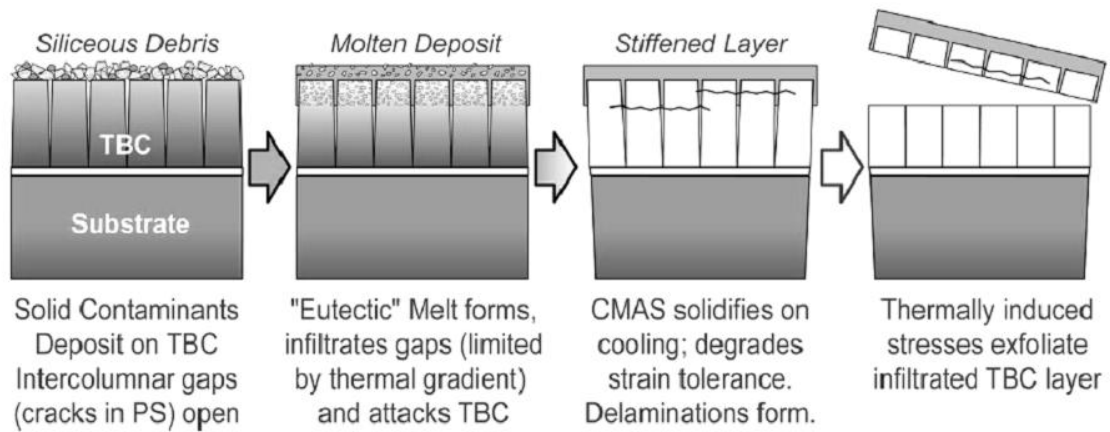


Figure I.16. Mécanisme de dégradation d'un système barrière thermique par interaction avec des dépôts de CMAS [12]

Il est important de noter que ces phénomènes liés aux dépôts de CMAS ont des effets d'autant plus marqués que la température est élevée. Ces problèmes, induits par l'environnement des moteurs, pourraient ainsi constituer un frein sérieux à l'augmentation des températures supportées par les systèmes barrière thermique.

II.1. Introduction aux traitements de surfaces

Tout traitement de surfaces comprend la même séquence d'étapes indiquée sur la figure

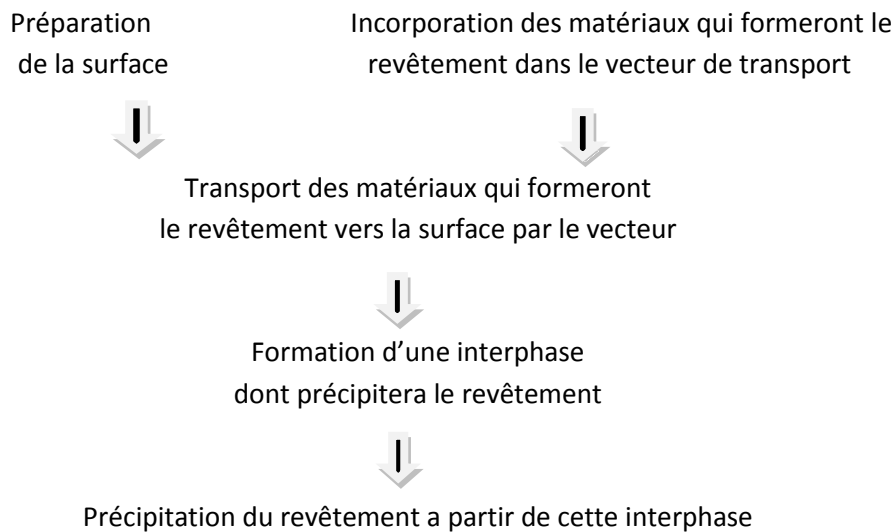


Figure II.1. Etapes dans le déroulement de tout traitement de surface.

Ce même schéma est valable pour tous les traitements de surfaces. Des termes différents sont utilisés dans certaines techniques. Le fait qu'une désignation commune n'existe pas n'est qu'un détail sémantique. Dans le cas du traitement thermo-chimique, le mot traitement remplace le mot revêtement, l'interphase est dans ce cas la couche de composé défini qui se forme entre le matériau apporté et une partie des composants du substrat, la précipitation étant remplacée par une ou plusieurs réactions métallurgiques. Les traitements thermiques superficiels et les traitements mécaniques suivent des mécanismes à part [14].

II.1.1. Importance des traitements de surface

Les traitements de surface confèrent aux surfaces les propriétés nécessaires pour remplir leur fonction. On parle de fonctionnalisation des surfaces. Les fonctions suivantes peuvent être combinées:

- Protection contre l'attaque physico-chimique de l'environnement: corrosion, oxydation, dissolution, transpiration, diffusion.
- Gestion de l'interaction physico-chimique avec l'environnement: mouillabilité, diffusion, isolation électrique.
- Protection contre les attaques mécaniques de l'environnement: abrasion, érosion, rayage, écaillage.

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

La protection de l'intégrité superficielle et ainsi celle du volume est donc une fonction qui est le plus souvent confiée à un traitement de surface. Les propriétés du matériau de base ne servent qu'à maintenir la forme.

Mais il y a aussi les traitements de surface qui donnent aux composants les propriétés requises pour remplir leur fonction dans le système:

- Transfert de mouvement: coefficient de frottement. En effet le transfert de mouvement par glissement est la règle en mécanique.
- Transfert d'énergie: émission, absorption et réflexion électromagnétique, conduction thermique.

II.1.2. Classification des traitements de surface

On peut classifier les traitements de surface selon différentes catégories: matériaux des substrats, classe du matériau déposé, phase du matériau employé, utilisation, etc.

II.1.2.1. Traitements thermiques

Les traitements thermiques des surfaces utilisent les modifications des propriétés électriques, mécaniques et chimiques des surfaces produites par des transitions de phase solide-solide. La différence par rapport au traitement thermique des pièces complètes provient de la limitation de la modification de structure à une zone sous-jacente à la surface. Son étendue peut être variable mais elle ne dépassera jamais quelques millimètres. C'est une des méthodes les plus anciennes de traitements de surface [15].

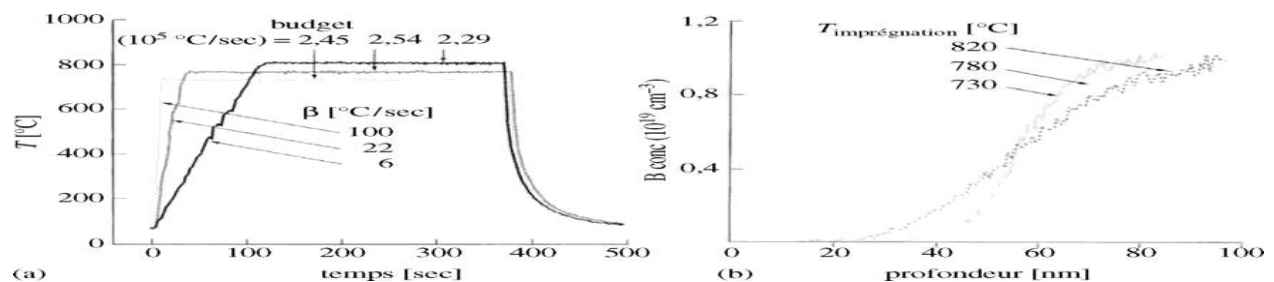


Figure II.2. Diffusion du bore dans le silicium avec différents revenus [16].

II.1.2.2. Traitements mécaniques

Ces traitements sont plus courants, et leurs applications principales sont les structurations et les préparations des surfaces. Ils sont utilisés pour créer une contrainte de compression dans la zone superficielle, qui permet d'augmenter la résistance en fatigue des pièces. Les applications de ce traitement se trouvent dans les divers éléments des transmissions de mouvement: pignons d'engrenage, bielles, rouleaux, articulations, etc. [16].

II.1.2.2.a. Traitement par impact

Les méthodes industrielles se résument sous la désignation: grenailage. Selon les produits utilisés, il se décline en: sablage, micro-sablage, billage, galetage, etc. Ces méthodes jouent un très grand rôle dans l'industrie de la fabrication de surfaces. Leur application principale, le nettoyage et la micro-structuration.

Le résultat d'un traitement par impact est toujours une précontrainte qui est liée à la déformation plastique résiduelle après l'enlèvement de la charge.

La figure II 3 montre schématiquement la contrainte à travers la section d'une pièce cylindrique dans la région superficielle d'un acier de construction en fonction de l'intensité du grenailage [17].

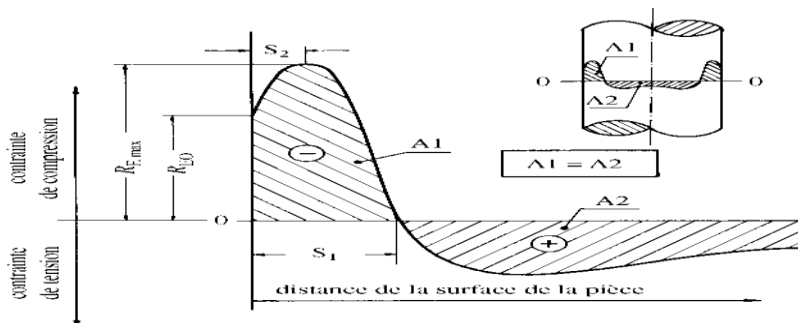


Figure II.3. Contrainte induite dans la région superficielle

II.1.2.3. Traitements par diffusion

Les traitements de diffusion enrichissent la région superficielle d'éléments qui confèrent à celle-ci des propriétés nouvelles.

Aujourd'hui l'application la plus importante est devenue la formation de silice sur les plaquettes de silicium, une étape fondamentale dans la micro-structuration [18].

Les mécanismes de transport et les méthodes de transport utilisées sont une fonction du procédé et de la géométrie des objets:

- enduction manuelle,
- immersion avec diffusion ou convection forcée,
- acheminement électromagnétique sous vide [18].

La diffusion de métaux dans un alliage peut être utilisée aux fins suivantes :

- augmentation du titre pour conférer une meilleure résistance à l'oxydation ou à la corrosion,
- formation d'un composé intermétallique pour augmenter la dureté superficielle [19].

II.1.2.4. Revêtements à partir de phases solides

Aujourd'hui il n'existe pas beaucoup d'applications de revêtements à partir d'une phase solide à grande échelle. En effet, si on intègre un frittage, c'est la méthode qui permet l'obtention de dépôts épais [20].

II.1.2.4.a. Adhésion

L'adhésion d'un revêtement n'est pas une propriété, mais une condition fonctionnelle. Un revêtement qui n'adhère pas suffisamment pour l'emploi prévu ne sert pas à grand-chose. Il serait en effet utile d'évaluer d'emblée trois définitions:

- résistance à la rupture à l'interface en traction,
- résistance à la rupture à l'interface en flexion,
- résistance au décollage en cisaillement [17].

II.1.2.4.b. Application mécanique d'une poudre fine

Plusieurs méthodes existent pour l'application de la poudre. Celle-ci peut être transportée par:

- gaz: écoulement par gravité suivi d'un raclage, pistolet ou lit fluidisé;
- liquide, qui peut bien être l'eau: spray de boue, slip casting, etc. ;
- champ électrostatique.

Le transport électrostatique a l'avantage que la poudre est dirigée vers la surface à revêtir. Cet aspect donne à cette méthode un rendement particulièrement élevé et une bonne uniformité de recouvrement.

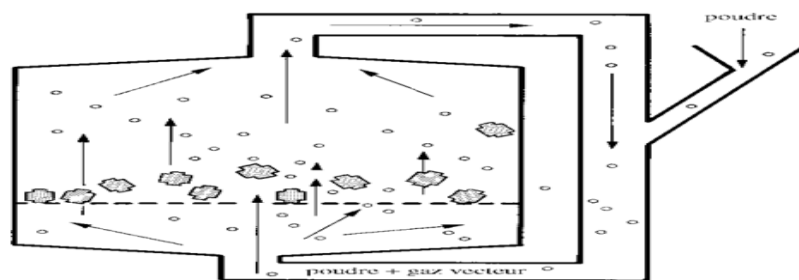


Figure II.4 vue schématique d'un réacteur à lit fluidisé

Le flux de gaz vecteur, maintenu par une puissante soufflerie, est chargé avec la poudre qui se collera à la surface. A cette fin les pièces sont souvent maintenues à une certaine température, par exemple juste en dessous de la température de fusion [20].

II.1.2.4.c. «Cladding »par explosion

Le revêtement par canon à détonation (on aurait pu choisir la désignation canon tout court) est une technique actuellement très répandue. Les conditions de pression extrême qui se développent sur une pièce au bout d'un canon permettent un compactage adiabatique.

La figure 5 montre la structure particulière des revêtements par explosion, caractérisée par :

- faible porosité rémanente (mais plus importante que pour le PIC);
- micro-composite avec inclusions intactes: carbures, sulfures, polymères sont possibles;
- morphologie laminaire due à l'écrasement de la poudre de la matrice.

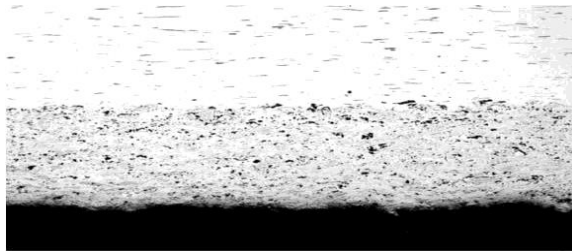


Figure II.5 Structure d'un revêtement réfractaire par Détonation Spraying [21].

II.1.2.4.d. Méthodes de frittage et pressage isostatique à chaud (PIC)

Le revêtement par frittage se pratique avec des matériaux inorganiques, des polymères ou des mélanges de poudres organiques et minérales.

Il existe des méthodes de frittage:

- en continu,
- par lots en vrac ou monopiece,
- par chauffage local.

Le chauffage local peut être effectué par un chalumeau, une torche ou un faisceau (électrons ou laser). Il s'impose pour des revêtements avec des matériaux qui sont plus réfractaires ou similaires au substrat. Selon les matériaux mis en œuvre, le frittage sera exécuté sous atmosphère ambiante, sous vide ou sous une atmosphère contrôlée.

Les meilleurs résultats sont obtenus en combinant le frittage et une haute pression, c'est-à-dire avec le pressage isostatique à chaud.

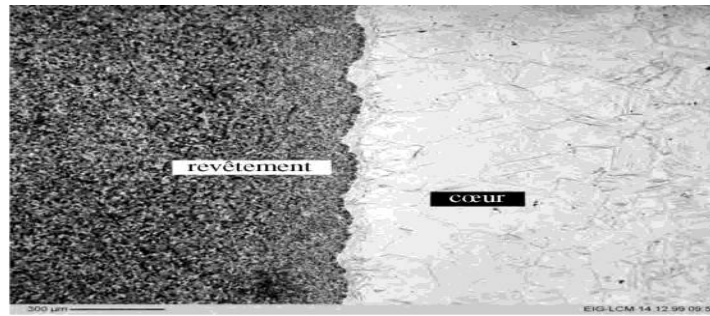


Figure II.6 Métallographie d'un revêtement d'acier réfractaire sur acier inoxydable déposé par PIC.

II.1.2.5. Revêtement à partir d'une phase liquide

La synthèse du feuillet de revêtement à partir d'une phase liquide est la méthode la plus utilisée. Le recouvrement de la surface solide par un film liquide uniforme est un problème complexe [22].

II.1.2.5.a. Revêtement par soudage, projection thermique ou laser

Un arc ou un jet de soudage peuvent être combinés avec un apport de matière important dans la zone de fusion. En refroidissant, le métal déposé formera un revêtement, dont l'épaisseur peut être augmentée par des passages multiples.

Pour un dispositif à fil, on utilise un flux de gaz chaud pour fondre le fil.

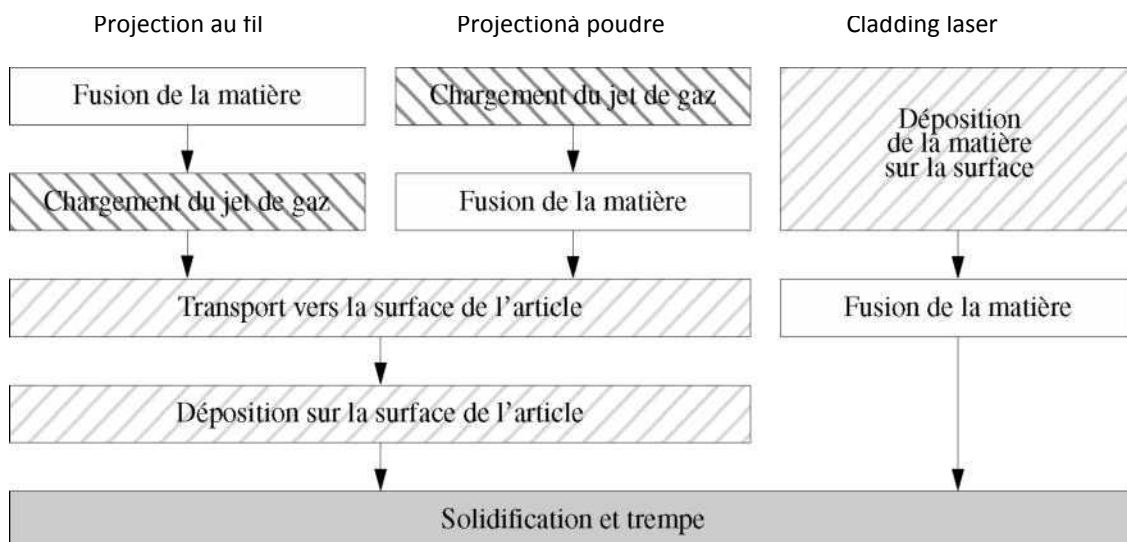


Figure II.7 Schéma des procédés de projection et de dépôt par laser.

Dans ce cas, le métal ou l'alliage est injecté en amont sous forme de poudre et fondu par chauffage plasma pendant la traversée de la décharge arc. La charge est composée de matériaux durs ou/et de matériaux autolubrifiants qui sont injectés sous forme de poudre en

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

aval de la décharge électrique, puisqu'on ne désire aucune transformation thermique de ces matériaux. Le produit sera un matériau microcomposite.

Pour le chauffage, on utilise soit l'énergie chimique d'une flamme, soit l'énergie de réaction d'un composé ou encore l'énergie électrique d'une décharge arc (fig.8).

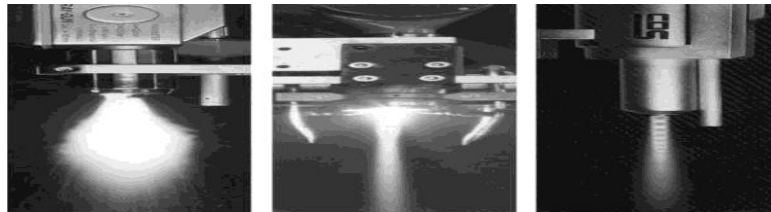


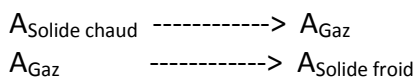
Figure. II.8 Les 3 types de jets utilisés en projection: flamme, plasma, détonation.

II.1.2.6. Revêtements à partir d'une phase gazeuse (PVD/CVD)

La phase vapeur est la méthode de choix pour le dépôt de revêtements réfractaires. Les lois physiques et les méthodes industrielles du transport des vapeurs changent pour différentes gammes de pression. Ceci mène à des conceptions d'équipements de revêtement et d'évaporateur radicalement différentes. Ceci permet la synthèse de nombreux matériaux impossible par d'autres méthodes. Les matériaux conventionnels peuvent être synthétisés avec une gamme vaste de défauts ou de taille de grains. Le dépôt à partir de la phase vapeur est aussi la méthode de choix pour la création de matériaux nano-structurés [23].

On distingue traditionnellement deux méthodes de déposition à partir de la phase vapeur: le dépôt de vapeur par voie physique (physical vapour deposition = PVD) et le dépôt de vapeur par voie chimique (chemical vapour deposition = CVD). Le développement d'un nombre grandissant de procédés, qui combinent PVD et CVD, fait disparaître cette distinction. Dans les procédés PVD on utilise l'évaporation, la sublimation ou la pulvérisation par bombardement ionique pour transformer la matière à déposer en phase vapeur. Ces vapeurs sont ensuite condensées sur les surfaces qu'on veut pourvoir d'un revêtement. Evaporation et condensation sont régies par des lois de la thermodynamique de l'équilibre, celle de Clausius-Clapeyron.

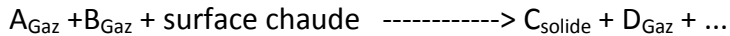
Le procédé peut se résumer par la formule:



L'absence d'une réaction chimique a donné la désignation: déposition par voie physique.

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

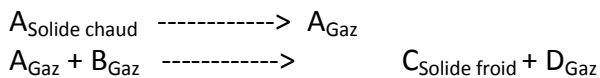
Si on laisse à l'écart la pulvérisation cathodique pour le moment, on peut considérer le PVD comme le transport de la matière d'un corps chaud vers un corps froid. Dans le CVD on utilise une ou plusieurs vapeurs (deux étant de loin la variante dominante) qui réagissent entre elles sur une surface pour former un composé défini et des produits de réaction volatils :



Dans le cas où on n'a qu'un gaz A au départ, on parlera plutôt de pyrolyse ou de polymérisation, la différence des deux procédés réside dans l'importance des produits volatils qu'on a l'habitude d'associer au premier cas.

Nous rencontrons les procédés CVD et PVD dans notre environnement quotidien. Le PVD produit le givre sur nos fenêtres et le CVD le dépôt de suie dans nos cheminées. La délimitation entre les deux procédés doit être revue si on veut inclure les procédés suivants.

Le PVD réactif correspond à la suite:



Dans la plupart des cas on travaillera sous des conditions où la vapeur A réagira avec le gaz B adsorbé à la surface (en PVD aussi bien qu'en CVD). Mais il existe des cas où la réaction du gaz B se produira aussi, et même surtout, à la surface de l'évaporateur. Cette réaction est suivie d'une sublimation ou d'une pulvérisation du produit C qui après son passage de transport vers les substrats y condense. Mais en général il n'y a pas d'ambiguïté: les procédés CVD produisent toujours une émission de produits de réaction. Les procédés PVD utilisent toujours une mise en vapeur d'un des réactifs dans le réacteur [23].

Les méthodes de déposition industrielles qui utilisent la condensation prennent en général le vide poussé ou l'ultravide comme vecteur de transport.

Vide	Gamme de pression	Distance de libre parcours moyen [cm]
atmosphère	1 bar = 100 kPa	$6,2 \cdot 10^{-6}$
Vide grossier	10 mbar-1 bar / 1 KPa-100 KPa	$6,2 \cdot 10^{-4}$ à $6,2 \cdot 10^{-6}$
Vide fin	0,05-10 mbar / 5 Pa-1KPa	0,12 à $6,2 \cdot 10^{-4}$
Vide poussé	1Pbar-50 ubar/ 0,1 mPa-5 Pa	$6,2 \cdot 10^{-3}$ à 0,12
ultravide	< 1 Pbar / < 0,1 mPa	$> 6,2 \cdot 10^{-3}$

Tableau II.1. Différents types de vide et leurs applications.

II.1.2.6.1. Ecoulement moléculaire

On parle d'écoulement moléculaire si la pression et les dimensions dans un fluide sont telles, que la distance de libre parcours moyen du gaz considérée est inférieure à la distance

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

entre les parois. Une autre caractéristique du régime moléculaire est la distance de libre parcours moyen des molécules du gaz.

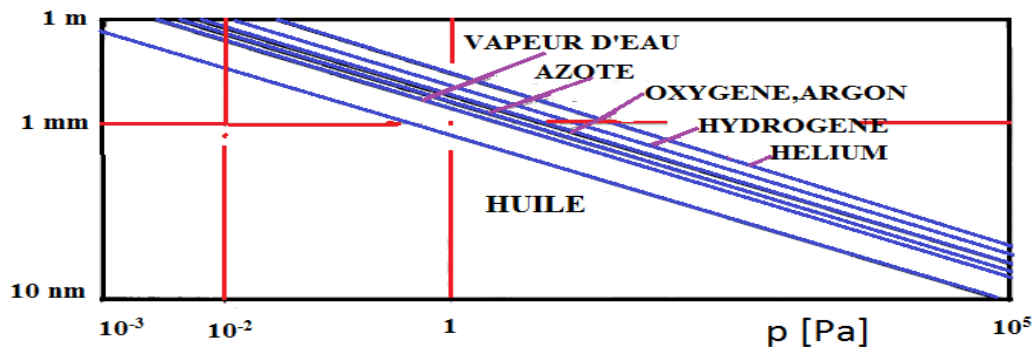


Figure II.9. Libre parcours moyen des molécules de gaz en fonction de la pression totale.

Sous les conditions de l'écoulement moléculaire, un atome évaporé ne rencontrera donc pas d'autre atome sur son parcours. La condensation homogène est négligeable.

II.1.2.7. Revêtements à partir d'une phase ionique

II.1.2.7.a. Revêtements à partir d'électrolytes

Tous les dépôts à partir d'un électrolyte comprennent au moins deux étapes de transfert de charge hétérogène, dont au moins une se déroule à la surface du substrat.

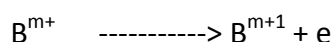
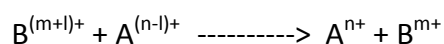
Dépôts électrolytiques			
Tous les transferts de charge hétérogènes à la surface du substrat		Séparation électrique de l'anode de la cathode alimentée par une source de courant externe	
Dépôt anodique	Dépôt cathodique		Dépôt galvanique anodisation
Traitement de conversion	Dissolution anodique du substrat	Dépôts autocatalytiques	
	Dépôt d'immersion		

Tableau II.2. Les différents procédés électrochimiques.

Pour un procédé réel, on intercale ou on substitue des réactions supplémentaires dans la chaîne des réactions [24]. Au lieu d'avoir simplement:

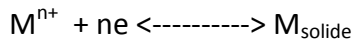
- réduction à la cathode : $A^{n+} + ne \rightarrow A$
- oxydation à l'anode : $A \rightarrow A^{n+} + ne$

On aura : $A^{n+} + ne \rightarrow A$

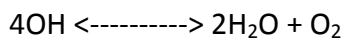
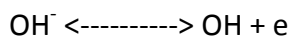


II.1.2.7.b. Revêtements électrolytiques, galvanoplastie

Dans une réaction électrochimique, qui aboutit à la décharge complète d'un ion métallique à la cathode, on observe en général un dépôt métallique à la surface:



Un procédé de revêtement galvanique combine cette décharge du cation avec une réaction anodique appropriée, la dissolution anodique du métal qu'on désire déposer, ou l'évolution d'oxygène, c'est-à-dire la chaîne de réaction:

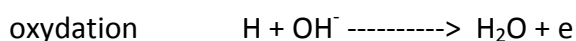
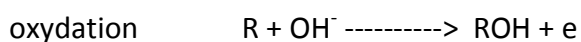
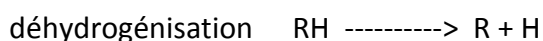


Cette dernière a l'avantage qu'on peut laisser échapper le produit de la réaction anodique ou presque.

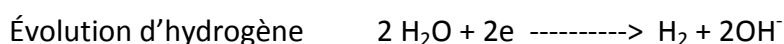
II.1.2.7.c. Dépôts auto catalytiques

Les dépôts autocatalytiques ne sont rien d'autres qu'un plaquage pour lequel le substrat est simultanément anode et cathode. La réaction cathodique est le dépôt du métal, la réaction anodique est l'oxydation d'une molécule organique, appelée réducteur. Un bain autocatalytique est toujours hors équilibre. L'addition d'une poudre ou d'une paroi conductrice déclenche en principe la réaction: consommation du sel de métal et du réducteur pour former le dépôt. La réaction de déposition autocatalytique est la somme des réactions électrochimiques suivantes:

- **anodiques:**



- **cathodiques:**



II.1.2.7.d. Dépôts par déplacement galvanique, revêtements de conversion chimique

Les conversions chimiques sont en réalité un procédé de revêtement associé à un procédé de dissolution. La limite vers les dépôts par voie chimique est floue, puisque la désignation

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

«conversion chimique» est utilisée aussi pour des dépôts par voie chimique de composés définis.

II.1.2.7.e. Revêtements de conversion électrochimique, anodisation

Le bilan de l'oxydation anodique des métaux est une inclusion d'anions ou de produits de réaction d'anions dans le matériau de l'anode. La plupart des anodisations font suite à une oxydation électrochimique et à un revêtement par conversion sans transfert de charge sur l'électrode [25].

II.1.2.8. Combinaison de procédés

Le problème de traitement de surface sera souvent une combinaison de procédés, dont chacun peut conférer à la pièce la spécification exigée de la manière la plus satisfaisante ou la plus économique. On peut considérer une pièce revêtue comme un matériau composite avec gradient fonctionnel. Il s'ensuit que si la pièce doit servir dans un environnement où elle rencontrera plusieurs sollicitations de nature différente, un seul revêtement ne suffira pas et on appliquera plusieurs revêtements avec la technologie appropriée. On choisira aussi une matière appropriée pour le substrat. Le tableau 20 présente une grille grossière pour la sélection [25].

technologie	épaisseur	Etanchéité	adhésion	Dépôt matériau dur	Pièce complexe	Protection corrosion	finition	précision	finesse
Phase liquide	+	++	-	-	++	++	-	-	-
PVD/CVD	-	-	++	+	++	-	++	+	++
Electrolytique	++	+	++	-	++	++	+	-	++
Laques et vernis	+	++	-	-	++	++	+	-	-
Plasmapolymérisation	-	+	-	-	++	++	++	++	+
Traitement thermochimique	++	-	+	-	++	++	-	-	-

Tableau II.3. Grille de sélection de la technologie de dépôt (+ : remarquable, R : bon, - : en général pas utilisable).

II.1.2.8.a Traitements duplex

On appelle traitement duplex la combinaison d'un traitement thermochimique avec un dépôt en phase vapeur, CVD ou PVD. Ces traitements ont connu un fort essor puisqu'ils permettent d'adapter le traitement aux exigences de systèmes tribologiques, qui comportent plusieurs mécanismes. Les applications les plus populaires combinent l'augmentation à la déformation plastique et à la fatigue de la couche de diffusion avec l'augmentation de la

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

résistance à l'abrasion, la diminution du frottement et la suppression du grippage des revêtements en matériaux durs PVD ou CVD. Le tableau 4 résume l'analyse pour les opérations de déformation et formage des matériaux [26].

Mécanisme d'usure	Effet de traitement thermochimique	Effet revêtement PVD/CVD	Effet du DUPLEX
fatigue	augmentation résistance à la fatigue	pas d'effet	augmentation résistance à la fatigue supplémentaire due à la diminution des fissures de démarrage par le PVD
corrosion étamage	réduction	réduction	suppression par synergie des contraintes compressives et la résistance chimique
usure adhésive	réduction	suppression	réduction supplémentaire puisque la suppression de la fissuration par le PVD résilient préserve l'intégrité de la protection
abrasion	réduction	suppression	amélioration supplémentaire à cause du meilleur support du revêtement PVD par le traitement thermochimique

Tableau II.4. Mécanismes d'usure des matériaux et effet de traitement DUPLEX.

II.2. Les matériaux durs

Les matériaux qui possèdent une dureté élevée et susceptible d'être utilisé comme revêtement durs ont été classés par Hollek en fonction de leur nature et de leurs liaisons chimiques en trois catégories comme suit :

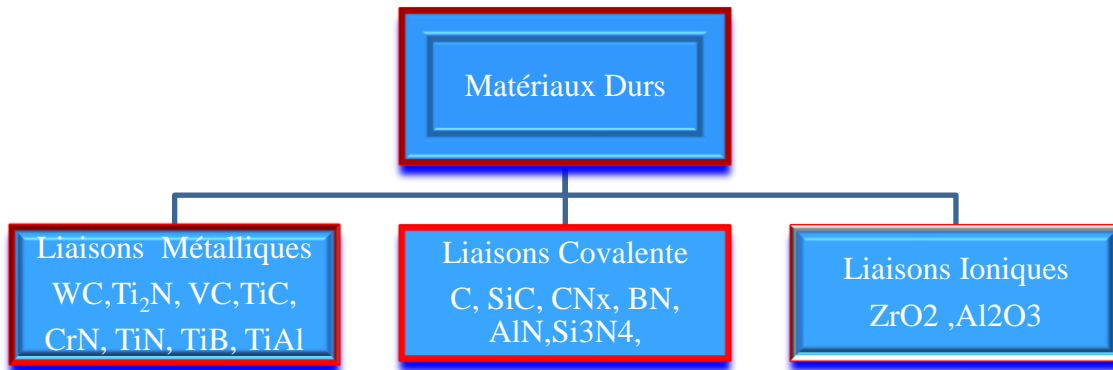


Figure II.10 : récapitulatif des Matériaux

➤ **Les matériaux à caractère métalliques**

Les matériaux à caractère métallique présentent en générale une bonne ténacité, et une bonne adhérence car en général, les interfaces cohérentes ou semi cohérentes qui présentent une énergie d'interface faible sont développées avec les substrats métalliques [27].

➤ **Les matériaux à caractère covalents**

La liaison covalente est une liaison qui met en commun des électrons, les électrons sont localisés dans des directions préférentielles le long de la liaison chimique, les matériaux covalents ont tendance à former des liaisons selon des directions bien spécifique formant des angles assez rigides entre elles. D'où leurs tendance à cristalliser dans la structure diamant. L'énergie de cohésion par atome pour tels matériaux est de l'ordre de 5 eV, ces matériaux présentent une dureté plus élevés.

➤ **Les matériaux à caractère Ioniques**

Ces matériaux présentent une bonne stabilité chimique

Le tableau suivant récapitule les propriétés mécaniques de quelques matériaux dures

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

Type de Matériaux	Matériaux	Densité	Point de fusion (°C)	Dureté Vickers (HV)	Module d'Young (GPa)	Résistivité électrique (pm cm)	Coefficient de Dilatation thermique (CDT) $10^{-4}K^{-1}$
Matériaux Métalliques	TiB ₂	4.50	3225	3000	560	7.0	7.8
	TiC	4.93	3067	2800	470	50	8.0-8.5
	TiN	5.40	2960	2300	250	25	9.4
	ZrB ₂	6.11	3245	2300	540	6	5.9
	ZrC	6.63	3445	2560	400	42	7.0-7.4
	ZrN	7.32	2982	1600	510	21	7.2
	VB ₂	5.05	2747	2150	510	13	7.6
	VC	5.41	2658	2900	430	53	7.3
	Vn	6.11	2177	1560	460	85	9.20
	CrB ₂	5.58	2188	2250	540	18	10.5
	CrN	6.11	1050	1100	400	640	23
WC	15.72	2776	2350	720	17	3.8-3.9	
Matériaux Covalents	B ₄ C	2.52	2450	4000	441	5.10 ⁵	4.5 (5.6)
	BN	3.48	2730	5000	660	10 ¹⁸	XXX
	C (diamant)	3.52	3800	8000	910	10 ²⁵	1.0
	SiC	3.22	2500	2600	400	8000	4.5
	Si ₃ N ₄	3.19	1900	1720	210	10 ¹⁸	2.5
	AlN	3.26	2250	1230	350	10 ¹⁵	5.7
Matériaux Ioniques	Al ₂ O ₃	3.98	2047	2100	400	10 ²⁹	8.4
	TiO ₂	4.25	1867	1100	205	XXX	9.0
	ZrO ₂	5.76	2677	1200	190	10 ¹⁶	11(7.6)
	HfO ₂	10.2	2900	780	XXX	XXX	6.5
	MgO	3.77	2877	750	320	10 ¹²	13

Tableau II.5 : récapitule les propriétés mécaniques de quelques matériaux durs

II.3 Matériaux choisis

II.3.1 Le titane

C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion. Il est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants.

II.3.1.1 La structure

Le titane peut exister sous 2 formes cristallines qui se différencient par la nature du réseau cristallin avec transformation réversible à 882°C. Le Titane peut cristalliser dans le système Hexagonal Compact (HC); c'est le Titane alpha (Ti α) qui constitue la forme la plus stable à température ordinaire. Il peut également cristalliser dans le système cubique centré (CC); c'est le Titane bêta (Ti β) qui existe aux températures élevées jusqu'au point de fusion. Les formes α et β constituent deux variétés allotropiques. β étant plus léger que α [27].

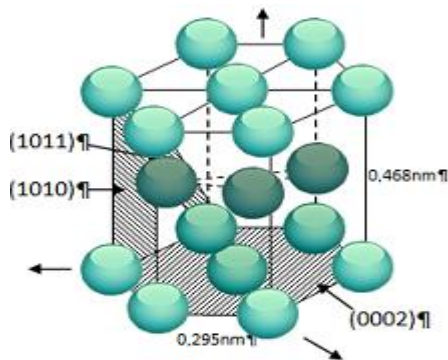


Figure II.11. Structure cristalline hexagonale cubique compacte du Titane (forme β)

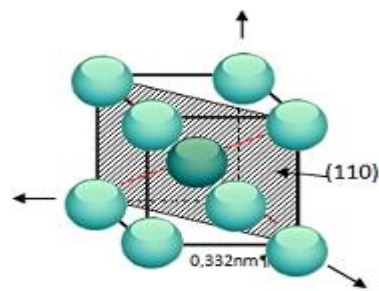


Figure II.12. Structure cristalline Titane centrée (forme α)

II.3.1.2 Les alliages du titane

Selon **Jackes Lachnitt**, il existe 3 catégories d'alliages de Ti selon la nature d'éléments d'addition [28]:

II.3.1.2.a Les alliages alpha

Dans ces alliages, les éléments d'addition du Ti sont des stabilisants alphas (éléments alphagènes). Ces éléments élèvent la température de transition α - β et sont solubles dans la phase α . Ils peuvent être des métaux (Al, Sn) ou d'autres éléments (O₂, N et C). Ces atomes donnent une solution d'insertion car leurs diamètres atomiques sont inférieur de 0,59 fois par rapport à celui du métal de base (d'après Hume et Rothery) [$r_C = 0,77 \text{ \AA}$, $r_N = 0,71 \text{ \AA}$, $r_O = 0,66 \text{ \AA}$] Le plus important de ces alliages est le TA5E (5% Al et 2% Sn). Le principal reproche fait aux alliages α est leur faible résistance à la corrosion sous tension.

II.3.1.2.b Les alliages Bêta

Dans ce cas, les éléments d'addition du Ti sont des stabilisants β qui abaissent la température de transition permettant l'existence de la structure β à température ambiante. Il peut s'agir d'éléments qui cristallisent dans le système cubique centrée et qui possèdent un

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

rayon atomique proche de celui du Ti. Dans ce cas, leur miscibilité est complète à température élevée. Ces éléments sont le silicium Si, le vanadium (V), le niobium (Nb), le tantale (Ta) et le molybdène (Mo).

Le silicium, bêtagène, améliore la tenue au fluage par précipitation de siliciure ; on se limite à un pourcentage faible pour éviter de trop importantes chutes de ductilité.

Le chef de file des alliages β est le TV13CA (13% Vanadium, 11% Chrome et 3% d'Aluminium).

II.3.1.2.c Les alliages biphasés alpha-bêta

Dans ce cas, les éléments d'addition appartiennent aux deux familles de stabilisants. Ces alliages représentent un compromis entre les propriétés des deux structures. Ils se caractérisent par une structure d'équilibre à 2 phases où la phase β ne représentant au plus que 20% entraînant donc une plus grande malléabilité.

L'un des alliages α - β les plus importants et le plus couramment utilisés en dentisterie (implantologie) est le TA6V (6% Al comme stabilisant α et 4% V comme stabilisant β).

II.3.1.3. propriétés physiques du titane

Propriété	Ti
Masse volumique (g.cm^{-3})	4,5
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1670
Température de transformation allotropique ($^{\circ}\text{C}$)	882 C $\alpha \rightarrow \beta$
Module de Young (GPa)	115
Limite d'élasticité (MPa)	1000
Coefficient de Poisson	0,33-0,34
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$)	16,7
Coefficient de dilatation linéaire (K^{-1})	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Résistance à la corrosion	Très élevée

Tableau II.6 : Propriétés physiques du titane

II.3.1.4. Propriétés d'usage et mise en œuvre

Du point de vue des applications des alliages de titane, on peut distinguer au moins les deux grandes classes suivantes [28]:

- les nuances résistant à la corrosion ;
- les nuances à hautes caractéristiques mécaniques.

- **Nuances résistant à la corrosion**

Pour la résistance à la corrosion, on utilisera de préférence du titane non allié.

Chapitre II : Traitements de surfaces et matériaux durs

- **Nuances à hautes caractéristiques mécaniques**

Pour obtenir de hautes caractéristiques mécaniques, on prendra des alliages chargés (de quelques % à 25 % d'éléments d'addition). Leurs propriétés telles que : résistance à la rupture, limite d'élasticité, ductilité, ténacité, résistance à la propagation des fissures, tenue en fatigue (oligocyclique et vibratoire), fluage..., conditionnent généralement le choix de l'alliage, celui de la gamme de transformation. Les propriétés peuvent être ajustées par les traitements thermomécaniques et thermiques subis par la pièce. Pour certaines applications, les alliages de titane ont remplacé les aciers ou les superalliages à base de nickel, grâce à leurs meilleures propriétés spécifiques (propriétés/masse volumique).

II.3.2. Silicium

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole Si. C'est un membre du groupe des cristallogènes. Il n'existe pas dans la nature à l'état de corps pur, mais sous forme de composés de dioxyde de silicium (SiO_2) [29],

II.3.2.1. Cristallographie

Le silicium a une structure de type diamant (comme le germanium et la forme diamant du carbone), avec un paramètre de maille de 0,5430710 nm.

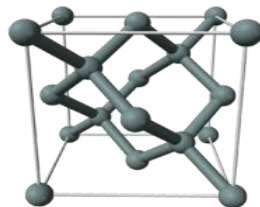


Figure II.13: Maille élémentaire de type Diamant du silicium.

II.3.2.2 Propriétés physiques du Silicium

Propriétés physiques	Si
État ordinaire	solide diamagnétique
Point de fusion	$1\ 414\ ^\circ\text{C}^1$
Point d'ébullition	$3265\ ^\circ\text{C}\ 1$
Énergie de fusion	$50,55\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$384,22\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume molaire	$12,06\times 10^{-6}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur	$4,77\ \text{Pa}$

Tableau II.7: Propriétés physiques du Silicium

II.3 Alliages Ti-Si et métallurgie

Le siliciure de titane est le nom général pour plusieurs composés faits du silicium et du titane. En fait, plusieurs phases différentes de Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 , Ti_3Si , $TiSi$, et $TiSi_2$ sont formé dans des conditions différentes [16]. Ces phases de siliciure de titane présentent des structures différentes. $TiSi_2$ a une structure orthorhombique à face centrée [19], $TiSi_2$ a deux phases: C49 de phase métastable et C54 de stabilité thermodynamique. Ti_5Si_3 [21], cependant, a un énorme potentiel pour des applications dans des conditions de haute température. Un autre composé, $TiSi$ [3], a une structure orthorhombique. Les phases de siliciure de titane commun sont Ti_5Si_3 , $TiSi$ et C54- $TiSi_2$.

II.3.1 diagramme binaire de Ti-Si et Cristallographie

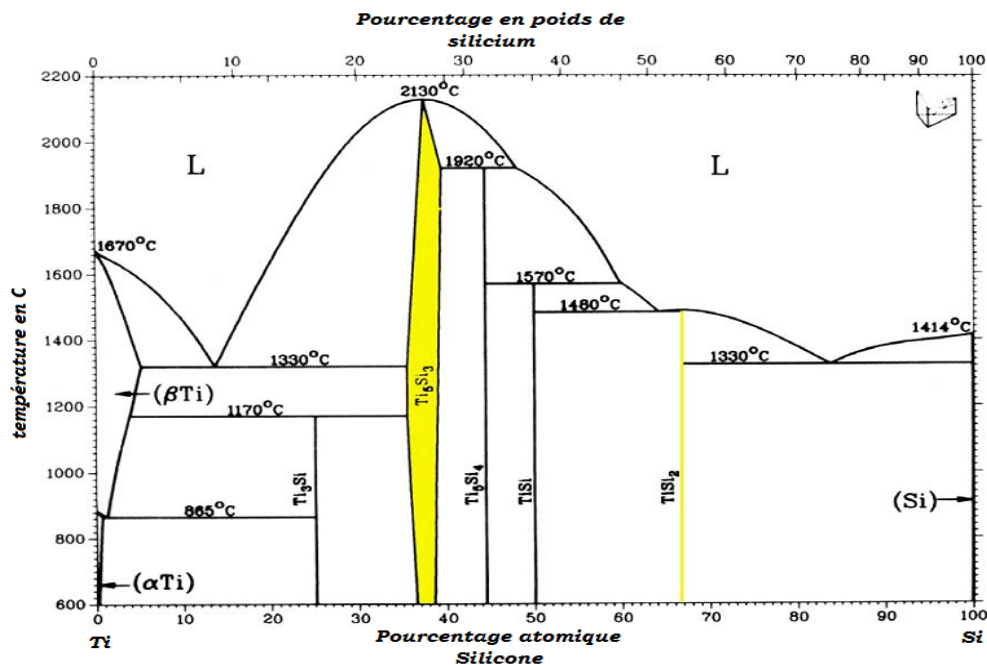


Figure II.14. Diagramme d'équilibre de phase du système Ti-Si binaire [13]

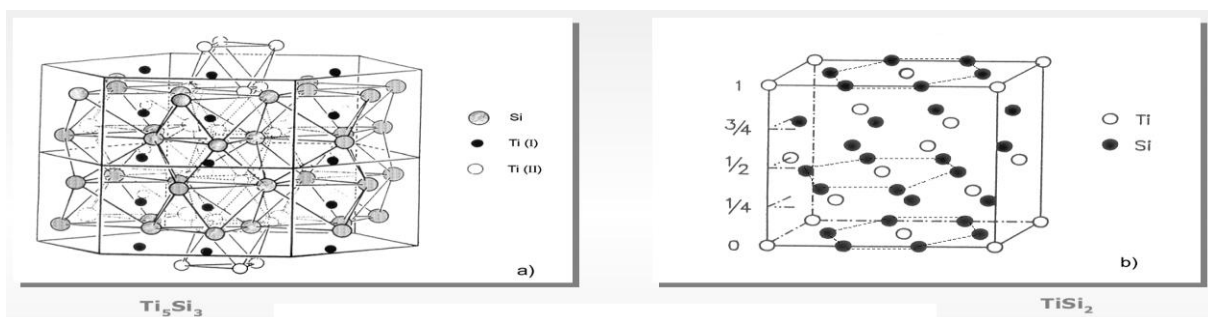


Figure II.15. Structures de l'intermétallique et des composés de cristal [13]

Complexe hexagonal D8

Paramètres treillis

$$a = 0,514 \text{ nm},$$

$$c = 0,744 \text{ nm}$$

$N = 16$ par cellule unitaire

Orthorhombique C 54

Paramètres treillis

$$a = 0,8267 \text{ nm}$$

$$b = 0,4800 \text{ nm}$$

$$c = 0,855 \text{ nm}$$

$N = 24$ par cellule unitaire

II.3.2 Propriétés physiques du Ti-Si

	Ti_5Si_3	$TiSi_2$
énergie de liaison (KJ / mol)	-1095 ± 40	$-687,5 \pm 25$
température de fusion(K)	2403	1753
dureté de Vickers (la charge: 1kp) (HV1)	970 ± 20	870 ± 15
vac module K (GPa)	110 ± 5	125 ± 8
module de Young E (GPa)	156 ± 8	256 ± 10
module de cisaillement G(GPa)	61 ± 3	103 ± 5

Tableau II.8 : Propriétés physiques du Ti-Si [18]

II.3.3 La morphologie du TiSi :

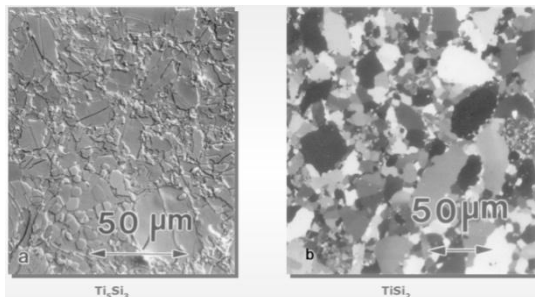


Figure II.16 : Les micrographies optiques des composés compactés [13]

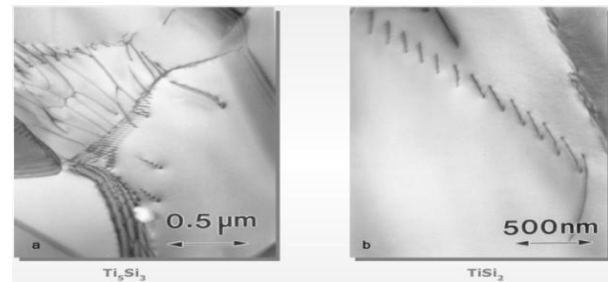


Figure II.17: TEM images lumineuses illustrant les structures de dislocation dans les échantillons.

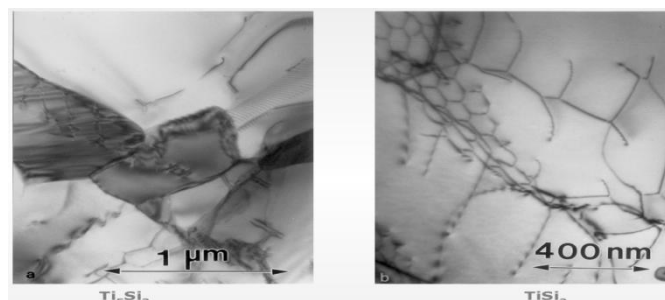


Figure II.18. Images TEM de champ lumineux d'échantillons déformés rampants testés à 1000°C , la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-7}\text{s}^{-1}$.

II.3.4 La stabilité de Ti-Si à des hautes températures:

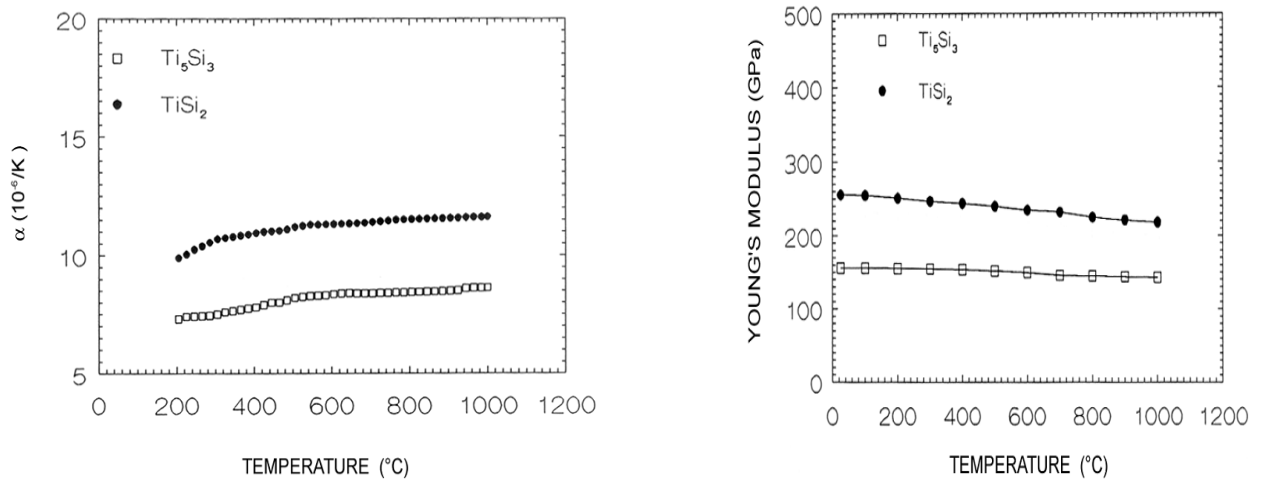


Figure II.19 : Influence de la température sur des coefficients de dilatation thermique et Les modules d'Young du monolithe $TiSi_2$ et composés Ti_5Si_3 [13]



Figure II.20 : $TiSi_2$ testé dans une chambre de combustion à $1400^{\circ}C$ pendant 100 h [13]

Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : mécanique, microélectronique, optique, chimie biomédicale.... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux [32,33].

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces.

III.1. Couches minces

III.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μ m" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [34,35], très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes.

Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important.

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [35].

III.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces.

Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction [35].

III.1.3. Applications des couches minces

- Pourquoi modifier la surface et faire des dépôts (revêtements)?

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...)[36,37].

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants[38,39]:

- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; corrosion, barrières de diffusion).
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),
- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivante (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur,
- **Optique**: tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photodétection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...)
- **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices,
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies**: capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, Actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité,

Capteurs...

- **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

III.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces

III.2.1. Etapes à suivre pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure III.1 :

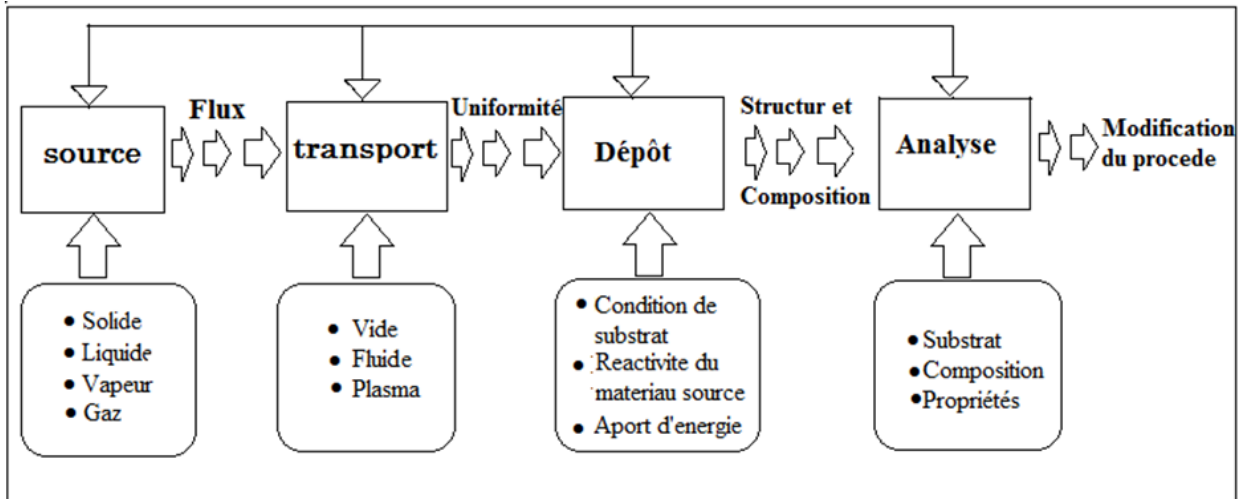


Figure III.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [40]

La source : qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être : un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition). La source solide peut être occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD (Chemical vapor deposition).

Le transport : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites,

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées.

Plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide.

Le dépôt : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont : l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive" , la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage", l'énergie déposée sur la surface et la " Température de substrat".

L'analyse: La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [40].

III.2.2. Méthodes de déposition de couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure III-2 :

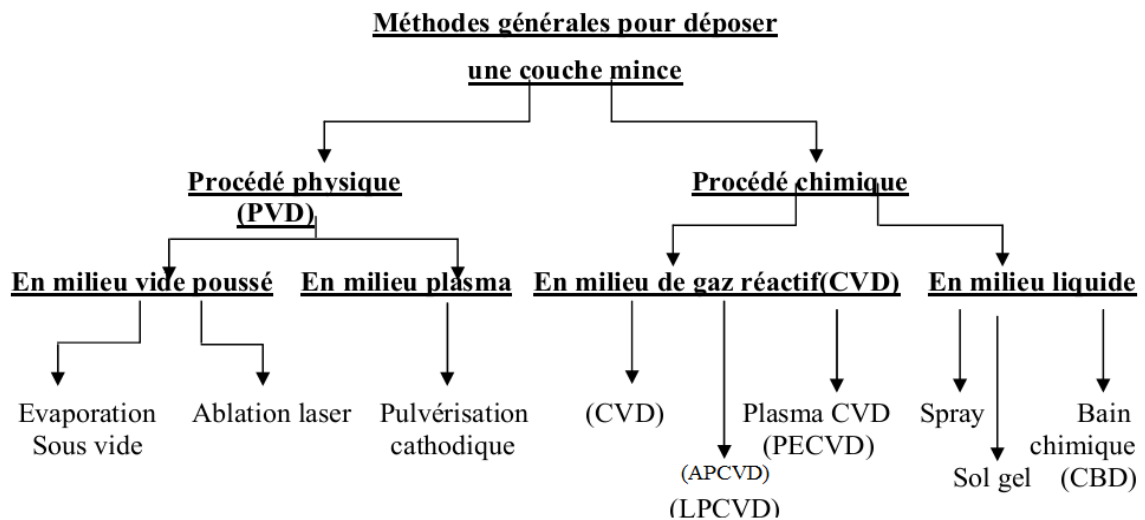


Figure III.2 : Schémas de classification des procédés de dépôt de couches minces

III.2.2.1. Dépôts chimiques

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

a. En milieu de gaz réactif

Les dépôts chimiques en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) sont des méthodes qui permettent de former des couches minces solides non volatiles sur un substrat, par des réactions chimiques avec des gaz. Il existe plusieurs types de procédés CVD.

a.1 : Le dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD)

Le principe générale du dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (C. V. D : Chemical Vapor Deposition) est de recouvrir un substrat par un revêtement solide que l'on fait croître à partir de réactifs gazeux. le dépôt obtenu est alors amorphe Le dépôt chimique en phase vapeur permet de produire des films minces dont les propriétés sont contrôlées [41].

Le processus de dépôt est imité par des réactions chimiques qui peuvent être :

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

- Activées thermiquement (LPCVD, APCVD);
- Assistées par un plasma (PCVD, PECVD).

La décomposition thermique présente une faible concentration d'hydrogène, par contre pour celle assistée par un plasma, la concentration d'hydrogène est comprise entre 5 à 30 %.

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte généralement sept étapes décrites sur la Figure III.3 [42] :

1. Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt. Apport par conversion des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat;
2. Réaction en phase gazeuse (pendant le transfert);
3. Adsorption du gaz précurseur sur la surface du solide;
4. Diffusion des molécules absorbées en surface jusqu'aux sites de croissance;
5. Réaction chimique éventuelle en surface : incorporation des atomes de dépôt (nucléation- croissance);
6. Désorption des produits de réaction;
7. (a) transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur;
(b) diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat.

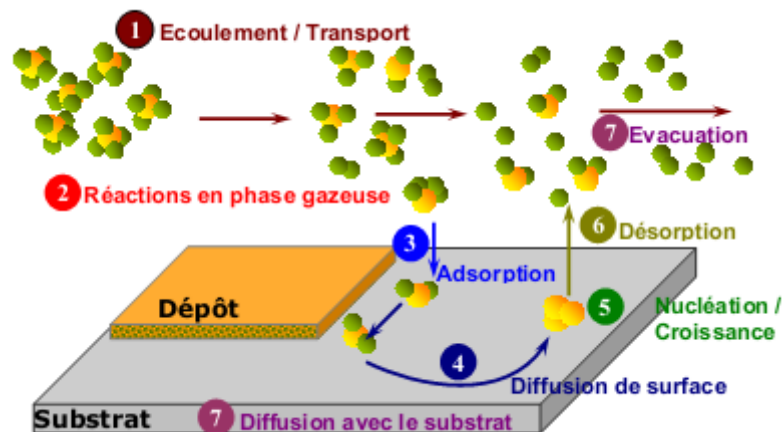


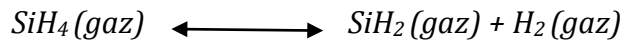
Figure III.3. Illustration des diverses étapes du procédé CVD

Exemple de silicium : Les gaz les plus couramment utilisés sont le silane (SiH_4) et à un degré moindre le disilane (Si_2H_6) ou le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) pour ne mentionner que les plus importants. Le disilane se décompose en phase gazeuse ($T > 300^\circ\text{C}$), en silane et silylène suivant la réaction suivante [43] :

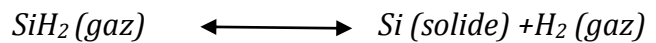


Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

Pour le silane



Pour le silylène



a.2 : Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)

Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semi-conducteurs, surtout à des températures très élevées autour de 1000 °C. Plus que pour le dépôt polycristallin ou amorphe, cette méthode était employée pour la croissance épitaxiale des couches (**L'épitaxie** est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs), ce qui est possible même à des température autour de 600 °C en utilisant des systèmes de purification de gaz [44,45]. Dans ce cas les vitesses de croissance ne sont plus très grandes (1 nm/ min). Les taux de transfert des espèces gazeuses et celle de la réaction de surface sont voisins.

Dans le domaine de fabrication des couches amorphes à environ 600 °C, les vitesses atteignent environ 5-10 Å/ sec . Dans l'industrie, l'APCVD a été largement remplacée par les dépôts à basse pression, car, dans ce cas, les espèces réactives diffusent plus rapidement, l'uniformité des dépôts s'en trouve améliorée [46].

a.3 : Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression dit LPCVD est aujourd'hui la méthode la plus répandue dans l'industrie micro électronique et s'effectue dans un réacteur tubulaire horizontal à paroi chaude. Dans cette technique, les molécules du gaz réactif sont décomposées à basse pression (2 mbar) par voie thermique.

En fonction des conditions de pression et de température, des réactions de dissociation ou de formation des molécules se produisent de façon homogène ou hétérogène.

A basse pression, le taux de transfert des espèces gazeuses vers le substrat et des produits de réaction à partir du substrat devient très élevé et la réaction n'est limitée alors que pour la vitesse de réaction de surface. Les vitesses de dépôts se situent autour de 50-100 Å/ min. Cette technique traite un grand nombre de plaquettes lors d'un même cycle de dépôt en obtenant des couches de bonne qualité et d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes avec une réduction de température et une faible consommation de gaz mais, son inconvénient majeur est la limitation de température car certains réacteurs chimiques ont besoin de très hautes températures qui dépassent la température que le substrat doit supporter, ce qui entraîne la détérioration de ce dernier ou la modification des propriétés physiques du matériau.

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

a.4 : Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 600°C. Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56 MHz (cas général).

à cause de la relative basse température du substrat, les conditions généralement utilisées aboutissent à un dépôt amorphe.

Le plasma

Le rôle du plasma est de mettre en jeu des espèces chimiquement plus actives ce qui permet d'abaisser la température du substrat nécessaire pour induire la réaction chimique. Ces espèces sont produites :

- *) soit par des collisions entre les molécules de gaz et les électrons énergétiques présents dans le plasma.
- *) soit à la surface du solide lors de l'impact ions-électrons ou de photons issus du plasma.

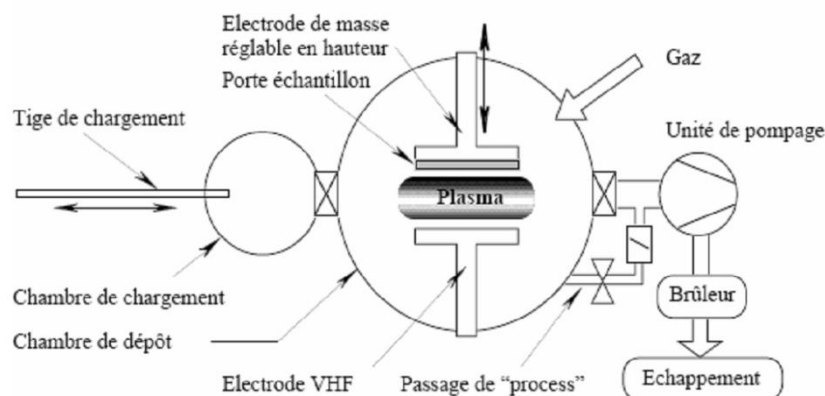


Figure.III.4 : Schéma du système de dépôt par VHF GD-PECVD [47].

Beaucoup de métaux, de semi-conducteurs et isolants peuvent cependant être élaborés en couches minces par ces techniques. De plus, elles sont économiques et permettent de traiter un grand nombre de tranches simultanément avec une bonne uniformité de composition et d'épaisseur. L'inconvénient du procédé CVD est que les connaissances thermodynamiques sont parfois insuffisantes, des températures souvent élevées, les gaz utilisés en CVD et les produits des réactions souvent toxiques, explosifs ou corrosifs avec dans certains cas un temps de réaction long.

b. En milieu liquide

b.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [48,49].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

b.2. Sol gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisés. Pour le dip-coating, ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante.

Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la centrifuge. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme [50,51].

b.3. Technique de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD)

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique). Alors, le CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [52].

Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. La technique dans ces conditions se porte sur le

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

dégagement lent des ions chalcogènes dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration. La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité.

III.2.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque [53]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple :

- les films sont denses,
- le processus est facile à contrôler.

a. Dépôt par évaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température.

Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Ce dernier peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace.

Dans le cas de rencontre d'une surface solide, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie. Si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive.

La rencontre avec une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle et les atomes éjectés conservent leur trajectoire rectiligne. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci [54].

Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir d'où la

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

formation d'une couche. La vitesse de dépôt dépend :

- de la température de la source,
- de la distance entre le creuset et le substrat,
- du coefficient de collages espèces évaporées sur le substrat.

Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

a.1. Description d'un système d'évaporation sous vide

Le schéma de principe est présenté sur la figure III.5 :

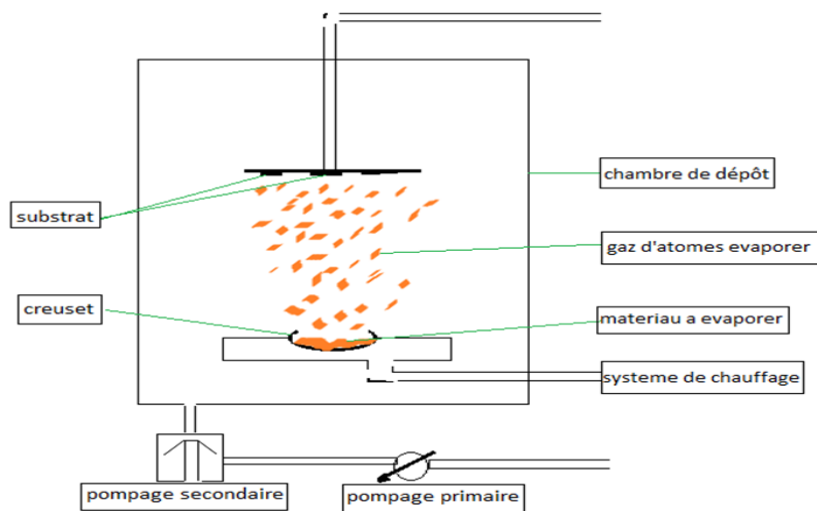


Figure III.5 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide

Un système d'évaporation sous vide est composé de :

➤ **Une chambre de dépôt:** qui est une simple enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression et ayant des accès nécessaires au chargement du substrat et de l'évaporant. Les joints entre flasques sont des joints toriques en vison ; mais pour un vide poussé ($< 10^{-8}$ Pa) on utilise des joints de métaux mous (indium ou cuivre). La chambre doit pouvoir être chauffée à 50 °C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau.

➤ **Un système de pompage :** il existe deux grande familles de moyen de production de vide, celle qui conduit au vide dit « classique » et celle qui génère un ultravide encore appelé « vide propre ».

Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes :

* Une étape dite « pompage primaire » à palette qui exploitera un principe de pompage mécanique et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa.

* et suivie d'une étape de « pompage secondaire » à diffusion d'huile amenant

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

l'enceinte à des très basses pressions (10^{-5} jusqu'à 10^{-10} Pa) munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile.

- **Un système de chauffage** : qui se constitue d'une source de chauffage et d'un creuset pour déposer le matériau à évaporer [55].

a.2. Procédure de chauffage du matériau à évaporer

La procédure peut être réalisée de plusieurs façons (pour chauffer le matériau) qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires.

a.2.1. Par effet joule

On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule (fig. III.6), limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

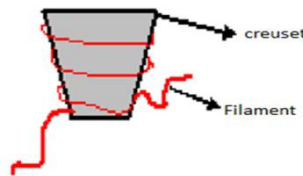


Figure III.6: Creuset d'évaporation thermique.

a.2.2. Par canon à électrons

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer (fig. III.7). On condense ainsi jusqu'à 2 KW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle [54].

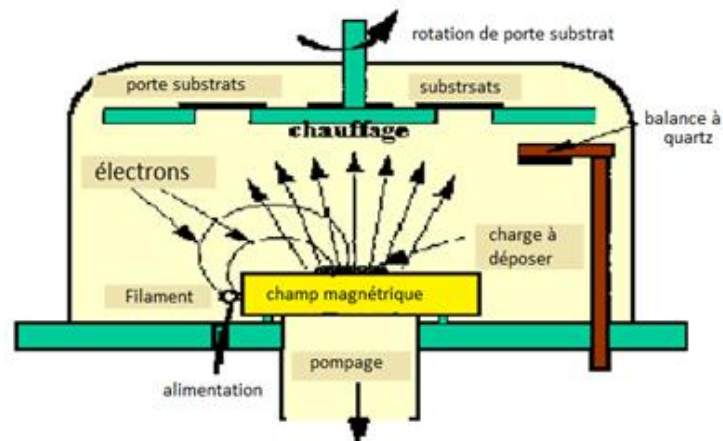


Figure III.7: Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons [54,58].

a.2.3.Par faisceau laser (ablation laser)

L'ablation laser : cette technique est proche de l'EJM puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec l'EJM est qu'on évapore alors des amas d'atomes. Le gros avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible, il existe une autre différence importante avec l'EJM : en EJM l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en EJM et en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance.

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser PLD (Pulsed Laser Deposition) focalisé sur le matériau à évaporer, et qui permet d'obtenir des films de meilleure qualité que ceux obtenus avec d'autres méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique.

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core et rapidement appliquée par d'autres groupes. L'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, (typiquement laser Eximere ou laser YAG). Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé (fig. III.8), généralement les radiations laser sont dans l'UV, sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une " plume " de plasma.

L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000 °C ou plus à l'intérieur de l'enceinte (aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte), ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [56, 59].

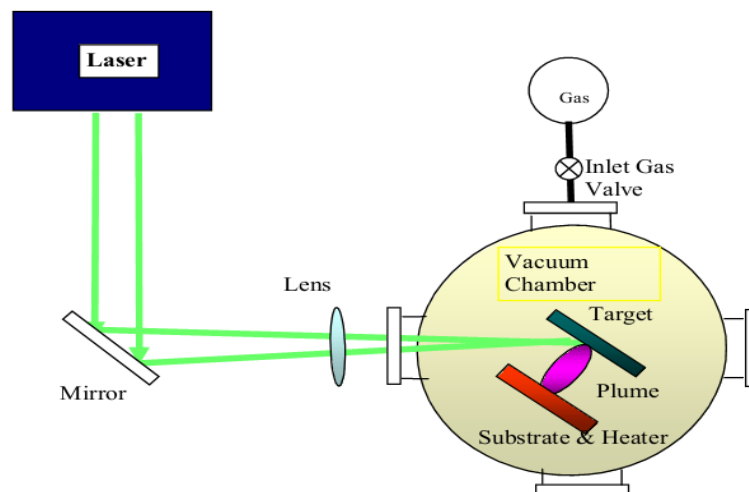


Figure III.8: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [57,60].

b. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode.

Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en particulier le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr), le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Pour l'étude de la magnétorésistance géante où il est nécessaire de synthétiser un grand nombre de multicouches à épaisseur de l'espaceur variable, la pulvérisation cathodique a été la technique la plus souvent utilisée pour cette raison. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiés.

B.1. Principe de dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau. Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages puisqu'il s'agit d'un processus mécanique.

La pulvérisation est basée, donc, sur l'érosion du matériau par les ions produits par une décharge luminescente (qui est appelée aussi le plasma) des gaz rares : Ar, Xe ou Kr, les ions Ar^+ sont les plus communément utilisés. Une fois chargées, ces particules peuvent être très facilement accélérées par une simple différence de potentiel. Le matériau à pulvériser est porté donc à un potentiel électrique négatif de quelques centaines de volts, ceci grâce à la physique de la décharge luminescente. Le générateur de puissance utilisé pour cette décharge peut être à courant continu si on pulvérise des métaux. Pour le dépôt des films diélectriques, la source de puissance alternative (en général à la fréquence de radiofréquence (13,56 MHz)) est nécessaire pour entretenir la décharge en neutralisant des charges accumulées en surface.

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince [61,54].

Donc le plasma, est la base de la pulvérisation cathodique.

Suivant la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat), deux méthodes de pulvérisation se distinguent :

B.1.1. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode (pulvérisation D.C) est décrit sur la figure III.9. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} torr, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse [54].

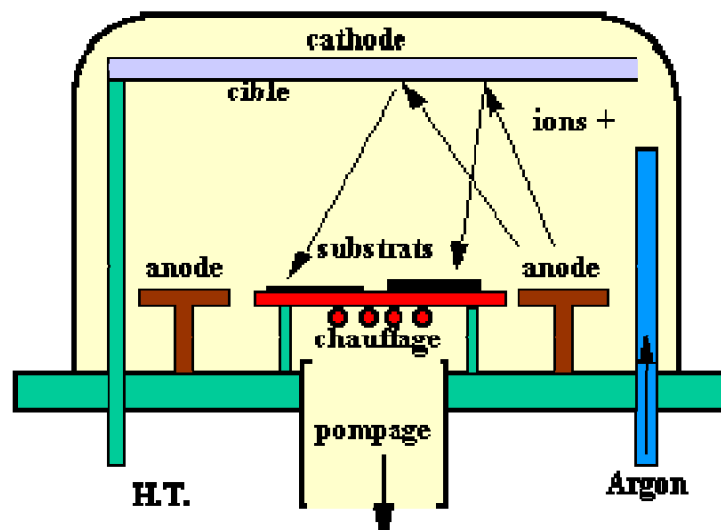


Figure III.9 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [62].

Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats .

La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts de couches métalliques ou semi-conductrices. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, si cette dernière est isolante, la charge positive qui y paraît ne peut s'écouler.

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC pour les dépôts de couches conductrices ou semi-conductrices seulement [63].

B.1.2. Pulvérisation radio fréquence (RF)

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance [63].

** Autopolarisation de la cible*

La fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz (d'où l'appellation RF : Radio Fréquence). Vu leur taille, les ions d'argon apparaissent immobiles par comparaison aux électrons qui jouissent d'une grande mobilité et peuvent suivre les variations du signal. Par conséquent, la cible se voit en permanence bombardée par des électrons ; de ce fait elle s'autopolarise négativement. Cette tension d'autopolarisation est un paramètre important pour le dépôt car elle joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser le matériau de la cible : elle influe directement sur leur énergie par suite sur la vitesse de dépôt de la couche.

En pulvérisation RF le trajet des électrons est plus long que dans le cas de la pulvérisation DC, il en résulte un meilleur taux d'ionisation dans la première méthode où il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre de dépôt (jusqu'à une pression de 10^{-4} mb). Contrairement à la pulvérisation en mode DC la pression des gaz ne doit pas être inférieure à 10^{-2} mb [63].

B.2. Pulvérisation magnétron

Malheureusement, la pulvérisation conventionnelle est d'une efficacité limitée, car il est impossible d'obtenir à la fois une grande énergie cinétique et un courant suffisant, les particules chargées fuyant rapidement vers les murs du système, ceci provoquant des taux de dépôt faibles. Afin de confiner ces particules chargées, on utilise un aimant. Lorsqu'une particule chargée plongée dans un champ magnétique possède une composante de sa vitesse perpendiculaire au champ, elle subit une force de "Lorentz" proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse et de l'intensité du champ [64]:

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

$$\vec{F} = -q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$$

Dans la configuration magnétron (fig. III.10), on ajoute donc un aimant afin de confiner les trajectoires des électrons secondaires près de la cible, ce qui augmentera par conséquent la quantité d'atomes étant ionisés près de la surface. La densité de plasma plus élevée entraînera un taux de pulvérisation plus élevé, ce qui est exactement l'effet recherché.

En sortant de la cible, les électrons auront une vitesse orientée perpendiculairement à la surface à cause de l'accélération provoquée par la différence de potentiel appliquée aux électrodes.

Le champ magnétique fait tourbillonner les électrons, augmentant ainsi le taux d'ionisation. Les vitesses de dépôt sont toujours élevées en pulvérisation magnétron même à très faible pression de travail. La pulvérisation peut être en mode DC ou RF [63].

C'est une méthode couramment utilisée pour réaliser des films minces de matériaux réfractaires ou des alliages complexes de quelques nm à $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour déposer des films d'oxyde ou de nitrure on ajoute de l'oxygène ou de l'azote au gaz inerte [64].

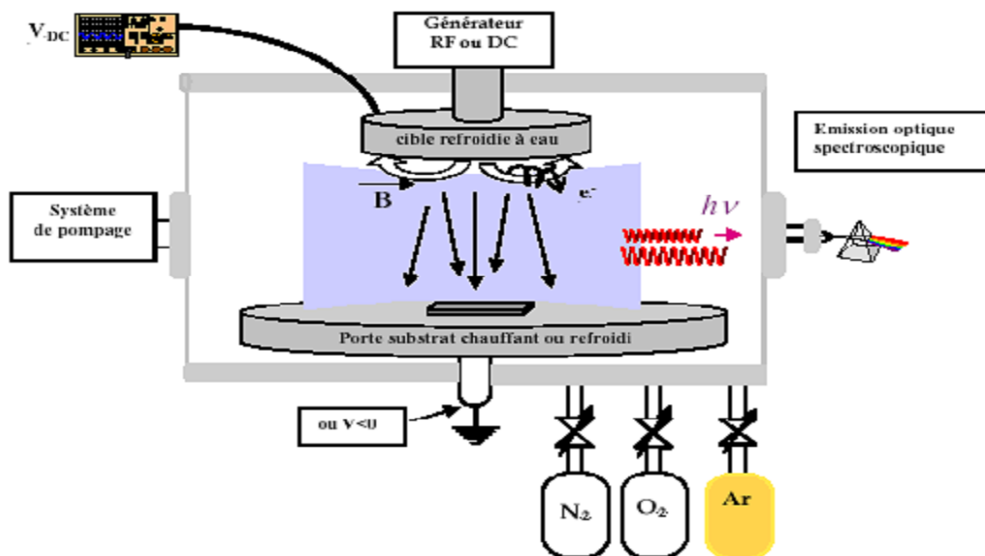


Figure III.10 : Réacteur de dépôt de films minces par pulvérisation magnétron.

III.3. Croissance de dépôts réalisés par PVD

Quelle que soit la technique de dépôt par PVD, au niveau de la surface, la croissance du film se fait en deux phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

apparaître. Le processus de croissance d'une couche mince est ainsi successivement répété pour donner lieu à un film. Ce processus peut être résumé dans les étapes suivantes [65]:

- i. Nucléation ou germination,
- ii. formation d'îlots,
- iii. coalescence d'îlots,
- iv. formation d'une couche cohérente.

La mobilité Z des atomes en surface dépend de deux paramètres ; la température de substrat (paramètre externe) et de la barrière d'énergie à la diffusion (paramètre interne).

Cette dépendance est exprimée par l'équation suivante [65]:

$$\text{Avec} \quad Z = Z_0 e^{\frac{-E_a}{K_B T}}$$
$$Z_0 = \frac{2K_B T}{h}$$

où Z_0 est le terme de probabilité de diffusion superficielle, la température de substrat, K_B la constante de boltzman, h la constante de planck, $E_a = E_s + nE_n$ est la barrière à la diffusion en surface, E_s est l'énergie de liaisons entre les atomes superficiels et le substrat (liaisons verticales), E_n l'énergie entre les atomes en surface (liaisons latérales) et n est le numéro de coordinence de l'atome considéré.

III.3.1. Germination et premières étapes de la croissance

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe (fig. III.11) : il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défaut présents à la surface du substrat (terrasse, contremarche, lacune,...) [66].

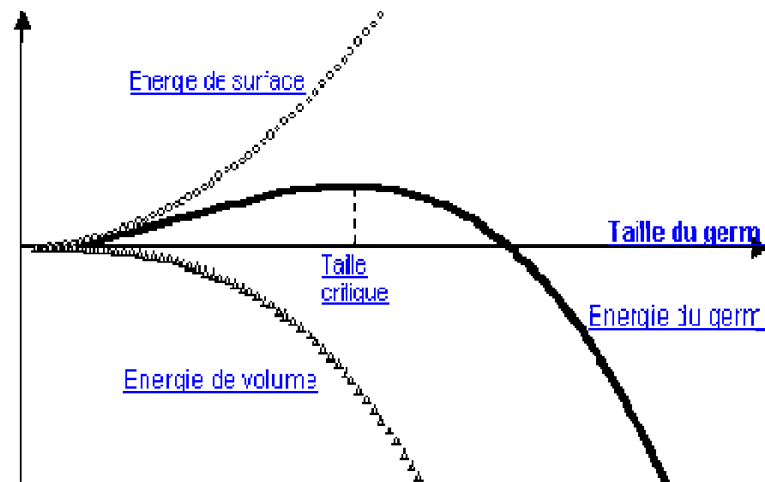


Figure III.11 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille.

III.3.2. Croissance

Après la germination, trois types de croissance de couches minces peuvent être distingués [65,66]:

❖ *Volmer-Weber*

il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes. Cependant, la mobilité des atomes implique donc une migration non suffisante pour qu'ils rejoignent le bord de marche d'un îlot. Le fait que les atomes arrivant ne s'écartent pas trop du point d'incidence implique qu'ils restent sur la même couche où ils ont frappé la surface. Ceci cause la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit pas complète. Ainsi, plusieurs couches croîtront en même temps. Ce mode de croissance est appelé Volmer-Weber (3D ou multicouches) (fig. III.12). Dans ce mode de croissance le front devient rugueux au bout d'un temps de dépôt très court:

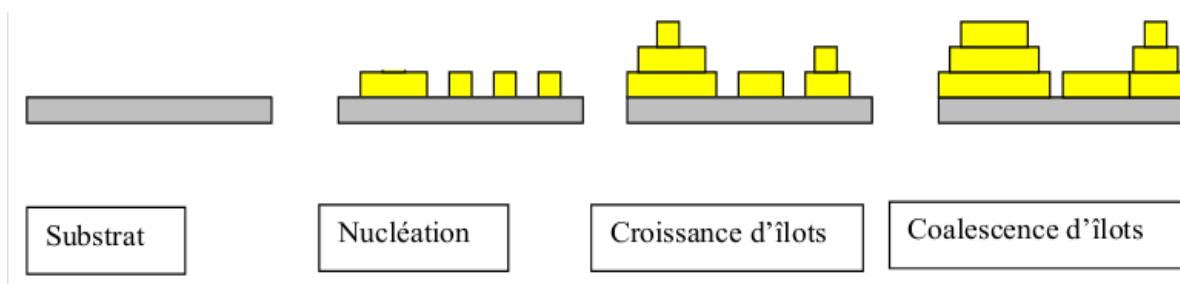


Figure III.12 : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber[65].

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

❖ **Franck-Van den Meer** contrairement au mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles). Cependant, une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion et par conséquent ils peuvent aller plus loin pour s'incorporer au bord de marches d'un îlot ou d'une terrasse. Il est alors possible dans ce cas d'avoir une croissance complète d'une couche avant qu'une nouvelle commence être formée. Ce processus est répété le long de la croissance et on a donc une croissance dite Franck-Van den Meer (2D ou couche par couche) (fig III.13)

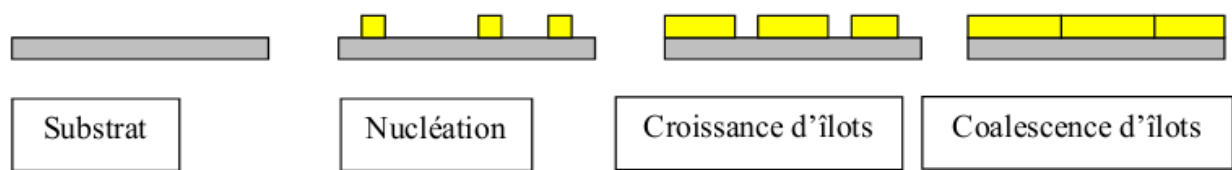


Figure III.13 : Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer [65].

❖ **Stranski-Krastanov**: l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (surface continue type Volmer-Weber). Ce mode est illustré dans la figure III.14 :

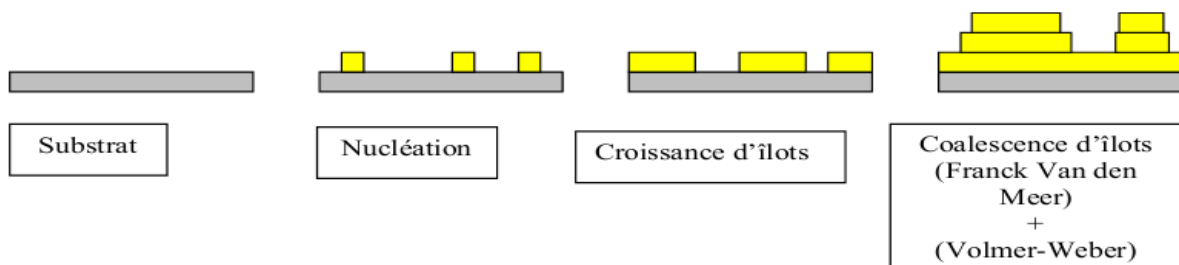


Figure III.14 : Mode de croissance Stranski-Krastanov [66].

La croissance de la couche mince se fait donc, par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Effectivement, après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation.

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [67,68]. Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20\AA), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales / monocristallines.

III.4. La structure poly cristalline

Poly cristallin est la structure intermédiaire entre les deux états extrêmes (monocristallin et amorphe), de grains monocristallins séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler à du structure amorphe et que l'on appelle joints de grains. Chacun de ces deux composants de la structure poly cristallin, grains et joints de grains, possède des caractéristiques propres que nous rappelons brièvement :

- ✓ Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline ;
- ✓ Les caractéristiques essentielles du joint de grains sont : l'épaisseur et la densité de défauts.

Le titan-silicium poly cristallin peut être élaboré par trois méthodes :

- ✓ TiSi poly cristallin massif obtenu par tirage ;
- ✓ TiSi poly cristallin en couches minces soit en chauffant le substrat à des températures supérieures de la température de cristallisation de silicium amorphe (figure III.15)

Chapitre III : Techniques d'élaborations des couches minces

✓ soit en les cristallisant par le recuit conventionnel ou laser.

Des travaux effectués ont montré que le TiSi déposé amorphe puis cristallisé a des meilleures propriétés structurales et électriques que le TiSi déposé directement sous une forme polycristalline.

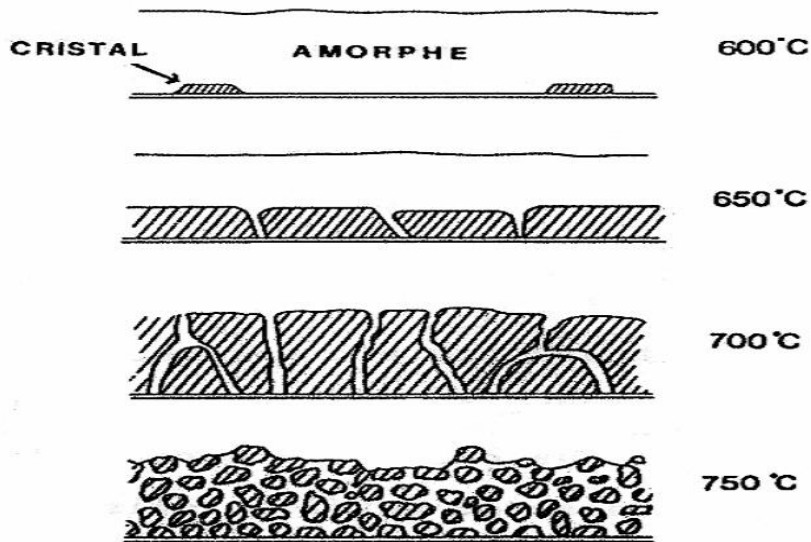


Figure. III-15 : Illustration de la structure des couches minces à diverses températures [43]

IV.1. Classement des méthodes d'analyse des surfaces :

Toute méthode d'analyse nécessite l'action d'une sonde (un rayonnement électromagnétique, un faisceau de particules énergétiques, un champ, un pénétrateur mécanique...) sur un échantillon. Le résultat de l'interaction entre cette sonde et la matière de l'échantillon peut être un autre rayonnement, des particules, la variation du champ, captés par une chaîne de mesure ou encore une loi de comportement. La figure. IV.1. illustre schématiquement les différents phénomènes qui interviennent lors de l'interaction d'un rayonnement (absorption, transmission, réflexion, diffusion, émission, réponse mécanique...) et les divers modes de mesure (comptage, discrimination en énergie ou en longueur d'onde...) [69].

Les techniques d'indentation sont basées sur l'interaction d'un pénétrateur très dur (diamant) avec la surface et permettent d'obtenir la loi de comportement (relation charge-déplacement) d'un matériau. A partir de cette loi de comportement, on accède à la dureté et au module de Young ; depuis le développement récent des techniques de nanoindentation, on peut obtenir ces mêmes paramètres à l'échelle des couches superficielles. Ces méthodes « mécaniques » complètent harmonieusement les méthodes basées sur l'emploi des rayonnements (Fig. 2) [70].

Pour obtenir une bonne analyse de surface, il faut pouvoir étudier l'épaisseur la plus faible possible, sur un diamètre faible en incluant la possibilité de balayage de la surface pour pouvoir faire une imagerie. Pratiquement aucune méthode ne répond à toutes ces conditions simultanément et il faudra soit adopter des compromis, soit utiliser plusieurs techniques.

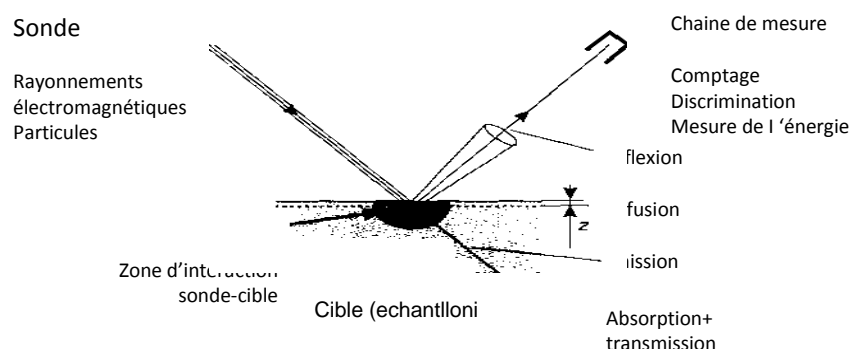


Figure. 1. Analyses de surface à l'aide de rayonnements.

Les techniques pour lesquelles le processus de l'interaction entre le « rayonnement sonde » et l'échantillon à une grande section efficace : c'est pourquoi les méthodes utilisant des faisceaux

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

incidents d'ions ou d'électrons sont aussi fréquentes. Les ions, s'ils ont une énergie moyenne, ont une pénétration très faible, et étant chargés, peuvent se focaliser. Les électrons ont une pénétration variable avec leur énergie et sont également susceptibles de fournir des faisceaux focalisés. On peut aussi utiliser des faisceaux incidents de photons qui pénétreront loin dans la matière (quelques micromètres) mais qui provoqueront rejection d'ions ou d'électrons qui ne pourront pas s'échapper de la matière s'ils sont émis trop profondément. Le cas des champs est un peu différent puisque leur portée est en $1/r^n$. La première classification des méthodes d'analyse se fera donc en fonction de la nature des « rayonnements » qui sont utilisés[71].

Sonde	Photons	Electro	Particules	Champs
Photons	IR-FTIR SERS XRD XRF	EPMA BIS	SDL (ions) LAMMA (ions)	
Electrons	XPS-ESCA SEXAFS UPS XANES	AES EELS LEED MEB RHEED		
Particules Ions Neutrons			ISS (ions) NAA (neutrons) RBS (ions) SIMS (ions) Diffract. d'He	AP
Champs de force Electrique Magnetique				AFM STM MFM

Tableau.1. Méthodes d'analyse des surfaces classées en fonction de la nature des sondes et du mode de détection.

Pour toute méthode impliquant des électrons comme sonde et/ou comme détection, il est aisé d'évaluer la profondeur analysée, connaissant l'énergie des électrons incidents (et/ou détectés), en utilisant le diagramme des libres parcours moyens des électrons en fonction de leur énergie. La profondeur analysée est estimée à environ trois fois le libre parcours moyen, ce qui correspond en gros à la profondeur maximale de pénétration (électrons incidents) ou d'émergence (électrons détectés), applicable à 99 % des électrons concernés. Les photons (X et UV) ont des libres parcours moyens supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux des électrons et ne sont jamais limitants. Une deuxième classification peut prendre en compte la nature des renseignements recherches selon qu'on veut privilégier l'étude de la morphologie, de la physico-chimie, de la chimie analytique ou de la structure, qu'elle soit cristallographique

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

ou électronique. Pour des raisons pratiques, nous indiquons le vide requis par la méthode puisque certains échantillons ne supportent pas d'autre étude qu'en atmosphère (Tableau.2).

Renseignement	Methode	Vide requis
Analytique	AES	Ultravide
	AP	Ultravide + gaz
	XRF	Vide conventionnel
	NAA	Non
	RBS	Vide conventionnel
	SERS	Atmosphère + liquid
	IAMMA	Vide conventionnel
	SDL	Non
	SIMS	Ultravide + gaz
	XPS – ESCA	Ultravide
Morphologique	MEB	Vide conventionnel
	AFM	Non
	STM	Ultravide/Atmosphère
Structural longue distance	XRD	Non
	LEED	Ultravide
courte distance	RHEED	Ultravide
	FIM	Ultravide + Gaz rare
	STM	Ultravide
Structure électronique	EXAFS	Ultravide
	UPS	Ultravide
	EELS	Ultravide

Tableau.2. Méthodes d'analyse des surfaces classées en fonction des renseignements recherchés.

IV.1.1. Caractérisation morphologique:

IV.1.1.a. Microscopie électronique à balayage – MEB:

La microscopie électronique à balayage (*scanning electron microscopy : SEM*) permet d'obtenir des images des surfaces de la plupart des matériaux solides. Le grossissement peut aller de celui de la loupe ($\times 10$) à celui de microscopes électroniques à transmission fonctionnant à basse énergie (100 keV). Outre sa bonne ampleur de grossissement, la microscopie à balayage a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres). En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur n'est pas possible [73].

Principe : Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV est focalisé sur un échantillon. Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflexion (Fig. 4). Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire. A chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond donc

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

un point sur l'écran de visualisation. Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon.

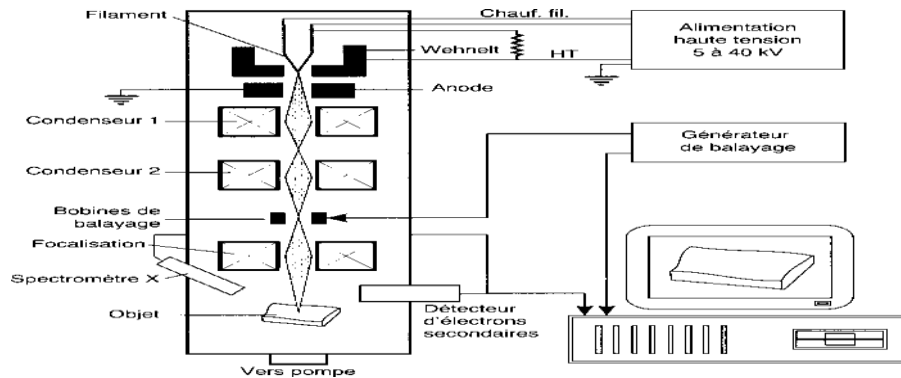


Fig. 2. Principe du microscope électronique a balayage.

Modes de fonctionnement : Dans l'interaction électron-matière, on tire profit soit des électrons secondaires (c'est l'utilisation la plus courante), soit des électrons diffusés élastiquement, soit des rayons X pour faire non plus de l'analyse morphologique mais de l'analyse chimique (Fig.5). L'image en électrons secondaires est caractérisée par une très bonne définition. La résolution latérale va de 5 à 25 nm selon les appareils. Le grandissement est le plus généralement compris entre $\times 20\,000$ et $\times 50\,000$. Les images obtenues à partir des électrons élastiques (rétrodiffusés) ont une moins bonne résolution, de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$ et sont moins utilisées. Cependant, si on remplace le scintillateur par un détecteur à semi-conducteur capable d'une certaine discrimination en énergie des électrons rétrodiffusés, on peut avoir des images où le contraste croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. Un élément lourd donnera un signal intense et apparaîtra en clair sur l'image alors qu'un élément léger donnant un signal faible sera en sombre sur l'écran [74].

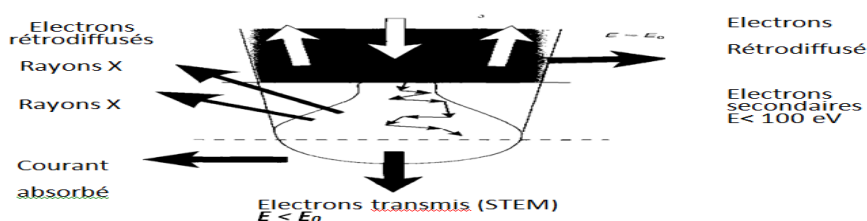


Fig. 3. Interactions électron-matière utilisables en microscopie électronique.

Préparation des échantillons : Un des grands avantages du MEB est que la taille des échantillons peut aller de quelques micromètres cubes à quelques centimètres cubes : la plupart du temps on pourra donc étudier des échantillons bruts de provenance ou très représentatifs du

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

matériau à analyser. Pour pouvoir faire de bonnes images il convient de s'assurer que trois conditions sont respectées : -conductibilité électrique superficielle, il faut pouvoir écouler les charges superficielles qui perturbent l'émission secondaire et déforment l'image. Si on doit travailler avec des isolants, il faut au préalable évaporer sur l'échantillon une fine couche conductrice d'or, de carbone ou d'un alliage Au-Pd. Des épaisseurs allant de 10 à 30 nm suffisent pour assurer un bon écoulement des charges ;

tenue au faisceau d'électrons, la majeure partie de l'énergie primaire du faisceau est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon, ce qui peut entraîner dégradation ou fusion locale. Dans ce cas, il faudra travailler avec de faibles tensions primaires, de l'ordre de 5 kV [75]. Quelquefois, les échantillons amorphes tendront à recristalliser sous le faisceau, induisant une modification locale de la morphologie ;

-tenue au vide, pendant longtemps les échantillons devaient être étudiés après déshydratation.

IV.1.1.b. Microscopies en champ proche :

Les microscopies en champ proche (AFM, STM) permettent d'obtenir des analyses 3D des rugosités avec une excellente résolution verticale. La figure.6 en montre un exemple.

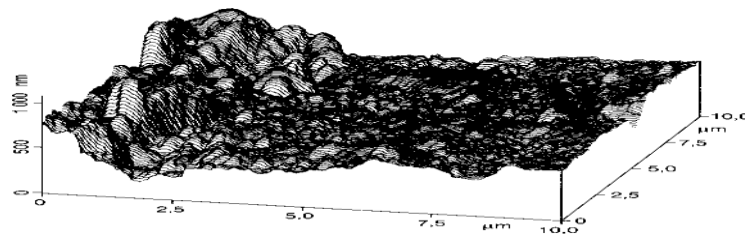


Fig.4. Analyse par AFM de la rugosité d'un tube de générateur de vapeur d'un centrale PWR.

Dans les microscopies en champ proche, on sonde essentiellement la réponse de la rugosité de la surface à un champ de force au moyen d'une pointe qui balaye la surface. L'amplitude latérale du balayage peut aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Les microscopies en champ proche permettent des résolutions spatiales latérales très élevées, meilleures que le nanomètre. La résolution en hauteur qui peut atteindre le centième de nanomètre est encore meilleure. Par ailleurs, les microscopies en champ proche sont non destructives. Elles peuvent sonder tous les matériaux et peuvent être appliquées dans divers environnements (atmosphères contrôlées ou non, liquides, vide). Il existe plusieurs sortes de microscopies en champ proche qui diffèrent selon la nature du champ qui est mesuré.

STM : microscopie à effet tunnel (scanning tunneling microscopy). On teste un champ électrique entre la pointe et l'échantillon qui doit être conducteur ;

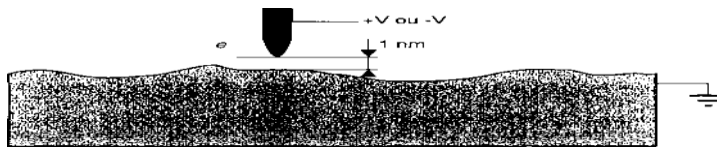
Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

AFM : microscopie à force atomique (atomic force microscopy). On sonde un champ de forces transmis à levier avec un montage dit en cantilever. Elle s'applique à tous les matériaux ;

MFM : microscopie à force magnétique (magnetic force microscopy). On observe des variations de champ magnétique ;

SIVOM: microscopie à champ proche optique (scanning near field optical microscopy). On observe le champ d'ondes évanescentes entre une fibre optique et un échantillon transparent.

Microscopie à effet tunnel – STM : Si on approche une pointe métallique très fine suffisamment près d'une surface conductrice (c'est-à-dire à une distance de l'ordre du nanomètre) et qu'on applique une différence de potentiel comprise entre 1 mV et quelques volts, des électrons



peuvent passer par effet tunnel entre un atome de la pointe et un atome de la surface.

Fig.5.schéma de principe d'un microscope à effet tunnel (STM) [76].

Le courant crée, typiquement compris entre 0,1 nA et 10 nA, varie en fonction de la distance selon une loi exponentielle. Par exemple, une variation de distance de 0,1 nm peut provoquer une variation de courant d'un facteur 10. La figure 7 montre un schéma de principe de la microscopie à effet tunnel. Les déplacements précis de la pointe par rapport à l'échantillon sont contrôlés au moyen d'une série de cales piézoélectriques.

Microscopie a force atomique –AFM : Au lieu de tester des champs électriques, on mesure des variations de forces d'interaction entre une pointe et une surface. Ces forces peuvent être de plusieurs types : interaction dipôle-dipôle entre les molécules à dipôle permanent ou induit (forces de Van der Waals), forces électrostatiques ou magnétiques, forces capillaires. La pointe est en général en silicium, en diamant ou en nitrure de silicium. Elle est fixée à l'extrémité d'un levier (montage en cantilever) de faible constante de raideur (0,01 à 10 N.m) qui transmet la force exercée entre la pointe et la surface . L'ensemble est balayé de la même manière qu'en STM. La déflexion du cantilever permet de mesurer les forces entre pointe et surface qui sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} N grâce à la déviation d'un faisceau laser réfléchi sur une partie métallisée du cantilever et mesuré par une diode a quadrants.IV.1.2.Caractérisation mécanique :

IV.1.2.a. Mesures par nanoindentation :

La figure 6 montre le principe d'un nanoindenteur permettant la mesure dynamique. L'échantillon est placé sur une table mobile qui permet de sélectionner la zone à indenter (un grain métallique par exemple) en l'amenant sous l'objectif d'une camera vidéo. L'amplificateur à boucle verrouillée en phase (lock-in) permet le traitement de la modulation du signal de déplacement dans le cas de la nanoindentation dynamique [77].

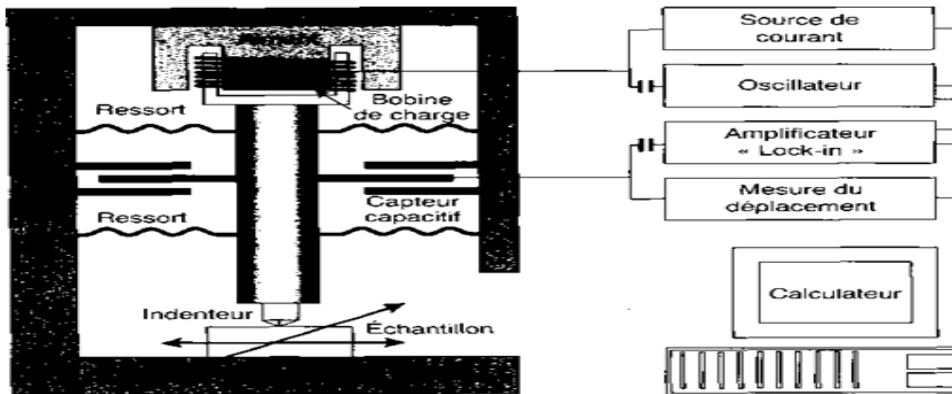


Fig.6.Principe d'un nanoindenteur (d'après Nano Instruments).

Il existe d'autres réalisations faisant appel à des solutions techniques différentes ; par exemple, on peut utiliser un dispositif électrostatique pour appliquer la force d'indentation. Le programme du calculateur assure la commande de l'instrument et le traitement des signaux ; il réalise deux fonctions très importantes : compenser le dérivé thermique, détecter le moment où l'indenteur touche la surface.

La figure 7 montre l'application de la nanoindentation (en mode dynamique) à la caractérisation de couches minces d'aluminium déposées sur du verre. On observe un « plateau » de dureté dont la longueur est liée à l'épaisseur des couches ; l'augmentation de dureté sur les premiers 10^{-30} nm correspond à l'oxydation des couches (formation d'alumine).

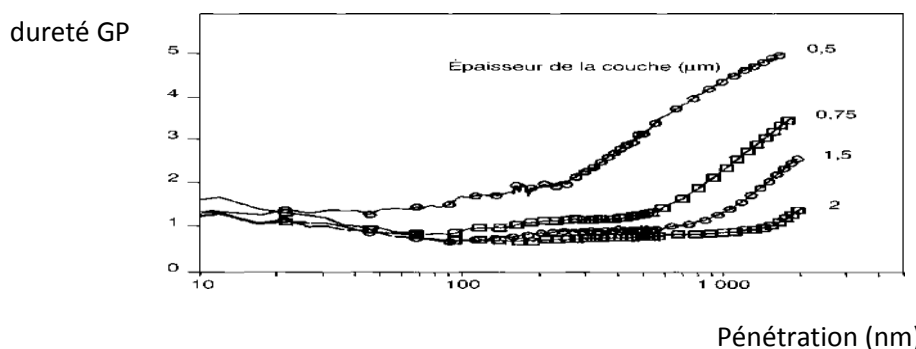


Figure.7. Nanoindentation dynamique de couches minces d'aluminium déposées sur du verre.

IV.1.2.b. Mesure des contraintes superficielles :

Il existe trois ordres de contraintes dans les matériaux cristallins :

- Les contraintes du premier ordre, ou macrocontraintes notées σ^1 , qui affectent plusieurs grains du métal et correspondent à une valeur moyenne pour ces grains ;
- Les contraintes du deuxième ordre, ou microcontraintes homogènes notées σ^{11} , qui correspondent aux contraintes moyennes pour chaque grain ;
- les contraintes du troisième ordre, ou microcontraintes hétérogènes notées σ^{111} , qui correspondent aux fluctuations à l'intérieur des grains [78].

Trois familles de méthodes distinctes servent à mesurer les contraintes superficielles :

La **relaxation mécanique** : en enlevant de la matière sur une pièce possédant des contraintes superficielles, on rompt l'équilibre de ces contraintes ; cet équilibre se rétablit au prix d'une nouvelle répartition des contraintes qui engendre des déformations des parties non modifiées. On mesure ces déformations à l'aide de jauges de déformation, de vernis craquelants ou directement (flèche d'un barreau par exemple). Ces méthodes sont connues sous différentes variantes : méthode de Sachs, méthode de la flèche, méthode du trou...

La **déformation homogène du réseau cristallin** : on mesure, par diffraction de rayons X ou de neutrons, la variation des paramètres du réseau afin d'en déduire les contraintes par application des lois de l'élasticité ;

Les **effets physiques** : les contraintes peuvent modifier certaines propriétés physiques des matériaux[77].

Le tableau 3.III résume les principales méthodes de mesure.

Méthodes	Types de mesure	Types de contrainte résiduelle	Caractères
Relaxation mécanique	Déformation macroscopique superficielle	1er ordre	Destructif ou semi-destructif (mesures en surface)
Diffraction des rayons X	Déformation homogène de réseau	Principalement 1er ordre, 2e ordre, parfois 3e ordre	Non destructif si limite aux mesures en surface
Diffraction de neutrons	Déformation homogène de réseau	1er et 2e ordres	Non destructif
Diffraction d'électrons Rétrodiffusés		2e et 3e ordres	Non destructif
Ultrasons	Vitesse, de propagation des ondes ultrasonores	1er, 2e et 3e ordres	Non destructif
Magnétisme	Bruit Barkhausen	1er et 2e ordres	Non destructif

Tableau 3. Principales méthodes de détermination des contraintes résiduelles.

IV.1.2.b.1. Emploi des rayons X :

Les rayons X permettent la mesure très précise des distances interréticulaires d_{hkl} entre plans d'une même famille $\{hkl\}$ par application de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

θ est l'angle de réflexion et λ est la longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

En pratique, on utilise un montage goniométrique du type θ - 2θ , adapté aux matériaux polycristallins. La pénétration des rayons X limite la mesure à une épaisseur de matériau comprise entre quelques μm et quelques dizaines de μm , c'est-à-dire à un domaine bien adapté à la mesure des contraintes superficielles. Sur un matériau monophasé et tel que $\sigma^1 = 0$, on mesure la même valeur de d_{hkl} pour une même famille $\{hkl\}$, quelle que soit l'orientation, par rapport au

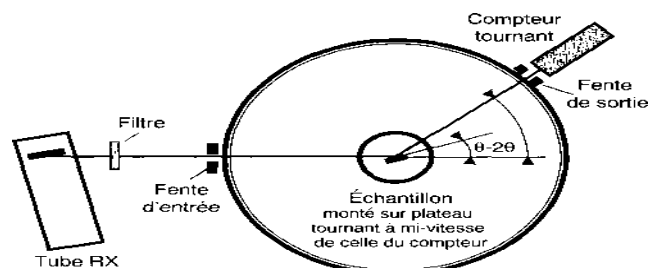


Fig.8. Goniomètre 9-2G utilisé pour la diffraction dite des poudres[8].

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

faisceau de rayons X, des cristaux placés en condition de diffraction (Fig.8).

Si la loi de Bragg est vérifiée pour une famille de plans $\{hkl\}$ équidistants de d_0 , on remarque que seuls les plans parallèles à la surface (cristaux A et B) peuvent donner lieu à une diffraction. Pour observer cette diffraction sur le cristal C, il faut tourner le matériau d'un angle ψ ; en faisant varier ψ on peut amener tous les cristaux de la surface ou de son voisinage dans les conditions de Bragg. Les contraintes superficielles modifient les distances interreticulaires (loi de Hooke) ; cette modification, qui dépend de l'orientation des cristaux par rapport à la surface, se traduit par un décalage du pic de diffraction (Fig.9).

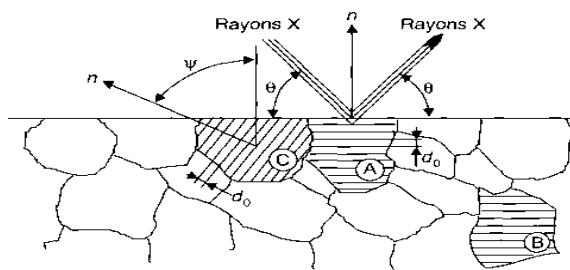


Figure.8. Surface non contrainte.
homogène).

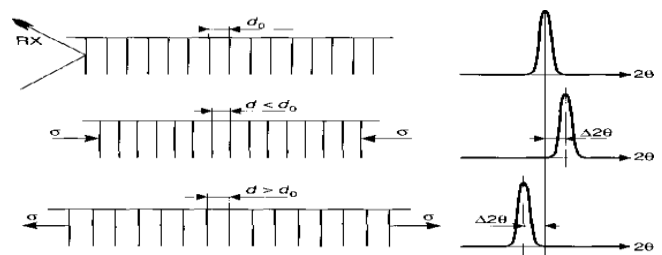


Figure.9. Surface contrainte (déformation homogène).

En faisant varier ψ on mesure d_{hk} sur des cristaux plus ou moins contraints et on peut facilement comprendre qu'il est possible de déduire les contraintes de la variation de d_{hk} en fonction de ψ . La distance interreticulaire est la jauge de mesure des déformations. La mesure n'est possible que si le matériau diffracte correctement : petits grains orientés aléatoirement (absence de texture, anneaux de diffraction non ponctués) [73].

Les microcontraintes correspondent à une répartition non uniforme des contraintes et provoquent des déformations locales des cristaux (Fig.10). Chaque grain est équivalent à une juxtaposition de petits domaines de cohérence ou cristallites. La raie de diffraction globale est élargie par les contributions de toutes ces cristallites ; à partir de la largeur des raies de diffraction, on peut calculer les microcontraintes.

Pour mettre en œuvre la mesure des contraintes à l'aide des rayons X, il faut bien choisir :

-la longueur d'onde, les plans cristallins.

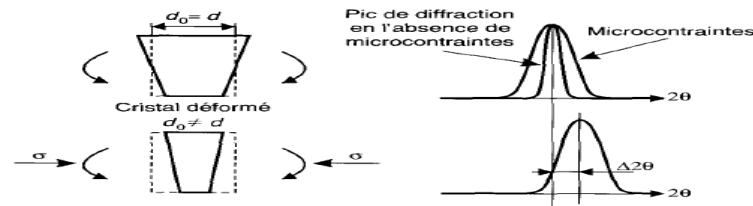


Figure.10. effet d'une déformation non homogène.

IV.1.2.b.2. Mise en œuvre des mesures :

On peut mesurer les contraintes « sur le terrain » ou en laboratoire :

- sur le terrain, on utilise des appareils portables qu'on installe « autour » de la pièce à mesurer. Cette méthode est la seule possible pour de très grosses pièces (turbines, gros engrenages) mais nécessite de prendre des mesures de sécurité vis-à-vis des rayonnements, adaptées à chaque cas ;
- au laboratoire, on utilise des diffractomètres universels qui permettent facilement de mesurer des contraintes sur des petites pièces industrielles.

Deux configurations sont possibles :

- le montage ψ pour lequel la mesure est effectuée par rotation de la surface autour d'un axe situé dans le plan source-échantillon-détecteur ;
- le montage Ω pour lequel on effectue la mesure par rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan source-échantillon-détecteur.

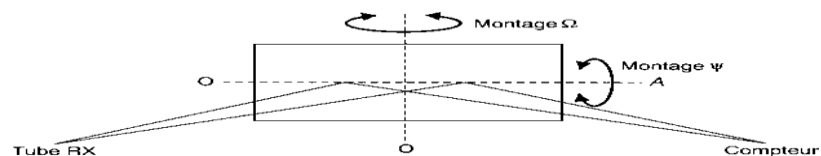


Figure.11. Montage ψ (rotation autour de OA) et montage Ω (rotation autour de OB) [72].

La figure 11 donne le principe d'un montage de mesure classique. On remarquera les dispositions prises par le constructeur pour permettre l'accès aux plus grands angles possibles. Le déplacement en 2θ est imposé par un moteur pas à pas, ce qui permet de disposer de pics numérisés. Un traitement informatique permet de déterminer leur position précise à l'aide d'algorithmes bien adaptés (par exemple : recherche du maximum, recherche du centroïde tel que le pic soit divisé en deux aires égales...). On peut éviter la rotation en 2θ en utilisant un compteur linéaire couvrant un domaine angulaire suffisant pour enregistrer le pic en une opération. Suivant la géométrie de l'appareil et la forme des raies, il est souvent nécessaire

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

d'effectuer les corrections **LPA** (*Lorentz-polarisation-absorption*) ; celles-ci ne sont nécessaires que lorsque le pic dépasse une largeur à mi-hauteur de 5° . Le plus important est certainement de régler correctement la position de l'échantillon par rapport au faisceau [75].

La mesure des contraintes superficielles est une méthode non destructive. Par contre, lorsqu'on désire déterminer le profil de contraintes en profondeur, on doit procéder à une série de mesures après élimination des couches superficielles successives par dissolution chimique. On retrouve le profil en écrivant que les contraintes mesurées après enlèvement de la couche précédente sont la somme des contraintes induites par cet enlèvement et des contraintes préexistantes (celles qu'on veut déterminer).

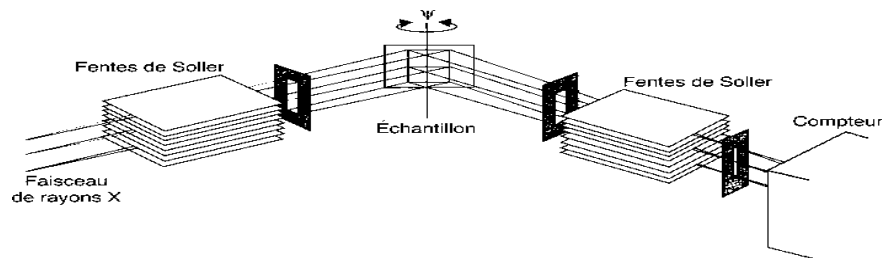


Figure.16.exemple de montage Ω [77].

Problème des constantes d'élasticité radiocristallographiques : Les constantes d'élasticité radiocristallographiques (CER) sont les constantes relatives au réseau cristallin ; en effet, beaucoup de cristaux sont anisotropes et on constate que les valeurs de E et ν varient selon les directions cristallographiques. Les CER sont notées $E^{\{hkl\}}$ et $\nu^{\{hkl\}}$ afin de les distinguer des constantes macroscopiques E et ν . L'élasticité est anisotrope pour tous les métaux ; par exemple dans le cas du fer on a $E^{\{100\}} = 132 \text{ GPa}$ et $E^{\{111\}} = 260 \text{ GPa}$. Il est nécessaire de connaître ces constantes pour mesurer les contraintes dans des matériaux comme les céramiques.

Contraintes dans les couches minces : Tous les revêtements superficiels, qu'il s'agisse de dépôts électrolytiques épais ou de couches minces, introduisent des contraintes superficielles qui se répercutent sur les propriétés de ces couches. La genèse de ces contraintes est directement liée à la technique de dépôt. Les techniques à basse énergie (quelques eV), comme l'évaporation, provoquent des contraintes de traction alors que les techniques à haute énergie (énergie supérieure à plusieurs eV), comme l'ablation laser (PLD), peuvent provoquer des contraintes de compression. Des contraintes élevées peuvent être obtenues avec des matériaux réfractaires comme le tantale. Le tungstène ou le molybdène pour lesquels le module d'élasticité est grand

[6]. La mesure des contraintes dans ces couches, par diffraction X, est possible, malgré un certain nombre de difficultés : l'intensité diffractée est faible et les pics sont larges, les couches sont généralement texturées, on connaît mal les paramètres cristallins de ces couches et leurs constantes d'élasticité radiocristallographiques, la contribution du substrat est importante et on a souvent des gradients de contraintes.

IV.1.3.Caractérisation structurale :

IV.1.3.1.Diffraction des rayons X par les cristaux (radiocristallographie) :

Les renseignements les plus précieux sur la structure des cristaux sont fournis par la radiocristallographie. Les cristaux diffractent en effet les rayons X ayant des longueurs d'onde autour de 1 Å, qui sont de l'ordre des distances entre atomes dans les solides. Grâce à la régularité de l'arrangement des atomes dans les cristaux, des interférences constructives se produisent dans les rayons X diffusés par la matière et des pics de diffraction apparaissent dans certaines directions déterminées [70].

IV.1.3.1.a. Production et détection des rayons X :

Les rayons X sont produits dans les diffractomètres et les appareils de radiologie par bombardement sous vide d'une cible de métal (souvent du cuivre, mais aussi du molybdène, du cobalt, du fer ou du chrome, plus rarement d'autres métaux) par des électrons animés d'une grande énergie cinétique. Ces électrons sont préalablement émis par un filament chauffé par un courant et accélérés par une grande différence de potentiel (de l'ordre de 30 à 40 kV). Le trajet des électrons se fait dans un tube vide d'air (tube de Coolidge). Le métal bombardé (appelé anticathode ou anode) absorbe les électrons et émet dans tout l'espace des rayons X polychromatiques (longueurs d'onde de quelques dixièmes à quelques Å). Sans arrêt bombardé par les électrons, le métal de l'anode chauffe aussi considérablement et fondrait rapidement s'il n'était pas continuellement refroidi par un courant d'eau [70].

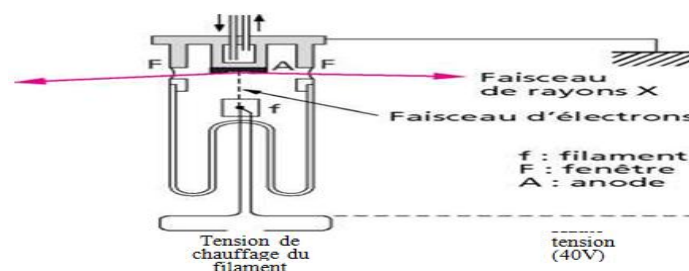


Figure. 12. Tube à rayons X.

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

Quatre fenêtres (en Be, à peu près transparent aux rayons X) ouvertes dans quatre directions différentes, sont aménagées dans la paroi du tube, et les pinceaux de rayons émergeant dans l'air sont utilisés pour les expériences. Les rayons X ainsi produits sont polychromatiques. Ils sont constitués, d'une part, d'un fond continu (appelé *rayonnement de freinage* car il est dû au freinage rapide des électrons par le métal de l'anticathode et, d'autre part, des raies d'émission caractéristiques des atomes du métal : raies $K\alpha_1, K\alpha_2, K\beta, L\alpha_1$, etc. Ces symboles traditionnels correspondent à des transitions entre niveaux internes des atomes de l'anode. L'aspect du spectre d'émission d'une anticathode est schématisé sur la figure 13.

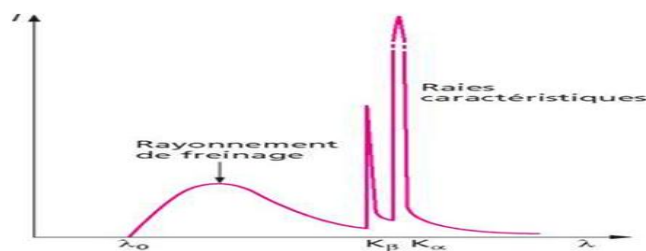


Figure.13.Émission d'un tube à rayons X.

La plupart des expériences nécessitent un rayonnement monochromatique. La raie double $K\alpha$ ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, cette dernière étant moitié moins intense que $K\alpha_1$) convient pour beaucoup d'usages : on se contente alors d'interposer une plaque mince d'un élément servant de filtre, qui laisse passer la raie double $K\alpha$ et absorbe les autres. La raie $K\alpha$ émise par une anode en Cu est la plus utilisée ($I = 1,54 \text{ \AA}$) ; le filtre est alors en Ni. Pour une plus grande précision, on utilise un montage avec un cristal monochromateur qui permet d'obtenir par diffraction que la raie $K\alpha_1$ [71].

Une autre façon de produire des rayons X actuellement est d'obtenir le rayonnement X dû à des électrons e^- ou des positons e^+ accélérés dans un accélérateur de particules appelé synchrotron. C'est un grand instrument coûteux et peu de centres de recherches en possèdent. Les rayons X émis sont intenses et continus. Lorsqu'une particule chargée est soumise à un champ magnétique, elle suit une trajectoire circulaire ou spiralée. Elle subit une accélération et émet donc un rayonnement électromagnétique. Pour de très grandes accélérations, ce rayonnement a son spectre dans l'UV lointain ou dans les rayons X. Il est appelé *rayonnement synchrotron*, même s'il n'est pas créé dans un synchrotron. Lorsque les particules chargées ont des vitesses voisines de celle de la lumière, l'émission s'effectue dans la direction de déplacement de la particule. Le spectre de l'émission synchrotron est polychromatique et

continu. L'intensité du rayonnement synchrotron est beaucoup plus forte, à longueur d'onde (ou énergie) égale, que celle des raies caractéristiques émises par une anode bombardée dans un tube de Coolidge.

Les détecteurs qui permettent une mesure quantitative de l'intensité des rayons X sont soit des films photographiques, soit des compteurs proportionnels de rayonnement. Les émulsions photographiques sont impressionnées par les rayons X. Au contraire de la lumière visible, la densité du noircissement est pratiquement proportionnelle au temps d'exposition. Les compteurs de photons X sont des compteurs proportionnels soit à gaz (dérivés du compteur Geiger), soit à scintillations (détecteurs solides) [70].

IV.1.3.1.b. Interaction des rayons X avec la matière :

-Diffusion des rayons X par une particule chargée (électron, proton) : Une charge électrique est sensible aux champs électrique et magnétique. Si sa masse est suffisamment faible, elle pourra suivre les oscillations de très grandes fréquences du champ électromagnétique d'un rayonnement optique ou X. C'est le cas des électrons dont la masse est extrêmement faible. Une charge accélérée émet à son tour un rayonnement électromagnétique. Les électrons, que le champ électromagnétique X très rapidement variable fait osciller, émettent donc un rayonnement X. On dit que le rayonnement émis est le rayonnement *diffusé* par la particule à partir du rayonnement incident. Les protons sont beaucoup plus massifs que les électrons et donnent un rayonnement négligeable. Les neutrons, n'étant pas chargés, sont insensibles au rayonnement électromagnétique. Par analogie avec les chocs élastiques de particules matérielles, on dit que le rayonnement X est diffusé de façon *élastique*, lorsqu'il est diffusé sans perte d'énergie : aucune énergie n'est absorbée par la particule et donc, puisque $E = h\nu$, les photons X diffusés de façon élastique ont la même fréquence qu'avant diffusion. La diffusion Compton (effet Compton), en revanche, est une diffusion *inélastique* : une partie de l'énergie des photons X incidents est prélevée par les électrons, qui acquièrent ainsi une énergie cinétique, et les photons diffusés ont une fréquence plus faible [70].

Diffusion des rayons X par un atome : Dans un atome, il y a un nuage d'électrons qui, recevant des rayons X, sont accélérés, mais pas tous en même temps, car l'oscillation du rayonnement n'est pas la même à un instant donné en différentes parties du nuage électronique. Il y a donc production de rayons X en les diverses parties du nuage et tous ces rayonnement interfèrent entre eux d'une façon compliquée. L'émission résultante d'un atome dans tout l'espace est

Chapitre IV : Méthodes d'analyse des surfaces

variable suivant la direction autour de l'atome. Elle est caractérisée par une amplitude $f(\theta)$ qui varie suivant l'angle 2θ que fait la direction du faisceau émergent de l'atome avec la direction du pinceau incident de rayons X. Cette amplitude f diffusée par un atome est appelée *facteur de diffusion atomique*. Elle est maximum lorsque $\theta = 0$, c'est-à-dire que la direction observée est la même que la direction du pinceau incident, et décroît continûment lorsque θ augmente, jusqu'à une valeur très faible en retour, pour $2\theta = 180^\circ$ (fig. 14).

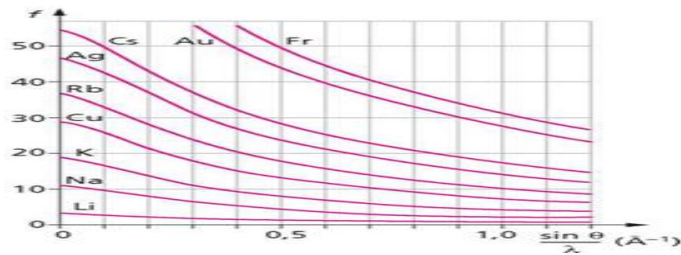


Figure.14. Facteurs de diffusion f de divers éléments en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (en \AA^{-1}).

-Diffusion des rayons X par la matière : Si un faisceau parallèle de rayons X est envoyé sur un matériau, il va être diffusé par tous les atomes dans toutes les directions avec une amplitude f . Tous ces faisceaux diffusés vont interférer entre eux. Dans une interférence entre ondes, les amplitudes s'ajoutent vectoriellement, car l'interférence dépend de la direction dans l'espace. Si les maxima s'ajoutent aux maxima, l'amplitude résultante est plus élevée. Mais si les maxima d'une onde s'ajoutent exactement aux minima d'une autre, le résultat est une annulation de l'amplitude. On dit qu'il y a destruction des ondes par interférence. L'intensité du rayonnement résultant est calculée en prenant le carré de l'amplitude.

En général, les interférences des rayons X diffusés par les atomes se compensent plus ou moins les unes les autres et ne donnent guère qu'un fond continu peu intense plus ou moins modulé. Cependant, lorsque les atomes sont disposés avec une certaine régularité (et que les distances entre atomes sont voisines de la longueur d'onde λ du rayonnement), il se produit des interférences constructives et destructives : l'amplitude diffusée est renforcée dans certaines directions de l'espace et annulée dans d'autres. Plus il y a de régularité dans l'arrangement des atomes et plus les interférences vont avoir d'effet spectaculaire. Pour le rayonnement X, l'effet d'interférence le plus important est obtenu avec les cristaux où les atomes sont disposés de façon régulière tri périodique et distants entre eux de quelques \AA .

IV.1.3.1.c. Diffraction par un cristal :

Un faisceau de rayons X monochromatique arrive sur un cristal. On constate que dans la plupart des directions, il n'y a aucune intensité. Mais, pour certaines orientations du cristal par rapport au faisceau incident, il y a quelques directions où la résultante des interférences n'est pas nulle et est relativement intense (elle est cependant beaucoup moins intense que le rayonnement incident). On dit qu'il y a *diffraction* des rayons X par le cristal dans ces directions, terme traditionnellement en usage alors qu'il s'agit d'interférences et non de diffraction. Ces directions dépendent de l'orientation du réseau du cristal par rapport à la direction du faisceau incident.

IV.1.3.1.d. Les conditions de Laüe et la relation de Bragg :

On envoie un faisceau incident de direction donnée, qui est repérée par un vecteur unité s_0 . Les ondes du faisceau sont diffusées par les atomes du cristal. Le calcul de l'intensité i des rayons X diffractés procède comme suit : on additionne les amplitudes de toutes les ondes diffusées, puis on élève au carré pour obtenir l'intensité diffractée i . Cette intensité dépend de la direction, qu'on repère par un vecteur unité s : on peut la noter $i(s)$. Dans la plupart des directions, elle sera nulle, mais elle aura des maxima dans certaines d'entre elles.

Conditions de Laüe : Les maxima de $I(s)$ sont donnés par les trois conditions de Laüe, qui peuvent être rassemblées en une seule condition vectorielle, grâce à l'interprétation d'Ewald.

Conditions de Laüe : Les maxima d'intensité diffractée sont dans les directions s telles que :

$$(s-s_0)/\lambda=H^*$$

Où H^* est un vecteur quelconque du réseau réciproque du cristal et λ la longueur d'onde.

Géométriquement, on représente ces conditions de façon très claire par la *construction d'Ewald*. Considérons la figure 15. On trace une sphère de rayon $1/\lambda$ (*sphère d'Ewald* ou de *réflexion*). À partir du centre, où est censé figurer le cristal, les divers rayons de cette sphère sont les vecteurs diffusés s mesurés en unité $1/\lambda$. L'angle entre s et s_0 (direction incidente) est 2θ , l'angle de diffusion.

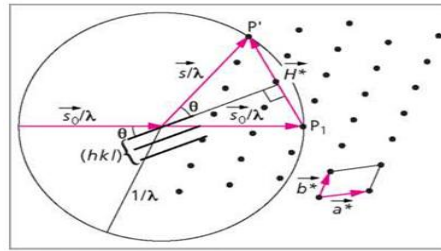


Figure.15.sphère d'Ewald [71].

La relation de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$; Géométriquement, la relation de Bragg signifie que les atomes du cristal donnent des maxima d'interférence lorsque θ , la moitié de l'angle de diffusion, paraît être l'angle de réflexion sur des plans réticulaires (hkl) constitués par ces atomes. Le plan réticulaire (hkl) (ou plutôt, la famille de ces plans) agit comme un miroir sur le faisceau incident (fig. 16.a), avec cette différence que le pinceau diffracté est bien moins intense que le faisceau incident et, surtout, que ce faisceau diffracté disparaît dès que l'angle d'incidence n'est plus l'angle θ .

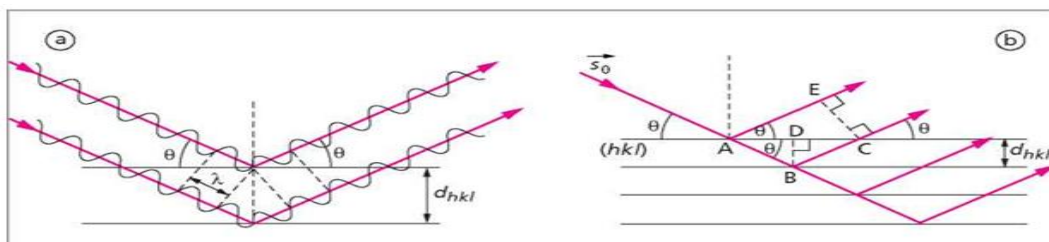


Figure.16.a. réflexion sur les plans réticulaires, b. Démonstration de la loi de Bragg.

I.1.3.1.e. Amplitude et intensité diffractées par un cristal :

Les caractères géométriques de la diffraction, c'est-à-dire les directions s d'intensité maximale (pics de diffraction) données par la condition de Laüé et la relation de Bragg, ne dépendent que du réseau du cristal, et pas des atomes ni et de leur disposition. En revanche, les valeurs des intensités diffractées dans ces directions déterminées par le réseau dépendent des positions relatives et de la nature des atomes dans la maille.

Chapitre V : Procédures expérimentales

V.1 Introduction

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales, et la discussion des résultats expérimentaux.

La première partie de ce chapitre aborde la procédure de dépôt, et le dispositif expérimental utilisé pour l'obtention des couches minces de Ti-Si, Ti-N, Ti-Si-N, qui consiste en le dépôt physique par évaporation thermique sous vide. La deuxième partie décrit les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés de ces couches.

V.2 Echantillons choisis

Les aciers spéciaux C35E4 sont des aciers non alliés au carbone, à moyenne teneur, très souvent utilisés en mécanique générale de part sa bonne usinabilité, ses caractéristiques mécaniques et son aptitude aux traitements thermiques.

Le substrat ne doit pas contaminer la couche (par migration d'ions par exemple) et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit. La structure de la couche étant fortement dépendante de la nature du substrat. L'état de surface est primordial car il conditionne la qualité du dépôt.

V.2.1 Caractéristiques chimiques et physiques

Alliage Nuance	Composition Chimique								
	C%	Mn% maxi	Si% maxi	S% maxi	P% maxi	Cr%	Ni%	Mo%	Cr+Mo+Ni %
XC38H1	0,32- 0,39	0,8	0,4	0,035	0,03	0,4	0,4	0,1	0,63

Tableau v.1 Composition chimique de l'acier C35E4 en % [81].

Alliage Nuance	Caractéristiques Mécaniques						
	A % max	Densité g/cm ³	Dureté de surface HRC	Re mini N / mm ²	Rm N / mm ²	E GPa	dureté Brinell HB
XC38H1	21	7.8	66-68	320-430	550-780	214	240
Equivalence des normes							
GERDAU	EUROPE EN	ISO	ALLEMAGNE		France AFNOR		
			DIN	Stand			
C35	2C35E	C35E4	CK35	1.1181	XC38H1		

Tableau V.2 Caractéristiques Mécaniques et équivalence des normes de l'acier C35E4 en % [82].



Figure. V.1 Exemple d'échantillon d'acier utilisé dans cette étude.

V.3 Préparation des échantillons

Les substrats choisis pour notre étude ont une forme cylindrique de hauteur 5mm et de rayon 1,2cm. Cette géométrie est bien adaptée à nos conditions de travail.

L'objectif du nettoyage est de préparer une surface «propre» pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface.

L'état des surfaces est contrôlé :

- à l'œil nu: on verra des oxydations fines caractérisées par leur couleur (bleu pour nos échantillons) et dues à la surchauffe ;
- Aux microscopes: électroniques, si on veut détecter les croûtes, l'examen optique s'exerce sur les pièces à la sortie du nettoyage.

V.3.1 Nettoyage mécanique

Le polissage proprement dit a pour buts principaux l'obtention d'une surface plane de rugosité minimale, mais également l'élimination de la couche superficielle de l'échantillon dont la microstructure pourrait être non-représentative du matériau (couches d'oxydes ou écrouissage provenant de la découpe...). Il s'effectue grâce à une Polisseuse manuelle **Mecapol P 230** en deux étapes :

- La première consiste en un polissage grossier de la surface à l'aide de papiers recouverts de poudre abrasive (SiC) de granulométrie décroissante.
- La seconde, appelée polissage fin.

Pour ces deux stades, l'utilisation d'eau distillée est indispensable afin d'éviter tout échauffement du matériau. Le rinçage de l'échantillon, voir son passage dans un bain à ultrasons, est requis à chaque changement de papier afin d'éviter que des particules de grand diamètre ne polluent le stade de polissage à plus faible granulométrie.

Chapitre V : Procédures expérimentales

la polisseuse	Mecapol P230
Ø Plateaux	300 mm
Vitesse de rotation	20 à 600 tr/min
Alimentation	230 volts
Rotation	2 sens
Puissance du moteur	0,9 KW



Tableau V.3 Caractéristiques du Mecapol P230 Figure. V.2 Polisseuse Mecapol P 230

L'abrasif appliqué permettant la réalisation du polissage et finition, est de type silice pilée. Cet abrasif se compose de 3 éléments : des grains abrasifs, un liant et un support. Un grain abrasif est une sorte d'outil coupant qui arrache de la matière sur la surface ou il est mis en mouvement. Un gros grain permet un enlèvement important de matière, ce qui est idéal pour les travaux de dégrossissage. A contrario, pour un travail de finition, des grains fins sont requis. Il faut noter que ce nettoyage produit sa propre perturbation de la morphologie.

Classification pour les abrasifs modernes [83]:

gros						fin			
40	80	120	240	400	600	800	1000	1200	2400

V.3.2 Nettoyage chimique

L'attaque des échantillons met en évidence la morphologie des grains, les défauts ou irrégularités de la surface, la sous-structure, les précipités, les inclusions, etc. La méthode d'attaque chimique provoque une dissolution différentielle des cristaux suivant leur orientation, des phases suivant leur nature ou une attaque spécifique aux joints de grains.

La séquence de nettoyage chimique consiste à :

- Les échantillons ont subi une attaque chimique dans un bain composé de 3% HNO₃, 4% HF et 93% H₂O. Ce type d'attaque est utilisé pour les observations en microscopie électronique à balayage. Le temps d'attaque est d'environ 15 secondes.
- Passage au bac à ultrasons pendant dix minutes dans un bûcher rempli de l'éthanol.
- Passage au bac à ultrasons pendant dix minutes dans un bûcher rempli de l'acétone.
- Dernier rinçage à l'eau déminéralisée.
- Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière dans un bûcher rempli d'éthanol.

Les installations utilisées sont les suivantes :

Chapitre V : Procédures expérimentales

- cuves avec agitation et action de cavitation provoquée par une émission d'ultrasons,
- lances manuelles.



Figure. V.3 Image d'un échantillon avant et après le nettoyage

V.4 Dispositif expérimental

Ce paragraphe décrit les techniques utilisées pour la synthèse des dépôts étudiés, nous présentons le système de dépôt et la mesure de pression.

L'évaporateur que nous avons utilisé, au niveau du laboratoire de couches minces de la division milieu ionisé et laser au Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA, est de marque ALCATEL SM 601. Il est composé de trois parties principales :

- Une chambre ou enceinte de dépôt,
- Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt et composé d'une pompe primaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar. Cette dernière est reliée à une pompe secondaire à diffusion d'huile qui assure un vide secondaire pouvant atteindre 10^{-7} mbar
- Un système de commande.

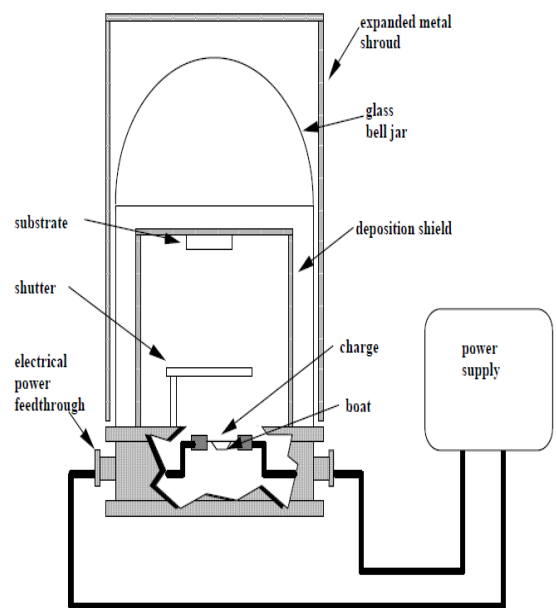
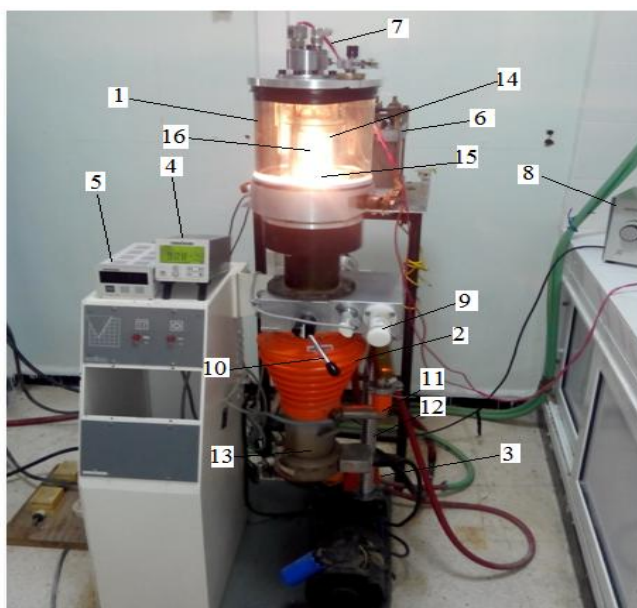


Figure. V.4 : Evaporateur ALCATEL SM 601.

Chapitre V : Procédures expérimentales

1/l'enceinte en verre	9/ vanne deux voie
2/pompe secondaire à diffusion	10/ vanne à plateau
3/pompe primaire à palette	11/refoulement de la pompe secondaire
4/ jauge de Pening (vide primaire)	12/aspiration de la pompe primaire
5/ jauge de Pirani (vide secondaire)	13/ chauffage électrique
6/ fil d'alimentation électrique de la nacelle	14/les substrats
7/fil d'alimentation électrique pour chouffer les substrats	15/nacelle et métal fondu
8/générateur électrique transformateur	16/flux de métal évaporé

Une combinaison de pompes volumétriques et à diffusion font baisser la pression à l'intérieur du cylindre jusqu'à des niveaux fonctionnels ($\sim 10^{-5}$ mbar). Ensuite, le titane et le silicium sont évaporés en faisant passer un courant élevé (20A) sous une tension de 20V aux bornes du creuset de tungstène. Finalement, toutes les surfaces des échantillons qui font face au creuset sont recouvertes d'une couche de titane et de silicium d'une épaisseur variant entre 50 et 500 nm.

V.4.1 Système de pompage

Un vide est produit dans la chambre de dépôt par une combinaison des pompes à vide. Un concept important dans le système de pompage est que des molécules ne sont pas attirées réellement par la pompe mais plutôt qu'elles se déplacent librement dans le système vers la pompe (une sorte de piège), elle fournit un sens d'écoulement préférentiel.

Ainsi une pompe à vide est un dispositif qui prend un atome de gaz ou de vapeur/molécule qui l'entre dans et de l'empêche de retourner à la chambre de dépôt.

Une pompe pouvant fonctionner dès la pression atmosphérique est dite « primaire », elle intervient dans les premiers instants du pompage et consiste en l'évacuation de l'air présent initialement dans l'enceinte (la phase de pompage en volume).

Une pompe nécessitant un vide moyen pour s'amorcer est dite « secondaire » (la phase de pompage en surface),

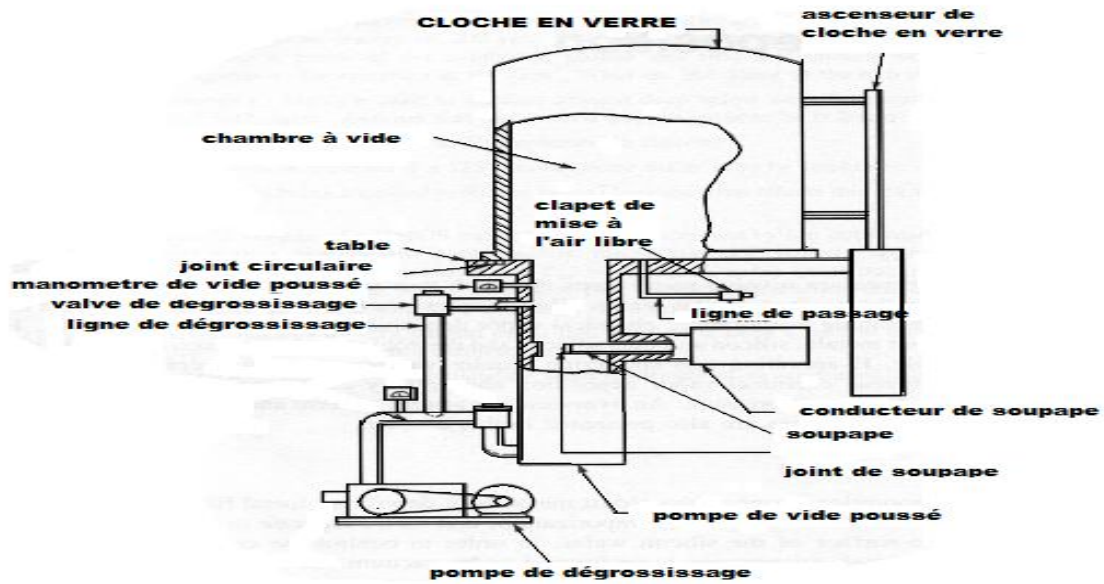


Figure. V.5 Système de pompage.

V.4.1.1 Pompe à palettes

La pompe utilisée comme une pompe primaire est une pompe volumétrique à palettes. Elle est constituée d'un stator cylindrique, d'un rotor excentré sur lequel se trouve une palette (ou plus) coulissante, d'une vanne d'admission reliée à l'enceinte et d'une vanne de refoulement munie d'une soupape (figure V.6). Un ressort intérieur applique l'extrémité de la palette sur la surface intérieure du stator. Une couche d'huile assure l'étanchéité et limite les fuites, le vide limite peut atteindre 10^{-3} mbar .

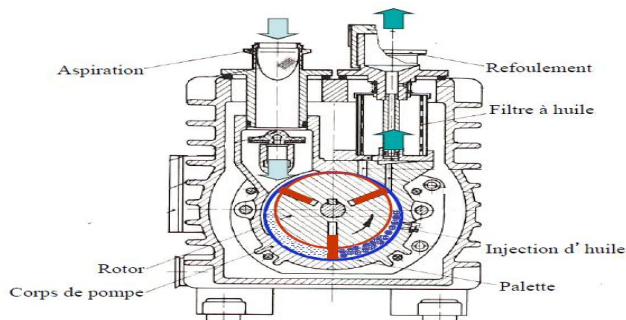


Figure. V.6 Coupe transversale d'une pompe rotative à palette lubrifiée (mono-étagée) [84]

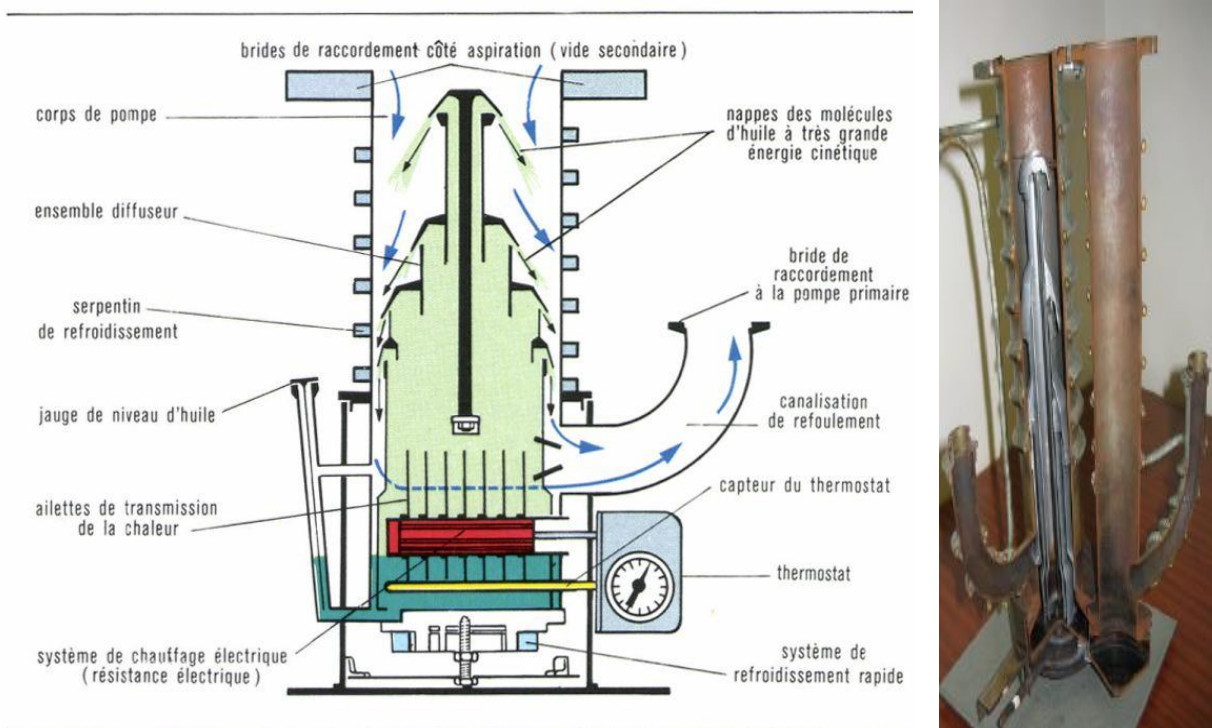
Vient ensuite la phase de pompage en surface. Une fois atteint le vide primaire, le gaz résiduel de l'enceinte tend de moins en moins à refléter la constitution de l'atmosphère qui la remplissait et de plus en plus à dépendre des matériaux constituant les parois, les liaisons, les joints et les éléments placés coté vide parce qu'ils font partie des sources de gaz. Ces sources

Chapitre V : Procédures expérimentales

sont les flux injectés, les flux émanant de la sublimation des matériaux solides présents, la désorption superficielle (dé-adsorption).

V.4.1.2 Pompe à diffusion

La pompe utilisée comme une pompe « secondaire » est une pompe hydrocinétique à diffusion (Figure V.7), elle est constituée d'un cylindre métallique (le corps de pompe) refroidi extérieurement par une circulation d'eau et contenant une série de tubes coaxiaux de hauteurs décroissantes à partir du centre (les collecteurs) ; ces collecteurs sont surmontés d'un chapeau formant une tuyère. Le fond de la pompe, rempli d'une huile spéciale, est muni d'un élément chauffant, cette huile possède une masse molaire élevée (> 250), une très faible pression de vapeur saturante à température ambiante (10^{-5} Pa), mais assez élevée à 200°C (10^2 Pa). Sous l'action de la chaufferette, l'huile est vaporisée, monte dans les collecteurs et se trouve projetée à des vitesses supersoniques par les tuyères vers la paroi. Sur la paroi refroidie, l'huile se condense et coule vers le bas où elle se vaporise de nouveau dans un cycle continu. Durant son trajet, elle entraîne avec elle vers le bas les molécules du gaz à pomper (aspiration).



Coupe d'une pompe à diffusion à vapeur d'huile.

Figure. v.7 Pompe hydrocinétique à diffusion d'huile[85]

Les molécules rapides sont fortement accélérées (vitesse supérieure à la vitesse du son; 330 ms^{-1}), les molécules d'huile lourdes et rapides sont peu déviées, les molécules de gaz sont

Chapitre V : Procédures expérimentales

entraînées dans la même direction (la quantité de mouvement des molécules d'huile est supérieure à celle des molécules de gaz $Mh \gg Mg$). La pompe à diffusion pompe mieux les gaz légers.

Exemple : N_2 , $M=28\text{g/mol}$, $v=435\text{ ms}^{-1} \Rightarrow Mv= 12000$

Huile, $M_h= 500\text{g/mol}$, $v=235\text{ms}^{-1} \Rightarrow Mh > 117500$

La mise en œuvre de la pompe à diffusion d'huile se fait en plusieurs étapes :

- Vider l'enceinte jusqu'à une pression de 10^{-2} mbar au moyen de la pompe à palettes.
- Mettre en marche la pompe à diffusion en laissant la pompe à palette en fonctionnement "derrière" la pompe à diffusion. La pompe à palette sert au dégazage de l'huile. Au bout de 30 minutes environ, la pompe atteint sa température de fonctionnement.
- Si la pression dans l'enceinte est toujours de 10^{-2} mbar, alors on peut ouvrir la vanne à plateau et la pression diminue rapidement de 10^{-2} mbar à 10^{-3} mbar.
- A partir de 10^{-2} mbar, mettre en marche la jauge Penning et relever les pressions successives en fonction du temps jusqu'à l'obtention du nouveau vide limite.

V.4.2 Chambre de dépôt

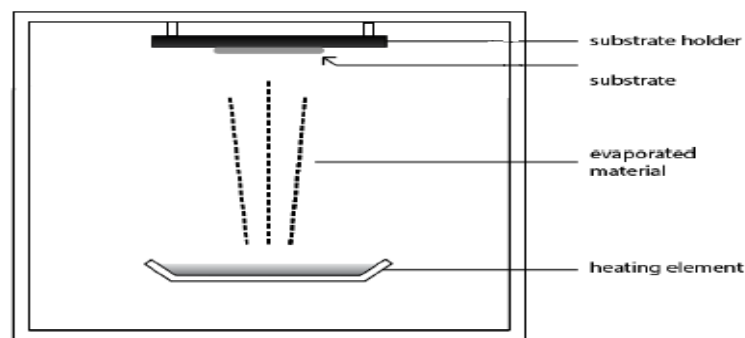


Fig. V.8 Chambre de dépôt

Un cylindre en verre de diamètre interne de 31 cm, d'épaisseur de paroi de 0,7 cm et de hauteur de 35 cm est posé sur une enceinte en acier. Les échantillons à traiter sont fixés sur un support métallique (porte échantillons) et placés à une hauteur de 16 cm au dessus d'une nacelle en tungstène. On recouvre le cylindre par un couvercle en acier (diamètre = 36 cm) muni d'un joint en caoutchouc dans sa partie supérieure pour assurer une bonne étanchéité du système.

Chapitre V : Procédures expérimentales

V.4.3 Les manomètres

V.4.3.1 Manomètre à transfert d'énergie thermique (jauge Pirani)

Une jauge Pirani, modèle ACC (Alcatel), dont le domaine de mesure de pression s'étend de 760 mbar à 10^{-3} mbar. La jauge Pirani assure la mesure de pression selon le principe des manomètres thermiques.

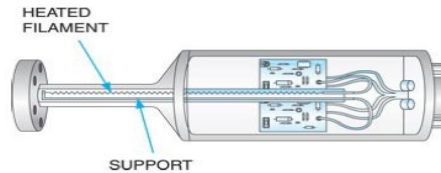


Fig. V.9 La jauge Pirani

V.4.3.2 Manomètre à ionisation (Penning)

Pour des pressions inférieures, la jauge à cathode froide, qui fonctionne selon le principe des manomètres à ionisation, prend le relais de la mesure de pression. Cette jauge nous permet d'avoir une mesure du niveau de vide dans l'enceinte pour des valeurs qui s'étendent de 10^{-2} à 10^{-7} mbar.

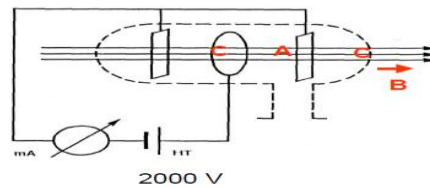


Fig. V.10 la jauge Penning.

V.5 Procédure de dépôt

V.5.1 Nettoyage du système à vide et mise en route de l'installation

Avant chaque expérience, la chambre de dépôt du système d'évaporation est soigneusement nettoyée pour enlever les contaminants. Toutes les surfaces à l'intérieur de la chambre sont essuyées avec des chiffons Kimwipes doux imbibés d'acétone. Les KimWipes sont des serviettes en papier utilisées couramment dans les laboratoires. Elles ont l'avantage d'être fortement absorbantes, essuyant facilement les liquides et les poussières tout en étant doux ; ce qui évite d'érafler les surfaces. Ces serviettes sont plus robustes et ne s'effilochent pas, ainsi aucun débris n'est laissé sur la surface à nettoyer.

➤ Mise en marche de la pompe primaire :

1. Vérifier que toutes les vannes sont fermées, que tous les colliers sont en place et bien serrés et fermer la vanne reliant l'enceinte à la pompe secondaire.

Dans le cas de la pompe à diffusion d'huile, vérifier que le circuit d'eau est fonctionnel.

Chapitre V : Procédures expérimentales

2. Alimenter les pompes, vérifier que la jauge de pression utilisée est bien celle de Pirani.
3. Ouvrir la vanne de dégrossissage sur l'enceinte.
4. Mettre la pompe primaire en marche.
5. Continuer à pomper jusqu'à ce que la pression soit en dessous de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

➤ **Vidange de la pompe secondaire :**

Une fois que le vide primaire a été fait dans l'enceinte, il faut vider la pompe secondaire (mise en marche sous une pression plus forte que $5 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Faire démarrer le chauffage de l'huile de la pompe à diffusion.

1. Pour cela, Mesurer la pression à l'entrée de la pompe secondaire.
2. continuer le pompage jusqu'à ce que la pression soit au dessous de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.
3. Une fois que c'est le cas, lancer la pompe secondaire.

➤ **Pompage final de l'installation**

1. Refermer la vanne reliant l'enceinte à la pompe primaire.

On peut alors rouvrir la vanne reliant la pompe primaire à la pompe secondaire.

2. Ouvrir la vanne reliant l'enceinte à la pompe secondaire (la vanne au dessus de la pompe secondaire) et continuer le pompage jusqu'à une pression au dessous de $3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

➤ **Chauffage des substrats jusqu'à la température de dépôt (290 °c)**

Garder les pompes en marche lors du dépôt.

V.5.2 Evaporation et condensation de la couche

L'évaporation thermique sous vide consiste à chauffer du titane et du silicium jusqu'à ce que la pression de vapeur de ces derniers atteigne une valeur adéquate pour obtenir des vitesses de dépositions utiles [92]. La vapeur des matériaux obtenue forme alors une couche mince en se condensant sur la surface du substrat. La température nécessaire pour l'évaporation est fournie par la source d'évaporation. Celle-ci a aussi pour rôle le maintien de la charge des matériaux à des températures suffisamment hautes pour obtenir la pression de vapeur désirée [89]. La chaleur d'évaporation est obtenue dans ce cas par effet Joule par le passage d'un fort courant à travers la source.

La première étape dans le phénomène de condensation est donc l'interaction de l'atome de la vapeur avec la surface du substrat. Lorsque l'atome arrive suffisamment proche de la surface à une distance $\sim r_p$ (rayon de la particule), les forces d'attractions de type Van der Waals vont le maintenir dans un puits de potentiel E_p . Si l'atome ne trouve pas un site permanent il va ré-

Chapitre V : Procédures expérimentales

évaporer de la surface. Les atomes qui empiètent sur la surface du substrat peuvent être reflétés immédiatement, s'évaporer après un temps de séjour, ou condenser sur la surface.

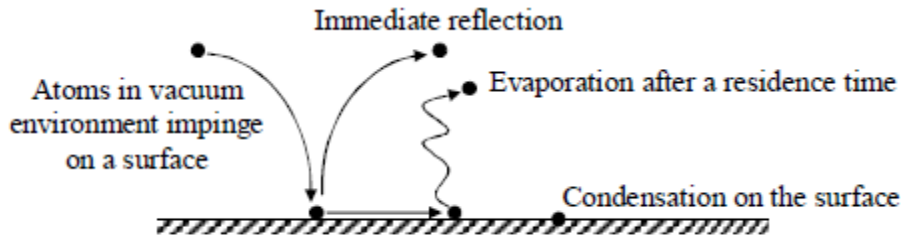


Figure V.11 Processus de PVD [81]

Si les atomes ne réagissent pas immédiatement avec la surface, ils auront un certain degré de mobilité au-dessus de la surface avant qu'ils condensent. L'évaporation après un temps de séjour est une fonction d'énergie de liaison entre l'atome et la surface, la température de la surface, et le flux des atomes mobiles. La mobilité d'un atome sur la surface dépendra de l'énergie de ce dernier, de l'interaction atome-surface (liaison chimique), et de la température de la surface, elle peut varier en raison des changements de cristallographie. Les différents plans cristallographiques de la surface ont des énergies libres extérieures différentes qui affectent la diffusion extérieure. Les atomes condensent sur une surface par une perte d'énergie. Ils perdent l'énergie par :

- établissement et rupture des liaisons chimiques avec les atomes de substrat.
- Les emplacements préférentiels de nucléation (défauts de maille, impuretés).
- Collision avec d'autres atomes qui diffusent sur la surface (de mêmes espèces).
- Collision ou réaction avec les espèces extérieures adsorbées.

V.5.4 Recuit

Le traitement de recuit consiste généralement en un chauffage et maintien à température élevée dans le domaine de stabilité de l'alliage, suivi d'un refroidissement relativement lent, de manière à obtenir une structure pratiquement stable.

Les dépôts ont été faits à une température de préchauffage de 290 °C

N° dépôt	Masse Ti mg	Masse Si mg	Pourcentage Si % en poids	Pression primaire 10^{-2} mbar	Pression secondaire 10^{-5} mbar	Pression de travail 10^{-5} mbar
1 ^{er}	180	25	14	3.7	3.45	8
2 ^{eme}	180	36	20	2.9	3.9	8.2
3 ^{eme}	180	54	30	2.22	2.9	7.5
4 ^{eme}	180	72	40	3.23	3.6	8
5 ^{eme}	180	0	0	2.24	2.56	7.35

Tableau V.4 Conditions de dépôt



Figure. V.12 Echantillons avant et après le dépôt

V.5 Travail expérimental

V.5.1 Diffraction des rayons-X

Dans notre étude nous avons utilisé un diffractomètre à rayons-X de type Brukers D8 Advance, (figure V.13) permettant de faire les acquisitions de pics de diffraction et le traitement automatique des résultats. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å, en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA.

- Ce diffractomètre utilise le montage de Bragg-Brentano avec une configuration Θ - 2Θ (thêta deux thêta) constitué des éléments suivants :

- Source (anticathode) de cuivre.
- Détecteur ponctuel à scintillation.
- Plage d'acquisition entre 0° et 90° , avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° .
- Configuration en incidence rasante, avec un angle d'incidence minimale de 0.1° .
- Logiciel d'exploitation Eva.

Pour l'analyse des résultats à partir des déplacements des pics, les logiciels High score plus, Origin 9 et Xpovder ont été utilisés. La diffraction des rayons-X (DRX) est un des moyens non destructifs d'analyse des matériaux cristallins.



Figure. V.13. Diffractomètre à rayon X de marque Brukers D8 Advance

Chapitre V : Procédures expérimentales

La mesure des pics par DRX est basée sur l'utilisation de la distance interréticulaire d'une famille de plans cristallographiques $\{hkl\}$. La variation de cette distance est utilisée comme jauge de déformation.

Cette distance est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X utilisés, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-10} m, ce qui rend possible le phénomène de diffraction sur les matériaux métalliques [86]. Cependant, il n'y a diffraction que pour certaines ondes, celles qui vérifient la loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

- d: distance interréticulaire;
- θ : angle de diffraction ;
- n: ordre de diffraction ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

Lorsque les rayons X balayent la surface diffractante, une famille de plans favorablement orientés diffractent, selon la loi de Bragg. L'intensité diffractée peut être représentée en fonction de la position angulaire 2θ du détecteur, par un pic de diffraction, dont la position 2θ est représentative du cristal analysé (figure V.14).

Avec :

- I_{\max} : intensité maximale, définie par la hauteur maximale du pic ;
- B_f : bruit de fond ;
- I_{nette} : définie par la hauteur nette du pic ;
- FWHM : largeur à mi-hauteur du pic.

Un pic de diffraction est généralement défini par sa largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width Half Maximum), et la largeur intégrale (LI) qui représente la surface sous le pic, pondérée par son intensité nette [87].

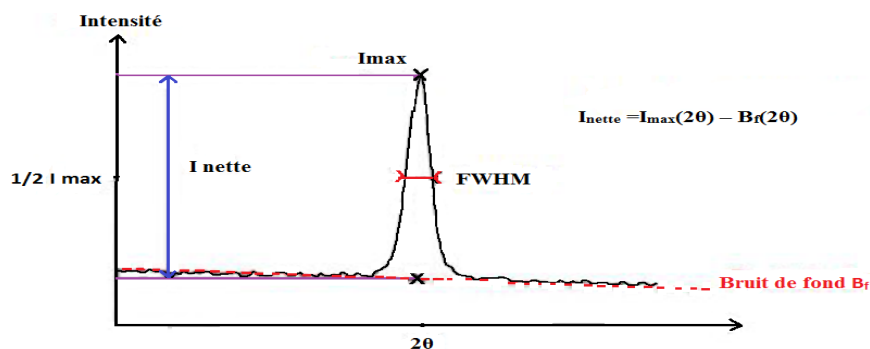


Figure. V.14 Pic de diffraction.

Chapitre V : Procédures expérimentales

Détermination de la taille des grains:

La taille des grains des couches des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons-X en utilisant la relation de Scherrer [88].

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

Où : D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons-X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure V.14).

Détermination des paramètres des mailles :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. (joint committee on powder diffraction standards; comité des normes de diffraction des poudres) et l'enregistrement expérimental des spectres dans les échantillons permet de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspondent des plans atomiques (h, k, l) de distance interréticulaire donnée d par la formule de Bragg. Dans le cas du titane et du siliciure de titane de structure hexagonale, la distance d_{hkl} qui correspond aux indices h, k et l est liée aux paramètres de la maille par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2 a^2}{c^2}}}$$

a et c étant les paramètres de la maille.

La mesure des paramètres de la maille donne une indication sur l'état des contraintes à l'intérieur des couches déposées.

Les spectres de DRX de titane et de siliciure de titane, selon les fiches JCPDS, sont présentés dans l'annexe.

Ces spectres de diffraction-X propres ou composés constituent une référence pour l'identification des pics de diffraction enregistrés sur les échantillons de titane et de siliciure de titane soumis à l'étude.

V.5.2 Caractérisation de l'état métallurgique des surfaces des échantillons

Deux techniques d'observation ont été utilisées pour caractériser l'état métallurgique des surfaces, l'observation métallographique et la mesure de la nanodureté. L'observation métallographique consiste à observer principalement la déformation plastique de la microstructure de la couche superficielle. Les mesures de nanodureté sont fréquemment utilisées pour la caractérisation de l'état métallurgique des surfaces usinées.

V.5.2.1 L'observation métallographique

Pour caractériser la microstructure de la surface des échantillons, nous avons fait appel à une observation métallographique. Celle-ci consiste à observer principalement les déformations de la microstructure de la couche superficielle. Toutes nos observations sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB de marque JEOL-JSM6360LY (figure V.15).

Caractéristiques de l'appareil:

- Une résolution maximale de 100 nm.
- Le MEB est Couplé à l'EDS pour la microanalyse élémentaire.
- Tension maximal 30 kV.



Figure. V.15. Microscope électronique à balayage JEOL JSM 6360 LY

V.5.2.2 Mesure de nanoindentation

Les essais de nano indentation permettent d'identifier les propriétés mécaniques des matériaux, à l'échelle du nanomètre, telles que le module de Young ou la dureté pour de faibles enfoncements.

Chapitre V : Procédures expérimentales

V.5.2.2.a Matériaux

Les essais sont réalisés sur des échantillons plans et de très faible rugosité: des échantillons d'acier C35E4. Ces échantillons ont été choisis car leurs propriétés mécaniques sont supposées être constantes lors de l'essai d'indentation, y compris au voisinage de la surface (pas d'Indentation Size Effect). Les échantillons sont fixés sur des porte-échantillons en aluminium et nettoyés avant test avec de l'éthanol.

V.5.2.2.b Nano-indenteur

Les essais sont effectués sur un nano-indenteur CSM équipé d'une tête DCM (Dynamic Contact Module) possédant une très bonne résolution en force et déplacement (respectivement 1 nN et 1 pm). L'ensemble est placé dans une enceinte acoustique pour éviter toute perturbation environnementale et acoustique. La pointe utilisée est un indenteur diamant Berkovich, avec un faible défaut de pointe (hauteur équivalente inférieur à 20 nm). Le nano-indenteur est installé sur une table à ressorts antivibrations pour éviter toute vibration parasite. La force imposée est appliquée par une bobine magnétique, et le déplacement est mesuré par mesure capacitive. La tête DCM permet l'utilisation de la méthode CSM pour déterminer les propriétés dynamiques des matériaux, ces propriétés étant mesurées par détection synchrone en force et déplacement.

V.5.2.2.c Procédure d'indentation

La force maximale appliquée F est de 5 mN pour l'acier C35E4. La vitesse de déformation est constante, cette vitesse de déformation permet d'éviter l'effet du temps sur la mesure des propriétés d'acier [86]. La dérive thermique acceptée est inférieure à 0.1 nm/s. La fréquence d'oscillation est de 75 Hz. Pour augmenter la précision des résultats, les essais sont réalisés par paliers de 30 s à charge constante pour différentes valeurs de force. Le module de Young et la dureté sont calculés en faisant la moyenne des valeurs calculées sur 30 s.



Figure. V.16 Nano-indenteur CSM

V.5.3 Analyse par spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique qui allie la rapidité d'analyse à la possibilité d'étudier la matière dans tous ses états sans préparation préalable des échantillons.

C'est une technique non destructive qui nécessite très peu de matière pour les analyses sous microscope (micro-Raman). Elle permet de faire de l'imagerie avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre.



Figure V.17 : Schéma du spectromètre Raman Senterra.

Un spectromètre micro-Raman se compose d'une ou plusieurs sources laser, de systèmes optiques pour guider le faisceau laser jusqu'à l'échantillon, d'un objectif de microscope permettant à la fois de focaliser le laser sur l'échantillon et de collecter la lumière diffusée, d'un système optique (filtre ou monochromateur) permettant de distinguer la diffusion Raman de la diffusion Rayleigh, d'un réseau de diffraction et d'un détecteur (CCD, photomultiplicateur...).

Le spectromètre Raman utilisé durant ce mémoire est un spectromètre Senterra (fig. V.17). L'appareil Senterra dispose de diode laser de longueurs d'onde 632 nm. Des filtres (coupure à 50 cm^{-1}) sont utilisés pour filtrer la lumière diffusée pour chaque raie laser.

V.5.3.1 Principe de la spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique optique basée sur le phénomène de diffusion Raman. Ce phénomène fut montré expérimentalement. C'est, à l'instar de la spectrométrie infrarouge, une technique d'analyse vibrationnelle de la matière.

V.5.3.2 Principe de la diffusion Raman

Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une partie peut être transmise à travers l'échantillon (fig. V.18). Au cours de la propagation dans un milieu dense, différents phénomènes apparaissent : la réfraction, l'absorption, la diffusion, et éventuellement d'autres effets non-linéaires. L'absorption peut induire ensuite une photoluminescence ou des processus de désexcitation non-radiatifs.

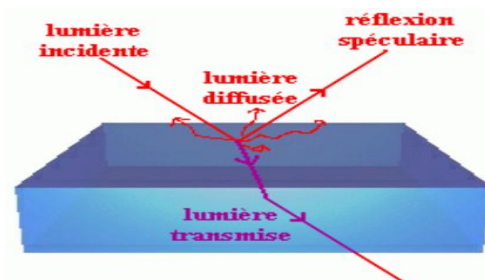


Figure V.18 : Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense.

La diffusion de la lumière se manifeste par la déviation d'une partie du faisceau lumineux dans des directions multiples. La majorité de la lumière diffusée est de même énergie que la lumière incidente. Ce phénomène de diffusion élastique est nommé diffusion Rayleigh. Cependant, une petite partie de la lumière diffusée (environ un photon sur 10^6) présente un gain ou une perte d'énergie par rapport à la lumière incidente. C'est le phénomène de diffusion Raman. Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion inélastique s'explique par la création d'un dipôle induit qui oscille à une fréquence différente de celle de la lumière incidente.

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisation présentées dans le chapitre V.

Nous allons déterminer certaines propriétés des couches minces de Ti-Si élaborées par le procédé PVD et étudier l'influence de la concentration des additifs sur ces propriétés, l'impact du traitement thermique est rendu par des recuits à différentes températures.

VI.1 Effet du recuit sur la morphologie de la structure des couches minces

La figure VI.1 représente les spectres de DRX des couches de Ti-Si déposées sur des substrats en acier C35E4 avant le recuit et pour une concentration de Si de 14 % (25 mg). Aucun pic n'est apparu dans la couche, la structure obtenue avant le recuit est donc amorphe.

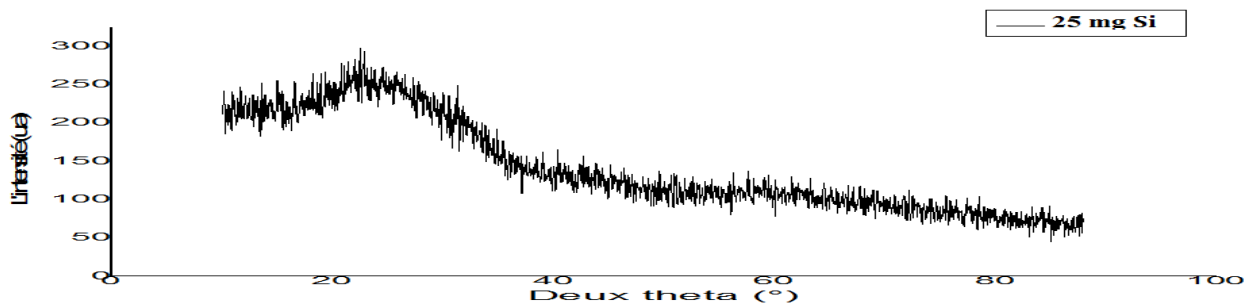


Figure VI.1. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces Ti-Si déposées sur un substrat en acier C35E4 avant le recuit pour la concentration de Si (14 %).

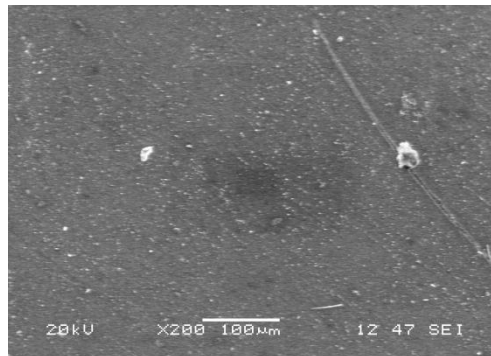


Figure VI.2. Résultat du MEB des couches de Ti-Si avant le recuit

La figure VI.3 représente les spectres de DRX des couches de siliciure de titane Ti_5Si_3 , déposées sur des substrats en acier C35E4 après le recuit et pour la même concentration de Si (14 %). Un pic de diffraction est enregistré pour un angle de diffraction égal à $43,9^\circ$. Ce pic correspond au plan de diffraction (220) de la structure hexagonale. Après le recuit, les couches minces Ti-Si présentent une structure cristalline hexagonale.

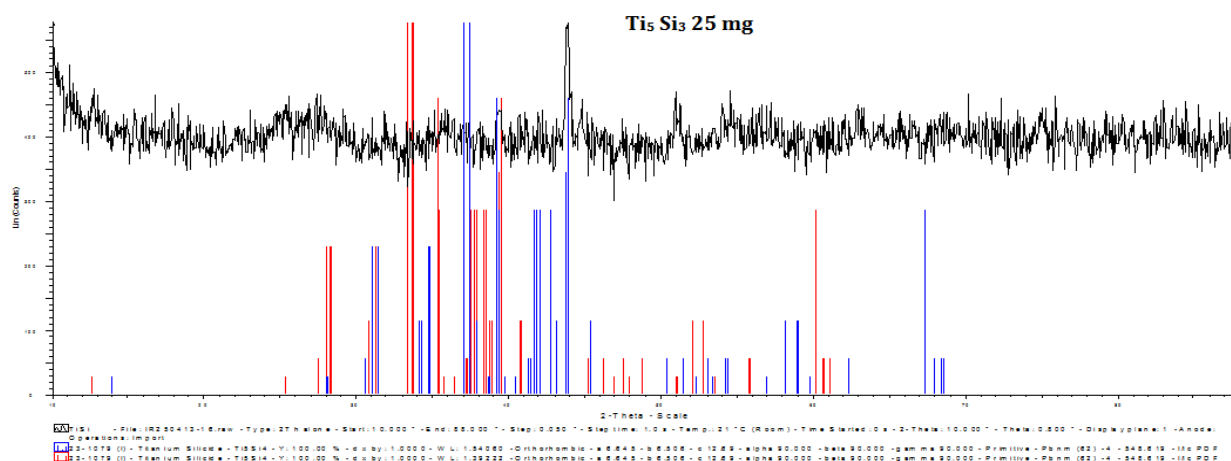


Figure VI.3. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces Ti-Si déposées sur un substrat en acier C35E après le recuit pour la concentration de Si (4,16 %).

La figure VI.4 présente le résultat du MEB des couches de Ti-Si après le recuit à 300 °C pour la même concentration de Si (14 %). La micrographie de la surface des couches pour un taux de silicium de 25 mg révèle une surface rugueuse et une nanostructure dense.

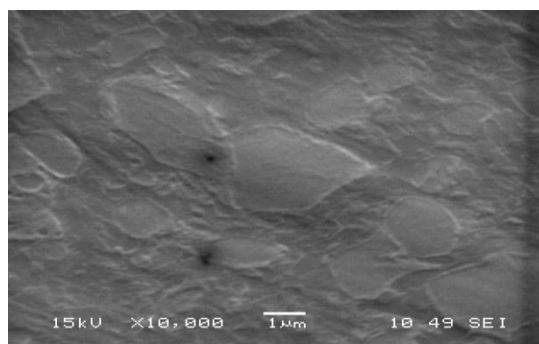


Figure VI.4. Résultat du MEB des couches de Ti-Si après le recuit à 300 °C pour la même concentration de Si (14 %).

VI.2 Effet de la concentration de silicium dans les couches minces de Titane

VI.2.1.1 Analyse par DRX

Les valeurs déduites à partir de la DRX du paramètre c de la maille, des couches de Ti-Si varient entre 0.12 et 0.61 nm. Le tableau VI.1 regroupe, en plus de ces valeurs, les données relatives à la taille des grains, les distances inter-réticulaires et les angles de diffraction de la raie (002) des mêmes échantillons.

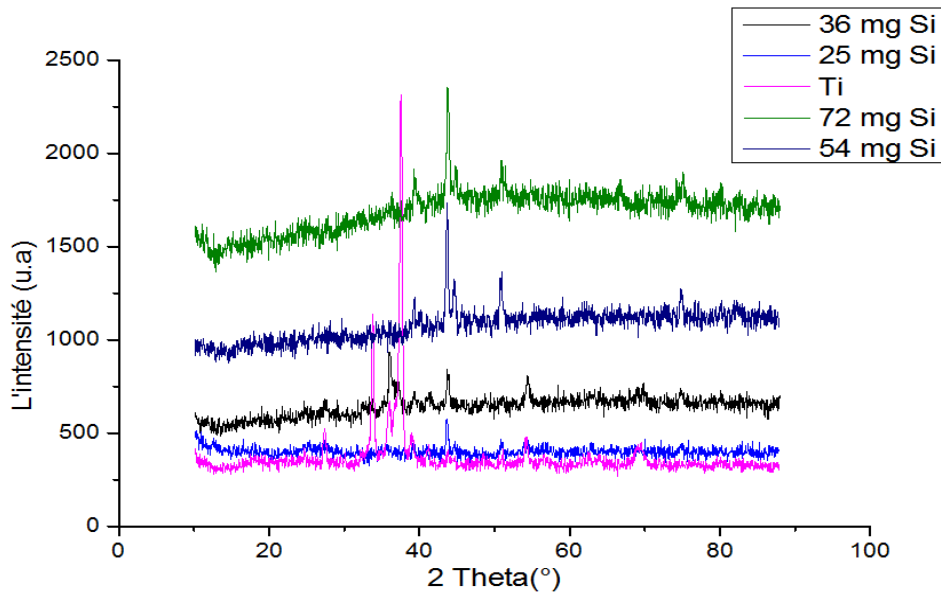


Figure VI.5. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces Ti-Si déposées sur un substrat en acier C35E4.

Le pic relatif au couche de titane est déplacé vers les grandes valeurs de θ , ce qui conduit à une diminution du paramètre c .

VI.2.1.2 Calcul de la taille des grains

Les détails du calcul ont été présentés dans la première partie de ce chapitre.

couches	Taux de Si %	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter-réticulaire (nm)	Paramètre de la maille c (nm)
1er	14	43	45	0.2156	0.5243
2eme	20	43.5	31.23	0.1870	0.5030
3eme	30	44.5	25.27	0.1830	0.1221
4eme	40	36.1	16.915	0.2195	0.4390
5eme	0	36.8	49.28	0.2236	0.6146

Tableau VI.1. Variation des paramètres du réseau cristallin des couches minces Ti-Si déposés Sur des substrats en acier C35E4

D'après le tableau, les valeurs de la distance inter-réticulaire, de la taille des grains et du paramètre c de la maille, déduites à partir de DRX des couches diminuent avec l'augmentation du pourcentage de silicium jusqu'à la valeur du taux de Si 30 %.

Cette diminution du paramètre de réseau est produite très probablement par l'incorporation des atomes de silicium dans les sites substitutionnels de titane dans la couche formée. Comme le rayon de l'atome Si est plus faible que celui de l'atome Ti, cette substitution conduit à une contraction du réseau. Aussi, le silicium affecte la qualité cristalline qui se traduit

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

par l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics DRX avec l'augmentation de la teneur de Si.

Ainsi, elle peut également être liée aux effets des contraintes qui ont pour cause effet la différence dans les coefficients de dilatation thermique du couche et du substrat.

Pour la première couche la valeur du paramètre c est légèrement supérieure à la valeur 0.51392 nm correspondant au siliciure de titane Ti_5Si_3 selon les fiches JCPDS. La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Bien que cette méthode ne prend pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement dans le cas des cristallites de petite taille.

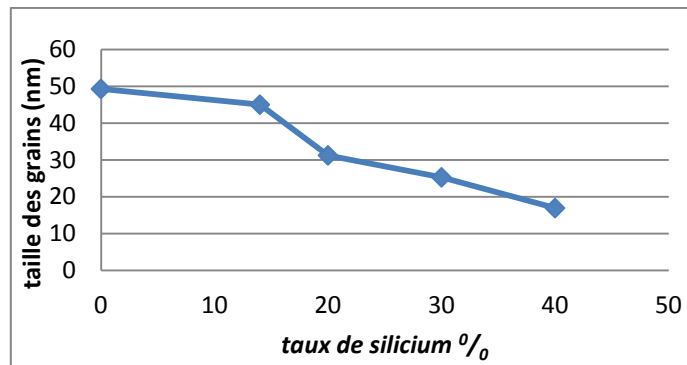


Figure VI.6. Variation de la taille des grains des couches minces Ti-Si déposée sur des substrats en acier en fonction du taux de silicium.

La variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de silicium des couches Ti_5Si_3 déposés sur substrat en acier C35E4 est représentée sur la figure VI.6. On remarque que la taille des grains des couches diminue avec l'augmentation du taux de silicium.

V.2.1.3 Résultats de la nano-indentation

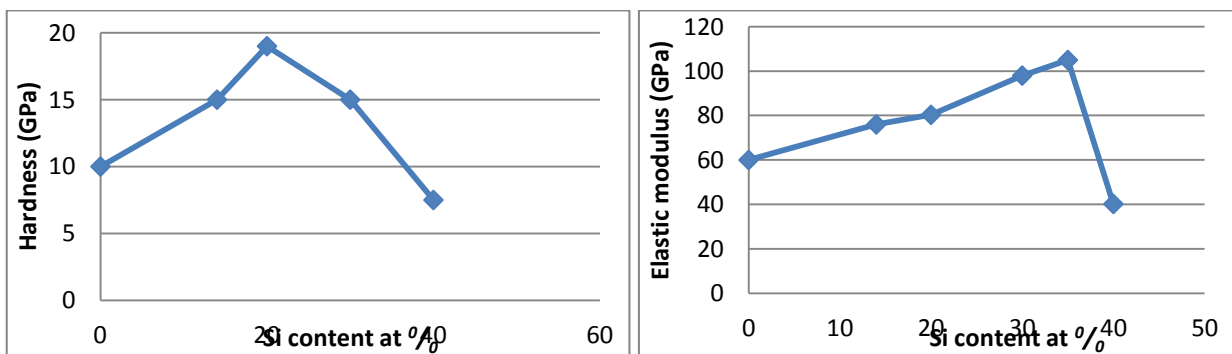


Figure. VI.7. Dureté et module de Young des couches de Ti-Si en fonction du pourcentage de Si

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

Cette figure montre qu'il y a une concentration optimale pour l'obtention d'une dureté maximale pour un taux de Si qui s'étend de 14 à 25 % et un module d'élasticité maximal pour un taux de Si qui s'étend de 30 à 40 %.

VI.2.1.3.a Mesure du rapport H/E

La figure. VI.8 montre la dureté des couches exprimée par le rapport H/E, ce paramètre s'est avéré par un certain nombre d'auteurs un paramètre plus approprié pour la prévision de la résistance à l'usure.

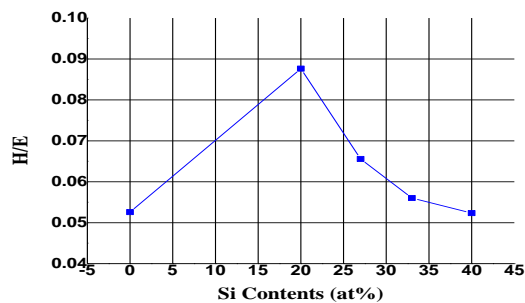


Figure. VI.8. H/E de Ti-Si-N en fonction des pourcentages de Si

Dans notre étude le rapport de H/E a une valeur maximale d'H/E ≈ 0.085 et une valeur minimale de 0.052. Un papier récent par Musil [97] a montré « qu'en général les meilleures couches nanostructurées ont un H/E > 0.1 avec un contenu de silicium de près de 13% ».

Ce paramètre montre un comportement semblable à la dureté avec la teneur en silicium des dépôts. Le comportement de ces trois paramètres est représentatif des caractéristiques mécaniques principales des matériaux durs.

VI.2.2 Effet de la température de recuit sur les couches Ti-Si

VI.2.2.1 Analyse par DRX

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés mécaniques et structurales de la synthèse des couches minces de Ti_5Si_3 (pour un pourcentage de silicium 20%) sur les substrats en acier C35E4, les échantillons déposés ont été recuits à 450°C, 550°C et 750°C, pour une heure sous vide.

La figure. VI.9 montre les spectres de DRX de ces couches. Les pics apparus correspondent à Ti_5Si_3 (100), Ti_5Si_3 (002), Ti_5Si_3 (111), et Ti_5Si_3 (200), Ti_5Si_3 (110), Ti_5Si_3 (220) ; ce résultat nous permet de conclure que tous les couches ont une nature poly-cristalline, les tailles des cristallites sont estimées à partir de la largeur à demi hauteur du pic principal de la diffraction en utilisant la formule de sherrer.

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

Dans cette figure nous avons superposés les spectres de DRX des échantillons Ti-Si, recuits pendant une heure à des températures de 450, 550 et 750°C, pour le même pourcentage de silicium (20%).

Pour un recuit à une température de 450°C, on observe l'apparition des trois pics de faible intensité vers $2\theta=25.8^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=40.9^\circ$ attribuer à la diffraction des plans (100), (002), (101) respectivement, ces résultats montrent la structure hexagonale. Pour une température recuit de 550°C, on observe les mêmes pics (100), (002), (101) situés respectivement à $2\theta=25.77^\circ$, $2\theta=33.18^\circ$, $2\theta=40.88^\circ$. Pour une température recuit de 750°C, on observe aussi les pics (100), (002), (101) situés respectivement à $2\theta=25.79^\circ$, $2\theta=33.19^\circ$, $2\theta=40.89^\circ$. Nous remarquons que l'intensité des pics augmente avec la température de recuit, alors que leurs largeurs à mi-hauteur diminuent.

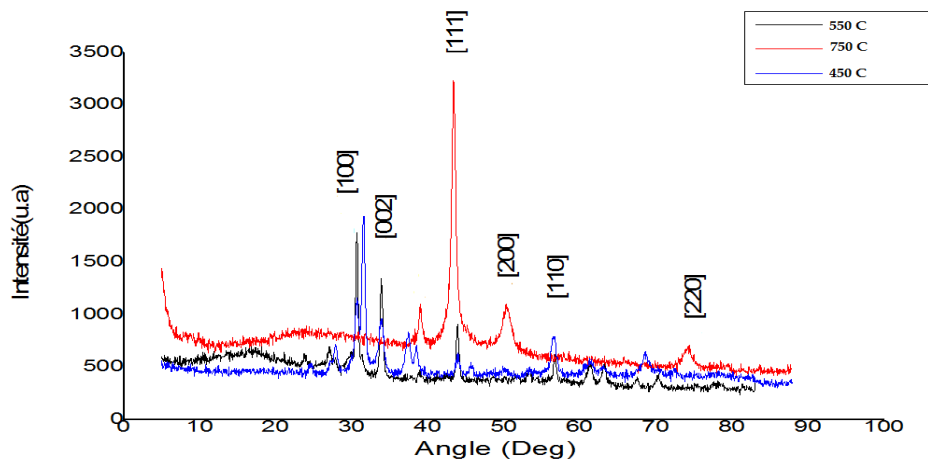


Figure VI.9. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces Ti-Si déposées sur un substrat en acier avec recuit à 450°C, 550°C, 750°C.

VI.2.2.2 Calcul des tailles des grains

La taille des grains augmente du 33.03 nm pour un recuit de 450°C à 41.81 nm pour un recuit de 750°C.

Ceci s'explique par le fait que le pourcentage de cristallisation augmente avec la température.

Température de recuit	Taux de Si %	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter-réticulaire (nm)	Paramètre de la maille c (nm)
300 °C	20	43.5	31.23	0.1870	0.5030
450 °C	20	31.8	33.54	0.1896	0.5089
550 °C	20	30.5	37.24	0.1912	0.512
750 °C	20	43.2	41.81	0.1987	0.5304

Tableau. VI.2 Effet de recuit sur la taille des grains de Ti_5Si_3

Le recuit mène à l'augmentation de la taille cristalline des couches. Ce résultat est en accord avec les travaux de T.Ivanova [90] qui observe que la taille des cristallites augmentent

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

avec l'augmentation des températures. Tarek Saidani [91] rapporte que l'augmentation de la grosseur des grains avec l'augmentation de la température de recuit est linéaire, et l'attribue à l'augmentation de la mobilité des atomes pour obtenir de plus gros grains.

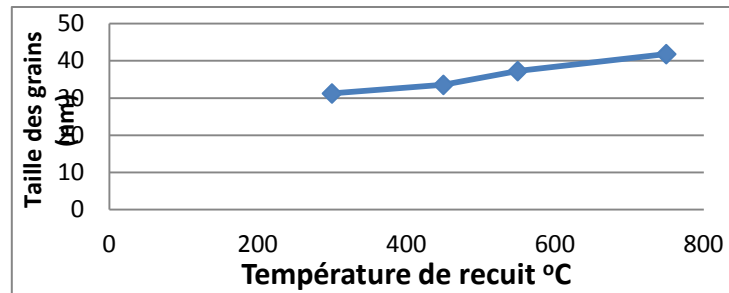


Figure VI.10. Variation de la taille des grains des couches minces Ti-Si déposée sur des substrats en acier en fonction de la température de recuit.

VI.2.2.3 Résultats d'analyse par MEB

La figure VI.29 montre l'image de MEB des couches de siliciure de titane obtenus pour les températures de recuit 450⁰C, 550⁰C et 700⁰C. On observe que plus la température de recuit augmente et plus les grains deviennent de plus en plus grands comme a été démontré dans la plupart des études [91,92].



Figure. VI.11 : Image du MEB pour différentes température de recuit avec un pourcentage de Si de 20⁰/o (a) 450⁰C, (b) 550⁰C, (c) 750⁰C

V.6.2.2.4 Résultats d'analyse par nano-indentation

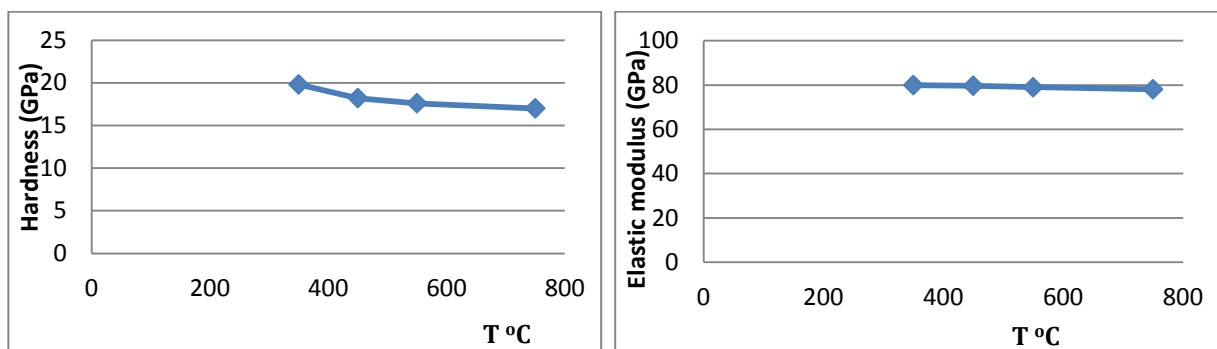


Figure. VI.12. (a), (b) Dureté et module de Young des couches minces de siliciure de titane en fonction de la température de recuit

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

La dureté et le module de Young ont été mesurés par un système de Nano-indentation (CSM) à la température ambiante. L'indentation a été exécutée en utilisant une pyramide triangulaire de diamant de Berkovich, pendant les mesures, la charge a été maintenue 5mN. L'indentation a mené à la mise en évidence d'une diminution de la dureté et du module de Young jusqu'à 19-16 GPa, et à 80.5-77.9 GPa respectivement.

VI.3 L'effet du silicium sur la structure de TiN

Cette partie est consacrée à étudier l'effet du silicium sur la structure de TiN.

VI.3.1 Etude de revêtement Ti-N

VI.3.1.1 Analyse des résultats par le MEB

▪ Micrographie de la surface

La micrographie de la surface de la couche Ti-N pour un pourcentage d'azote de 20% (fig. VI.13.a) révèle une surface rugueuse formée de nodules nanométriques. Au fort grossissement (fig. VI.13.b), on observe les terminaisons des colonnes de forme nodulaire qui tapissent la surface de l'échantillon.

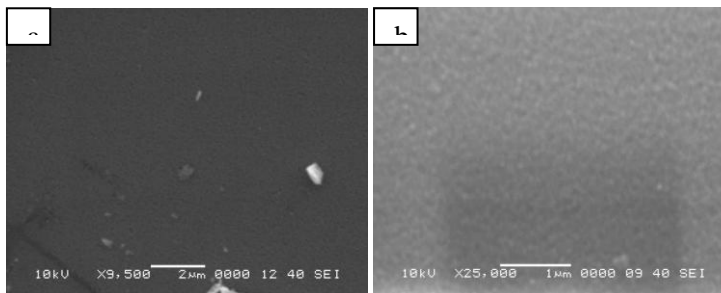


Figure. VI.13. Micrographies Surface (MEB), TiN : a) x 9500, b) x 25000

VI.3.1.2 Analyse par DRX

La pression partielle du gaz réactif est un paramètre important à contrôler dans les procédés de dépôt physique. Pour suivre l'évolution de la structure et l'épaisseur, nous avons élaboré des couches sous différents pourcentages d'azote.

L'azote employé est de grande pureté (99.99%), il a été ajouté en tant que gaz réactif. Les débits de l'azote ont été commandés séparément par des contrôleurs d'écoulement du débit massique.

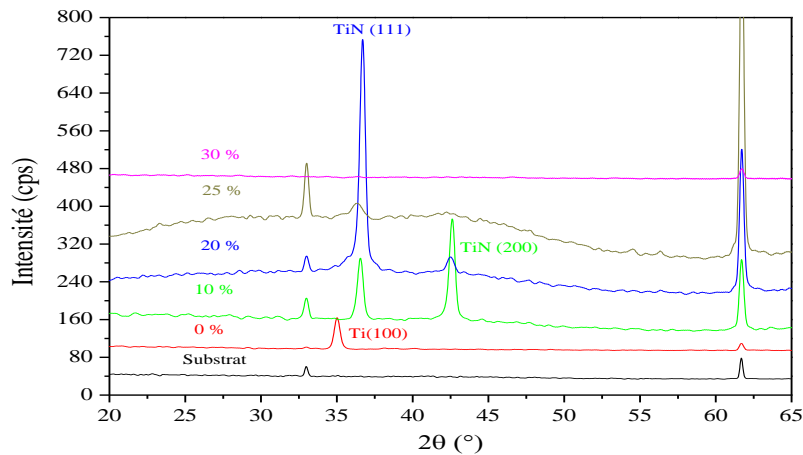


Figure. VI.14. Analyse DRX : Effet de N_2 sur la structure des

L'évolution de la structure des couches en fonction du taux d'azote a été effectuée par la diffraction des rayons x.

En absence d'azote on note la présence de la raie (100) du titane qui disparaît complètement dès l'ajout de 10% d'azote. A ce taux, on remarque la présence de la phase TiN caractérisée par les raies de diffraction (200) et (111). Le rapport des intensités $I_{(200)}/I_{(111)}$ calculé à partir des spectres de DRX de la figure VI.14 est de 1.35. Le même rapport calculé à partir de la fiche ASTM (87-0633) vaut 1.44, valeur très proche de la précédente ce qui montre l'inexistence d'orientation préférentielle [93].

A 20% d'Azote le pic (111) de TiN devient visiblement plus intense tandis que la raie (200) diminue fortement. Le rapport des intensités $I_{(200)}/I_{(111)}$ calculé (figure VI.14), devient égale 2.3. On peut conclure qu'il existe une forte orientation préférentielle selon (111).

L'augmentation de la quantité d'azote à 25 % conduit à la diminution nette de l'intensité du pic (111) avec une légère translation vers les petits angles. Le spectre de DRX, réalisé sur l'échantillon élaboré à 30% N_2 ne révèle aucun pic.

VI.3.2 Influence de la quantité d'azote sur les propriétés physiques des couches de Ti-Si

Cette partie traite l'effet du contenu d'azote sur la microstructure et propriétés mécaniques des couches minces de Ti-Si, avec un pourcentage de silicium de 20%. L'influence de N_2 a été étudiée par des techniques de caractérisation, le MEB pour déterminer la morphologie des couches, le DRX pour la caractérisation microstructurale et la nano-indentation pour les propriétés mécaniques (une charge maximale de 5mN a été employée). La

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

grosseur des grains des couches minces a été estimée à partir de la formule du Scherrer [88] en mesurant la grande largeur à demi-hauteurs des pics obtenus expérimentalement par DRX.

VI.3.2.1 Résultats d'analyse par MEB

La figure. VI.15 montre la morphologie extérieure des couches Ti-Si-N.

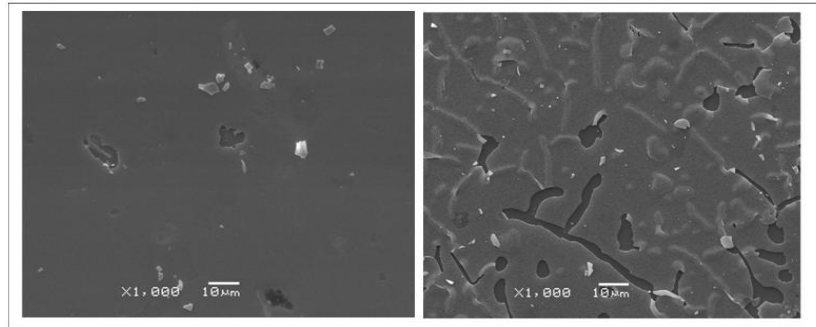


Figure. VI.15. Morphologie externe du Ti-Si-N :((a) 20 %N₂, (b) 30 %N₂,

La figure. VI.15 (a) montre que les couches ne contiennent ni des trous ni des têtes de colonne. Le MEB, indique une nanostructure dense (une couche colonnaire-structuré) avec une grosseur des grains de 28.91nm calculé à partir de DRX, avec la teneur en N₂ de 20 %.

La figure. VI.15 (b) montre une surface endommagée observée dans une couche de Ti-Si-N avec la teneur en N₂ de 30 %, les dommages de ce couche sont dus à l'effort élevé (sous une telle compression, la surface de la couche a été totalement délitée avec beaucoup de petites ruptures).

Micrographie en vue oblique

La micrographie de la couche Ti-Si-N (fig. VI.16), vue obliquement montre une structure fine et plus dense avec l'inexistence des colonnes comme dans le cas de Ti-N.

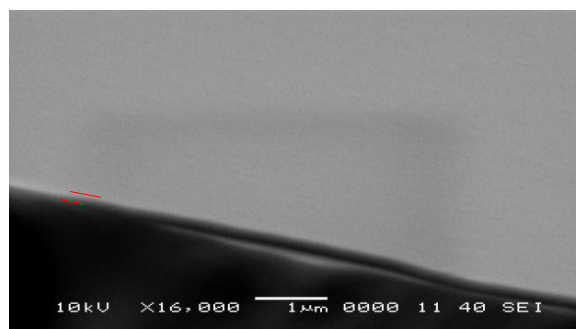


Figure. VI.16 Image MEB de la couche Ti-Si-N pour 20 %N₂,

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

VI.3.2.2 Analyse par DRX des échantillons de Ti-Si-N

La figure. VI.17 montre les spectres de DRX des couches Ti-Si minces avec des diverses teneurs de N_2 , avec un pourcentage fixe de silicium de 20 %.

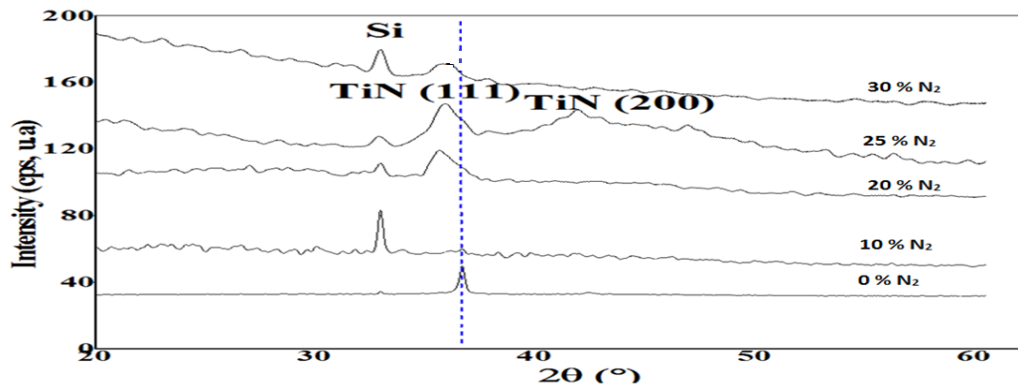


Figure .VI.17.Les spectres de DRX des couches minces Ti-Si-N

Les spectres de DRX prouvent que tous les couches minces Ti-Si-N déposés ont possédé une orientation préférentielle dans les directions (111) et (200). Quand la teneur d'azote dépasse 20% dans la couche, un pic d'orientation préférentielle (111) Ti-N apparaît. Le pic de Ti-N (111) élargit, ce qui conduit à la diminution des tailles des cristaux [95]. L'intensité faible des pics (111) indique un modèle d'une nouvelle phase nanocristalline Si_3N_4 relié par Ti-N. Malheureusement il n'est pas possible d'observer une phase cristalline de Si_3N_4 , l'absence d'un pic indique que la phase Si_3N_4 existe dans une phase amorphe.

A partir 25 %, on note la réapparition de la phase (111) Ti-N ce qui montre l'existence des contraintes [16], Le pic large signifie l'amorphisme da la couche.

La diminution de l'intensité de la raie (111) est expliquée par la formation d'une nouvelle phase amorphe de nitrure de silicium Si_3N_4 (qui ne peut pas être détectée par la diffraction des rayons x), cette dernière enveloppe les cristallites de Ti-N.

VI.3.2.3 Calcul de la taille des grains

couche	Taux de N_2 %	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter-réticulaire (nm)	Paramètre de la maille c (nm)
1 ^{er}	0	37.8	31.23	0.1870	0.5030
2 ^{eme}	10	33.3	30.86	0.182	0.501
3 ^{eme}	20	36.1	28.01	0.1791	0.4520
4 ^{eme}	25	36.3	27.78	0.1770	0.4460
5 ^{eme}	30	33.2	17.81	0.1730	0.1218

Tableau. VI.3 Effet du pourcentage de Si sur la taille des grains

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

La grosseur des grains diminue avec l'augmentation du contenu d'azote ; elle passe de 31.23 nm pour les couches sans addition de silicium à 17.81nm pour des couches avec 30 % de N₂.

VI.3.2.4 Nano-indentation :

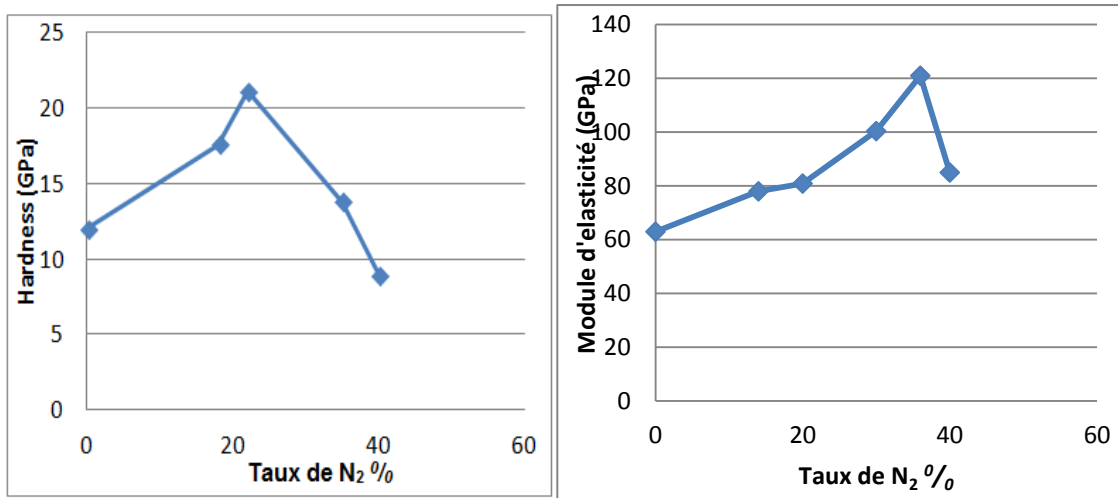


Figure. VI.18 Dureté et module de Young des couches de Ti-Ni en fonction du pourcentage de N₂

Les résultats indiquent que la dureté des couches (Ti-Si-N) augmente avec l'augmentation du contenu de Si, atteint un maximum pour un pourcentage de 23% de N₂, puis elle diminue pour des pourcentages plus importants de N₂, le module d'élasticité atteint le maximum

VI.3.3. Analyse de la stabilité thermique des couches Ti-Si-N

Afin d'étudier la stabilité thermique des couches de Ti-Si-N, on a procédé à un traitement thermique à différentes températures de ces couches (450°C, 550 °C, 750 °C).

VI.3.3.1 Analyse par DRX

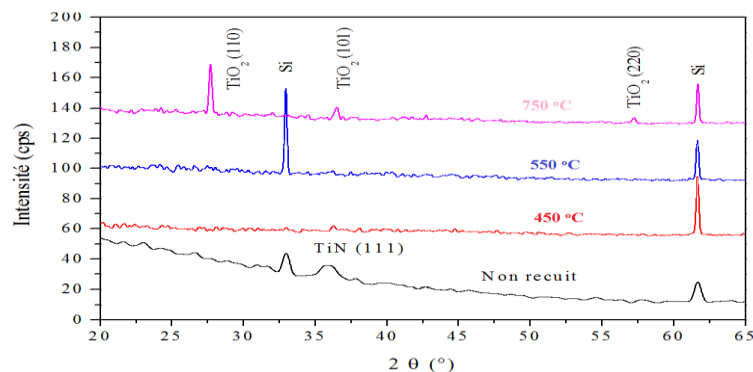


Figure. VI.19 Spectres DRX, des couches Ti-Si-N recuits à : 450 °C, 550 °C, 750 °C

L'effet de recuit sur les couches de Ti-Si-N (20% Si, 20% N₂) est présenté sur la figure. VI.19. On observe une diminution de l'intensité de la raie (111) Ti-N en fonction de la

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

température, ce pic disparaît à 550 °C. A 750 °C, on note l'apparition des oxydes de TiO_2 , il résulte que l'ajout du silicium augmente la résistance à l'oxydation des couches de Ti-N.

Dans notre cas, l'absence des oxydes à 450 et 550°C peut être expliquée par la faible épaisseur des couches de la couche d'oxyde formée. Celle-ci, peut faire effet d'écran pour dissimuler le pic (111)TiN apparu sur le spectre de l'échantillon non recuit. Par contre, pour des températures de 750 °C, on note la présence des oxydes TiO_2 (220), TiO_2 (101) et TiO_2 (110).

VI.3.3.2 Mesure de la taille des grains:

Température de recuit	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter-réticulaire (nm)	Paramètre de la maille c (nm)
450 °C	61.8	30.9	0.1813	0.5046
550 °C	33	35.36	0.1904	0.5084
750 °C	27.1	38.54	0.1956	0.5108

Tableau. VI.4 effet de recuit sur la taille des grains

Le tableau. VI.4 présente la relation entre la température de recuit et la taille des grains. La taille des grains augmente avec la température de recuit, elle passe de 30.9nm pour les couches de Ti-Si-N à 450 °C, à 38.54 nm pour des couches à 750 °C, ce résultat est en accord avec le travail de L. Rebouta [88], où la taille des grains diminue avec l'augmentation de la température de recuit.

VI.3.3.3 Mesure de la dureté et du module de Young

La variation de la dureté et du module de Young des couches Ti-Si-N avec la variation du pourcentage de Si est évaluée au moyen de technique de nano-indentation en utilisant un mode CSM avec un bout de diamant de Berkovich. Le pénétrateur de Berkovich de diamant est enfoncé dans les couches minces sous une charge linéaire de 2mN à 10mN avec un temps d'entreposage de 10 S.

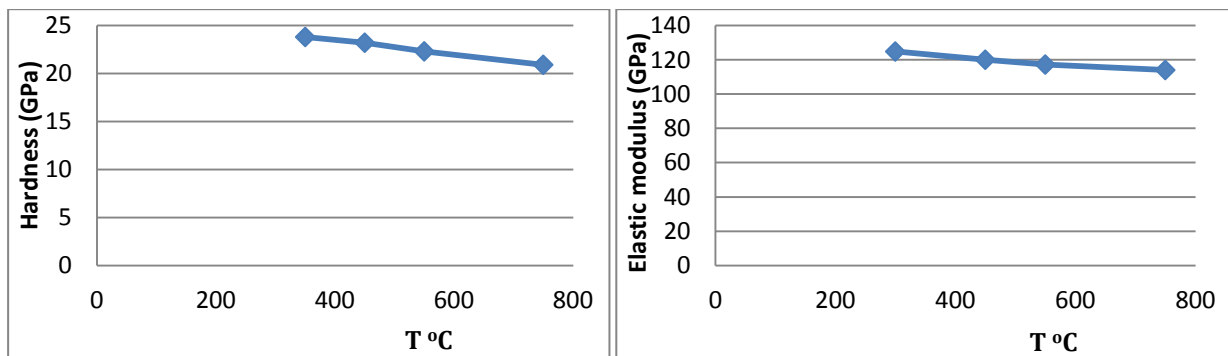


Figure. VI.20 Dureté et module de Young des couches de Ti-Si-N en fonction de la température de recuit

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

La figure. VI.20 .montre la relation entre la dureté des couches Ti-Si-N et le module de Young en fonction du pourcentage de silicium déposés avec de diverses quantités de silicium. La dureté, et le module de Young des couches diminuent de 23.9 GPa, et 123.9 GPa à 20.73 GPa, et 111.4 GPa respectivement.

tandis que le module de Young continue à augmenter jusqu'à 40% de Si, l'augmentation de la dureté est attribuée à l'atome de Si incorporé aux couches, et ayant pour résultat une phase nanocristalline et une autre amorphe formant une structure nano-composée, Ning Jiang et autres [96] signale que le module de dureté et élastique des couches augmentent avec l'augmentation du pourcentage de Si, et atteint un maximum de 35 GPa et de 383.2 GPa respectivement puis et les valeurs de module élastique et de dureté diminuent graduellement, M. Nose [97] signale que (la dureté augmente avec la concentration de Si, atteignant une valeur maximale de 37 GPa dans une gamme de 5 - 8 % de Si, et puis diminue à 22 GPa à 22.5% de Si).

Dans cette étude le contenu de silicium est au delà de 20 % quand la dureté a commencé à chuter. Cette diminution est attribuée à la diminution du libre parcours moyen et de la microstructure poreuse.

VI.3.3.4 Analyse par spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman a été utilisée pour étudier autant la modification de la structure de Ti-Si-N avec le pourcentage de 20⁰/₀ N₂ et 20⁰/₀ Si. Dans ce but des dispositifs permettant d'accéder au domaine de très basses fréquences ont été utilisés. D'autre part, le choix de la longueur d'onde d'excitation a été aussi déterminant pour cette étude.

La figure VI.21 montre la variation du spectre Raman des couches de Ti-Si-N: Au en fonction du pourcentage de N₂. Les spectres ont été obtenus avec une excitation à 632 nm. Le dispositif utilisé a été le spectromètre Senterra permettant d'accéder aux basses fréquences jusqu'à 10 cm⁻¹.

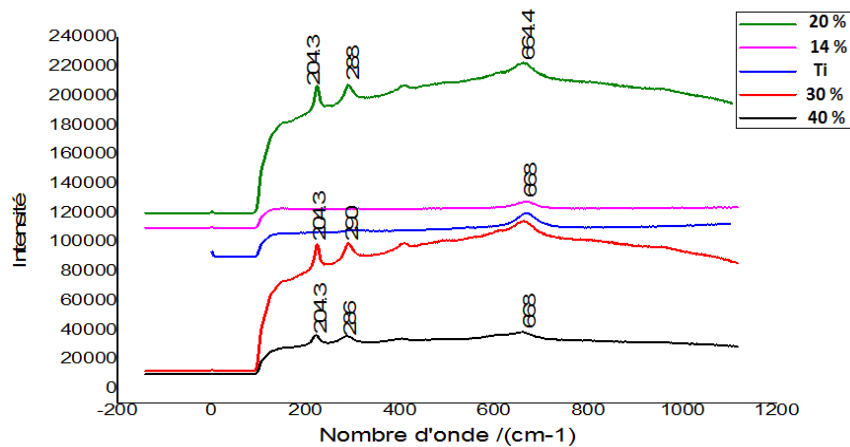


Figure VI.21 : Spectres Raman Stokes et Anti-Stokes des couches de Ti-Si-N

Différentes contributions peuvent être distinguées dans ces spectres Raman. Le spectre Raman du titane est caractérisé par un pic faible à 668 cm^{-1} .

Le pic intense du Ti-Si-N est visible sur les spectres de la couche pour les échantillons à 20⁰/₀ et 30⁰/₀ mg de Si. Pour le pourcentage le plus élevé (20⁰/₀), il est absent. Ceci révèle une forte absorption de la raie laser d'excitation, ainsi que des photons diffusés, par les couches à un pourcentage élevé de N₂, et donc une diminution de la profondeur sondée.

Le spectre Raman de la couche à 4.16 mg de Si présente un faible pic à 665 cm^{-1} .

VI.3.3.5 Comportement à la corrosion

Dans cette partie nous effectuons trois test (trois échantillons) Ti, Ti-Si (7.5mg, 100mg) et Ti-Si (20mg,100mg) ,avec des conditions de travail suivants :

Le milieu d'étude est une solution de NaCl 35 g / L, dont le pH est préalablement ajusté à 7.

La cellule est une cellule en verre cylindrique à double paroi d'un volume total de 400 ml.

La température est fixée et régulée à $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ à l'aide d'un thermostat (Julabo F32MC). La solution est naturellement aérée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique avec un barreau aimanté de 2 cm de long ($V_r = 275 \text{ rpm}$).

Les essais électrochimiques sont effectués avec un montage classique à trois électrodes comprenant une électrode de travail correspondant au matériau à étudier, une électrode de référence (KCl) et une grille de carbone pour la contre électrode.

Le temps de test est 30 min pour chaque substrat.

Le dispositif est montré sur la figure (VI.22) ci-dessous :



Figure VI.22. Dispositif expérimental du test de corrosion (NaCl 3.5%)

1 : thermomètre, 2 : contre électrode en carbone, 3 : électrode de référence KCl, 4 : électrode de travail, 5 : porte substrat dans une cellule à double parois, 6 : agitateur (mark Heidolph MR 3001 K), 7 : partie de traitement des données (Princeton Applied Research PARSTAT 4000), 8 : écran pour afficher les résultats à l'aide de logiciel Versa Studio), 9 : système pour contrôler la température et la garder constante.

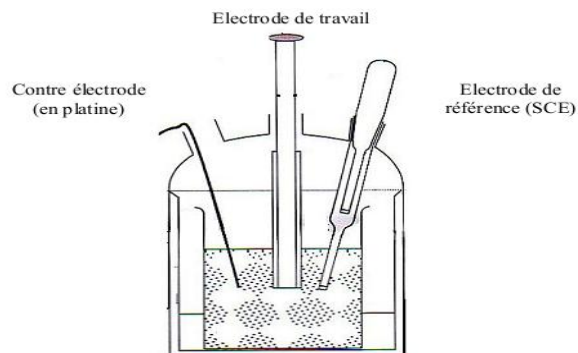


Figure VI.23 : Présentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques

VI.3.3.5.a Courbes potentiodynamiques (volt-ampérométriques)

La résistance à la corrosion des métaux purs est en général fonction du classement des potentiels d'équilibre ; mais il existe des cas particuliers suivant que le produit de corrosion protège ou non le métal. La passivité est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion d'un certain nombre de métaux ou alliages tels que le silicium de

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

titane, le chrome et les aciers inoxydables. Certains métaux ou alliages peuvent être passifs par exposition dans des milieux passivant suffisamment oxydant.

On conséquence on dit qu'un métal est passivé si les potentiels tendent vers des valeurs plus nobles, et les vitesses de dissolution anodiques au contact d'un milieu donné deviennent inférieures à celle qu'il avait pour des potentiels moins nobles.

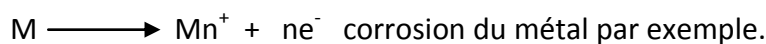
La résistance à la corrosion est surtout due à leur propriété d'autoprotection ou de passivité. Cette dernière qui est un phénomène d'inertie chimique dont l'exemple le plus connu est celui du fer qui peut devenir passif dans certaines solutions comme l'acide nitrique concentré, les solutions salines et des solutions de nitrates, chromate, bichromates.

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Une différence de potentiel a été imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On mesure la densité de courant résultant qui traverse l'électrode de travail.

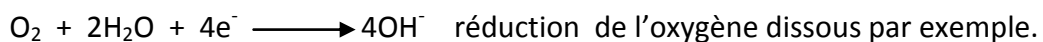
La courbe étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(i)$ exprimée en A/cm², en fonction du potentiel appliqué E, exprimé en (mV)/ ECS.

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches :

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :



Mesure de la résistance de polarisation (RP) : La mesure de la résistance de polarisation Rp est une technique peu, voire non « perturbatrice » de l'interface métal/milieu. Son principe correspond à une autre application des caractéristiques des courbes $\log(i) = f(E)$. Cette mesure consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel d'équilibre de la corrosion et de déterminer le courant $\Delta \log(i)$ correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation Rp (inverse de la pente).

Elle est définie par la formule de Stern et Geary [99] :

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

$$\Delta E / \Delta I = R_p = babc / [2,3(ba + bc) \Rightarrow_{corr}] = K / \Rightarrow_{corr}$$

Pour une variation du potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement [20].

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe.

L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients de Tafel, ba et bc , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation. L'utilisation de cette méthode s'est considérablement développé au cours des ces dernières années.

VI.3.3.5.b Courbes pontentio-cinétiques

Un métal émergé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et $E=f(\Rightarrow)$ ou $\Rightarrow=f(E)$ d'une contre électrode on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes constituent les courbes de polarisation. La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes densité - Potentiel.

VI.3.3.5.c Les résultats :

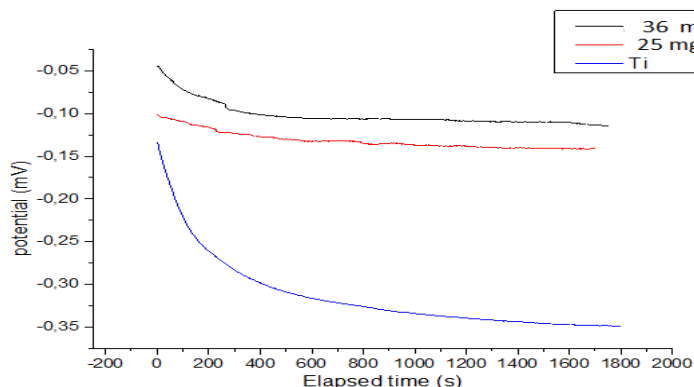


Figure VI.24 Courbe d'équilibre oxydation-réduction



Figure VI.25 : Substrat après le test de la corrosion

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

➤ Titane Ti

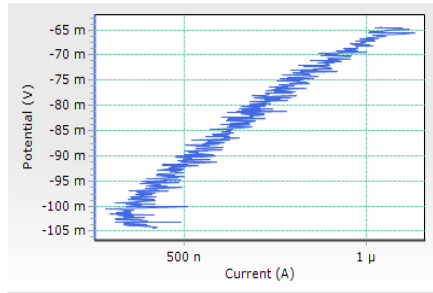


Figure VI.26 Rp Fit Results

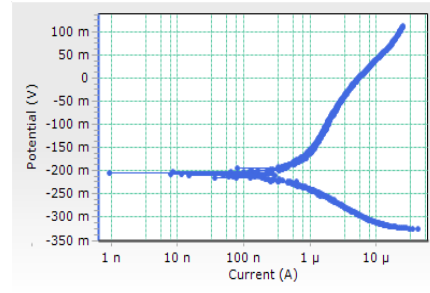


Figure VI.27 Courbe potentiodynamique Tafel

➤ Ti-Si (25mg/100mg)

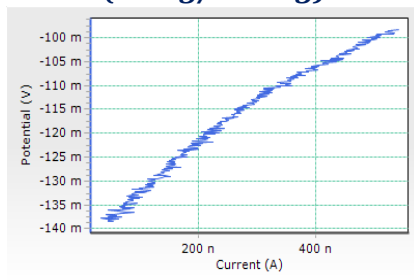


Figure VI.28 Rp Fit Results

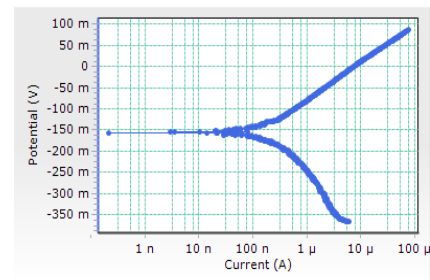


Figure VI. 29 Tafel Fit Result

➤ TiSi (36mg/100mg) TiSi (20mg/100mg)

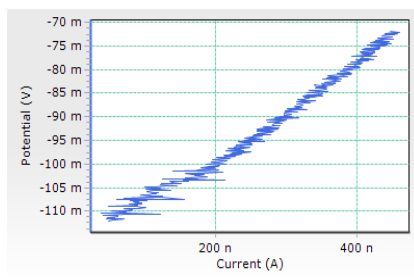


Figure VI.30 Rp Fit Results

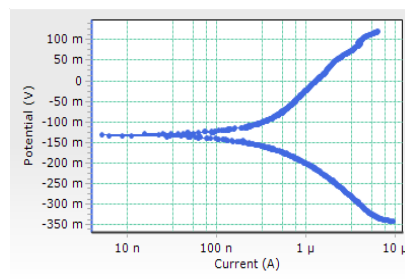


Figure VI.31 Tafel Fit Results

Les résultats finaux:

	E (I=0) (mV)	Icorr (nA/cm²)	Rp (kOhms)	CR (mpy)
Titane	-207.652	622.189	53.497	0.91314
TiSi (25mg/100mg)	-154.185	282.032	85.533	0.57113
TiSi (36mg/100mg)	-132.252	590.553	80.15	0.49269

Tableau VI.5: Résultats des tests de corrosion pendant 30 min en fonction du % Si

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

Ce tableau montre que la densité de courant la plus faible est celle qui correspond à 25 mg, donc l'oxydation est plus lente (faible quantité des ions émis par la couche Ti-Si).

On remarque sur la figure de potentiel/temps que l'échantillon avec une couche de 25 mg de silicium est plus résistant par rapport aux deux autres échantillons.

En conclusion, parmi les quantités de silicium ajoutées au titane, celle la plus faible donne les meilleures couches résistives à la corrosion.

VI.4 le Système multicouche

1. La couche céramique réfractaire

La couche céramique réfractaire, notée YPSZ (Ytria Partially Stabilised Zirconia), est constituée de zircone yttrée partiellement stabilisée ($ZrO_2 + 6-8 \%_{mas.} Y_2O_3$).

D'une épaisseur moyenne de 150 μm .

2. Une fine couche d'alumine adhérente

Une fine couche d'alumine (Al_2O_3) se forme à haute température (1100°C) par oxydation de la couche de liaison. En effet, la couche céramique YPSZ est transparente à l'oxygène. Il en résulte donc une oxydation continue de la couche de liaison pour former cette couche d'alumine. Cette couche, d'une épaisseur entre 0,1 et 0,3 μm , joue un rôle crucial car elle assure l'intégrité et la durabilité de la couche céramique.

3. La couche de liaison

La couche de liaison (CL), d'une épaisseur de 50 à 100 μm , est constituée soit d'un alliage MCrAlY (avec M = Ni et/ou Co), soit d'un aluminure de nickel modifié ou non par un élément d'alliage.

4. Le superalliage à base nickel de l'aube

Le superalliage à base de nickel, sur lequel est déposé le système barrière thermique, est actuellement de type AM1 (superalliage monocristallin). Sa composition nominale, donnée dans le Tableau VI.1 a été optimisée pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques à haute température (résistance au fluage et résistance en fatigue).

AM1	Ni	Al	Cr	Co	Ta	Ti	Mo
%	65,5	11,6	9,0	6,7	2,6	1,4	1,3

Tableau VI.6 : Composition nominale du superalliage AM1.

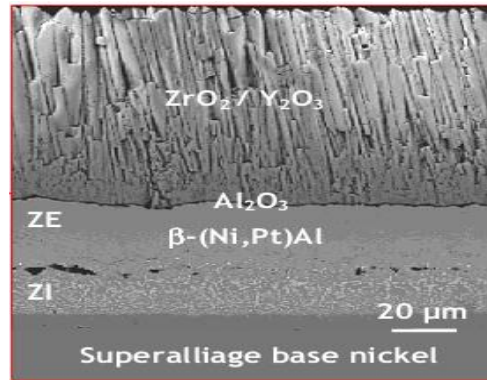


Figure VI.32 : Coupe d'un système Barrière Thermique sur aube mobile de turbine

	Coefficient de dilatation thermique ($\times 10^6 \text{°C}^{-1}$)	Épaisseur μm
Zircone.yttriée	10	150
Alumine	8 - 9	0,1-0,3
Couche de liaison	14 -16	50-100
Superalliage	13 - 17	/

Tableau VI.7: Coefficient de dilatation thermique et épaisseur des différentes couches constitutives du système BT.

VI.4 .1.Utilisation de siliciure de titane comme une couche protectrice de la couche de liaison

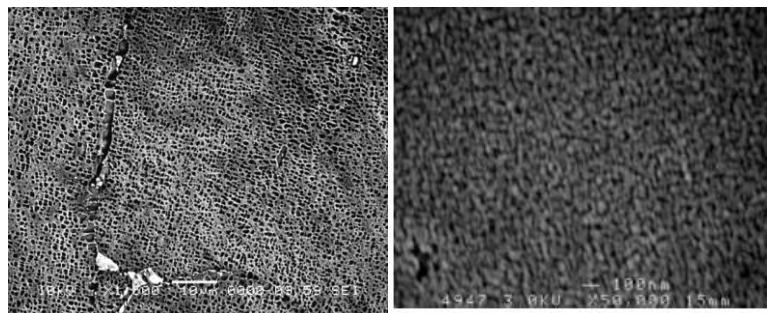


Figure VI.33 Image du MEB (a) prélevé sur l'aile de l'aube, (b) la couche de siliciure de titane

L'observation au microscope électronique révèle les microstructures représentées sur la figure VI.33. Ce type de microstructure figure VI.33(a) est commun pour les couches d'alumine adhérente de faible épaisseur produite sur la surface de la couche de liaison des superalliages à base de Nickel à précipitation de la phase γ' . La figure VI.33 (b) montre la morphologie et la dimension de la couche d'alumine adhérente de faible épaisseur. Les particules dans les deux microstructures paraissent fines et granulaires. Ces réseaux sont denses et continus.

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

Les siliciures de titane à structure hexagonale compacte, jouent également un rôle important : leur présence entre la couche de liaison et la couche céramique réfractaire YSPZ favorise la résistance au-dessus de 700°C et les caractéristiques de ductilité.

Dans la couche céramique réfractaire, à des températures supérieures à 700 °C, les vides entre les grains sont plus grands et permettent le passage des particules d'oxygène et de soufre (infiltration dans les espaces inter-colonnaires de la couche de céramique), qui réagissant avec la couche de liaison peuvent former des oxydes (Al_2O_3) et des sulfure, celles-ci participent à la dégradation de la stabilité du fonctionnement des aubes de la turbine,

Ce phénomène peut conduire à des fissurations en condition de service qui mènent à la perte d'une partie de la protection thermique [98]. Par ailleurs, une interaction chimique peut survenir entre l'oxygène, le soufre et la couche de liaison, susceptible de provoquer une dissolution de la couche de céramique, dans les cas extrêmes, on peut avoir un écaillage de ses surfaces externes. Par conséquent, la formation d'oxyde d'aluminium dans la couche de liaison réduit énormément les performances à haute température.

Dans la couche de siliciure de titane, les vides entre les grains sont plus petits et opposent une meilleure résistance au passage d'oxygène pour réagir avec la couche de liaison et constitue de ce fait un frein à la pénétration de la corrosion.

Par ailleurs, les dislocations produites par le fluage dans la couche céramique rencontrent, au cours de leur déplacement, les grains de petite taille de siliciure de titane, qu'elles sont obligées de cisailer ou de contourner, nécessitant une contrainte mécanique supplémentaire. Les siliciures de titane permettent une répartition uniforme des grains de petite taille au dessus de la couche de liaison qui permet d'obtenir les caractéristiques optimales.

Il a été d'ailleurs reporté [90] que Le silicium contribue à l'amélioration de la résistance au fluage par la formation des siliciures de titane. Aux teneurs supérieures à 14-20 %, il favorise la formation de phases compactes, plus résistantes, mais d'autre part, entraînant une fragilisation de l'alliage. Ceci consolide notre proposition de remplacement de la couche d'alumine par une couche de siliciure de titane.

VI.4.2. Influence de la grosseur des grains sur la microstructure

La grosseur du grain exerce une influence marquée sur la résistance au fluage : aux températures moyennes, inférieures à 700 °C (appelée température d'équicohésion).

Les grains anormalement gros dans la couche de liaison et, surtout, les grains irréguliers avec une structure extrêmement hétérogène présentent une fragilité excessive et donnent une

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

résistance au fluage insuffisante. En contrepartie, les siliciures de titane à petits grains (30 nm) donnent des caractéristiques meilleures. Au-dessus de la température d'équicohésion, le grossissement des grains est favorable à la bonne résistance mécanique.

En utilisant les siliciures de titane nous obtenons un réseau continu et mieux réparti avec des grains fins. La résistance à la fatigue, la ductilité et la résilience s'en trouvent ainsi améliorées.

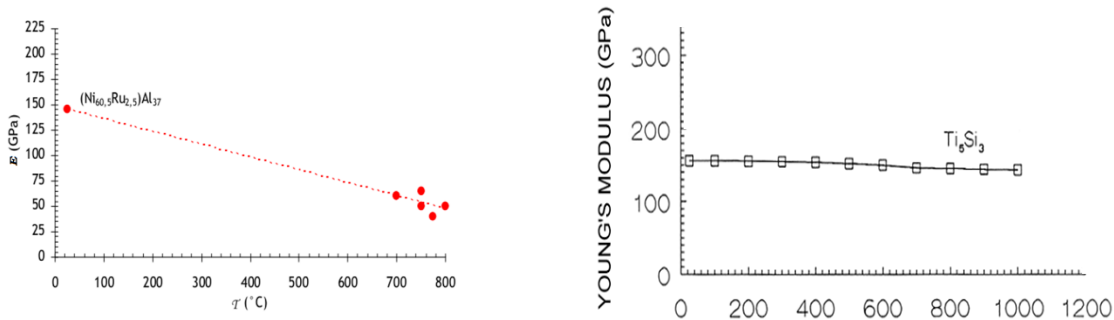


Figure VI.34 Module d'élasticité en fonction de la température a) Couche de liaison .b) Couche siliciure de titane

La couche de siliciure de titane présente une meilleure stabilité thermique du module de Young par rapport à celle de la couche de liaison.

VI.5 Conclusion

Dans ce travail, une étude expérimentale des revêtements Ti-Si-N, réalisés par évaporation thermique sous vide sur des substrats d'acier préalablement traités a été menée. Pour cela, l'influence de la température de recuit et les concentrations de Si sur les propriétés structurales, mécaniques et anticorrosives a été étudiée. Grâce à cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus qui ont conduit à la formulation des conclusions suivantes:

- La diffraction des rayons-X a montré que :
 - la structure est bien cristalline et est de type hexagonale. Les pics sont bien résolus. Le dépôt de titane pur montre des orientations préférentielles des pics (111) et une diminution des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de Si a été remarquée. Ceci est probablement dû à une structure compacte par rapport au dépôt de titane pur.
 - Le contenu de silicium a une influence importante sur la microstructure et les propriétés mécaniques des couches. La taille des cristallites calculée à partir des crêtes de DRX prouve qu'elle diminue avec l'augmentation du contenu de silicium.

Chapitre VI : Présentation des résultats et discussion

- La morphologie des dépôts, examinée par microscopie électronique à balayage, possède une structure granulaire, homogène et compacte.
- Tous les substrats sont recouverts de couches homogènes.
- Des pourcentages plus importants de silicium conduisent à des propriétés mécaniques réduites des couches et des diminutions de dureté jusqu'à ce qu'elles soient inférieures à celles du Ti-N.
- Les mesures de nanodureté sur les différents revêtements, ont révélé une bonne dureté, qui augmente avec l'addition d'azote. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.
- Les résultats obtenus des tests de corrosion nous indiquent une activité électrochimique réduite et une plus grande résistance à la corrosion dans le cas de la nitruration par rapport au dépôt de Ti pur, confirmant ainsi l'effet bénéfique de l'incorporation d'azote.
- Les couches minces de siliciure de titane avec un durcissement superficiel par l'azote peuvent constituer une alternative plus intéressante aux couches protectrices de la couche de liaison dans les aubes de la turbine à gaz.

CONCLUSION GENERALE

Avant de procéder à l'élaboration des dépôts, une étude préliminaire a été conduite pour définir les conditions opératoires optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes en composition et en épaisseur. Pour cela, on a choisi de travailler à un potentiel égal à 75 V qui correspond au rendement optimal.

Au cours de cette étude, des couches minces de Ti-Si et de Ti-Si-N ont été synthétisées par voie physique en absence et en présence du gaz d'azote avec différentes concentrations. L'ensemble des dépôts a été caractérisé d'un point de vue morphologique et structural par les techniques usuelles de caractérisation des surfaces.

On a vu encore une démonstration du pouvoir de silicium et d'azote à porter des modifications importantes sur les propriétés de titane. L'effet des additifs est considéré comme bénéfique car des améliorations des propriétés morphologiques, structurales ont été obtenues.

Le choix des conditions de dépôt a permis de produire des couches avec des épaisseurs et des compositions permettant le choix de ces dépôts comme une couche protectrice de la couche de liaison et de bien voir l'effet des additifs.

Les observations menées par microscopie électronique à balayage montrent que les dépôts ont une morphologie granulaire mais avec des modifications causées par l'ajout des additifs. Quant aux mesures réalisées par la nano-indentation, elles ont révélé des résultats acceptables pour les dépôts élaborés.

Du point de vue morphologique, l'ajout d'azote a permis de réduire l'épaisseur des couches de Ti-Si, de porter des changements aux surfaces et d'augmenter remarquablement la dureté et la résistance à l'oxydation et à la corrosion sèche.

Les résultats relatifs à l'étude structurale ont montré que les dépôts préparés en présence des additifs, tout comme celui préparé en leur absence ont une structure cristalline hexagonale compacte (hcp) et l'effet des additifs est remarquable sur les propriétés microstructurales tel que les contraintes, les tailles des cristallites et les paramètres de maille.

Le MEB et le DRX montrent une agglomération des particules dans la surface sont, en totalité, en accord avec les tailles moyennes calculées théoriquement. En plus on peut confirmer facilement l'état prédit de la surface.

Références:

- [1] [HTTPS://WWW.ISO.ORG/OBP/UI/FR/#ISO:STD:ISO:3977:-1:ED-1:V1:FR](https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:3977:-1:ed-1:v1:fr)
- [2] J. L. BECKERS & Yann GRED AY, Propriétés thermiques : matériaux pour haute température, Faculté des sciences appliquées, Département Sciences des matériaux, 1995.
- [3] M. COLOMBIE et Coll, Matériaux Métalliques, DUNOD, Paris, 2002
- [4] Techniques de l'Ingénieur, Traité des matériaux métalliques, M755.
- [5] Elaboration et qualification d'une procédure de réparation par soudage TIG d'aube de turbine à gaz en superalliage à base de nickel-INCONEL 738 .mémoire de magister Y.YAHMI. Université de boumerdes 2007.
- [6] Techniques de l'Ingénieur, Traitement thermiques des superalliages, MD1, M1165, 1996
- [7] Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β -(Ni,Pt)Al ou β -NiAl(Zr) M. Pierre-Yvan THERY THESE DE DOCTORAT
- [8] Général Electric (GE), Catalogue : turbine à gaz MS7000.
- [9] D. W. Ganday, G. Frederick R., J.T Stover, R Viswana than, Over view of Hot Section Component Repair Methods, EPRI, USA, 2002.
- [10] Siemens Turbine à Gaz V94.3A (4) Initiation à l'Exploitation BERROUAGHIA
- [11] R.G. Wellman, M.J. Deakin and J.R. Nicholls, The Effect of TBC Morphology and Aging on the Erosion Rate of EB-PVD TBCs, Tribology International, 38, N°9 (2005) 798-804.
- [12] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans and R. Darolia, A Delamination Mechanism for Thermal Barrier Coatings Subject to Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) Infiltration, Acta Materialia, 53, N°4 (2005) 1029-1039.
- [13] Structures and properties of the refractory silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ and Ti-Si-(Al) eutectic alloys Max-Planck-Institute for Iron Research, Duesseldorf, Germany Materials Technology Prof. Dr.-Ing. G. Frommeyer
- [14] S. Givccardi, C. Melandri, V. Medri, A. Bellosi, materials science and engineering, A 360 (2003) 35-45.
- [15] J. Rech, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers, 2002.
- [16] M. Dudek, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, journal of Achievements in Materials and manufacturing Engineering, 37-2 (2009) 426-421.

- [17] C. Pighini, Thèse de Doctorat, « Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface ». Université de Bourgogne, 2006.
- [18] Y. Benletreche, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers, 2011.
- [19] C. Nouveau, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers, 2001.
- [20] T. Nychporuk, thèse de doctorat, « Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : élaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications », Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [21] V.G. Erkov et al, « Si-TiO₂ interface evolution at prolonged annealing in low vacuums or N₂O ambient », Applied Surface Science, Vol.166, pp. 51-56, 2000.
- [22] H. Hidalgo, Thèse de doctorat Université de Limoges, 2003.
- [23] L. Chekour, thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2003.
- [24] C. Labidi, thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- [25] F. Ferhati, mémoire de magister Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2011.
- [26] Y. Jiang, thèse de doctorat Université Paris XI Orsay, 1992.
- [27] I. Rahil, mémoire de magister, université de Mentouri Constantine, 2008.
- [28] M. Baraket, thèse de doctorat, université de Belfort-Montbéliard, 2008.
- [29] N. El Amine, thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2009.
- [30] R. Rodriguez, J. A. Garcia, A. Medrano, M. Rico, G. Sanchez, R. Martinez, C. Labrugere, M. Lahaye, A. Gutte, Vacuum 67-26 (2002) 559-567.
- [31] P. Hones, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [32] [Http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml002.html](http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml002.html).
- [33] [Http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm1.htm.#into](http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm1.htm.#into).
- [34] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [35] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince](http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince).
- [36] [Http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html](http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html).
- [37] [Http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif](http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif).
- [38] [Http://www.upsud.fr/fr/les_formationen/les_formationen_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sante/liscences.mht](http://www.upsud.fr/fr/les_formationen/les_formationen_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sante/liscences.mht).
- [39] [Http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#into](http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#into)
- [40] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H, Thèse de Doctorat.

- [41] P. Krulevitch, A. P. Lee, P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton and M. A. Northrup, J. Microelectromechanical Systems, 5 (4), 270 (1996).
- [42] Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd :
Micro-structure et biocompatibilité Simona Andreia JACOTA POPESCU
- [43] K. Mirouh, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Université de Poitiers, (1985).
- [44] W. B. de Boer and D.J. Meyer, Appl. Phys. Lett. 58, 1286 (1991).
- [45] T. O. Sedgwick, P. D. Agnello, D. N. Ngoc, T. S. Kuan and G. Scilla, Appl. Phys. Lett. 58, 1896 (1991).
- [46] T.J. Kamins, A. Fisher – Calbrie, Appl Phys Lett. 71 (16), 2322 (1997).
- [47] P. Pascal, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2000).
- [48] M. S. Aida. Cours post graduation (2005).
- [49] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [50] G. K. Wehner, Phys. Rev. (1971) pp.690.
- [51] L. Baghriche, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique, Université de Constantine (2006).
- [52] Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters. 59 (2005)1497-1501.
- [53] [Http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html](http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html).
- [54] [Http://www.pulvérisation.fr/cathodique/ymj02_chlword4.htm](http://www.pulvérisation.fr/cathodique/ymj02_chlword4.htm).
- [55] M. S. Aida. Cours post graduation (2007).
- [56] [Http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm](http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm).
- [57] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/ablation_laser](http://fr.wikipedia.org/wiki/ablation_laser).
- [58] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/ultraviolet](http://fr.wikipedia.org/wiki/ultraviolet) \o "ultraviolet".
- [59] Y.w. Sun and y.y. Tsui,; optical materials. 29 (2007) 1111 -1114.
- [60] [Http://fr.pulsed/laser/deposition\(pld\)5.mht](http://fr.pulsed/laser/deposition(pld)5.mht).
- [61] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/pulvérisation_cathodique](http://fr.wikipedia.org/wiki/pulvérisation_cathodique).
- [62] [Http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/.chap8c.htm](http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/.chap8c.htm).
- [63] M. S. Aida, élaboration et caractérisation des couches minces de silicium amorphe hydrogène préparées par pulvérisation cathodique : étude des effets de la puissance r.f, these de doctorat.
- [64] [Http://www.cours.polymtl.caphs4312labo%20couches%20minces.doc](http://www.cours.polymtl.caphs4312labo%20couches%20minces.doc).
- [65] [Http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/martinez_guerrero/chapitre1.pdf](http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/martinez_guerrero/chapitre1.pdf).

- [66] [Http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these.html](http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these.html)
- [67] L. A. Goodman, *rca rev.* 35 (1974) 613.
- [68] C. M. Lampert. *Sol. Energy mater.* 1 (1981) 6.
- [69] H. Aknouche, Thèse de doctorat Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2009.
- [70] P. Hones, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [71] A. Niederhofer, P. Nesladek, H.D. Mannling, K. Moto, S. Veprek, M. Jilek, *Surf. Coat.Technol* (1999).
- [72] N. Menguy, « cours sur le microscope électronique à balayage (MEB)», Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés.
- [73] R. Manory, *Surface Engineering*, 3 (1987) 233-238.
- [74] P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, *Thin Solid Films* 332 (1998) 240-246.
- [75] S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol, A* 17 (1999) 2401-2420.
- [76] S. Veprek, M. Jilek, *Vacuum*, 67 (2002) 443-449.
- [77] D.S. Rickerby, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4 (1986) 2809-2814.
- [78] Y. C. Chim¹, X. Z. Ding, X. T. Zeng, And S. Zhang, *journal of Thin Solid Films*, 517(17) (2009) 4845-4849.
- [79] G. Zhang, L. Wang, S.C. Wang, Pengxun Yan, Qunji Xue, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4425-4429.
- [80] I.M. Goncharenko, Yu.F. Ivanov, Yu.A. Kolubaeva, K.A. Koshkin, O.V. Krysina, *Vacuum nanotechnologies and equipment* 1, 221 (2006). (NSC KIPT Press, Ukraine, Kharkov, 2006).
- [81] T. Suzuki, H. Umehara, *Carbon* 37 (1999) 47.
- [82] G.Bertrand, C.Savall, C. Meunier, *Surf. Coat.Technol.* 96(1997) 323.169-170 (2003).
- [83] T.Nychyporuk, thèse de doctorat, « Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : élaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications», Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2006.
- [83] C.H.Zhang,X.C. Lu, H.Wang, J.B. Luo, Y.G.Shen, K.Y. Li, *Appl.Surf.Sci.*252(2006).
- [84] X.P.Hu,G.Y.Li, M.Y.Gu, *J.Vac.Sci.Technol., A, Vac. Surf.Films* 20 (6) (2002)
- [85] M. Diserens, J. Patscheider, F. L'évy, *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998).
- [86] Zong-Jian Liu , Ning Jiang , Y.G. Shen , Xiaonian *Thin Solid Films* 516 (2008).
- [87] L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K.Pischow, E. Alves, T.C. Rojas and J.A. Odriozola:*Surf.Coat.Technol.* (2000), 133-134, 234.

- [88] T. Nychporuk, thèse de doctorat, « Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : élaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications», Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2006.
- [89] T. Nychporuk, thèse de doctorat, « Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : élaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications», Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2006.
- [90] Z.T. Yang, B. Yang, L.P. Guo, D.J. Fu Applied Surface Science 255 (2009).
- [91] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, Surface and Coatings Technology, 200 83-86(2005).
- [92] K. Yamamoto, T. Sato, K.Takahara, K. Hanaguri, Surface and Coatings Technology, 174-175 (2003).
- [93] Dayan Ma, Shengli Ma, Wang Yuan, QikunXue, KeweiXu Surface & Coatings Technology 201 (2007).
- [94] Myung Chang Kang, Jeong Suk Kim, Kwang Ho Kim; Surface & Coatings Technology 200 (2005).
- [95] Dayan Ma, Shengli Ma, KeweiXu Surface and Coatings Technology 184 (2004).
- [96] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu Surface & Coatings Technology 193 (2005).
- [97] Vipin Chawla, R. Jayaganthan, Ramesh Chandra J. Mater. Sci. Technol (2010).
- [98] L. Din, J. P. Millet, M. Abrudeau, « Comportement à la corrosion des alliages à base d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile », Bulletin Scientifique, Faculté de Génie Mécanique, Vol. 10, (2003), 29-35.
- [99] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical Polarisation I: A Theretical « Analysis of the Slop of the Electrochemical Society », vol. 104, N° 1, (1957), 559-563.

2. X-RAY DATA

2.1. Elements

Titanium, Ti (hexagonal)

ASTM cards

Card number		New index lines	Radiation	Source
Old	New			
3136	3323	2.24	Molybdenum 0.7078	Patterson [1] 1925.
	1-1207	1.34		
	1-1197	2.56		
3148	3291	2.23	Molybdenum.....	Hanawalt, Rinn and Frevel [2] 1938.
	1-1198	2.54		
	1-1198	2.34		

The Patterson pattern is one of four very similar patterns made on titanium, after four different types of physical treatment, in an attempt to determine the existence of any unknown forms.

Additional published patterns. None.

NBS sample. The titanium used for the NBS pattern was a high-purity sample from the New Jersey Zinc Co., prepared by the iodide process. Their spectrographic analysis showed the following impurities: 0.02 percent of aluminum, 0.012 percent each of iron and manganese, 0.006 percent of molybdenum, 0.004 percent of nitrogen, 0.0025 percent of magnesium, and 0.002 percent of copper.

Interplanar spacings and intensity measurements. The Patterson and the Hanawalt, Rinn, and Frevel *d*-spacings were converted from kX to angstrom units.

The three strongest lines for each of the patterns are as follows:

Pattern	1	2	3
Patterson.....	011	103	010
Hanawalt, Rinn, and Frevel.....	011	010	002
Swanson and Fuyat.....	011	010	002

Lattice constants. The structure was determined by Hull [3] in 1921. The space group is D_{6h}^4 - $P6_3/mmc$ with 2(Ti) per unit cell.

A group of unit-cell values were converted from kX to angstrom units for comparison with the NBS values.

Lattice constants in angstroms

		a	c
1921	Hull [3].....	2.98	4.73
1925	Patterson [1].....	2.957	4.701
1930	Hagg [4].....	2.959	4.739
1936	Burgers and Jacobs [5].....	2.959	4.739
1949	Clark [6].....	2.9504	4.6833 at 25°C
1953	Swanson and Fuyat.....	2.950	4.686 at 25°C

The density of titanium calculated from the NBS lattice constants is 4.503 at 25°C.

Titanium, Ti (hexagonal)

<i>hkl</i>	1925 Patterson Mo, 0.709 A		1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.709 A		1953 Swanson and Fuyat Cu, 1.5405 A 25°C	
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
	<i>A</i>		<i>A</i>		<i>A</i>	
010	2.561	40	2.55	27	2.557	30
002	2.346	40	2.34	20	2.342	26
011	2.246	100	2.23	100	2.244	100
012	1.731	40	1.72	13	1.726	19
110	1.480	40	1.473	13	1.475	17
103	1.339	50	1.333	13	1.332	16
200	-----	-----	1.278	1	1.276	2
112	1.252	40	1.251	11	1.247	16
201	1.235	30	1.232	5	1.233	13
004	1.178	10	-----	-----	1.1708	2
202	1.127	10	-----	-----	1.1220	2
014	1.067	20	-----	-----	1.0653	3
203	.991	30	-----	-----	.9895	6
211	.944	30	-----	-----	.9458	11
114	.919	30	-----	-----	.9175	10
212	-----	-----	-----	-----	.8927	4
015	.882	10	-----	-----	.8796	4
204	-----	-----	-----	-----	.8634	2
300	.851	-----	-----	-----	.8514	4
213	.821	-----	-----	-----	.8211	12
302	.802	-----	-----	-----	.8005	9

Titanium Silicide, Ti₅Si₃ (hexagonal)

ASTM cards. None.

Additional published patterns

Source	Radiation
Hansen, Kessler, and McPherson [1] 1952	Copper, K α

NBS sample. The sample of titanium silicide was prepared at NBS by Ramond F. Walker and Sylvanus F. Holley by solid-state reaction of the elements at 1,300°C for 3 hr [2]. Spectrographic analysis showed the following impurities: 0.1 to 1.0-percent aluminum; 0.01 to 0.1 percent each of calcium, chromium, iron, and zirconium; and 0.001 to 0.01 percent each of cobalt, copper, magnesium, manganese, nickel, antimony, and tin. The sample was a dark gray metallic powder.

Interplanar spacings and intensity measurements. The *d*-values reported by Hansen, Kessler, and McPherson are, as published, in angstrom units. The indices of the three strongest lines of each pattern are as follows:

Pattern	1	2	3
Hansen, Kessler, and McPherson [1]	211	112	300
National Bureau of Standards	211	112	210

<i>hkl</i>	1952 Hansen, Kessler, and McPherson Cu, 1.5418 Å		1958 National Bureau of Standards Cu, 1.5405 Å at 25°C	
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
200	A	---	A	7
111	----	--	3.220	6
002	2.54	vvw	3.010	14
210	2.41	vvw	2.569	47
102	2.37	vw	2.412	30
211	2.19	mw	2.385	100
300	2.14	w	2.198	38
112	2.11	mw	2.145	98
202	----	--	2.113	6
220	----	--	2.007	6
221	----	--	1.857	10
311	1.675	<vw	1.745	9
400	----	--	1.685	9
222	1.506	vw	1.6075	18
312	1.470	<vw	1.5056	8
321	1.421	w	1.4656	10
410	----	--	1.4180	15
213	----	--	1.4039	29
402	1.367	vw	1.4003	12
500	----	--	1.3637	15
004	1.285	w	1.2867	21
			1.2846	

<i>hkl</i>	1952 Hansen, Kessler, and McPherson Cu, 1.5418 Å		1958 National Bureau of Standards Cu, 1.5405 Å at 25°C	
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
104	A	---	A	3
223	----	--	1.2597	6
313	1.238	vvw	1.2360	7
420	1.221	<vw	1.2156	9
331	1.208	<vw	1.2040	2
421	----	--	1.1825	14
502	1.163	<vw	1.1502	11
214	1.136	<vw	1.1360	3
511	1.120	<vw	1.1275	4
323	----	--	1.1180	10
332	----	--	1.1151	11
304	1.105	w	1.1021	7
521	1.012	<vw	1.0101	9
333	0.995	<vw	1.0030	5
404	----	--	0.9897	6
602	----	--	.9813	4
610	----	--	.9785	2
432	.962	--	.9578	2
513	----	--	.9560	11
522	----	--	.9469	7
215	.951	vw	.9283	6
440	.932	<vw	.9094	8
504	----	--	.8830	8
523	.886	vvw	.8791	7
424	----	--	.8654	5
621	.870	vw	.8590	4
532	----	--	.8522	4
702	----	--	.8438	8
514	.856	<vw	.8344	5
710	----	--	.8277	4
325	.844	<vw	.8039	3
116	.838	vvw	.8008	3
206	----	--	.7913	3
524	.806	<vw	----	----
800	----	--	----	----
631	----	--	----	----
623	.782	vvw	----	----
---	.778	mw	----	----

Structural data. Pietrokowsky and Duwez [3] in 1951 determined that titanium silicide has manganese silicide-type structure, space group P6₃/mcm (No. 193), and 16(Ti₅Si₃) per unit cell. Unit-cell measurements compare as follows:

Lattice constants

		<i>a</i>	<i>c</i>
		Å	Å
1951	Pietrokowsky and Duwez [3]	7.465	5.162
1958	National Bureau of Standards	7.429	5.1392 at 25°C

The density of titanium silicide calculated from the NBS lattice constants is 3.501 g/cm³ at 25°C.

References

- [1] M. Hansen, H. D. Kessler, and J. D. McPherson, The titanium-silicon system, *Trans. A. S. M.* **44**, 518-38 (1952).
- [2] R. F. Walker and S. F. Holley, NBS Report **3252**, (March 31, 1954).
- [3] P. Pietrokowsky and P. Duwez, Crystal structure of Ti₅Si₃, Ti₅Ge₃ and Ti₅Sn₃, *J. Metals* **3**, 772-773 (1951).

