

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université M'Hamed Bougara Boumerdes**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de chimie**



**MEMOIRE**  
**Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER II**  
**En: Physico-Chimie des matériaux**  
**Par: KHELOUI Meriem**

**Thème**

Elaboration de couches minces d'alumine par  
ablation laser et leurs caractérisations

Soutenu publiquement le 21/06/2016, devant le jury composé de:

<b>Mme. F.ZIBOUCHE</b>	<b>Maitre de Conférence A à l'UMBB</b>	<b>Président</b>
<b>Mme. K.YAHIAOUI</b>	<b>Attachée de Recherche au CDTA</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mme. N.BOUDISSA</b>	<b>Maitre de Conférence B à l'UMBB</b>	<b>Co-Encadreur</b>
<b>Mme. R.SOUAG</b>	<b>Maitre de Conférence B à l'UMBB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr. F.HAMIDOUCHE</b>		<b>Invité</b>

*Dédicaces*

*A mes parents,*

*A mes frères et sœurs,*

*A mon oncle ALI,*

*A mes chères tantes,*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# REMERCIEMENTS

Je remercie, tout d'abord, ALLAH de m'avoir donné le courage et la persévérance pour accomplir mes études.

Je ne saurais ne pas remercier tous mes enseignants de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes (UMBB) qui m'ont inculqué un savoir le long de mon cursus universitaire.

Certaines de mes connaissances scientifiques acquises durant l'université ont été concrétisées au niveau du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), dans la division des milieux ionisés, avec l'équipe Interaction Laser matière, dirigée par Mme Messaci Samira. Je tiens à la remercier de m'avoir permis d'utiliser le dispositif expérimental pour mon étude. Je remercie également tout le personnel du CDTA qui m'a autorisé et facilité la préparation de ce mémoire en mettant à ma disposition les moyens nécessaires à la concrétisation de mon travail.

Je voudrais exprimer ma très grande gratitude et mes profonds remerciements à la sympathique Mme YAHIAOUI Kenza, qui a dirigé tout ce travail. Elle m'a grandement aidé, conseillé, soutenu et mis en confiance au cours de mon travail.

Je remercie également Mme HAID Fadhéla pour son aide durant les tests de nanodureté, Mr MADAOUI Nourredine pour les tests de corrosion, Mr NAIT BOUDA Lamine pour les analyses faites avec le microscope électronique à balayage, ainsi que Mmes ATMANI Djamila et SAOULA Nadia pour leurs aides lors de l'interprétation des résultats de corrosion.

Enfin, je remercie Mme ZIBOUCHE Fatima, maître de conférences à l'université M'HAMED BOUGARA\_BOUMERDES de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Mme BOUDISSA Nassima qui a eu l'amabilité d'être ma co-promotrice, et à Mme SOUAG Rafika, et Mr HAMIDOUCHE Fahim, de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail.

# *Table des Matières*

## Table des Matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I –Partie I: Dépôt par ablation laser</b>	
Introduction .....	4
I. 1.Ablation laser .....	4
I.1.1.Introduction .....	4
I.1.2.Interaction Laser-Matière .....	5
I.1.3. Formation du plasma .....	6
I.1.4. Expansion du plasma.....	7
I.1.5.Croissance des couches .....	9
I.1.6.Avantages et inconvénients du procédé PLD.....	9
<b>Chapitre I –Partie II: L'Alumine</b>	
I.2. L'Alumine .....	11
I.2.1.Structures cristallographiques d'alumine $Al_2O_3$ .....	11
I.2.2.Propriétés d'alumine ( $Al_2O_3$ ) .....	13
a . Propriétés physiques .....	13
b. Propriétés mécaniques .....	14
C. Propriétés chimiques.....	14
I.2.3.Applications .....	14
<b>Chapitre II – Techniques expérimentales</b>	
Introduction .....	16
II.1.Dispositif expérimental de dépôt par PLD .....	16
II.1.1.le laser " source d'excitation" .....	16
II.1.2. Système de focalisation .....	16
II.1.3. Enceinte de dépôt et système de pompage.....	17
II.2. Différentes techniques de caractérisation .....	18
II.2.1.la diffraction des rayons X.....	18
II.2.2.La spectrophotométrie UV-Visible.....	19
II.2.3.Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	21
II.2.4.Nanoindentation .....	22

II.2.5. Analyse électrochimique.....	24
--------------------------------------	----

### **Chapitre III- Résultats et Discussions**

Introduction.....	26
III.1. Estimation du flux laser.....	26
III.2. Préparation des substrats.....	26
III.3. Conditions d'élaborations des couches minces d'alumine.....	27
III.4. caractérisations des couches minces d'alumine.....	28
III.4.1. Propriétés structurales.....	28
III.4.2. Morphologie des couches minces.....	29
III.4.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....	32
III.4.4. Analyse avec l'indenteur.....	35
III.4.5 .Analyses électrochimiques.....	38
III.4.5.1.Potentiel d'abandon.....	38
III.4.5.2.Etude de la caractéristique courant-tension des couches minces.....	39
III.4.5.3.Etude de l'effet corrosif.....	42
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>45</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>47</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Représentation schématique du principe de la PLD.....	4
<b>Figure I.2:</b> Schéma représentant l'expansion du plasma.....	7
<b>Figure I.3:</b> Poudre d'alumine.....	11
<b>Figure I.4:</b> (a) Vue de côté, (b) Vue de dessus de la maille hexagonale d'alumine $\alpha$ . Les sphères vertes représentent des atomes d'aluminium et les rouges des atomes d'oxygène.....	12

### Chapitre II

<b>Figure II.1:</b> Bâti de PLD au CDTA.....	17
<b>Figure II.2:</b> Chambre de dépôt.....	18
<b>Figure II.3:</b> Schéma de la diffraction de Bragg.....	19
<b>Figure II.4:</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre.....	20
<b>Figure II.5:</b> Photo du spectrophotomètre UV VIS PIR (VARIAN CARY 500).....	20
<b>Figure II.6:</b> Schéma de principe d'un MEB.....	22
<b>Figure II.7:</b> Représentation schématique du dispositif expérimentale d'indentation instrumenté .....	23
<b>Figure II.8:</b> Courbe charge/décharge typique issue d'indentation.....	24
<b>Figure II.9:</b> Présentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques.....	25

### Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Image avec un microscope optique de l'impact laser sur un film polaroid à 20mJ.....	26
<b>Figure III.2:</b> Porte substrat.....	27
<b>Figure III.3:</b> Analyse par DRX des couches minces élaborées sous vide et à différentes pressions d'oxygène.....	28

<b>Figure III.4:</b> Morphologie des couches minces d'alumine par MEB et sous vide.....	29
<b>Figure III.5:</b> Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à 0.01 mbar d'O <sub>2</sub> .....	30
<b>Figure III.6:</b> Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à 0.02 mbar d'O <sub>2</sub> .....	30
<b>Figure III.7:</b> Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à 0.03 mbar d'O <sub>2</sub> .....	31
<b>Figure III.8:</b> (a) Transmission et (b) Réflexion des couches minces d'alumine sous vide et à différente pression d'oxygène.....	32
<b>Figure III.9:</b> Détermination du gap optique des couches minces d'alumine sous vide et à 0.01, 0.02 et 0.03 mbar d'O <sub>2</sub> , par la méthode de Tauc.....	33
<b>Figure III.10:</b> Plusieurs courbes charge et décharge des couches minces d'alumine élaborées à 0.02 mbar d'O <sub>2</sub> .....	35
<b>Figure III.11:</b> Courbe charge et décharge des couches minces d'alumine élaborées sous vide et à différentes pressions d'oxygène.....	36
<b>Figure III.12:</b> Variation de la dureté et du module d'Young des couches mince d'alumine élaborées sous vide et à différentes pression d'oxygène.....	36
<b>Figure III.13:</b> Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps et à différents pressions d'O <sub>2</sub> .....	38
<b>Figure III.14:</b> Courbes de polarisation de Tafel des couches minces d'alumine élaborées sur l'acier inoxydable 304L sous vide et à différentes pressions d'O <sub>2</sub> .....	40
<b>Figure III.15:</b> Photos des couches minces d'alumine élaborées sur l'acier inoxydable à 0.03 mbar d'O <sub>2</sub> (a) avant et (b) après corrosion.....	42
<b>Figure III.16:</b> Image par un microscope optique des couches minces d'alumine élaborées sur acier inoxydable 304 L sous vide et à différentes pressions d'O <sub>2</sub> .....	43

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1:** Propriétés physiques et thermiques d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....13

**Tableau I.2:** Propriétés mécaniques d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....14

### Chapitre III

**Tableau III.1:** Conditions d'élaboration des couches minces d'alumine.....28

**Tableau III.2:** Epaisseurs et gap optiques des couches minces d'alumine sous vide et à différentes pressions d'oxygène.....34

**Tableau III.3:** Paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel.....41

# *Introduction Générale*

## Introduction générale

C'est grâce au postulat d'Albert Einstein en 1916 de l'existence de l'émission stimulée que le concept d'un rayonnement appelé LASER a été introduit dans la physique. Ce mot LASER vient de l'acronyme "**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation". Cependant, Il a fallu encore 50 ans, en 1960 pour que le premier laser voit le jour, c'est le laser à Rubis construit par Maiman. Depuis, étant d'un grand intérêt pour les industriels et les scientifiques, les applications des lasers ont rapidement évolué (soudage, découpe, dépôt de couche mince, séparation isotopique, télécommunications...) [1].

De nombreuses méthodes sont couramment utilisées pour déposer un matériau en couche mince [1]:

- Les méthodes physiques (Physical Vapor Deposition (PVD)) incluant l'évaporation sous vide, la pulvérisation ionique (qui se fait à basse température).
  - Les méthodes chimiques (Chemical Vapor Deposition (CVD)) incluant le dépôt en phase vapeur (réaction chimique entre l'atmosphère et le substrat).
  - Les méthodes de dépôt par plasma telle que les torches (plasma thermique) ou le dépôt par pulvérisation cathodique.
  - Le dépôt électrolytique.
  - Les dépôts par jet moléculaire (MBE).
  - Le dépôt de couches minces par ablation laser, appelée "PLD" qui vient d'acronyme "**P**ulsed **L**aser **D**eposition".

Ces méthodes ont vu le développement de quelques variantes comme, la CVD assistée par plasma (PACVD), le dépôt assisté par évaporation laser (LAPVD).

C'est la dernière technique appelée PLD que nous allons utiliser dans le présent travail pour la synthèse des couches minces. Cette dernière a connu un début difficile dès l'apparition des lasers. De nombreux problèmes tel que les taux de répétition des tirs lasers (une fraction du Hertz) pas assez grand et les nombreux problèmes aussi bien théoriques qu'expérimentaux à résoudre ont fait que cette technique n'a pas connu d'évolution significative. A ce moment là, les efforts de recherche étaient surtout centrés sur la fusion par confinement inertiel. C'est Smith et Turner en 1965 qui ont déposé la première couche mince [2]. Mais c'est Breech et

Cross [3] qui ont utilisé en premier le laser à Rubis pour évaporer de la matière à partir d'une cible solide.

A l'heure actuelle le dépôt de couches minces par ablation laser est devenue une voie prometteuse du fait qu'elle permet d'obtenir des matériaux très divers (pour la microélectronique, les capteurs, le biomédical, la décoration.....) mais aussi des matériaux à stœchiométrie complexes qui ne sont obtenus par aucune autre méthode, l'exemple le plus couramment cité est le supraconducteur (YBaCuO) déposé en couches minces par ablation d'une cible composite obtenue par compactage d'un mélange de trois oxydes. Ce sont ces nombreux avantages qui font le succès de cette méthode [4].

Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible solide en rotation qui se trouve dans une chambre sous vide ou à faible pression d'un gaz résiduel (de 5 à 10 Pa). La cible s'évapore, formant ainsi une vapeur qui s'ionise et produit un plasma luminescent. Ce plasma transporte les espèces évaporées et ionisées de la cible vers un substrat où elles se déposent. Une couche mince se forme alors sur le substrat [1, 4].

L'ablation laser passe par quatre étapes successives:

- L'interaction laser matière.
- La formation du plasma.
- Le transport des espèces de la cible au substrat.
- La formation de la couche mince sur le substrat.

Cependant, la technologie des dépôts par ablation laser, contrairement aux autres méthodes conventionnelles, n'a pour l'instant pas pu investir le domaine industriel, du fait notamment de la taille des substrats utilisables, de la complexité des phénomènes mis en jeu et de nombreux problèmes encore à résoudre. Ce sont des conditions essentielles à éclaircir pour rendre un procédé industriel. De plus, la formation de gouttelettes qui viennent se déposer sur la couche et lui font perdre ses qualités structurales est un problème resté longtemps incompris [1, 4].

Une très large gamme de matériaux est utilisée comme cible pour être déposée par la technique PLD en couche mince. On a les cibles métalliques pures tel que l'aluminium [1, 4], le carbone..., les oxydes [1, 4], des cibles complexes tel YBaCuO [1, 4] etc. Une simple recherche bibliographique peut aboutir à des milliers d'articles avec une fréquence de publication par année surprenante. Parmi ces matériaux, l'alumine a été choisit. Il présente un ensemble non négligeable de propriétés sur le plan chimique, optique ou mécanique.

L'alumine est un composé très dur. A température ambiante, il est inattaqué par les composés chimiques courants. Il fond à plus de 2000 °c. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermique...etc. [5].

Comme on l'utilise dans la réalisation de nouveaux composants pour des dispositifs Micro-Electro-Mécanique, et dans le développement de couches multifonctionnelles afin d'améliorer la maîtrise du procédé de dépôt de couches d'alumine [6].

Les oxydes d'aluminium possèdent des comportements d'émetteurs de lumière dans l'ultraviolet et le visible. Les alumines peuvent présenter des bandes d'émissions ultraviolettes dues à la présence de lacunes d'oxygène dans leurs structures. De plus lorsqu'une faible proportion de métaux de transition est substituée aux aluminiums, l'alumine émet à des longueurs d'onde précises dépendant de l'impureté introduite et de sa concentration [7]. C'est pour ces nombreuses propriétés, que nous avons pensé à le synthétiser en couches minces.

Pour ce travail de mémoire, nous avons structuré le manuscrit comme suit:

Le premier chapitre divisé en deux parties dont la première abordera la description de l'ablation laser en commençant par l'interaction entre le laser et la cible solide à la formation et l'expansion du plasma, jusqu'au dépôt de la couche mince. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description du matériau que nous voulons synthétiser en couches minces "l'Alumine".

Le second chapitre sera consacré à la description détaillée des différents éléments du dispositif expérimental ainsi qu'aux différents outils de caractérisations des couches élaborées utilisés (diffractomètre des rayons X, microscope électronique à balayage, indenteur, banc de corrosion).

Un troisième chapitre sera consacré aux résultats obtenus et à leur interprétation

Enfin nous résumerons les principaux résultats de ce mémoire dans une conclusion générale.

*CHAPITRE I:*

*Partie I:*

*Dépôt par ablation laser*

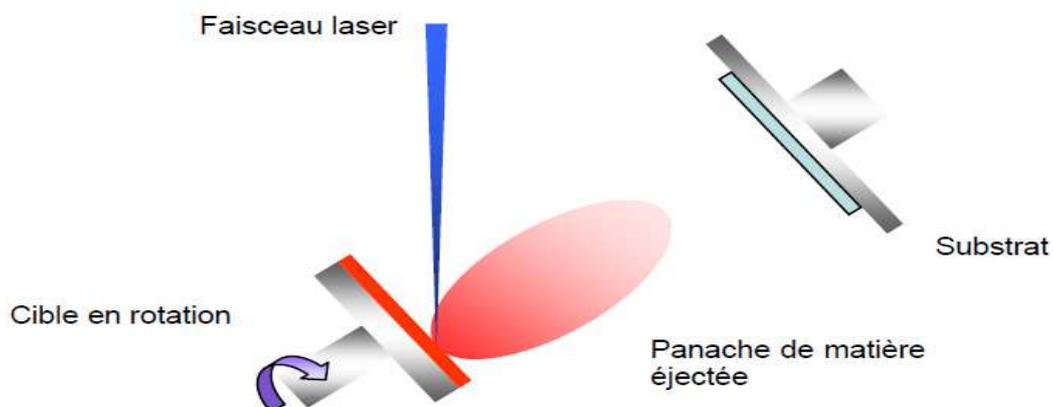
## Introduction

Ce chapitre aborde deux parties. La première, aborde la présentation de la technique que nous avons utilisée pour synthétiser les couches minces d'alumine, c'est la technique de dépôt de couches minces par ablation laser. Et la seconde partie, c'est la présentation de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ainsi que ses propriétés et diverses applications.

### I. 1. Ablation laser

#### I.1.1. Introduction:

L'ablation laser est le processus d'enlèvement de matière de la surface d'un solide par l'irradiation d'un faisceau laser [8]. La technique de dépôt de couche mince par ablation laser connu sous le nom l'acronyme de "Pulsed Laser Deposition" (PLD) a été mise en œuvre pour la première fois en 1965 par Smith et Turner, ensuite elle s'est développée vers la fin des années quatre-vingt [9]. Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel émettant dans l'ultra-violet (U.V), sur une cible en rotation. De la matière est éjectée sous l'effet de l'interaction du laser avec le matériau cible. L'interaction laser-cible se traduit, dans certaines conditions dépendant aussi bien des caractéristiques du faisceau laser que celles de la cible, par une éjection de matière s'accompagnant de la formation, au-dessus de la cible, d'un panache lumineux d'espèces excitées, atomes, ions, molécules, électrons, appelé plasma. Le matériau éjecté est transporté grâce à ce milieu plasma jusqu'au substrat, où il se condense et forme une couche mince qui peut être amorphe, polycristalline selon les énergies des espèces et la température et la nature du substrat. Une illustration schématique est illustrée sur la figure 1:



**Figure I.1:** Représentation schématique du principe de la PLD.

On peut diviser le processus d'ablation laser en quatre grandes étapes :

- l'interaction laser – cible.
- la formation du panache plasma.
- l'expansion du panache.
- La croissance des couches.

### I.1.2. Interaction Laser-Matière:

Lors de l'interaction d'un faisceau laser avec le matériau cible, une partie de l'énergie laser est absorbée et une autre partie est réfléchi. Le mécanisme d'ablation dépend d'une part du laser utilisé (longueur d'onde, durée de l'impulsion et densité d'énergie appelée également fluence  $f$ ) et d'autre part des caractéristiques optiques (coefficient de réflexion  $R$ , coefficient d'absorption  $\alpha$ ...) et thermodynamiques (diffusivité thermique  $K$ ...) de la cible.

L'absorption du rayonnement laser (longueur d'onde  $\lambda$ ) par le matériau cible est généralement décrite par la loi de Beer-Lambert [9]:

$$I(z) = I_0(1 - R)e^{-\alpha z} \quad (\text{I.1})$$

Tel que :

$I(z)$ : intensité de l'onde à la profondeur  $z$ .

$I_0$ : intensité de l'onde incidente.

$R$  : le coefficient de réflexion du matériau cible qui dépend de la longueur d'onde laser et de la température.

$\alpha$ : le coefficient d'absorption du matériau cible et il est de la forme [9]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

$\lambda$ : Longueur d'onde laser et  $k$  le coefficient d'extinction qui dépend de l'énergie du photon qui est pour un laser KrF de 5 eV.

L'énergie sera absorbée sur une profondeur caractéristique  $\delta$  appelée aussi épaisseur de peau tel que:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{I.3})$$

Cette énergie sera transformée en chaleur qui se propage sur une distance égale à la longueur de diffusion thermique définie par [9]:

$$\delta_{th} = 2\sqrt{D\tau} \quad (\text{I.4})$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion thermique.

et  $\tau$  est la durée de l'impulsion laser.

La description de l'interaction est souvent délicate car des phénomènes de type thermiques et non thermiques interviennent simultanément. Dans un simple processus thermique, le chauffage généré par l'absorption des photons conduit à la vaporisation de la cible. Un processus non-thermique fait intervenir une grande variété de mécanismes se traduisant par l'excitation et la rupture de liaisons spécifiques [10]. D'autres processus photochimiques et/ou mécaniques entraînent l'éjection de particules liquides ou solides de la cible.

### **I.1.3. Formation du plasma:**

Avant d'entamer cette partie, posons nous la question qu'est ce qu'un plasma?

#### **❖ Le plasma?**

Les plasmas peuvent être naturels (aurores boréales, étoile, éclairs...) ou artificiels créés par un champ électrique (plasma basse pression, réacteur à fusion nucléaire...) [6]. Ils sont généralement considérés comme le quatrième état de la matière.

Un état plasma doit satisfaire trois conditions:

- La condition de quasi neutralité c'est à dire électriquement le plasma est neutre. Si on désigne par  $n_i$  et  $n_e$  sont la densité des ions et des électrons respectivement; la condition  $Z.n_i=n_e$  doit être satisfaite,  $Z$  étant le degré de charge.
- La seconde condition est le comportement collectif des espèces constituant le plasma. Cette condition implique que les particules chargées vont interagir a grandes distances sous l'effet d'un champ électrique.

La troisième condition pour un plasma est d'avoir moins de collisions entre les espèces neutres et ionisées.

#### **❖ Les plasmas d'ablation**

Pour former un plasma en PLD, une énergie seuil dépendant du matériau irradié doit être atteinte. Lors l'irradiation laser d'une cible, les particules éjectées restent d'abord confinées près de la surface de la cible dans une couche appelée couche de Knudsen. Elle a, parallèlement à la cible, les mêmes dimensions que la tache focale du laser. Son épaisseur est inférieure à quelques libres parcours moyens (1-10  $\mu\text{m}$ ). Elle est principalement composée d'ions et d'électrons mais on y trouve également des atomes neutres, des particules diatomiques, et des gouttelettes de matériau de fusion. La forte densité de particules régnant

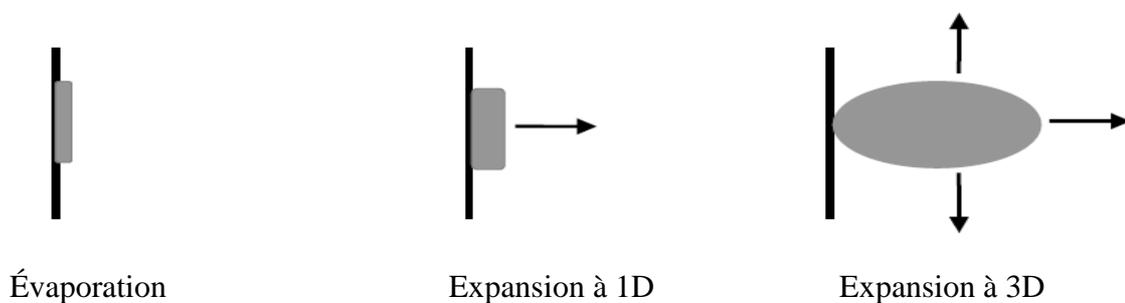
dans la couche de Knudsen ( $10^{19}$ - $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) favorise les collisions entre les particules ce qui entraîne une thermalisation de la couche. L'ionisation des particules dans la couche de Knudsen et dans le plasma s'effectue par collisions entre les particules mais également par absorption d'une partie du faisceau laser. C'est par l'intermédiaire d'électrons primaires que l'ionisation du plasma se produit. Ces derniers sont produit par plusieurs effets, le plus probable est l'absorption multiphoniques (pour un laser KrF l'énergie du photon est de 5 eV). Les processus de photo-ionisation et de bremsstrahlung inverse sont responsables de l'ionisation massive dans la vapeur. Ils sont considérés comme des mécanismes dominants dans les processus d'absorption photonique et cela dans le cas des plasmas produit par laser.

#### I.1.4. Expansion du plasma

Pendant l'impulsion laser l'expansion du plasma débute. Le nuage de matière se détend proche de la surface de la cible. Le plasma est alors en expansion isotherme [11]. Cette expansion est de la forme  $\sin^n\theta$  ( $\theta$  est l'angle par rapport à la normale à la cible) lui donnant la forme d'une plume, d'où le nom qui lui est souvent assigné. En français le mot plume est remplacé par panache.

Après l'impulsion laser, l'énergie thermique est convertie en énergie cinétique des particules, l'expansion devient alors adiabatique à une dimension (1D) et reste à 1D pendant plusieurs centaines de nanosecondes jusqu'à ce que les gradients de vitesses s'équilibrent dans les trois directions de l'espace, l'expansion devient alors tridimensionnelle (3D) (figure (I.2)) [12].

Cette expansion très directionnelle est responsable de la non uniformité spatiale de l'épaisseur de couches déposées.



**Figure I.2:** Schéma représentant l'expansion du plasma.

#### **I.1.4.1 Cas de l'expansion sous vide:**

En régime sous vide, soit des pressions de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar et jusqu'à  $10^{-3}$  mbar environ. L'expansion du plasma est considérée comme adiabatique, sans perte ni gain d'énergie. Le libre parcours moyen est de l'ordre de 1 m, les particules subissent peu de collisions et le régime d'expansion est libre. La position du front plasma varie linéairement avec le temps, l'expansion étant unidimensionnelle pendant environ 200 ns et tridimensionnelle ensuite. Les particules ont des vitesses de l'ordre de 15 à 90 km/s et des énergies de l'ordre de 100 à 400 eV. Les quelques centimètres de la distance cible-substrat sont parcourus en un temps de l'ordre de la microseconde. La vitesse des particules augmente si la fluence augmente et les particules les plus légères et les plus ionisées sont les plus rapides du fait de la création d'un champ ambipolaire entre les électrons qui quittent en premier la cible et les ions qui viennent après [4].

#### **I.1.4.2 Cas de l'expansion en présence d'un gaz:**

En réalité la synthèse des couches minces se produit le plus souvent sous atmosphère contrôlée, on parle alors de PLD réactive. Un large domaine de pression est utilisé allant des basses pressions aux très grandes (5mbar). Pour une pression de 0,1 mbar par exemple, les collisions entre les espèces et les molécules (ou les atomes) du gaz ambiant correspondent à un libre parcours moyen de l'ordre de 0,6 mm [4]. L'expansion du panache se traduit par l'existence de trois régimes successifs:

- a) l'expansion libre semblable à celle décrite pour l'expansion sous vide mais qui ne dure que quelques centaines de nanosecondes
- b) l'expansion d'une onde de choc.
- c) l'expansion limitée par des forces de viscosité.

La vitesse des particules est de l'ordre du km/s et leur énergie de 10 à 100eV. Au cours de cette étape peuvent intervenir des réactions chimiques entre les espèces du plasma et le gaz ambiant, et il peut faciliter la condensation en phase gazeuse. Les propriétés du plasma jouent un rôle prépondérant sur la croissance des couches minces. Les techniques de diagnostics in-situ du plasma comme la spectroscopie d'émission optique, permettent d'avoir accès à des informations essentielles pour contrôler les propriétés des couches déposés.

### I.1.5. Croissance des couches:

Lorsque les particules du plasma arrivent à la surface, après un vol de quelques dizaines de mm, elles vont se condenser à sa surface pour former une couche mince. La formation de la couche est un phénomène complexe, faisant intervenir les caractéristiques des particules incidentes avant l'impact sur le substrat (Nature et densité des différentes espèces, distribution spatiale, énergie cinétique, état d'excitation) et des propriétés physico-chimique du substrat (nature, température de surface, état de cristallisation et éventuellement orientation, état de surface réactivité) [10].

Dans le cas de la PLD le plasma peut atteindre des taux d'ionisation  $> 50 \%$  et une énergie cinétique moyenne supérieure à 1000 eV [13]. Ce procédé fournit des particules incidentes d'énergie cinétique très élevée et un flux instantané de particules lui aussi très élevé. Ceci peut modifier et rendre l'interaction entre les atomes incidents et la couche en croissance nettement plus complexe que dans les méthodes conventionnels de dépôt de couche mince tel que (l'évaporation, la CVD ou la pulvérisation) et difficile à décrire par des approches d'équilibre thermodynamique. Comme l'ont montré certains auteurs tels que Blank *et al.* [13], il est par exemple possible de passer, pour un même couple de matériaux substrat-couche mince, d'une croissance en îlot à une croissance couche par couche simplement en faisant varier la fréquence du laser, les autres paramètres étant maintenus constants. Toutes ces particularités, jointe à la possibilité qui lui est spécifique de transférer une composition chimique complexe de la cible au substrat, contribuent au fait que la PLD est reconnue comme permettant de déposer des couches présentant des propriétés particulières (phases notamment) de matériaux difficiles voire impossibles à obtenir autrement [13].

### I.1.6. Avantages et inconvénients du procédé PLD:

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de dépôts de couches minces, parmi lesquelles nous citons:

- La PLD présente une bonne adhérence des couches à tous types de substrats.
- Elaboration des matériaux à stoechiométrie et structure cristalline complexe.
- Taux de dépôt très important avec croissance de la couche mince (1 à 5 Å).
- Énergie cinétique élevée (quelques dizaines d'eV) des espèces de la cible peut contrôler la densité, la taille des grains et l'orientation cristallographique. Ainsi elle favorise la diffusion de surface et l'activation des réactions chimiques pour la formation des couches minces.

Parmi les inconvénients de cette technique, on peut citer :

- Petite surface de dépôt non uniforme des couches.
- Présence de particules de taille micrométrique qui se déposent après la formation de la couche mince.

*CHAPITRE I:*

*Partie II:*

*L'Alumine*

**Introduction:**

L'alumine ou l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), est un composé céramique de couleur blanche ou presque transparente dans la nature. L'aspect incolore de l'alumine est attribué à l'absence des impuretés métalliques dans sa composition. L'alumine existe intrinsèquement sous forme de corindon ou de pierres précieuses telles que rubis et saphir, qui ayant des constituants métalliques offrent la teinture à leur apparence [14].

Le procédé utilisé pour obtenir l'alumine à partir de la bauxite est le procédé Bayer. Après broyage, la bauxite est attaquée à chaud, sous pression, par de la soude, ce qui permet d'obtenir une liqueur d'aluminate de soude insolubles en suspension. Cette liqueur est ensuite décantée : les oxydes de fer et de silicium forment une boue rouge, chimiquement inerte, qui est évacuée vers un site de déversement approprié, la liqueur restante est envoyée dans des décomposeurs pour précipitation de l'alumine, qui est ensuite récupérée par filtration et calcinée [15].



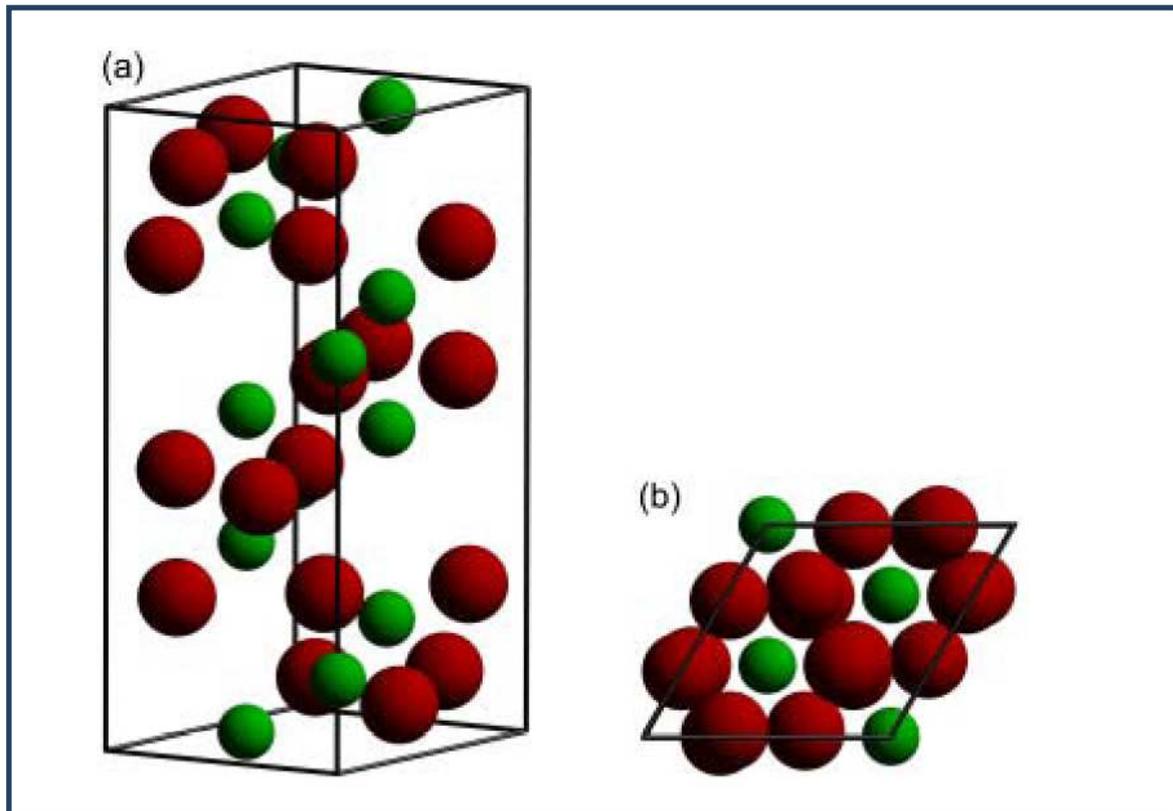
**Figure I.3:** Poudre d'alumine.

**I.2 L'alumine****I.2.1 Structures cristallographiques d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :**

Trois grandes familles d'alumine peuvent être distinguées :

- **les hydrates:** trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , oxyhydroxyde d'aluminium  $\text{AlOOH}$ ;
- **les alumines de transition:** elles sont le résultat de la décomposition des hydrates (phases  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , ...).
- **l'alumine  $\alpha$ :** correspondant à la phase ultime de la décomposition thermique de l'alumine, elle est la phase thermodynamiquement stable de l'alumine. Le saphir (ou corindon) est la forme monocristalline de l'alumine  $\alpha$  [13].

Sa structure résulte de l'empilement hexagonal compact des ions oxygène, les ions aluminium occupant  $2/3$  des sites interstitiels octaédriques du réseau ainsi formé. La maille élémentaire est rhomboédrique et admet comme paramètre  $a' = 5,13 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55^\circ 06'$ , soit pour la maille hexagonale correspondante :  $a = 4,758 \text{ \AA}$  ;  $c = 12,991 \text{ \AA}$  [10].



**Figure I.4:** (a) Vue de côté, (b) Vue de dessus de la maille hexagonale d'alumine  $\alpha$ . Les sphères vertes représentent des atomes d'aluminium et les rouges des atomes d'oxygène.

**La structure de l'alumine  $\gamma$**  est quant à elle basée sur une structure spinelle de type  $AB_2O_4$  (paramètre de maille  $a = 7,939 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS 50-471) dans laquelle :

- 32 ions  $O^{2-}$  occupent tous les sites dédiés aux oxygènes de la structure spinelle;
- les ions  $Al^{3+}$  sont répartis sur deux types de couche : sur une première couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième, les ions  $Al^{3+}$  occupent les sites tétraédriques et octaédriques;
- les lacunes sont distribuées aléatoirement dans les sites tétraédriques [13].

**Les phases de transitions** sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions

$Al^{3+}$  dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase  $\alpha$  [5].

## I.2.2. Propriétés d'alumine ( $Al_2O_3$ ):

### a. Propriétés physiques:

L'alumine est favorable pour sa faible densité (voir tableau I.1), ce qui le rend plus léger par rapport aux autres métaux. L'alumine résiste à la variation de la température grâce à sa capacité calorifique spécifique inhérente (774,977 J/kg.k) lui permettant de s'adapter aux températures de l'environnement extérieur. Par ailleurs, l'alumine possède une faible conductivité thermique comprise entre 10 et 40 mW/k, et il peut ainsi supporter des températures extrêmes et résistive à tout transfert de chaleur (Black et Hastings, 1998 [14].

En outre, l'alumine possède quelques propriétés thermiques excellentes par exemple, il a un point de fusion élevé de 2053 K. Néanmoins, la température de fusion peut être considérablement abaissée par la présence d'impuretés ou d'autres éléments de l'alumine qui forment les phases secondaires d'alliage (Black et Hastings, 1998). D'autres propriétés physiques et thermique du monocristal  $\alpha$ -alumine et leurs les valeurs respectives sont indiquées dans le Tableau suivant [14] :

**Tableau I.1:** Propriétés physiques et thermiques d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ).

Propriétés	Valeurs
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,9
Poids moléculaire (g/mole)	102
Température maximale d'utilisation sous air (c°)	1700-1800
Conductivité thermique (W/m.K)	40 (25°C) 10 (1000°C)
Chaleur spécifique (J/kg.k)	774.977
Coefficient de dilatation thermique (k-1.10 <sup>-6</sup> )	7,9 – 8,8 (25-1000°C)
Température de fusion (J/Kg.mol) × 10 <sup>-6</sup>	108,86
Point de fusion (k)	2053
Point d'ébullition(k)	3253

### b. Propriétés mécaniques:

L'alumine est bien connue de sa grande dureté qui va jusqu'à 9 sur l'échelle de Mohs. Ainsi, il peut être utilisé pour de nombreuses applications qui nécessitent un haut degré de l'usure. Il possède aussi une bonne résistance mécanique en compression et excellentes propriétés diélectriques, et aussi une bonne résistance à la corrosion. Le tableau ci –dessous présente quelques propriétés mécaniques d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

**Tableau I.2:** Propriétés mécaniques d'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Propriétés	Valeurs
Module d'Young (GPa)	330-400
Coefficient de poisson	0.26
Résistance à la flexion (MPa)	550
Résistance à la traction (MPa)	310
Résistance à la compression (MPa)	3790
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	4,0

### C. Propriétés chimiques:

La résistance chimique exceptionnelle de l'alumine le rendre inerte à divers composés réactifs .Par exemple, l'alumine est insoluble dans les acides minéraux et alcalins à la température ambiante, mais il se dissout lentement dans les sels et les oxydes fondus à température élevée qui est supérieure à 1000 ° C. En outre, l'alumine est affectée par l'exposition d'atmosphère et l'exposition marine. Ainsi, il résiste à la corrosion qui pourrait être formée par réaction chimique entre l'oxygène et l'humidité. En outre, les poudres d'alumine ne sont pas dangereux si on le compare au béryllium ou de l'oxyde de béryllium simplement sous forme de poudre qui est toxique pour l'inhalation et l'ingestion [14].

#### I.2.3. Applications:

Les différentes propriétés d'alumine lui permettent d'être utilisé dans plusieurs domaines d'applications :

- **Chimique:** les couches denses d'alumine sont utilisés comme barrière à l'environnement chimique du substrat métallique, ou polymère et peuvent aussi servir de barrière de diffusion ou de capteur d'humidité

- **Mécanique:** un outil de coupe revêtu d'un film d'alumine permet de multiplier par 10 sa durée de fonctionnement
- **Electronique:** l'utilisation comme couche isolante permet la réalisation de dispositifs de type MISFET, SOI, MEMS.
- **Thermique:** une épaisseur importante est nécessaire afin de créer un gradient thermique important à l'intérieur de la couche pour protéger le substrat de la chaleur.
- **Optique:** les films d'alumine permettent la réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [6].

*CHAPITRE II:*

*Techniques  
Expérimentales*

## Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des instruments et outils utilisés aussi bien pour la synthèse des couches minces d'alumine que pour leur caractérisation. La première partie va aborder le système de dépôt utilisé. La seconde partie concernera les instruments utilisés pour la caractérisation de ces couches minces.

## II.1. Dispositif expérimental de dépôt par PLD

### II.1.1. Le laser " source d'excitation "

Dans notre travail, la source d'ablation est un laser excimère KrF Lambda Physics avec une longueur d'onde de 248 nm pour une durée d'impulsion noté  $\tau$  de 25 ns, avec une fréquence de tir qui varie de 1 à 20 Hz. L'expression « excimère » est un acronyme pour "Excited Dimer". La dénomination excimère correspond précisément aux dimères homonucléaires (type F<sub>2</sub>). Le terme correct pour les molécules hétéronucléaires, telles que KrF\* et ArF\*, est exciplexe pour "Excited Molecular Complex" [16].

### II.1.2. Système de focalisation "

Le faisceau laser est focalisé sur la cible en rotation avec un angle de 45 ° par rapport à la normale de la cible. Deux lentilles cylindriques de 50 et 100 cm de focales respectivement sont utilisées. On désigne par  $f$  la fluence laser qui est donnée en J/cm<sup>2</sup> et estimée suivant la relation suivante:

$$f = \frac{E}{S} \quad (\text{II.1})$$

Où  $E$  est l'énergie laser et  $S$  la surface de l'impact.

Le flux laser est donné en W/cm<sup>2</sup> et il est estimé comme :

$$F = \frac{f}{\tau} \quad (\text{II.2})$$

Le montage expérimental de la technique PLD utilisé se trouve au Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA) à Baba Hassen (Alger). On montre sur la figure II.1, une photo de ce dispositif expérimental.



1: Source Laser, 2: Lentille cylindrique (1m de focal), 3: chambre de dépôt, 4: bouteille d'O<sub>2</sub>, 5: Pompe primaire, 6: Pompe secondaire

**Figure II.1:** Bâti de PLD au CDTA

### II.1.3. Enceinte de dépôt et système de pompage :

La cible en alumine et le substrat sont placés en vis-à-vis dans une enceinte sous vide. L'enceinte de dépôt est munie de trois hublots en quartz, un est positionné à 45° par rapport à la normale à la cible qui est en rotation (pour le passage du faisceau laser), alors que le substrat est maintenu fixe durant tout le processus de dépôt, les deux autres hublots sont utilisés pour le diagnostic du plasma par spectroscopie et pour l'alignement. Il existe aussi deux passages électriques, un pour relier le moteur à son alimentation et l'autre pour le chauffage des substrats selon l'étude. Pour injecter le gaz dans l'enceinte de dépôt, une microvanne est utilisée. La distance entre la cible et le substrat est amovible et a été fixée pour ce travail à 40 mm. Cette configuration très proche de la cible n'est utilisée que pour bénéficier de vitesse de croissance importante et donc des épaisseurs importantes.

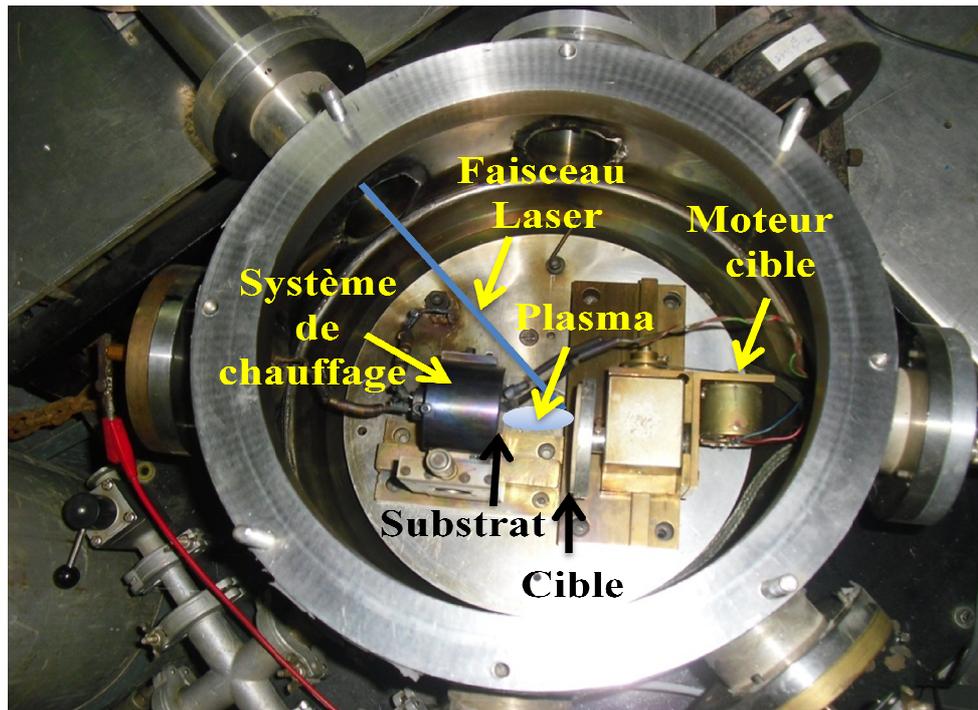


Figure II.2: Chambre de dépôt

Sur l'enceinte, une pompe secondaire turbomoléculaire est couplée à une pompe primaire, ce qui permet d'atteindre un vide secondaire proche de  $2 \times 10^{-5}$  mbar avec une pression relais de  $10^{-2}$  mbar avant de commencer à déposer. La chambre de dépôt est présentée sur la figure II.2.

## II.2. Différentes techniques de caractérisation

### II.2.1. La diffraction des rayons X:

La méthode de diffraction des rayons X (RX) permet d'étudier les structures cristallines à l'aide d'un diffractomètre. Tout corps cristallisé peut être analysé par diffraction de RX, car ses atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique arrive en incidence  $\Theta$  sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée [17].

$$2d_{hkl} \cdot \sin\Theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

avec :

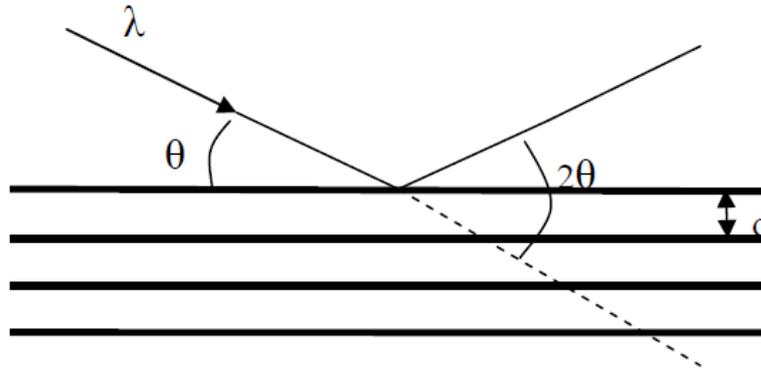
$d_{hkl}$ : distance interréticulaire, c'est -à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\Theta$  : angle de Bragg.

$n$  : ordre de réflexion (nombre entier) qui définit le plan ou la famille de plan parallèle.

Si nous envoyons une radiation de longueur d'onde  $\lambda$  sur un réseau et si nous détectons une réflexion à l'angle  $2\theta$ , l'équation nous permet de déterminer la distance interréticulaire  $d$  et donc la famille de plan qui diffractent [9].



**Figure II.3:** Schéma de la diffraction de Bragg.

Le diffractomètre disponible au CDTA est de marque BRUKER D8 ADVANCE. Il possède les caractéristiques suivantes:

- Montage théta-2théta
- Tube en Cobalt (35kV, 40mA)
- Détecteurs: compteur à scintillation, semi-conducteur SOL-X, linéaire lynx-eye

### II.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible :

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [18].

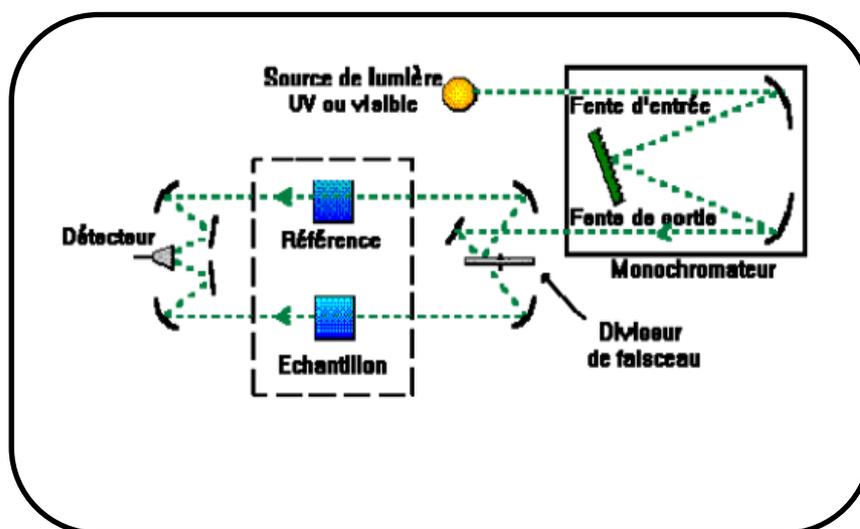


Figure II.4: Schéma de principe d'un spectrophotomètre .

Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre UV VIS PIR modèle CARY 500 DE VARIAN (figure II.6).

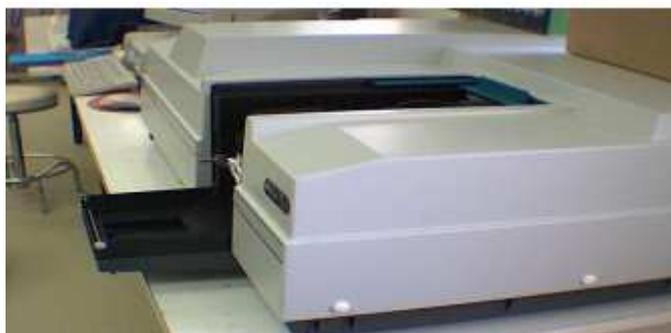


Figure II.5: Photo du spectrophotomètre UV VIS PIR (VARIAN CARY 500).

Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Le montage lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR (proche IR). Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le spectrophotomètre Cary 500 est doté de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface. Il est équipé de deux

sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – PIR).

Une sphère d'intégration qui fonctionne dans la gamme de 250 nm à 2500 nm. C'est un accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux.(réflexion).

### **II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB):**

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation qui permet d'examiner la morphologie de la surface des films minces. Elle nous donne l'aspect général des films et détecte la présence d'agglomérats, leur nombre ainsi que leur taille. Comme elle peut donner des informations sur le mode de croissance du film, et elle permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails " l'effet profondeur" impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites [19,20]. Le MEB utilisé est de type Jeol JSM-6360LV.

Le principe général du MEB est basé sur le balayage ligne par ligne d'un faisceau d'électrons focalisés sur la surface d'un échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés [20].

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique [18].

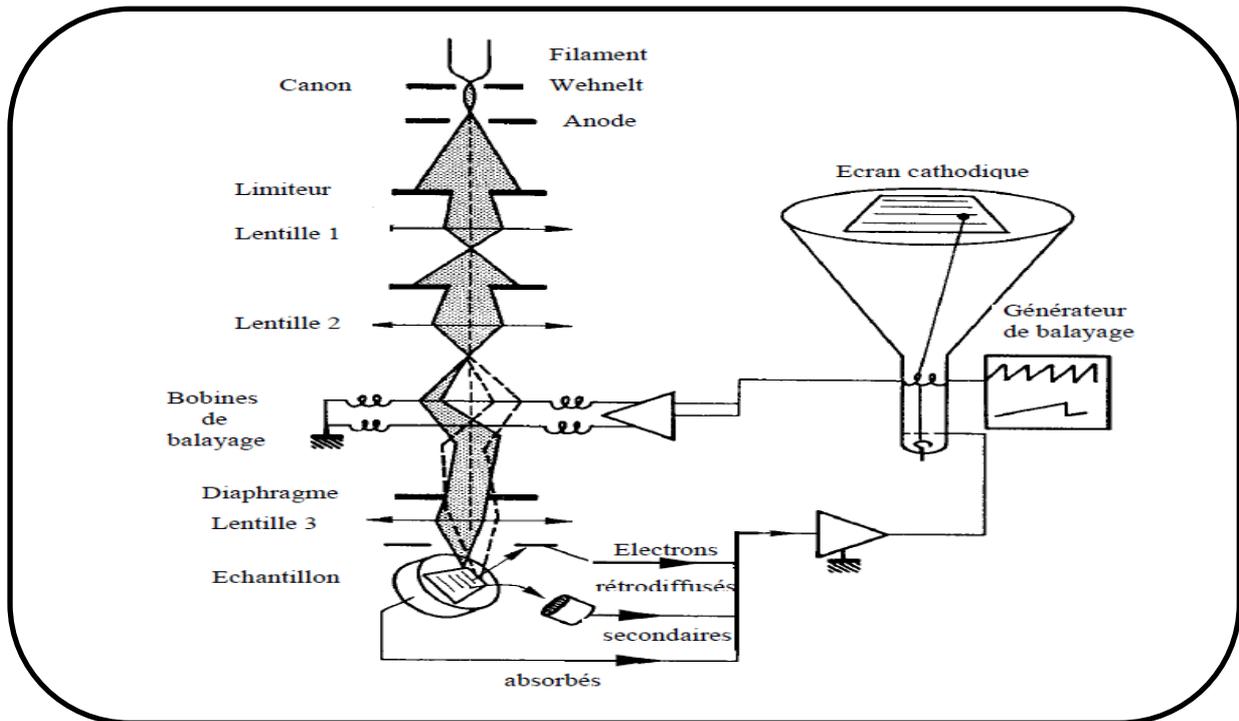
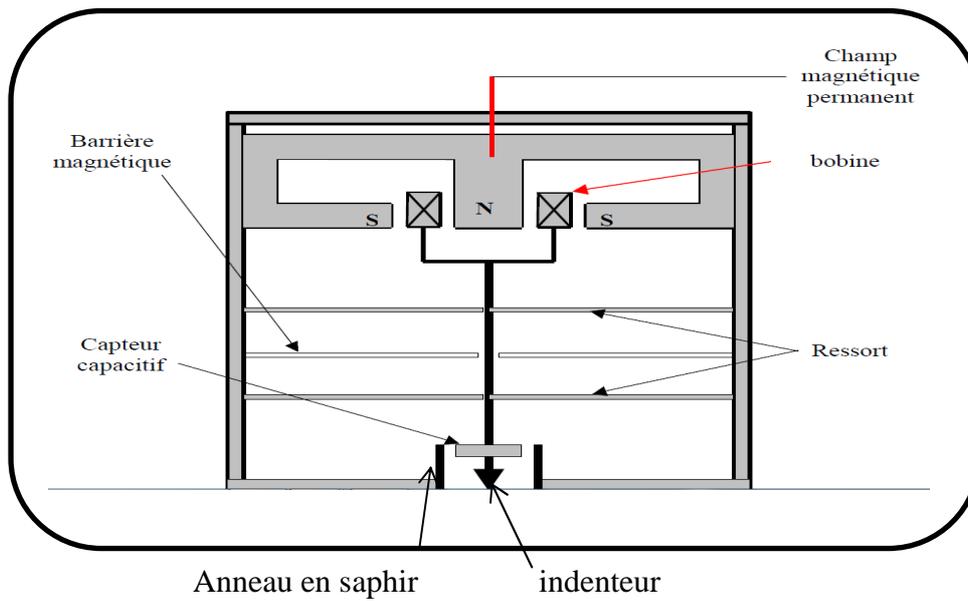


Figure II.6: Schéma de principe d'un MEB.

#### II.2.4. Nanoindentation:

La nanoindentation est l'une des techniques les plus utilisées dans le cadre de la caractérisation mécanique des couches minces déposées. Il s'agit d'une réduction d'échelle de l'indentation instrumentée développée à l'échelle macroscopique dans les années 1970. Plusieurs formes de poinçons peuvent être utilisées en nanoindentation: sphères, cônes et pyramides. Le poinçon Berkovich, qui est de type pyramidal à 3 faces, est le plus fréquemment utilisé en nanoindentation contrairement aux poinçons pyramidaux à quatre faces utilisés classiquement lors des essais de micro- ou macro-indentation [21].

Le principe d'indentation instrumentée est assez simple. Le poinçon (indenteur) repose sous une colonne d'indentation solidaire d'une bobine parcourue par un courant  $I$ . en faisant varier le courant  $I$ , ou génère à l'intérieur de la bobine un champ magnétique qui interagit avec le champ magnétique de l'aimant permanent. Ainsi la force  $F$  est appliquée par induction, ce qui permet de suivre sa valeur par le biais du courant circulant dans la bobine. Un capteur capacitif permet d'accéder à la mesure du déplacement absolu de la tête d'indentation au bout de laquelle se situe la pointe d'indentation. La colonne d'indentation est reliée au bâti par deux lamelles flexibles (ressorts) afin de faciliter le déplacement de la pointe d'indentation. Le dispositif d'indentation instrumenté est représenté schématiquement dans la figure II.8 [22]. Un nano indenteur de type CSM instruments est disponible au niveau CDTA.



**Figure II.7:** Représentation schématique du dispositif expérimental d'indentation instrumenté [22].

#### Propriétés mesurées:

Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique ( $E$ ) et la dureté ( $H$ ). Le modèle utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celle développée par Oliver et Pharr. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nanoindentation. L'allure générale est représentée sur la figure II.9.  $F_m$  est la charge maximale appliquée et  $h_e$ ,  $h_m$  et  $h_r$  sont respectivement les profondeurs élastiques, maximales et résiduelles [22].

#### Détermination de la dureté:

La dureté  $H$  du matériau représente l'écoulement de la matière autour du poinçon est défini comme :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (\text{II.4})$$

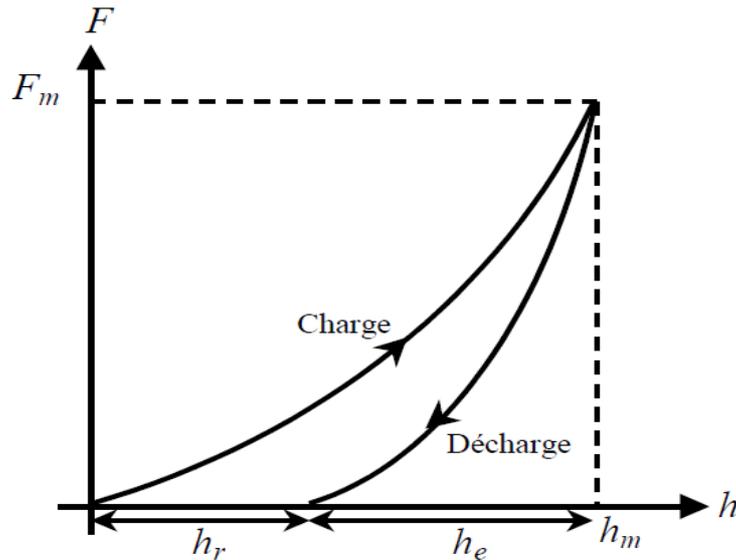
Où  $F_{max}$  est la charge maximale appliquée.

$A_c$  est l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon.

**Détermination du module d'Young:**

Le module d'Young noté  $E$ , est calculé en mesurant la rigidité (pente  $S = \frac{dP}{dh}$  figure III.9) du contact indenteur surface en début de décharge. En faisant l'analogie avec une modélisation élastique du contact, on en déduit le module d'Young:

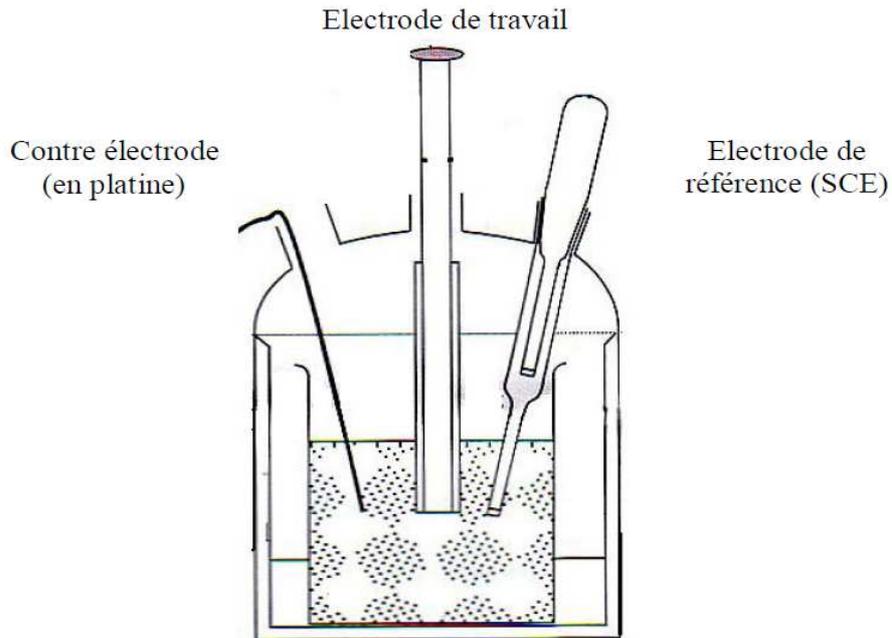
$$E = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi} dP}{A_c dh} \quad (\text{II. 5})$$



**Figure II.8:** Courbe charge/décharge typique issue d'indentation

**II.2.5. Analyse électrochimique:**

Un banc de corrosion est utilisé pour caractériser le comportement corrosif de ces couches minces, avec des tests d'immersion de l'acier revêtu d'alumine dans une solution aqueuse de NaCl à 3.5 g/l et à température ambiante. Ce banc de corrosion comprend trois électrodes reliées à un potentiostat: une électrode de travail (matériau étudié), une électrode de référence (au calomel saturé) et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine) (figure II.10). Un potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.



**Figure II.9:** Présentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques.

Les mesures électrochimiques sont effectuées avec un potentiostat/galvanostat PARSAT 4000, piloté par un ordinateur et le logiciel de corrosion, les essais potentiodynamique permettent de mesurer le potentiel libre de corrosion (OCP), et les courbes de polarisation permettent de calculer la résistance de polarisation ( $R_p$ ) ainsi que le taux de corrosion. Le potentiel et la densité de courant de corrosion sont déduits des courbes de polarisation à partir de l'extrapolation de la courbe de Tafel.

*CHAPITRE III:*  
*Résultats & Discussions*

## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les différents résultats obtenus à partir de la caractérisation structurale, morphologique, optique et électrochimique des couches mince d'alumine élaborer par la technique PLD.

### III.1. Estimation du flux laser:

Pour estimer la fluence laser, nous devons estimer la surface d'impact et l'énergie laser. Pour mesurer la surface d'impact, nous avons focalisé le faisceau laser sur un papier polaroid se trouvant à la même distance focale que la cible à ablater (figure III.1).

Un taux de perte de 15% est estimé et est attribué aux pertes dues aux différentes optiques (lentilles et hublot) se trouvant sur le trajet du faisceau laser.

Cette étude a été effectuée à une énergie laser de 96 mJ, soit à une fluence laser de 7.85 J/cm<sup>2</sup> ( $F=3.14 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>).



**Figure III.1:** Image avec un microscope optique de l'impact laser sur un film polaroid à 20mJ.

### III.2. Préparation des substrats :

Les substrats utilisés dans ce travail sont :

- Des lames de verre Corning.
- Des wafers de silicium (100).
- De l'acier inoxydable 304.

Une préparation particulière avant le nettoyage est faite pour l'acier inoxydable. On le polie avant, à l'aide d'une polisseuse en utilisant des papiers abrasifs à différents grains (p200, p400, p 600, p 800, p 1000, p 1200, p 2400). On rajoute à la fin du polissage quelques gouttes de liquide d'alumine pour obtenir une surface miroir. On visualise acier polie avec un microscope optique pour voir si on a éliminé tous les stries.

Le nettoyage de tous les substrats est une étape très importante dans la préparation des échantillons.

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage et rinçage à l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 5min.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 5min dans un bain ultrason.
- Nettoyage avec l'éthanol pendant 5 min dans un bain ultrason.

Une fois nettoyés, les substrats sont placés dans l'enceinte de dépôt et le pompage est lancé.

### III.3. Conditions d'élaborations des couches minces d'alumine:

Après le nettoyage des substrats, on les met sur un support (figure III.2) puis on les place dans l'enceinte en face d'une cible en alumine (la distance entre la cible et les substrats a été fixée à 4 cm) .On ferme la chambre à cible on lance le pompage primaire suivi du pompage secondaire. Lorsqu'on atteint un bon vide (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar) Suivant qu'on travaille sous vide ou sous ambiance d'oxygène. On lance notre expérience de dépôt. Les conditions expérimentales sont rapportées au tableau III-1.

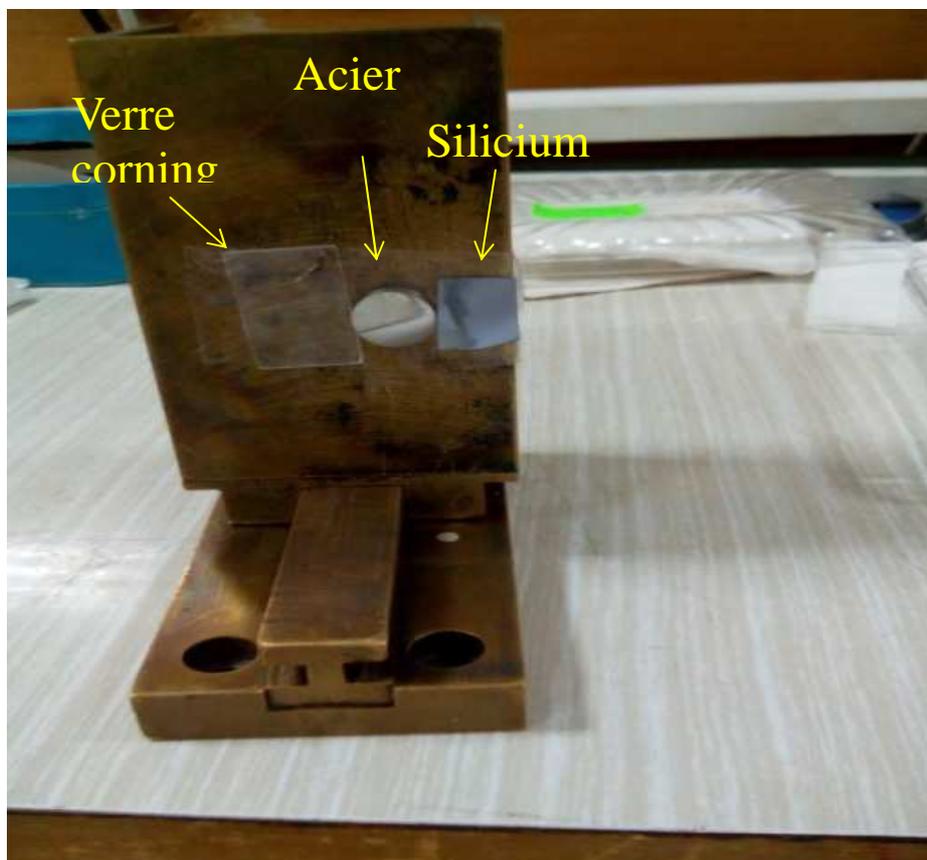


Figure III.2: porte substrat.

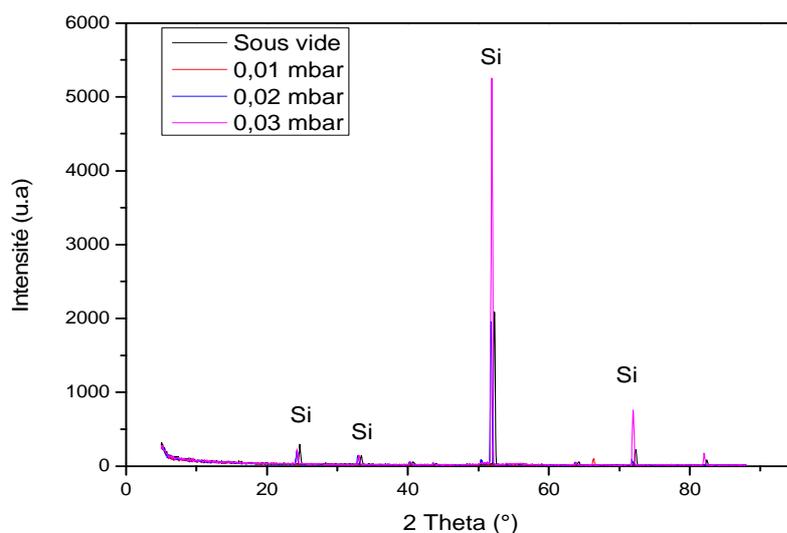
**Tableau III.1:** Conditions d'élaboration des couches minces d'alumine.

Nom du dépôt	Substrat d'élaboration	Conditions d'élaboration
Dépôt 1	1 Si, 1 Corning, 1 acier	E=100 mJ T=15 min, f=10 Hz D=4cm, Sous vide
Dépôt 2	1Si, 1corning, 1 acier	E= 100 mJ, t =15 min, f=10 Hz D= 4 cm,P(O <sub>2</sub> )=0.01 mbar
Dépôt 3	1Si, 1corning, 1 acier	E= 100 mJ, t =15 min, f=10 Hz D= 4 cm,P(O <sub>2</sub> )=0.02 mbar
Dépôt 4	1Si, 1corning, 1 acier	E= 100 mJ, t =15 min, f=10 Hz D= 4 cm,P(O <sub>2</sub> )=0.02 mbar

### III.4. caractérisations des couches minces d'alumine:

#### III.4.1. Propriétés structurales:

L'analyse des couches minces d'alumine par DRX n'a montré aucune apparition de pic due à la réflexion de plans réticulaires spécifiques à l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pics obtenus sont ceux du substrat de silicium utilisé. Ceci montre que ces couches minces sont amorphes (figure.III.3).

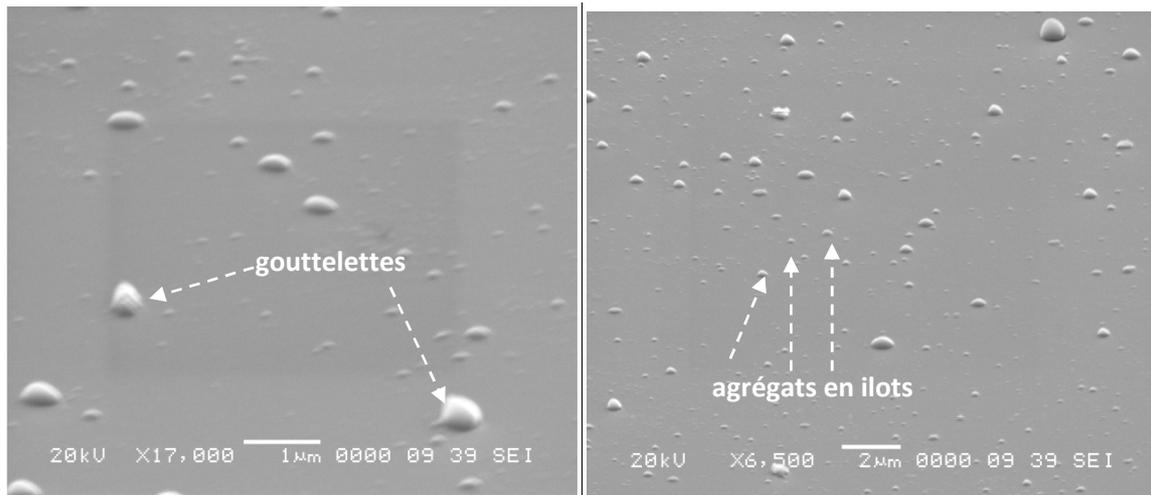


**Figure III.3:** Analyse par DRX des couches minces élaborées sous vide et à différentes pressions d'oxygène.

Pour avoir des couches minces d'alumine bien cristallisées en phase  $\gamma$ , Balakrishnan et al. [23] ont montré qu'il faut des températures du substrat de 700 °C.

### III.4.2. Morphologie des couches minces:

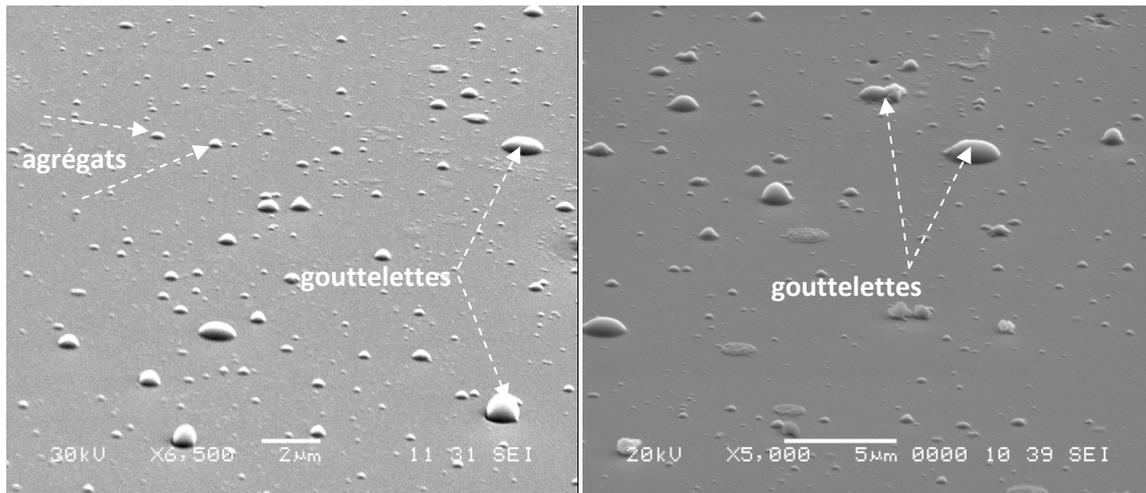
On reporte sur les figures III.4, III.5, III.6 et III.7 les images obtenues avec un MEB des couches minces d'alumine déposées sous vide et à différentes pressions d'O<sub>2</sub>.



**Figure III.4:** Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à sous vide.

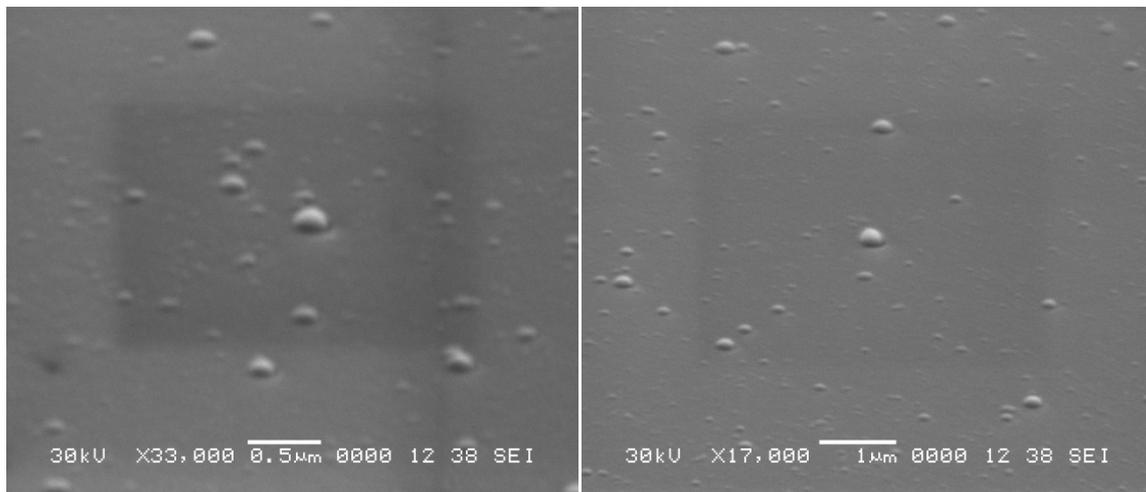
À partir de ces images on observe qu'il y a eu la nucléation de particules à des échelles nanométriques et micrométriques (de 100 nm à 1 µm) pour tous les dépôts qu'ils soient élaborés sous vide ou sous ambiance de gaz. Ces agrégats semblent croître de la surface de la couche sous forme d'îlots. Les autres sous forme de gouttelettes semblent provenir de la cible après formation de la couche mince (voir figure ci-dessus).

L'origine de ces particules qui proviennent de la cible est liée à plusieurs mécanismes. Il peut être dû au splashing, phénomène connu en ablation laser et qui est dû à la pression du plasma en expansion sur le bain fondu formé lors de l'interaction de la cible avec le laser. Ou, dans le cas de haut flux laser au mécanisme d'explosion de phase qui se produit quand la surface de la cible atteint sa température critique. Ou simplement à la rugosité de la cible [9].

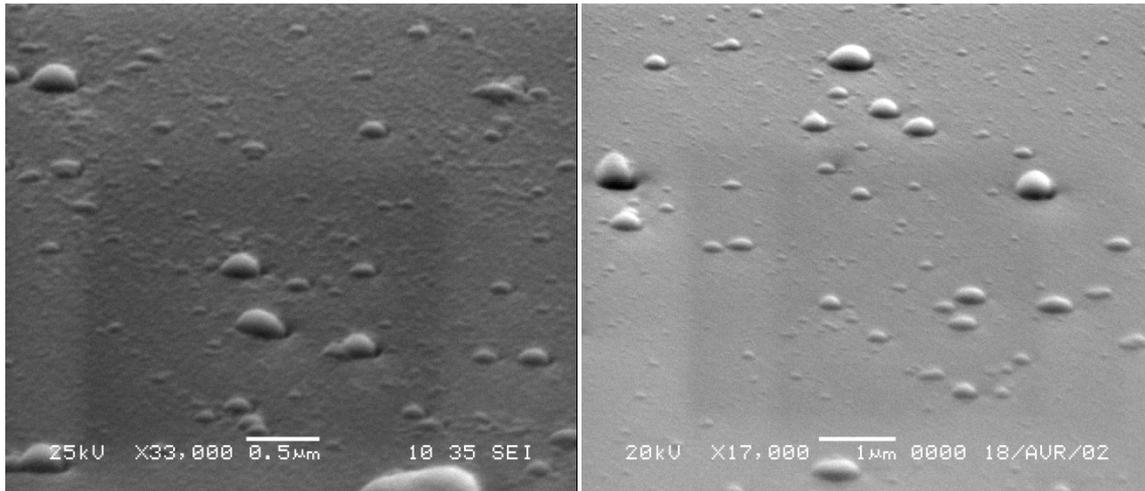


**Figure III.5:** Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à 0.01 mbar d'O<sub>2</sub>.

Pour le même agrandissement, la présence d'ilots est plus prononcée à 0.01 mbar que sous vide. La synthèse des oxydes par la PLD doit se faire en présence d'oxygène car il a été démontré que ce dernier est volatil et les couches formées sans sont déficientes en oxygène [24]. Nous pensons que l'ajout du gaz même à petite pression favorise la formation de molécule telle que l'AIO. Yahiaoui et al [25] ont observé par spectroscopie d'émission optique la présence de la molécule AIO sous ambiance d'oxygène mais pas sous vide.



**Figure III.6:** Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à 0.02 mbar d'O<sub>2</sub>.



**Figure III.7:** Morphologie des couches minces d'alumine par MEB à 0.03 mbar d'O<sub>2</sub>.

A 0.03 mbar d'oxygène, nous observons que la morphologie de la couche est granulaire, alors qu'à 0.02 mbar elle paraît lisse.

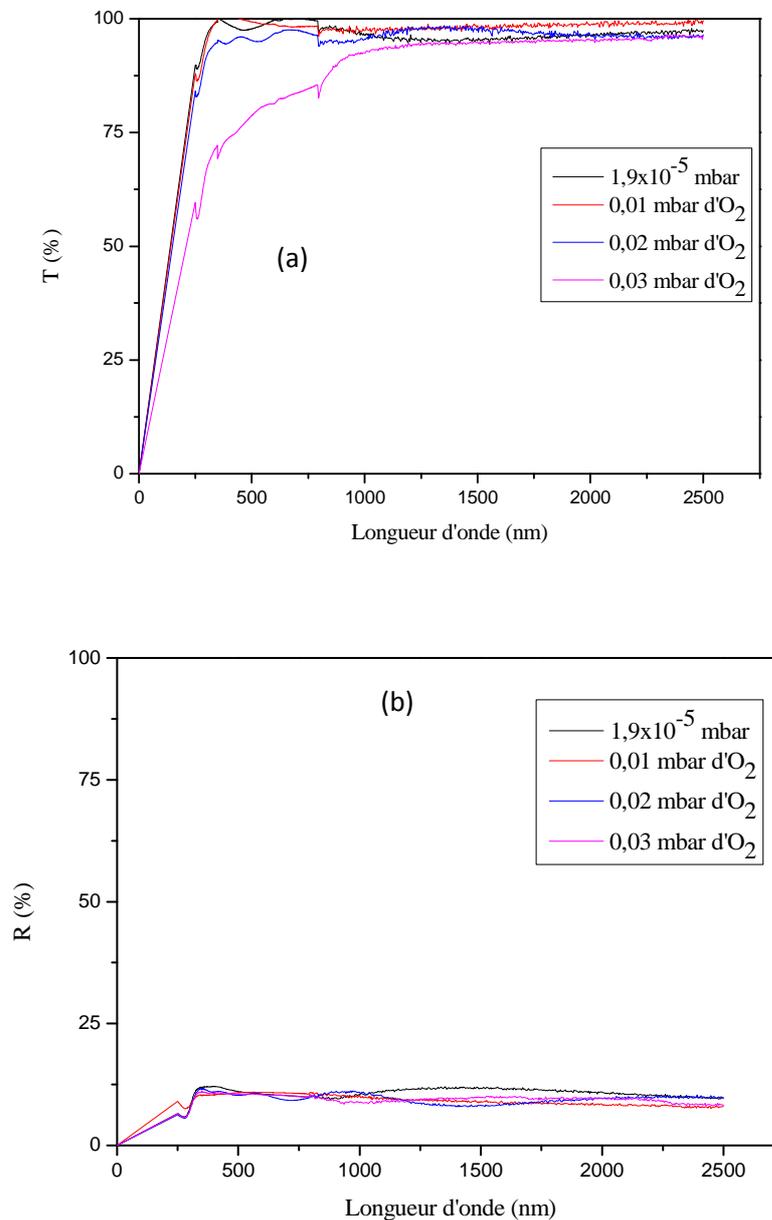
La pression d'oxygène a un effet sur la morphologie des couches, la vitesse des espèces éjectées de la cible dépend de la pression du gaz. L'expansion du plasma à différentes pressions d'oxygène obtenue par imagerie rapide par spectroscopie d'émission optique [25] a montré que plus la pression du gaz augmente, plus la vitesse ainsi que leur distance d'arrêt diminue. Schou [24] a montré qu'en PLD il faut trouver les bons paramètres entre pression du gaz et énergie laser pour avoir les bonnes propriétés des couches. Des espèces qui arrivent sur le substrat avec de grande énergie peuvent favoriser la nucléation en augmentant la mobilité sur la surface du substrat ou au contraire être rétrodiffusé du .a sa grande vitesse.

A 0.03 mbar la vitesse des espèces présente dans le plasma a favorisé la formation de couches avec un aspect granulaire.

Pour les particules observées sur les couches, d'autres auteurs [26] ont observé la présence de particules avec une taille allant de 0.2 à 5 μm sur des couches minces d'alumine élaborées par PLD. Ces particules ont été trouvées avoir des applications comme détecteurs de lumière UV et des particules Béta (comme revêtement des dosimètres). Nous avons estimé la taille des particules visualisées sur les images MEB et nous avons trouvées des tailles allant de 100 nm au micron.

### III.4.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible:

Les spectres de transmission et réflexion des couches minces d'alumine déposés sur du verre Corning, sous vide et à différentes pressions d'oxygène, sont représentés sur la figure III.8.



**Figure III.8:** (a) Transmission et (b) Réflexion des couches minces d'alumine sous vide et à différente pression d'oxygène.

Ces spectres ont données une bonne transmission dans le proche U.V, le visible et l'infrarouge.

$$\alpha = \frac{100-(R+T)}{(100.e)} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ , R et T sont les coefficients de réflexion et transmission respectivement, et e l'épaisseur de la couche.

La relation (III.1) vient du fait que tous les coefficients doivent égaier l'unité:

Ce qui revient à écrire que  $\%R+\%T+\%A\%=100\%$ , où A est l'absorbance et elle égale à  $\alpha \cdot e$

La loi de Tauc donnée par:

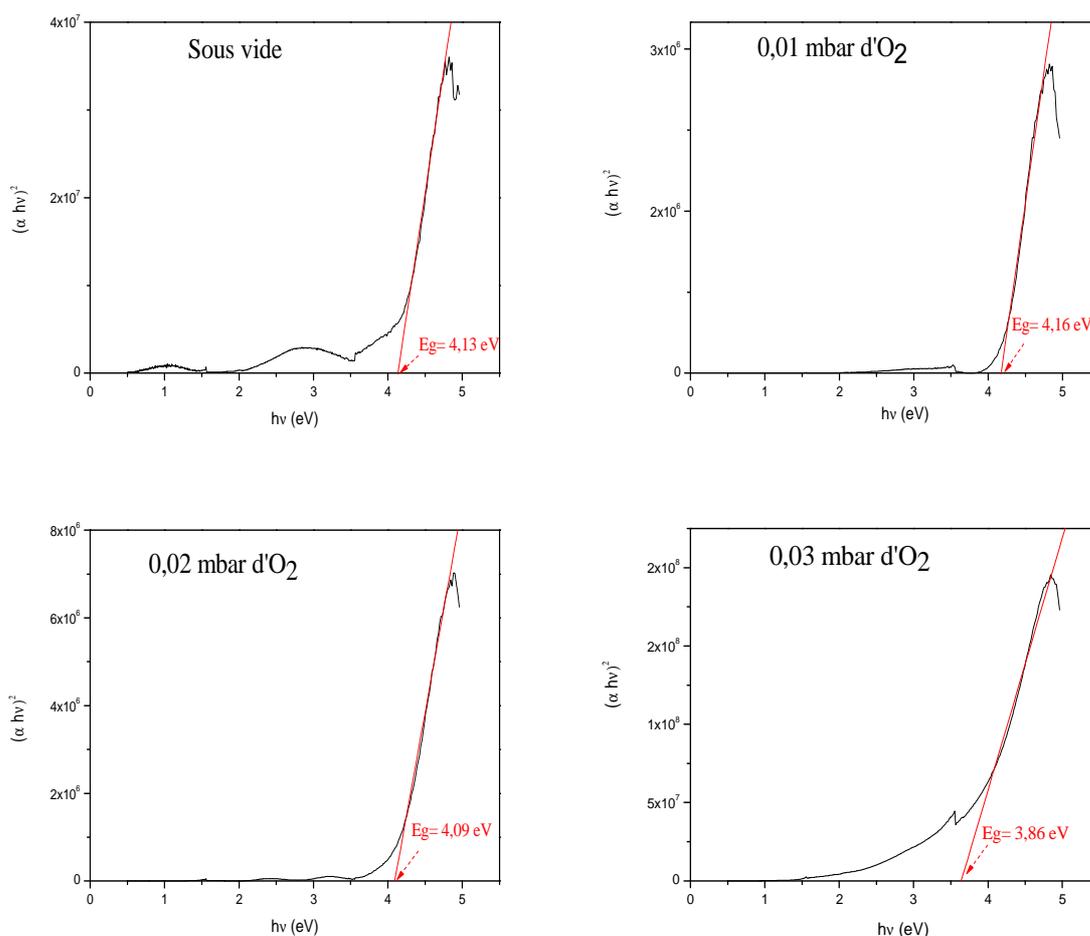
$$\alpha \text{ hv} = A (\text{hv} - E_g)^n \quad (\text{III.2})$$

$n=1/2$  transition permise directe

$n= 2$  transition permise indirect.

Il a été trouvé dans la littérature que pour l'alumine  $n=1/2$ , soit une transition permise directe.

On rapporte sur la figure.III.8, l'évolution de  $(\alpha \text{ hv})^2$  en fonction de hv. Le fit de la partie linéaire nous permet d'estimer le gap optique des différentes couches minces.



**Figure III.9:** Détermination du gap optique des couches minces d'alumine sous vide et à 0.01, 0.02 et 0.03 mbar d'O<sub>2</sub>, par la méthode de Tauc.

On procède de la même manière pour les autres pressions d'oxygène et on trouve les résultats présentés sur le tableau 1:

**Tableau III.2:** Epaisseurs et gap optiques des couches minces d'alumine sous vide et à différentes pressions d'oxygène.

Pression (mbar)	Epaisseur e (nm)	Gap Optique (eV)
SV ( $1.9 \times 10^{-5}$ )	327.34	4.13
0.01	319.01	4.16
0.02	259.26	4.03
0.03	152.17	3.64

Un gap optique de 5.63 eV pour des couches d'alumine amorphes synthétisées par spray pyrolyse [27], et un gap électronique de 8.8 eV à l'état massif [28].

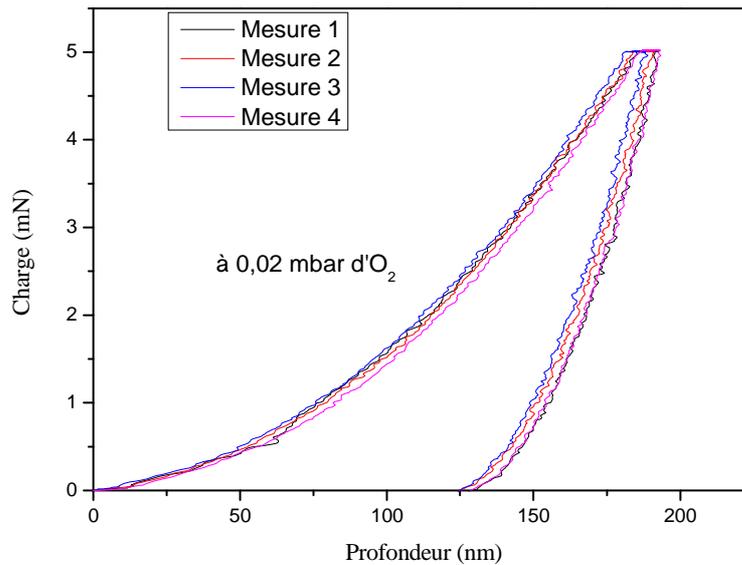
Dans ce travail le gap varie en fonction de la pression environnante avec un optimum de 4.16 eV pour 0.01 mbar. On voit bien que le passage d'un état massif à l'état couche mince change les propriétés du matériau et que la technique d'élaboration ainsi que les conditions ont un effet sur la valeur du gap optique. Filatova et al. [29] ont investi le changement du gap optique avec la cristallinité des couches minces d'alumine par ALD et ont trouvé que le gap optique varie de 7 à 7.6 eV pour l'alumine amorphe et  $\gamma$  respectivement.

En utilisant une autre technique de dépôt appelé "water oxidation of vacuum evaporated vapor chopped and nonchopped" Tamboli *et al.* [30] ont trouvé des valeurs du gap optique variant de 4.5 à 5.8 eV pour des couches d'alumine en phase  $\gamma$  à différentes épaisseurs.

Les couches minces d'alumine que nous avons élaborées sont amorphes avec un gap optique qui varie de 3.64 à 4.16 eV. Si on tient compte du travail de Filatova qui donne des valeurs du gap optique pour les couches d'alumine amorphes inférieur à celle des couches cristallisées et en prenant la valeur trouvé par Tamboli *et al.* [30]. Les valeurs que nous avons trouvé sont justifiables car ils sont plus basses que celles de Tamboli et al. Où les couches minces d'alumine sont cristallisées. Mais il faut garder en tête que la technique d'élaboration influe sur les propriétés des couches synthétisées.

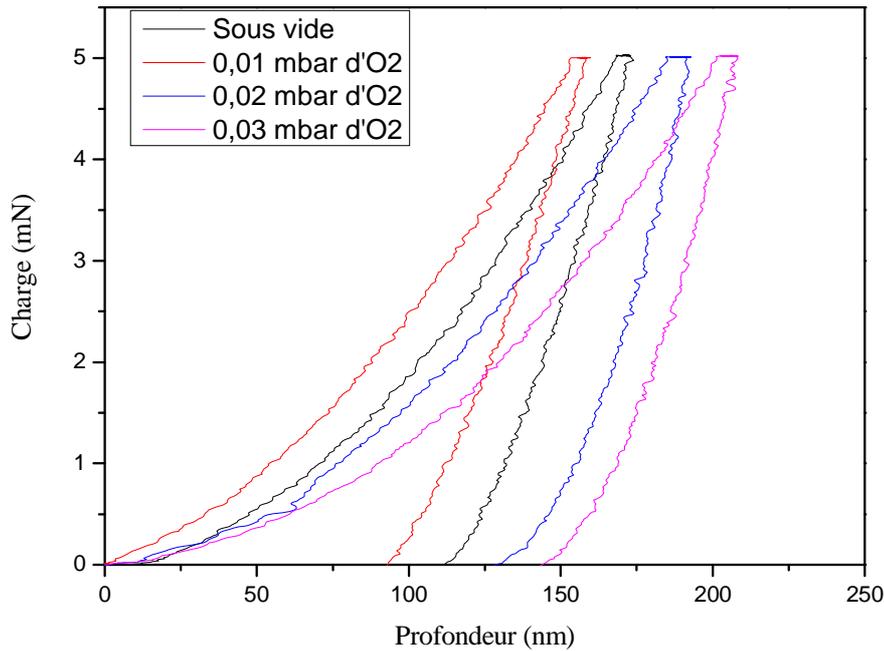
#### III.4.4. Analyse avec l'indenteur:

On représente sur la figure III.10, plusieurs courbes de charge et décharge pour un même dépôt à différents endroits. Nous remarquons que la nanodureté de cette couche est la même et par conséquent, cette couche a une nano dureté uniforme sur toute sa surface. Pour chaque dépôt, cinq mesures ont été effectuées.



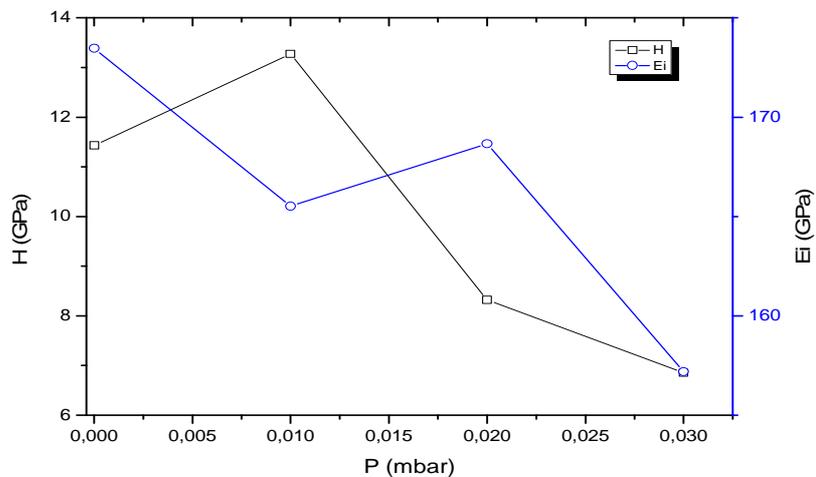
**Figure III.10:** Plusieurs courbes charge et décharge des couches minces d'alumine élaborées à 0.02 mbar d'O<sub>2</sub>.

Sur la figure III.11, on représente les différentes courbes de charge et de décharge pour les couches élaborées sous vide et à différente pression d'oxygène. Une moyenne a été prise pour les cinq mesures effectuées.



**Figure III.11:** Courbe charge et décharge des couches minces d'alumine élaborées sous vide et à différentes pressions d'oxygène.

De la figure.III.11, on représente les différents paramètres extraits des couches charge et décharge à savoir la nanodureté et le module d'Young sous vide et à différentes pressions d'oxygène (figure III.12). Un optimum est atteint à 0.01 mbar d'oxygène.



**Figure III.12:** Variation de la dureté et du module d'Young des couches minces d'alumine élaborées sous vide et à différentes pressions d'oxygène.

A l'état massif, l'alumine en phase  $\alpha$  possède une dureté de 28 GPa [31] et un module d'Young allant de 409 à 411 GPa [31].

En couche mince, les couches d'alumine ont donné des valeurs pour le module d'Young de 46 GPa pour un dépôt sur l'acier et 241 GPa pour un dépôt sur Si et cela par la technique PLD à 6 J/cm<sup>2</sup> avec un laser KrF [32].

Dans un autre travail [33], pour une fluence laser de 3.5 J/cm<sup>2</sup> avec le même laser, la nano dureté et le module d'Young des couches minces d'alumine de 2.5  $\mu$ m d'épaisseurs, déposées sur du verre ont été trouvés décroître avec la pression du gaz ambiant. Des valeurs de nano dureté de  $1.27 \pm 0.29$  GPa pour une gamme de pression d'oxygène allant de 0.01 à 0.03 mbar et une valeur de  $8.82 \pm 0.29$  GPa pour une pression de 0.09 mbar ont été obtenus. L'influence du substrat utilisé sur la nano dureté a été aussi mis en évidence montrant que les dépôts d'alumine de 400 nm d'épaisseur sur du polyméthylmethacrylate (PMMA) sont moins durs et moins élastiques pour la même gamme de pression du gaz (nano dureté de 7.84-8.82 GPa, module d'Young de 40-50 GPa, pour une gamme de pression de 0.01 à 0.03 mbar). Ce résultat a été relié à l'influence du module élastique du PPMA qui est de 5.2 GPa.

Balakrishnan *et al.* [23] ont aussi élaboré des couches minces d'alumine par PLD avec le même laser à une fluence de 3 J/cm<sup>2</sup> à 0.003 mbar d'oxygène. L'effet de la température du substrat sur la cristallinité et la nano dureté des couches a donné que la couche la plus cristallisée est celle à 700 °C et la plus dure. Une nano dureté de 24.7 GPa à une température du substrat de 700 °C et 20.8 GPa à température ambiante. Le temps de dépôt est de 1 heure et la pression du gaz ambiant est de  $3.5 \times 10^{-3}$  mbar.

Les dépôts élaborés à température ambiante ont donné avec les tests de nano indentation une variation de la nano dureté et du module d'Young sous vide et à une gamme de pression d'oxygène allant de 0.01 à 0.03 mbar. Un optimum est atteint à 0.01 mbar avec une nano dureté de 13.25 GPa et un module d'Young de 165.61 GPa.

A partir de la figure.III.2, on voit bien que la couche la plus dure est celle à 0.01 mbar d'oxygène, puisque elle montre la plus petite profondeur de pénétration.

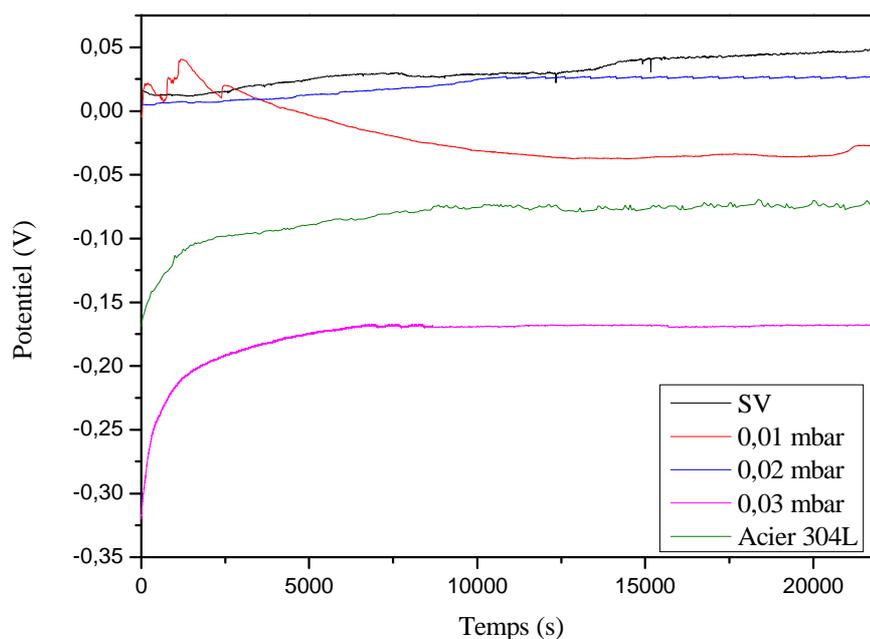
Nous estimons que les valeurs trouvées sont en accord avec celles trouvées dans la littérature. Nous avons utilisé une fluence laser plus grande soit de 7 J/cm<sup>2</sup>. Le substrat a une

influence avec la nano dureté des couches. Sur du silicium Balakrishnan *et al.* trouve une nano dureté de 24.7 GPa à 0.003 mbar d'oxygène. La nanodureté augmente avec la diminution de la pression du gaz tel sont les résultats de Gottmann *et al.* [33]. La valeur de la nano dureté à 0.01 mbar d'oxygène est attendue. La pression du gaz ainsi que le temps de dépôt jouent un rôle sur la densité de la couche mince. Le taux d'ablation est lié à plusieurs paramètres diminue avec l'augmentation de la pression du gaz environnant. Il est attendu que les nanoduretés obtenus a température ambiante soient plus petites que les valeurs obtenues par Balakrishnan *et al.* pour plusieurs raison, le temps de nos dépôts est de 15 mn et a pression plus nous avons un temps de dépôt de 15 mn contre 1 heure Et la nature cristalline des couches est importante, les couches amorphes restent moins dure que de couches cristallisées.

### III.4. 5.Analyses électrochimiques:

#### III.4.5.1.Potentiel d'abandon:

Le premier test consiste à mesurer le potentiel de corrosion en fonction du temps dans un circuit ouvert. L'intérêt général est la stabilisation du potentiel de corrosion. la courbe (figure III.13) représente le potentiel en circuit ouvert (OCP) des couches minces d'acier revêtu d'alumine sous vide et à différentes pressions en fonction du temps dans une solution NaCl.



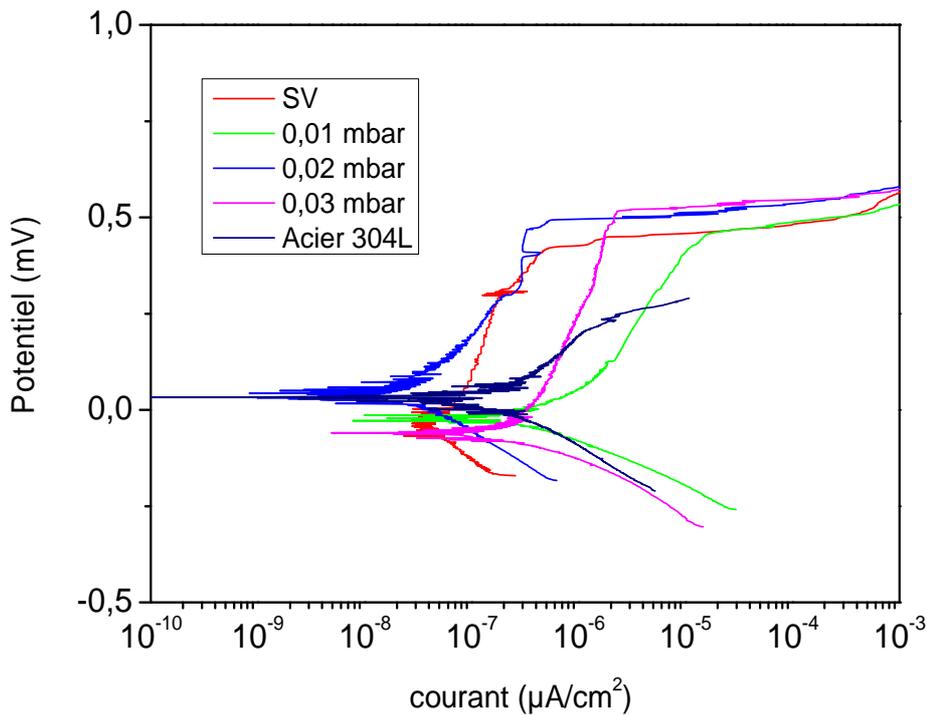
**Figure III.13:** Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps et à différents pressions d'O<sub>2</sub>.

Les courbes OCP en fonction du temps (figure III.13) montrent des tendances différentes de variation du potentiel pour tous les 4 dépôts (sous vide, 0.01 mbar, 0.02 mbar et 0.03 mbar). Le potentiel d'équilibre des couches d'alumine élaborées sous vide et à 0.02 mbar se stabilisent dès les premières secondes d'immersion. Le potentiel enregistré est positif ce qui montre un bon comportement des couches dans le milieu corrosif. Contrairement aux deux autres échantillons, le comportement dans le milieu est différent, on remarque un que les couches élaborées à 0.03 mbar ont une noblesse plus basse que celle de l'acier.

Le potentiel de circuit ouvert pour la couche d'alumine élaboré à 0.02 mbar, et le potentiel de la couche sous vide ont atteint un état d'équilibre au sein de quelques-uns minutes d'immersion et présentent un OCP plus positive par rapport aux dépôts élaborés à 0.01mbar et 0.03 mbar qui présentent un changement distinct de l'OCP et le potentiel atteint l'équilibre après un certain temps d'immersion.

#### **III.4.5.2. Etude de la caractéristique courant-tension des couches minces:**

Les courbes de polarisation de nos couches minces d'alumine élaborées sur l'acier inoxydable à différentes pression d'oxygène sont présentées sur la figure (III.14). Chaque courbe présente deux comportements de part et d'autre du potentiel de corrosion; cathodique et anodique.



**Figure III.14:** Courbes de polarisation de Tafel des couches minces d'alumine élaborées sur l'acier inoxydable 304L à différentes pressions d'O<sub>2</sub>.

Les courbes de polarisation de l'acier 304 L et des couches d'alumine sous vide et à différentes pressions d'oxygène sont représentées sur la figure (III.14).

A travers ces tracés, on peut observer une légère transformation; du point de vue potentiel de corrosion le comportement des couches n'est pas altéré par le milieu corrosif, néanmoins du point de vue courant de corrosion les couches élaborées à une pression de 0.02 mbar semblent avoir un meilleur pouvoir résistant avec un courant de corrosion de l'ordre de 10<sup>-8</sup> A. Pour les autres couches on n'observe aucune différence du moment que la valeur du courant de corrosion pour l'ensemble reste dans la même gamme qu'est de 10<sup>-7</sup>A et reste faible.

La résistance de polarisation, le potentiel de corrosion, le courant de corrosion, la porosité et l'efficacité de la protection contre la corrosion sont résumés dans le tableau (III.3).

L'estimation de la porosité a été faite suivant la relation ci-dessous [34]:

$$P = \left( \frac{R_{ps}}{R_p} \right) 10^{-\frac{(\Delta E_{corr})}{ba}} \quad (III.3)$$

Où:  $R_{ps}$  est la résistance à la corrosion du substrat,

$R_p$  la résistance de la couche,

$\Delta E_{\text{corr}}$  est la différence entre le potentiel de corrosion de l'acier corrodée avec celle de la couche mince corrodées et ba le potentiel anodique et il vaut 100 mV

L'efficacité de la protection est a été estimée par la relation III.4 [34]:

$$P_E = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}(c)}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{III.4})$$

Où  $i_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}(c)$  sont les courants de corrosion de la couche et du substrat respectivement.

Notons que le courant de corrosion est proportionnel à la vitesse de corrosion du matériau considéré. Et plus le courant de corrosion est élevé, plus le matériau est corrodé [35].

Les résultats obtenus suggèrent que les couches minces d'alumines synthétisées par PLD dépendent des conditions expérimentales et présentent une protection contre la corrosion du NaCl pour l'acier 304L différentes.

**Tableau III.3:** Paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel.

Pression mbar	$R_p$ ( $M\Omega\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E corr (mV)	Porosité (%)	$P_E$ (%)
$1.9 \times 10^{-5}$	1.875	0.540	-25.113.	0.03	73
0.01 d'O <sub>2</sub>	0.077	0.279	-21.038	0.82	48
0.02 d'O <sub>2</sub>	2.581	0.038	40.361	0.099	93
0.03 d'O <sub>2</sub>	0.216	0.481	-62.366	0.11	11
Acier sans dépôt	0.205	0.544	30.402	-	-

La meilleure couche protectrice a été obtenue pour la couche synthétisée à 0.02 mbar d'oxygène avec une efficacité de protection de 93 % et un taux de porosité très faible (voir tableau.III.3).

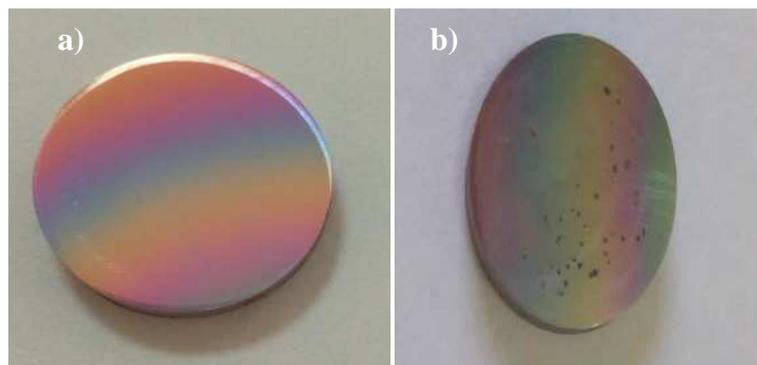
Par opposition, la moins protectrice couche est quant 'à elle obtenue pour une pression d'oxygène de 0.03 mbar. L'efficacité de protection est liée à la qualité des couches élaborées, ce qui est confirmé par les valeurs de la porosité des couches. D'après le tableau III.3, la porosité la plus faible est attribuée à la couche élaborée à 0.02 mbar, donc valeur d'efficacité plus grande. Pour être plus rigoureux c'est la taille des pores qui est le facteur qui influe sur la

vitesse de corrosion, plus la taille des pores est grande et plus la vitesse de corrosion est grande.

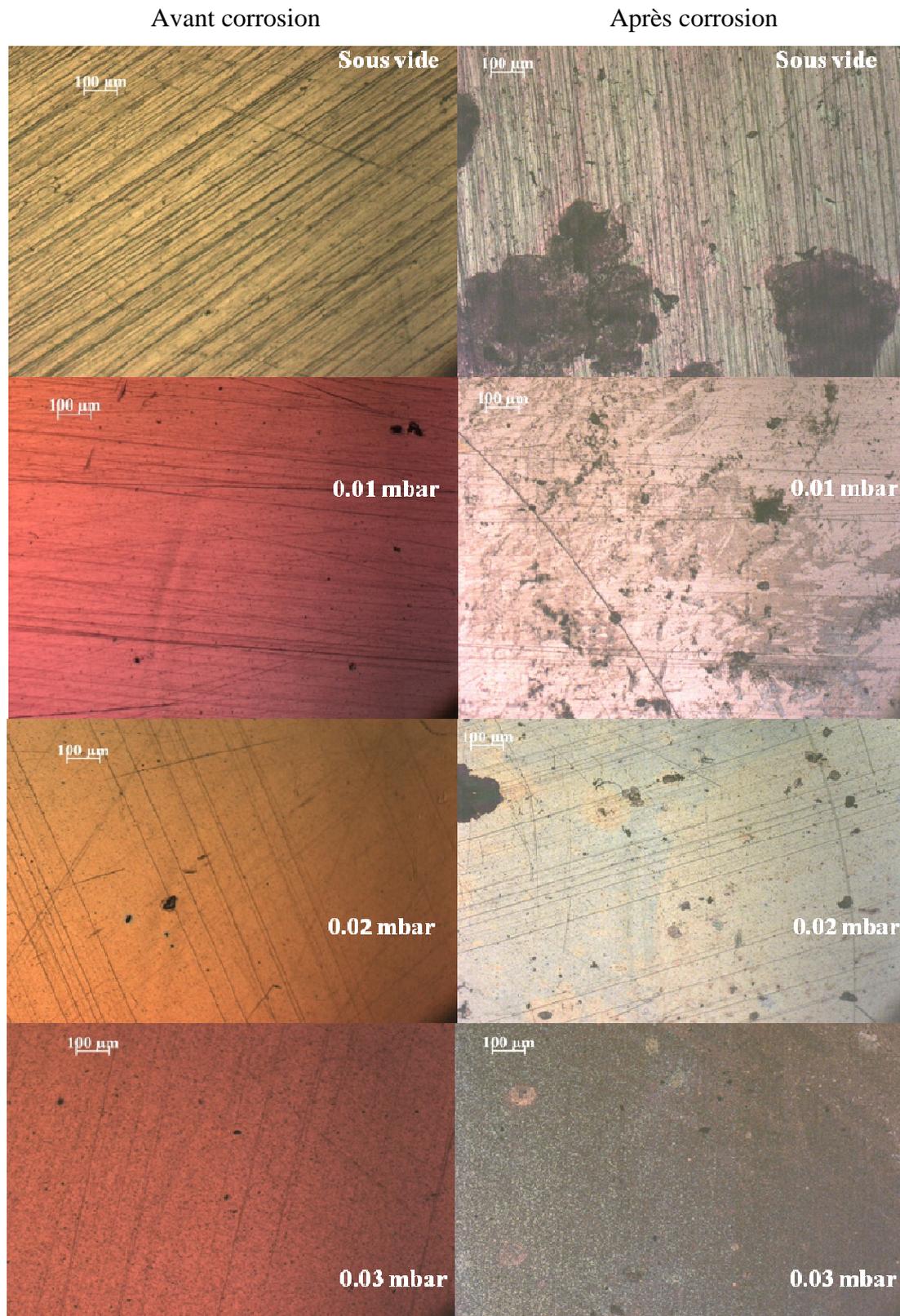
Le résultat à retenir est qu'une optimisation des conditions expérimentales des dépôts d'alumine en fonction de la pression du gaz ambiant a été faite. Cette optimisation a montré que la meilleure couche protectrice est pour une pression d'oxygène de 0.02 mbar (tous les autres paramètres expérimentaux sont maintenus fixes). Cette couche d'alumine a montré une efficacité de protection de 93 % avec une porosité de 0.099 %.

#### III.4.5.3. Etude de l'effet corrosif:

La figure (III.15) montre une photographie de l'acier revêtu d'une couche d'alumine, élaborée à 0.03 mbar avant et après le test de corrosion. D'après cette photo, on observe une transformation de la surface par apparition de taches, signe de la présence de corrosion. Selon la théorie le contact des ions de chlore et l'aluminium (alumine dans notre cas) est sujet à une corrosion par piqûre, qui se trouve être la plus dangereuse corrosion car elle s'infiltrer à l'intérieure du matériau et le fragilise.



**Figure III.15:** photos des couche mince d'alumine élaborées sur l'acier inoxydable à 0.03 mbar d'O<sub>2</sub> (a) avant et (b) après corrosion.



**Figure III.16:** Image par un microscope optique des couches minces d'alumine élaborées sur acier inoxydable 304 L sous vide et à différentes pressions d'O<sub>2</sub>.

Les couches minces d'alumine non corrodées et corrodées ont été visualisées avec un microscope optique et sont représentées sur les figures.III.16.

L'observation des couches non corrodées au microscope optique montre des surfaces striées du substrat. Aucune particularité sur les couches déposées n'a été observée par microscope optique.

Pour les couches corrodées, nous observons que l'aspect de la corrosion dépend de la pression d'O<sub>2</sub>. L'ensemble des images montrent la présence des taches ou des piqûres noires qui suggère la présence de la corrosion. A l'exception de la couche d'alumine élaborée sous vide, les taches noires prennent une grande partie de la surface, ce qui donne forme à un autre type de corrosion uniforme. Cette forme couvre toute la surface et elle est moins dangereuse que les autres.

Les autres couches élaborées à différentes pression d'O<sub>2</sub>, montrent le même aspect de surface.

L'aspect de la surface apparaît entièrement piquer et ces piqûres se prolongent dans certains sur la surface, le cas de la couche élaboré à 0.03 mbar.

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion générale**

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'alumine. Ces dernières sont élaborées par la technique PLD.

Un laser KrF est utilisé comme source d'ablation et de l'alumine pure comme cible ablatée. Trois types de substrat ont été utilisés: du silicium orienté (100), du verre Corning et de l'acier inoxydable 304 L. La fluence laser a été fixée à  $7.85 \text{ J/cm}^2$  pour toute cette étude. Les couches minces d'alumine ont été élaborées à température ambiante pour une distance cible-substrat de 4 cm. Ces couches sont synthétisées sous vide ou sous ambiance d'oxygène. Trois pressions ont été choisies 0.01, 0.02 et 0.03 mbar. Seule la pression du gaz a été changée pour voir son influence sur les propriétés des couches minces d'alumine.

Quatre analyses de caractérisations ont été faites pour ces couches minces. Une analyse structurale par DRX, une analyse morphologique par MEB, une analyse de la transparence des couches par spectrophotométrie U.V-Visible, une caractérisation de la dureté par un indenteur et une caractérisation de la résistance à la corrosion par les méthodes électrochimiques.

Les résultats obtenus par DRX pour des couches minces sur du Si (100) ont montré que ces dernières sont amorphes. Sur les spectres DRX, nous observons que les pics du substrat. Ces résultats sont prévisibles, car d'après la littérature, pour avoir des couches orientées des températures du substrat de l'ordre de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  doivent être atteintes.

La morphologie des couches minces d'alumine élaborées sur du silicium vues par le MEB a montré des couches pour certaines pressions lisses et pour d'autres granulaires. L'apparition de particules qui paraissent croître de la cible sous forme d'îlots a été observée pour le dépôt élaboré sous vide ou à différentes pressions d'oxygène. A 0.03 mbar la morphologie du dépôt semble granulaire contrairement aux couches élaborées sous vide ou à 0.01 et 0.02 mbar d'oxygène, où la surface paraît être lisse avec la présence des particules. Ces dernières ont des tailles allant du nanomètre au micromètre pouvant être utilisées comme revêtement des dosimètres pour la détection des particules Béta. Ou comme détecteur des rayonnements U.V.

Les propriétés optiques des couches minces d'alumine déposées sur du verre Corning obtenues par spectrophotométrie UV-Visible ont donné un coefficient de transmission du proche UV (320 nm) à l'infrarouge (2.5  $\mu\text{m}$ ). Ces couches peuvent être utilisées dans les cellules solaires. Le gap optique de ces couches varie de 3.64 à 4.16 eV, la technique d'élaboration ainsi que les conditions ont un effet sur ces valeurs.

Les tests de la nano-indentation sur les couches minces d'alumine déposées sur le silicium sous vide et à différentes pressions ont donné des résultats acceptables et en accord avec celles trouvés dans la littérature. La couche la plus dure est celle élaborée à 0.01 mbar d' $\text{O}_2$  avec une nano dureté de 13.25 GPa et un module d'Young de 165.61 GPa.

Les résultats obtenus avec les analyses électrochimiques ont montré que le dépôt le plus protecteur est celui élaboré à 0.02 mbar d'oxygène.

Suivant la pression d'oxygène, les couches minces d'alumine amorphes synthétisées par PLD ont montré une transparence du proche UV à l'infra rouge, une assez grande dureté et une résistance à la corrosion. Ces couches pourraient être utilisées comme couches protectrices

*Références*  
*Bibliographies*

## Références bibliographiques

- [1] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, (John Wiley & Sons, New York 1994).
- [2] H.M. Smith, A.F. Tuner, Applied Optics, 4 p.147 (1965).
- [3] F. Breech, L. Cross, Applied Spectroscopy, 16 p.59 (1962).
- [4] D. Bauerle, Laser processing and Chemistry, (Springer Berlin 2011).
- [5] K. Djediga, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [6] H. Hidalgo, Thèse de Doctorat, Université Limoges (2003).
- [7] C. Arnoul, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2005).
- [8] G.Plohl, Dr. R. Petkovšek pulsed laser ablation. Seminar Ljubljana, April (2010).
- [9] K.Yahiaoui, Thèse de Magister, USTHB(2009).
- [10] A. Pillonnet, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, (2002).
- [11] R.K. Singh, J. Narayan, Physical Review B, 41, p. 8843 (1990).
- [12] J.C.S.Kools, E.van de Riet, J.Dielman, Applied Surface Science, 69 p. 133 (1993).
- [13] C.Cibert, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2007).
- [14] W.J. Sheng, Thèse d'ingénieur, Universiti Tunku Abdul Rahman, (2011).
- [15] M. Colombie et Coll. Matériaux métalliques 2<sup>ème</sup> édition. Dunod, Paris, 2001, 2008.
- [16] J.C. Orlianges, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [17] K. Ladjali, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2011).
- [18] H. Benelmadjat, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [19] S. Kartout, Thèse de Magister, Université 20 AOUT 1955-SKIKDA (2008).
- [20] H. Barkahoum, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2012).
- [21] T. Fourcade, Thèse de Doctorat, Université Toulouse (2013).
- [22] N.Oumarou, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine (2009).
- [23] G. Balakrishnan, S. Tripura Sundari, R. Thirumurugesan, E. Mohandas, D. Satikumar, P. Kuppusami, T.G. Kim, J.I. Song, Ceramics International, 39 (8) p. 9017 (2013).
- [24] J.Schou, Applied surface science, 255 p. 5191 (2009).
- [25] K.Yahiaoui, S. Abdelli-Messaci, S. Messaoud-Aberkane, T. Kerdja, H. Kellou, Spectrochimica Acta Part B, 93 p. 20 (2014).
- [26] J.E. Villareal-Barajas, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, P.R. González, E. Villagrán, Superficies y Vacacion, 13 p. 126 (2001).
- [27] M. Aguilar-Fruits, M. Garcia, C. Falcony, Applied Physics Letters, 72 p. 1700 (1998).
- [28] R.H. French, Journal of the American Ceramic Society 73 (3) p. 477 (1990).

- [29] E.O.Filatova, A.S. Konashuk, *The Journal of Physical Chemistry*, 119 (35) p. 20755 (2015).
- [30] S.H. Tamboli, V.Y Puri R.K. Puri, R.B. Patil, M.F. Luo, *Materials Research Bulletin*, 46 p. 815 (2011).
- [31] W.H. Gitzen, *Alumina as a ceramic material*, The American Ceramic Society, Westerville, p. 31, 46, 63-64 (1970).
- [32] A. Husmann, J. Gottmann, T. Klotzbücher, E.W. Kreutz, *Surface and Coatings Technology*, 100-101 p. 411 (1998).
- [33] J. Gottmann, E.W. Kreutz, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 p.1189 (1999).
- [34] Y. Dai, F. Zhu, H. Zhang, H.Ma, W. Wang, J. Lei, *International Journal of Electrochemical. Science*, 11 p. 4084 (2016).
- [35] Y.B. Lin, Y.Z. Shen, T.F. Chen, J. Tao, 64 (9-10) p. 457 (2015).

## Résumé:

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration de couches minces d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) par la technique d'ablation laser appelée PLD "Pulsed Laser Deposition". Ces couches ont été synthétisées sur différents substrats le silicium (100), le verre Corning et l'acier 304 L, sous vide et pour des pressions d'oxygène allant de 0.01 à 0.03 mbar d' $O_2$ .

La technique PLD consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée à  $45^\circ$  du faisceau laser et en rotation. Le système cible-substrat est placé dans une enceinte à vide, pompée à des pressions allant jusqu'à  $10^{-5}$  mbar. Sous l'effet de l'interaction du laser avec la cible, de la matière est ablatée et un plasma est formé lorsque la densité de puissance laser dépasse la valeur seuil de formation du plasma. Ce dernier va se détendre pour former une couche mince sur un substrat placée face à la cible. Différentes caractérisations aussi bien structurale, morphologique, mécanique, optique ou chimique ont été faites sur ces couches d'alumine.

Les résultats obtenus ont montré que pour l'analyse structurale par DRX, les couches étaient amorphes. Pour l'analyse morphologique par MEB, que la morphologie dépend des conditions expérimentales autrement dit de la pression d'oxygène.. Toutes les couches montraient l'apparition de particules sur leur surface avec une morphologie différente pour la couche à 0.03 mbar d' $O_2$  qui semble être granulaire.

Les mesures optiques par spectrophotométrie UV-Visible ont données des valeurs du gap allant de 3.64 à 4.16 eV suivant la pression d'oxygène. Ces couches sont transparentes du proche UV à l'infra rouge.

Les tests mécaniques par nanoindentation ont donné une valeur optimum à 0.01 mbar d' $O_2$  avec une nano-dureté de 13.25 GPa et un module d'Young de 165.61 GPa. L'étude électrochimique a apporté une meilleure protection pour la couche élaborée à 0.02 mbar d'oxygène.

*Mots clés: ablation laser, couche mince d'alumine, plasma DRX, MEB, Spectrophotométrie UV-Visible, Nanoindentation, Electrochimie*