

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université M'Hamed Bougara-Boumerdes**  
**Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie**



**Département Transport et Equipements des Hydrocarbures**



**Mémoire de fin d'études**  
**En vue de l'obtention du diplôme de**

## **Master**

**Domaine** : Sciences et Technologies

**Filière** : Hydrocarbure

**Option** : Génie mécanique-Mécanique des chantiers pétroliers

Présenté par : - **BENALDJIA HAMZA**

-**BENNACER MEHDI**

THEME

### **Etude de revêtement des surfaces par couches minces "DLC" déposées par PVD**

Devant le jury :

	Nom et Prénom	Grade	Université/Affiliation
Président	BETTAYEB MOURAD	MC-B	UMBB
Examineur	HALIMI DJAMEL	MC-B	UMBB
Examineur	SAHNOUNE KHALED	MC-B	UMBB
Encadreur	GACEB MOHAMMED	PROFESSEUR	UMBB

## Remerciement:

En premier lieu nous tenons à remercier le bon dieu tout puissant nous a éclairé la voie du savoir, le courage et la patience pour finir ce modeste travail.

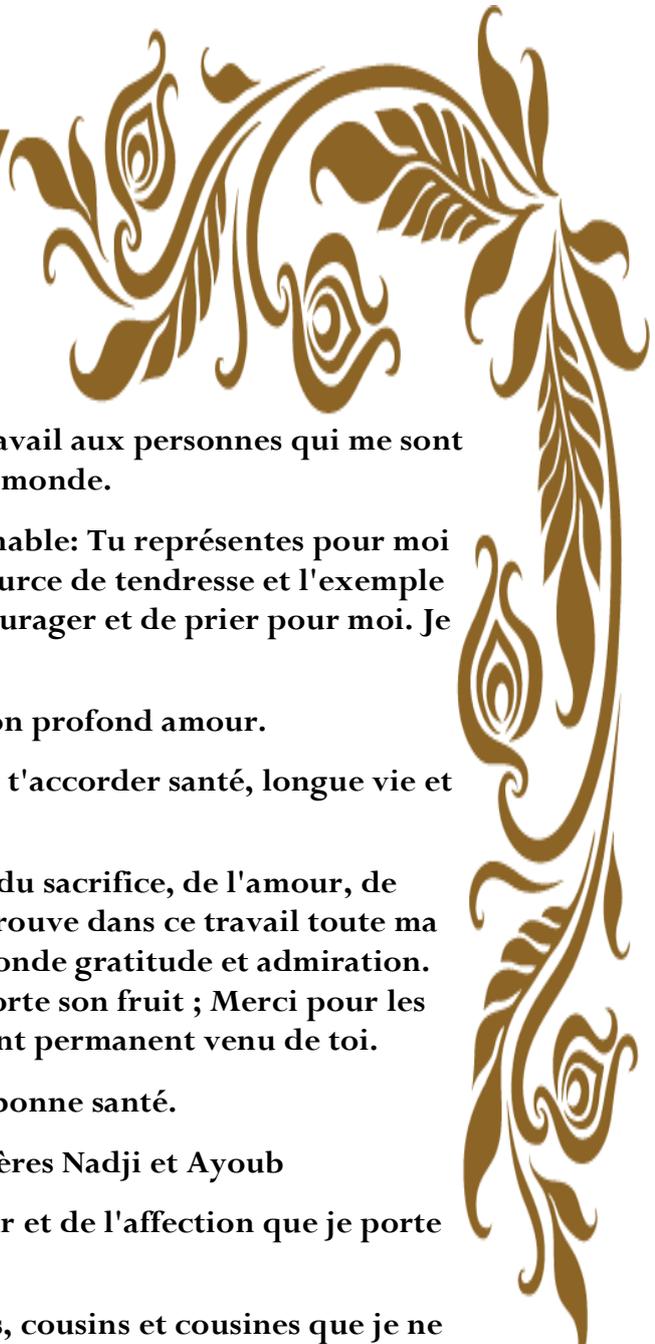
Nous tenons à remercier tout d'abord notre directeur de mémoire: Mohammed GACEB pour nous avoir encadrés. Nous exprimons notre extrême reconnaissance pour son aide si précieuse, sa disponibilité, sa patience, sa compréhension et ses orientations qui ont contribué à baliser le parcours de cette présente recherche.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour leurs contributions scientifiques lors de l'évaluation de ce travail. Et en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions

A tous nos enseignants de département transport et équipements des hydrocarbures qu'ont initié aux valeurs authentiques, en Signe d'un profond respect.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidées et soutenues de près ou de loin.

**Merci à vous tous**



## DEDICACE

C'est avec fierté et respect que je dédie ce travail aux personnes qui me sont les plus chères en ce monde.

À ma très chère mère Zohra, honorable, aimable: Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Je te dédie

Ce travail en témoignage de mon profond amour.

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

À mon père Nouar, indéniable symbole du sacrifice, de l'amour, de l'encouragement et de la tendresse. Qu'il trouve dans ce travail toute ma reconnaissance et l'expression de ma profonde gratitude et admiration. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Que Dieu vous garde en bonne santé.

À ma chère sœur Farah et mes frères Nadji et Ayoub en témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour eux.

À ma grand-mère, toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines que je ne saurais citer. À mon ami et binôme Mehdi, tu étais mon remède aux moments difficiles et de désespoirs toujours patiente active et déterminé, merci et que dieu

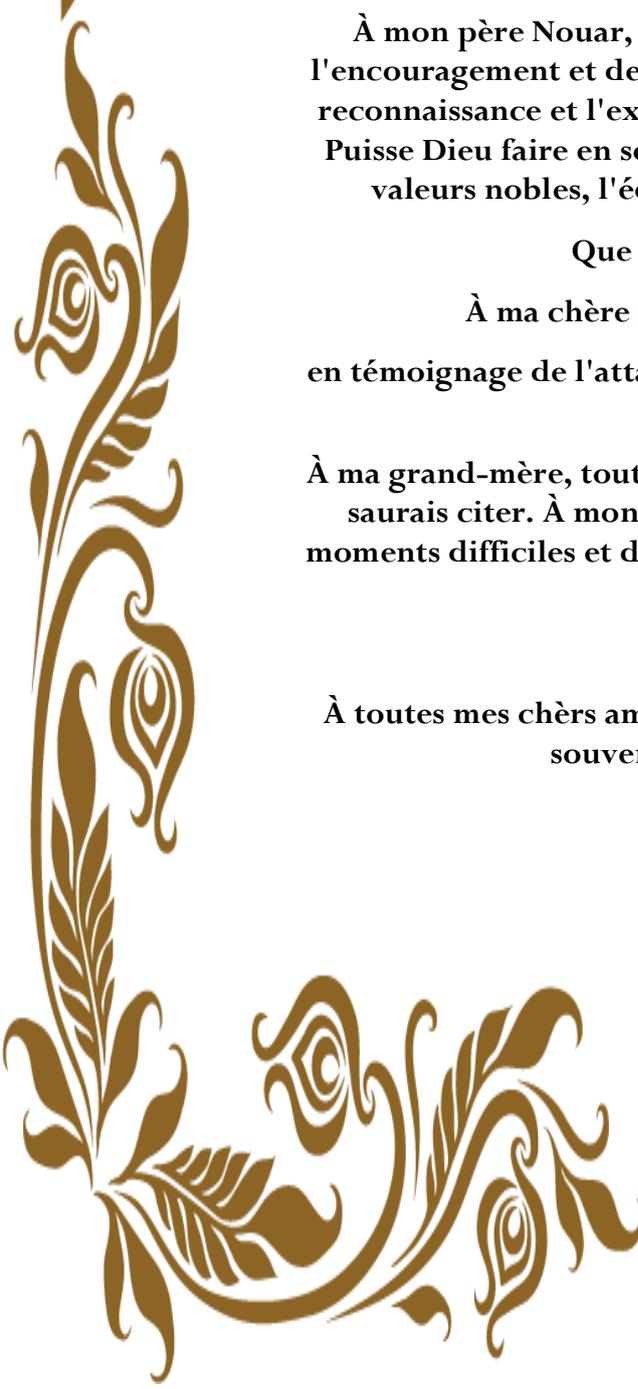
Te garde pour moi.

À toutes mes chers amis, en témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous

Avons passés ensemble

Merci à vous tous.

Hamza



## DEDICACE

Je dédie ce travail à la mémoire de mon défunt père, Lhacene, dont les valeurs ont sans cesse accompagné mon parcours académique. Repose en paix Papa.

A ma très chère et précieuse mère, forte, courageuse, bienveillante et aimante, celle qui a accompagné mon parcours et m'a sans cesse poussé à avancer et à aller de l'avant pour surmonter les craintes et l'adversité. : ce mémoire est pour toi Maman, que Dieu te garde et te préserve.

A mes chères sœurs Samira et Saadia et mes chers frères Moussa et Abderahim, pour leur soutien indéfectible.

A ma famille paternelle et maternelle, mes oncles et tantes, mes cousins et cousines qui m'ont apporté leurs encouragements permanents.

Je tiens également à remercier mon directeur de recherche, M.GACEB, pour l'aide et l'accompagnement apporté à ce travail de recherche.

Enfin, mes vifs remerciements, vont également à mon binôme Hamza, mon frère et mon ami, celui qui dans l'adversité aura mener ce mémoire à sa fin et m'aura permis de voir mon rêve se réaliser. Merci Hamza.

Mehdi

---

# **Table des matières**

---

# Table des matières

<i>Introduction Générale</i>	<i>1</i>
<b>1 Chapitre 1 : Surfaces et couches minces</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction	4
1.2 Concept de surface	5
1.3 La surface industrielle	6
1.3.1 Critères fonctionnels des surfaces industrielles	7
1.4 Modes de dégradation	7
1.4.1 La fatigue	8
1.4.2 La corrosion	8
1.4.2.1 Principales formes de corrosion	8
1.4.3 Les frottements	9
1.4.4 L'usure	9
1.4.4.1 Usure adhésive :	11
1.4.4.2 Usure abrasive	12
1.4.4.3 Usure érosive	13
1.4.4.4 Usure par fatigue	13
1.4.4.5 Usure par corrosion	14
1.5 Couches minces	15
1.5.1 Historique	15
1.5.2 Définition	16
1.5.3 Mécanismes de formation d'une couche mince	16
1.5.4 Propriétés des couches minces	18
1.6 Conclusion	19
<b>2 Chapitre 2 : Techniques de dépôt des couches minces et DLC</b>	<b>20</b>
2.1 Méthodes de préparation de couches minces	21
2.1.1 Procédure de dépôt des couches minces	21
2.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	23
2.1.2.1 Principe	23
2.1.2.2 Etape du procédé CVD	24
2.1.2.3 Structure des couches CVD	24
2.1.2.4 Applications industrielles	25
2.1.2.5 Avantages– Inconvénients	25
2.1.3 Dépôt physique en phase vapeur PVD	25
2.1.3.1 Principe	25
2.1.3.2 Notions de vide et de plasma	26
2.1.3.3 Production du vide	26
2.1.3.4 Le plasma	27
2.1.3.5 Les différentes catégories des dépôts physiques en phase vapeur	28
2.1.3.6 La pulvérisation cathodique	28
2.1.3.7 L'évaporation sous vide	29
2.1.3.8 Ablation laser	30
2.1.3.9 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince par PVD	30
2.1.3.10 Structure des dépôts PVD	32
2.1.3.11 Défauts des dépôts PVD	33

2.1.3.12	Avantages et inconvénients	33
2.2	Les films à base de carbone	34
2.2.1	Le carbone	34
2.2.2	Les formes cristallines de carbone	34
2.2.2.1	Carbone hybride sp <sup>2</sup> : graphite	34
2.2.2.2	Carbone hybride sp <sup>3</sup> : diamant	35
2.2.3	La forme amorphe de carbone	36
2.2.3.1	Carbone type diamant (DLC)	36
2.2.4	Propriétés fondamentales des DLC	37
2.2.5	Les applications de la couche mince de carbone	37
2.3	Conclusion	39
<b>3</b>	<b>Chapitre 3 : les techniques de caractérisation</b>	<b>40</b>
3.1	La nano-indentation	41
3.1.1	Introduction	41
3.1.2	Le principe de similarité géométrique	41
3.1.3	Historique de la mesure de la dureté et premiers essais d'indentation	42
3.1.3.1	La notion de dureté	42
3.1.4	De l'essai d'indentation à la nano-indentation instrumentée	44
3.1.5	Caractérisation mécanique des matériaux métalliques par nano-indentation	45
3.1.6	Mesures obtenues par nanoindentation	46
3.1.7	Expression des propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation	48
3.1.7.1	Expression de la dureté	48
3.1.7.2	Module d'indentation élastique ( $E_{IT}$ )	49
3.1.7.3	Détermination de l'aire de contact projetée	50
3.1.7.4	Détermination de la raideur de contact	53
3.2	Microscopie électronique à balayage MEB	56
3.2.1	Principe de MEB	56
3.2.1.1	Les électrons secondaires	57
3.2.1.2	Électrons rétrodiffusés	58
3.2.1.3	Electrons Auger	58
3.2.1.4	Les Rayons X (ou photons X)	58
3.3	Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier (FT-IR)	59
3.3.1	Le rayonnement infrarouge	59
3.3.2	Appareillage	59
3.3.3	Principe de la méthode	60
3.4	Technique de caractérisation optique	60
3.4.1	La Spectroscopie UV-Visible :	60
3.5	CONCLUSION	61
<b>4</b>	<b>Conclusion Générale</b>	<b>64</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>65</b>

## Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma de l'état structural et analytique d'une surface industrielle .....	6
Figure 1.2 : L'évolution d'usure en fonction de temps .....	10
Figure 1.3 : Phénomènes élémentaires de l'usure adhésive.....	11
Figure 1.4: Différents types d'usure par abrasion .....	12
Figure 1.5 : Mécanismes de l'érosion d'une surface par des particules solides contenues dans un fluide en mouvement .....	13
Figure 1.6 : une bande usée par fatigue .....	14
Figure 1.7: Une conduite usée par corrosion .....	15
Figure 1.8: Schéma d'une couche mince sur un substrat.....	16
Figure 1.9: modes de croissance des couches minces.....	18
Figure 2.1: Méthodes générales pour déposer une couche mince.....	21
Figure 2.2 : Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces .....	22
Figure 2.3 : Etape du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	24
Figure 2.4 : Principe du procédé PVD .....	26
Figure 2.5: Les domaines du vide.....	26
Figure 2.6: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique .....	28
Figure 2.7 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique .....	29
Figure 2.8: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....	30
Figure 2.9: Processus de croissance de couches .....	31
Figure 2.10 : Modèle de Movchan et Denshishin modifié par Thomson .....	32
Figure 2.11 : Représentation schématique des hybridations $sp$ et $sp^2$ et $sp^3$ du carbone .....	34
Figure 2.12 : Le graphite.....	35
Figure 2.13 : La Structure du graphite.....	35
Figure 2.14 le diamant .....	35
Figure 2.15 : La Structure du diamant .....	35
Figure 2.16: Diamant comme carbone .....	36
Figure 2.17: Structure de DLC.....	36
Figure 2.18: Schéma représentatif des deux grandes familles des DLC .....	36
Figure 2.19 : Les applications des DLC dans les différents domaines .....	38
Figure 3.1: Forme d'indenteur permettant de respecter le principe de similarité géométrique	41
Figure 3.2: Essai de dureté par un indenteur à pointe pyramidale .....	42
Figure 3.3 : Présentation d'essais de dureté classiques.....	44
Figure 3.4 : Exemple de courbe caractéristique de chargement d'indentation du Bronze .....	45
Figure 3.5: Représentation schématique du dispositif expérimental de nanoindentation. ....	46
Figure 3.6 : Schéma de différents types de pointes .....	47
Figure 3.7: Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nanoindentation. ....	47
Figure 3.8 : Fonction d'aire de pointes parfaites.....	50
Figure 3.9 : Description de la géométrie du contact dans le modèle d'Oliver & Pharr pour l'indenteur parfait .....	50
Figure 3.10: Description de la géométrie du contact dans les modèles d'Oliver & Pharr et de Loubet pour l'indenteur parfait .....	52
Figure 3.11: Description du concept de la "forme efficace d'indenteur" .....	54
Figure 3.12: Schématique du cycle de chargement .....	54
Figure 3.13: Modèle dynamique pour le système d'indentation.....	55

Figure3.14: Schéma de la microscopie électronique à balayage.....	56
Figure3.15: Schéma des émissions électroniques.....	57
Figure3.16: Différentes émissions électroniques .....	58
Figure3.17: Spectromètre infrarouge (FT-IR) .....	59
Figure 3.18 : Représentation schématique du spectrophotomètre.....	61

## **Liste des tableaux**

Tableau 1.1 : Etapes de formation d'une couche mince .....	31
Tableau 2.2 : Avantages-Inconvénients des différents dépôts par PVD.....	33
Tableau 2.3 : Résumé des principales propriétés des DLC et du diamant .....	37
Tableau 3.1 : Echelle de Mohs.....	43
Tableau 3.2 : Relation entre l'aire de contact projetée et la profondeur de contact des indenteurs.....	49

## Liste des abréviations

**DLC: Diamond-Like Carbon.**

**PVD: Physical Vapor Deposition.**

**CVD: Chemical Vapor Deposition.**

**PLD: Pulsed Laser Deposition.**

**PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.**

**sp<sup>3</sup>:** hybridation sp<sup>3</sup>, le carbone au centre d'un tétraèdre il établit quatre liaisons de valences avec quatre autres qui se trouvent au sommet, hybridation sp<sup>3</sup> est caractéristique du diamant.

**sp<sup>2</sup>:** hybridation sp<sup>2</sup>, le carbone établit trois liaisons de valences avec trois autres formant ainsi une liaison triangulaire.

**a-C :** Carbone amorphe.

**a-C:H :** Carbone amorphe hydrogéné.

**ta-C :** carbone tétravalent.

**ta-C:H :** Carbone tétravalent amorphe hydrogéné.

**H<sub>B</sub> :** Dureté Brinell.

**H<sub>V</sub> :** Dureté Vickers.

**H<sub>R</sub> :** Dureté Rockwell.

**CSM :** Continuous Stiffness Measurement.

**MEB :** Microscope Electronique à Balayage.

**FTIR :** Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier

---

# Introduction Générale

---

### Introduction Générale

Les revêtements par les couches minces sont une technique de traitement de surface qui consiste à déposer une fine couche de matériau sur une surface donnée, dans le but d'améliorer ses propriétés physiques, mécaniques, optiques ou chimiques. Cette technique est largement utilisée dans de nombreux domaines tels que l'industrie, la médecine, l'électronique, l'aéronautique et bien d'autres.

Les revêtements par les couches minces sont obtenus grâce à des techniques de dépôt telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide, le dépôt chimique en phase vapeur, la projection plasma et bien d'autres. Ces techniques permettent de déposer une couche mince d'épaisseur variable, allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, sur différents types de substrats tels que les métaux, les céramiques, les polymères et les verres.

Les applications des revêtements par les couches minces sont nombreuses et variées. Ils permettent d'améliorer la résistance à l'usure, la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la réflexion optique, la résistance à la chaleur, la résistance à la fatigue, la biocompatibilité, et bien d'autres propriétés des surfaces traitées.

Les couches minces DLC (Diamond-LikeCarbon) sont des revêtements de surface composés de carbone amorphe avec des propriétés similaires à celles du diamant. Ces couches minces sont obtenues par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Les DLC sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles en raison de leurs propriétés exceptionnelles : les couches minces DLC offrent plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux de revêtement de surface. Par exemple :

1. Dureté élevée : Les couches minces DLC sont extrêmement dures, avec une dureté supérieure à celle de nombreux autres matériaux de revêtement. Cela signifie qu'elles sont capables de résister à l'usure et à la dégradation causées par les frottements et les impacts.
2. Faible coefficient de friction : Les couches minces DLC ont un coefficient de friction très faible, ce qui signifie qu'elles sont très glissantes et qu'elles peuvent réduire la friction entre deux surfaces en contact. Cela peut améliorer la performance de nombreux composants industriels, tels que les engrenages, les roulements et les joints.
3. Résistance à la corrosion : Les couches minces DLC sont également très résistantes à la corrosion, ce qui en fait un choix idéal pour les composants exposés à des environnements corrosifs, tels que les pièces de moteurs et les outils utilisés dans les industries pétrolière et gazière.
4. Aspect esthétique : Les couches minces DLC sont également appréciées pour leur aspect esthétique. Elles peuvent être appliquées en différentes couleurs et finitions, ce qui peut donner un aspect unique aux produits finis.

Les applications typiques des DLC comprennent les revêtements de surface pour les outils de coupe, les pièces automobiles, les composants de pompes et de vannes, les revêtements optiques et les composants électroniques.

Les couches minces DLC sont également utilisées dans l'industrie du jeu vidéo pour améliorer la performance des disques de jeu, en réduisant les temps de chargement et en augmentant la durée de vie du disque.

En résumé, les couches minces DLC sont un choix populaire pour les revêtements de surface dans de nombreuses industries, en raison de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs avantages par rapport à d'autres matériaux de revêtement.

Ce mémoire est structuré en une introduction générale, trois chapitres essentiels et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à des rappels théoriques sur la surface industrielle et les différents modes de dégradations auxquelles elle peut être exposée d'une part et d'autre part, des généralités sur les couches minces et leur mécanisme de formation.

Dans le second chapitre sont présentés les techniques de dépôt de couches minces, les avantages et les inconvénients de chaque type et le matériau utilisée le "DLC".

Le troisième chapitre porte sur les techniques et outils de caractérisation des couches minces.

---

# *Chapitre 1 : Surfaces et couches minces*

---

## 1) Surface et couches minces

### 1.1) Introduction

Aujourd'hui, du fait d'une consommation de masse, la métallurgie joue un rôle primordial dans l'industrie et pénètre plusieurs domaines comme l'automobile, l'aéronautique et les hydrocarbures pour ne citer que les principaux. C'est pour cette raison qu'il est indispensable de faire appel à des recherches avancées afin de réaliser des études profondes sur les surfaces et les couches minces (leurs caractéristiques, propriétés et fonctionnalités).

On tient à signaler que les propriétés « fonctionnelles » des surfaces couvrent un champ très vaste, que l'on peut diviser en plusieurs applications [1]:

- ❖ Propriétés optiques et électromagnétiques: aspects, pouvoir émissif et absorbant, diffusant, réfléchissant, conductivité haute fréquence;
- ❖ Propriétés électriques et électrostatiques: conductivité, émission ionique ou électronique
- ❖ Propriétés chimiques et physico-chimiques: absorption, activité chimique vis-à-vis de l'ambiant, corrosion, lubrification, réactions mécano-chimiques et thermo-chimiques.
- ❖ Propriétés thermiques: échanges thermiques.
- ❖ Propriétés mécaniques:
  - Contact solide/fluide: mouillabilité, écoulement.
  - contact solide / solide: élasticité, plasticité, contraintes résiduelles, adhérence, frottement, usure, fatigue de contact, coupe.

La connaissance des propriétés, caractéristiques et le comportement des surfaces et couches minces dans un milieu donné nous permet de bien choisir les paramètres et les méthodes de traitements à appliquer pour améliorer leur fiabilité et quelques propriétés primordiales pour qu'elles puissent accomplir leurs fonctions correctement.

## 1.2) Concept de surface

La normalisation définit une surface comme «le lieu des points délimitant une portion de l'espace, une surface est donc l'ensemble de points de domaine frontalier du corps considéré.

La surface est effectivement une discontinuité dans l'arrangement des atomes d'un solide, ce qui lui donne une énergie supérieure à celle du volume. Il en résulte une grande réactivité des atomes et un réarrangement de leur distribution, avec formation d'aspects géométriques comme par exemple les stries, des décollements d'éléments résiduels ou d'additions mineures qui vont migrer du volume vers la surface[2].

La surface admet aussi plusieurs sens qui dépendent du domaine étudié, on peut citer à titre indicatif [3] :

- ✓ Surface d'un corps : elle est constituée par l'ensemble des points qui délimitent la portion de l'espace où se trouve la matière de ce corps;
- ✓ Surface géométrique: c'est la surface parfaite, idéale. Sur le dessin, elle est définie géométriquement par le bureau d'études, à l'aide de cotes nominales;
- ✓ Surface spécifiée qui résulte de la surface géométrique, transformée par le bureau d'études qui prescrit les limites de réalisation de cette surface à l'aide de symboles et de valeurs numériques en complément des cotes nominales du dessin
- ✓ Surface réelle : c'est celle qui est obtenue au cours de la fabrication;
- ✓ Surface mesurée: elle résulte de l'exploration de la surface réelle par des instruments de mesure. Le degré d'approximation de la surface mesurée par rapport à la surface réelle dépend de la technique de mesure appliquée, de la précision de l'instrument de mesure utilisé et de la nature même de la surface réelle.

### 1.3) La surface industrielle

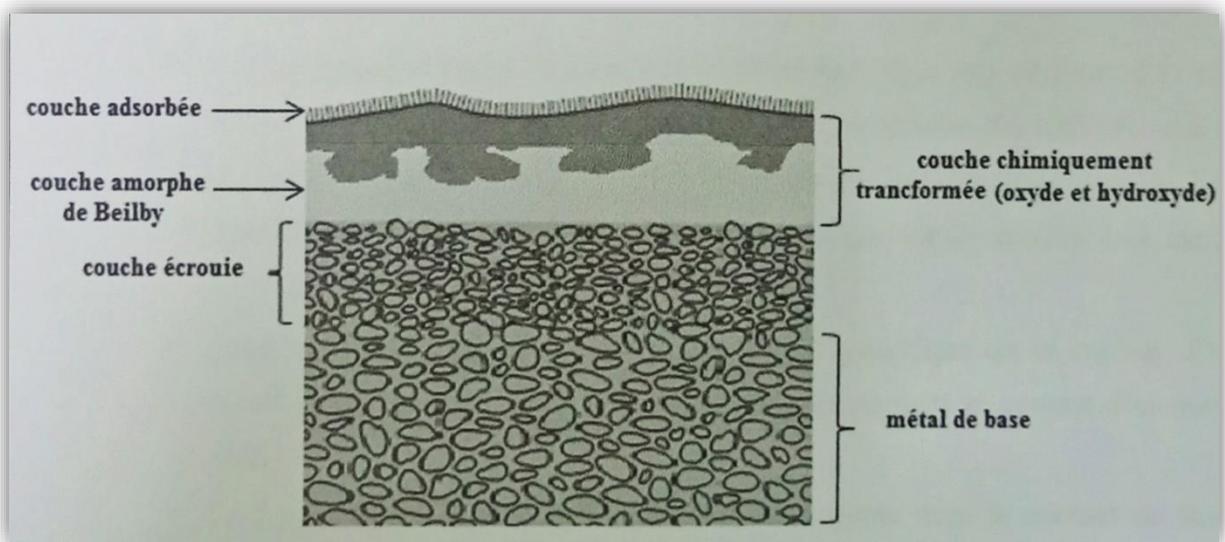
Les caractéristiques des surfaces industrielles sont éloignées de celles des surfaces modèles qui viennent d'être décrites dans l'introduction de ce chapitre.

En effet, une représentation en trois dimensions est nécessaire pour décrire de telles surfaces, car ce sont les propriétés des couches superficielles qui viennent conditionner l'aptitude aux transformations ultérieures.

Une surface industrielle garde l'empreinte du procédé de mise en œuvre: usinage à l'outil, rectification... Les observations au microscope à balayage permettent de bien distinguer ces surfaces: les rayures grossières et régulières par tournages, régulières et croisées par fraisage, ou rayures fines par rectification... [2]

Après qu'elle ait été conditionnée par différentes opérations (usinage, traitement thermique et polissage) et placée dans son environnement de travail, une surface est constituée d'une succession de couches d'épaisseur de quelques couches atomiques à plusieurs centaines de nanomètres (et parfois jusqu'à quelques  $\mu\text{m}$ ).

La figure suivante représente un schéma de l'état structural et analytique d'une surface industrielle:



**Figure 1.1 : Schéma de l'état structural et analytique d'une surface industrielle**

La figure 1.1 montre ce que représente une surface à l'échelle du métallurgiste avec en particulier des couches physiquement et chimiquement adsorbées qui sont la conséquence de l'adsorption de molécules contenues dans l'environnement comme l' $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et autres molécules organiques. Au-dessous de ces couches adsorbées se trouvent des strates (couches) qui sont le résultat d'interactions entre le matériau et son environnement lors des phases d'élaboration (entre 10 et 100 nm), puis une couche pouvant atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$  qui résulte de modifications mécaniques et thermiques lors des phases de mise en œuvre du matériau.

### 1.3.1) Critères fonctionnels des surfaces industrielles

La surface industrielle peut être la conséquence de plusieurs conditions mécaniques et métallurgiques (usinages, rectification, traitements chimiques ou thermo-chimique ...etc.).

La détermination et l'étude de ses caractéristiques nécessite des appuis et des recherches dans différents domaines, comme la métallurgie pour connaître les évolutions de structure et les effets éventuels de texture apportés par les différentes gammes de traitements réalisés. Le domaine mécanique qui est important dans la mesure des déformations et les contraintes résiduelles. Cette surface a plusieurs critères qu'on peut résumer comme suit [2] :

- ✓ Critères physico-chimiques: qui s'intéressent à la cinétique d'oxydation, la conductibilité thermique et le pouvoir réflecteur...etc.;
- ✓ Critères géométriques: la caractérisation géométrique des surfaces doit être réalisée à plusieurs niveaux, qui sont liés à la dimension des défauts qui se divisent en six classes principales en fonction de leur nature et de leur dimension entre la surface réelle et la surface idéale définie lors de la conception;
- ✓ Critères métallurgiques: La structure cristallographique de la surface d'un métal est un critère déterminant pour son comportement au contact d'un autre métal;
- ✓ Critères mécaniques: ils sont à prendre en compte dans le contact de deux surfaces métalliques, où intervient la notion de portance, c'est-à-dire le contact entre sommets des aspérités constituant la rugosité. il s'agit essentiellement du module d'élasticité, du niveau de dureté et de la résistance à la fissuration ainsi que de l'état des contraintes résiduelles.

### 1.4) Modes de dégradation

Si une surface est utilisée dans des conditions qui nécessitent un certain mode de fonctionnement, elle subira inévitablement des dommages causés principalement par la fatigue, la corrosion, les frottements et l'usure. En d'autres termes, l'utilisation continue d'une surface dans des conditions exigeantes peut entraîner des dommages et des défauts qui affectent sa durée de vie et ses caractéristiques fonctionnelles.

### 1.4.1) La fatigue

Les pièces mécaniques qui sont utilisées pour transmettre la puissance ou façonner les matériaux subissent des contraintes mécaniques ou thermomécaniques qui peuvent les dégrader au fil du temps.

La fatigue est l'un des phénomènes de dégradation qui peut se produire. La fatigue peut se manifester de différentes manières, soit sous forme de fissures dans la masse des pièces (en raison de la concentration de contraintes dans les zones de défauts préexistants), soit sous forme de fissures en surface (spécifiques aux matériaux utilisés dans la transmission de puissance).

La fatigue thermique est également un phénomène important qui peut causer des dommages aux surfaces des outils utilisés pour façonner les matériaux métalliques ou à des structures qui sont soumises à des variations de température. Les roulements, les pignons, les galets, les cylindres, les moules et les rouleaux de coulée continue sont particulièrement vulnérables à ces types de dommages

### 1.4.2) La corrosion

La corrosion est un processus chimique qui entraîne la détérioration ou la dégradation progressive d'un matériau en raison de réactions chimiques avec son environnement. Elle peut se produire sur une grande variété de matériaux, notamment les métaux, les alliages, les polymères et les céramiques, et peut être causée par différents agents corrosifs tels que l'eau, l'air, les produits chimiques, les acides, les bases, le sel, la chaleur, etc.

#### 1.4.2.1) *Principales formes de corrosion*

➤ *Corrosion uniforme :*

La corrosion uniforme est une forme de corrosion qui affecte uniformément toute la surface d'un matériau exposé à un milieu corrosif. Elle est également appelée corrosion généralisée. Cette forme de corrosion se produit lorsque la surface du matériau réagit chimiquement avec le milieu environnant et perd progressivement de la matière, ce qui peut causer une diminution de l'épaisseur et de la résistance du matériau.

La corrosion uniforme peut être causée par des facteurs tels que l'exposition à des produits chimiques, à des gaz corrosifs ou à l'eau salée. Elle est souvent traitée par la protection cathodique ou par l'utilisation de revêtements protecteurs.

➤ *Corrosion localisée* [4] :

- Corrosion par piqûres: Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent et s'auto propagent notamment lors

de la présence de gouttelettes en continuité ou la présence d'anions . Elle est très dangereuse car elle peut atteindre la profondeur des tôles épaisses;

- Corrosion intergranulaire: C'est une attaque sélective aux joints de grains, dangereuse pour les caractéristiques métalliques. Elle est souvent remarquée dans les zones de soudage;
- Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion: C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes;
- Corrosion par frottement: C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre deux surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

### 1.4.3) Les frottements

Les frottements sont présents partout dans vécu quotidien et jouent un rôle important dans la performance des équipements. Des matériaux spécifiques sont développés pour réduire les frottements, ce qui permet de limiter l'usure, la consommation d'énergie et le vieillissement des pièces. Dans certains domaines, comme les dispositifs de freinage, l'augmentation des frottements est au contraire recherchée.

En physique, le frottement est représenté par une force qui s'oppose à la persistance d'un mouvement relatif entre deux objets en contact. Cette force peut être étudiée comme les autres types de force, avec une norme et une orientation, qui en font un vecteur. La direction de la force de frottement est opposée au mouvement du corps qui subit une autre force. On peut différencier le frottement du frottement visqueux, qui étudie la résistance d'un milieu au mouvement d'un corps.

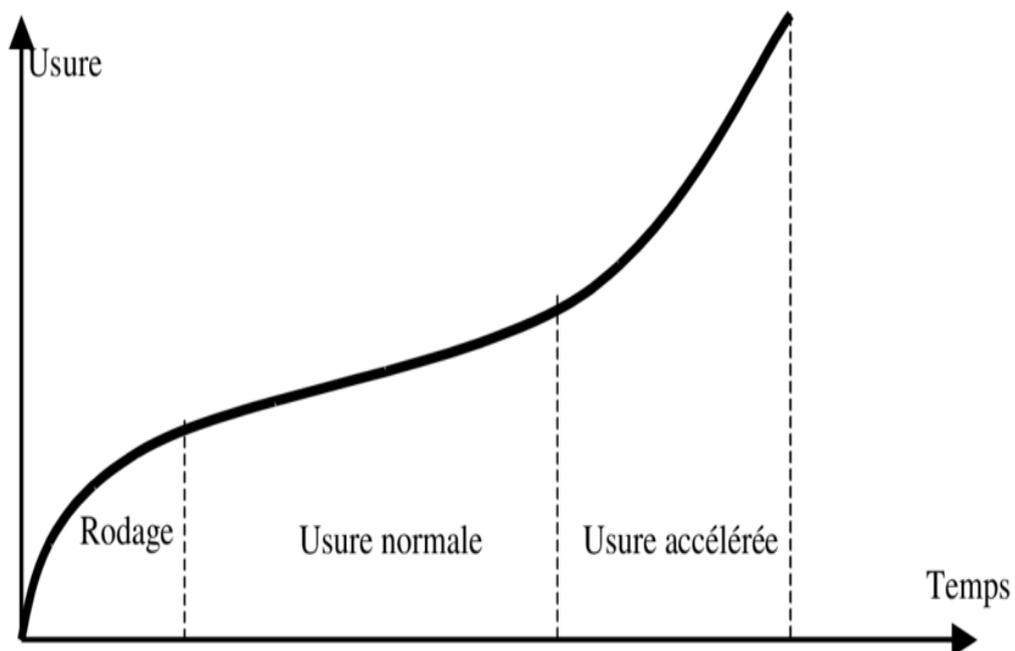
Suivant les évaluations, il apparaît que 10 à 30% de l'énergie produite dans le monde sont consommés par frottements (jusqu'à 40% dans certains moteurs thermiques)[3].

### 1.4.4) L'usure

L'usure est un phénomène qui se produit lorsqu'un matériau est soumis à des frottements, ce qui peut causer une perte progressive de matière à la surface du matériau. Cette détérioration peut être due à différents mécanismes physiques, chimiques ou mécaniques, et elle ne varie pas toujours de manière progressive en fonction des paramètres tels que la vitesse, la température ou le temps.

L'usure des surfaces métalliques est particulièrement préoccupante car elle peut limiter la durée de vie des machines. Cependant, une certaine quantité d'usure est normale pendant la période de rodage, où les surfaces de contact se polissent mutuellement pour s'adapter l'une à l'autre.

La figure 1.2 montre l'évolution générale de la perte de matière par usure au fil du temps. Cette courbe peut varier en fonction de la nature de l'usure et des matériaux impliqués, mais elle indique généralement une augmentation progressive de la perte de matière avec le temps.



*Figure 1.2 : L'évolution d'usure en fonction de temps*

La courbe représentant l'évolution générale de la perte de matière par usure en fonction du temps est très importante car elle permet de visualiser l'impact de l'usure sur la durée de vie d'un composant ou d'une machine. Cette courbe montre une augmentation progressive de la perte de matière au fil du temps, ce qui indique que l'usure peut être un facteur limitant pour la durabilité des matériaux.

Il est important de noter que la courbe peut varier en fonction de la nature de l'usure et des matériaux impliqués. Par exemple, certains matériaux peuvent être plus résistants à l'usure que d'autres, ce qui peut modifier la forme de la courbe. De plus, la courbe peut être influencée par d'autres facteurs tels que la vitesse de frottement, la température ou la lubrification.

En conclusion, la courbe représentant l'évolution générale de la perte de matière par usure en fonction du temps est un outil important pour comprendre l'impact de l'usure sur la durabilité des matériaux et pour prendre des décisions en matière de maintenance et de remplacement des composants .

#### 1.4.4.1) *Usure adhésive :*

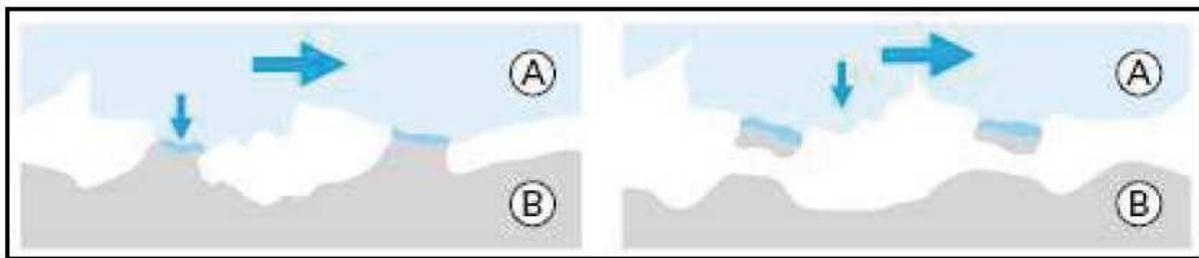
La théorie de l'usure d'adhésion a été proposée par Blondeau et Tabor et bien développée par Archard [5].

Quand deux corps sont en contact, il se forme sur la surface des soudures froides appelées jonctions. Pour réaliser le mouvement relatif, ces jonctions doivent être cisailées.

L'usure de deux surfaces dépend de la section de cisaillement des jonctions :

- Si le cisaillement est produit sur la surface initiale de séparation des corps, l'usure est nulle;
- Si le cisaillement est produit à l'intérieur des corps ayant la résistance la plus petite, un fragment du matériau de ce corps est transféré sur la surface de l'autre corps.

Quelquefois on observe un transfert de la surface plus dure vers la surface plus friable. Les particules d'usure libre sont formées pendant le processus suivant le frottement par détachement des particules du matériau transféré.



*Figure 1.3 : Phénomènes élémentaires de l'usure adhésive*

L'adhésion dépendant essentiellement de l'aire réelle de contact, elle est fortement influencée par les paramètres fonctionnels de la situation tribologique concernée et par la nature et les propriétés des matériaux mis en présence.

#### 1.4.4.2) Usure abrasive

L'abrasion est l'opération mécanique consistant à enlever de la matière d'une surface par des phénomènes de microcoupe. Le processus d'usure par abrasion existe sous deux formes:

L'abrasion de deux corps où les aspérités de la surface plus dure cisailent les aspérités de la surface plus faible;

L'abrasion à trois corps où les particules dures situées entre les surfaces en mouvement provoquent des microcoupes dans une ou dans les deux surfaces [5].

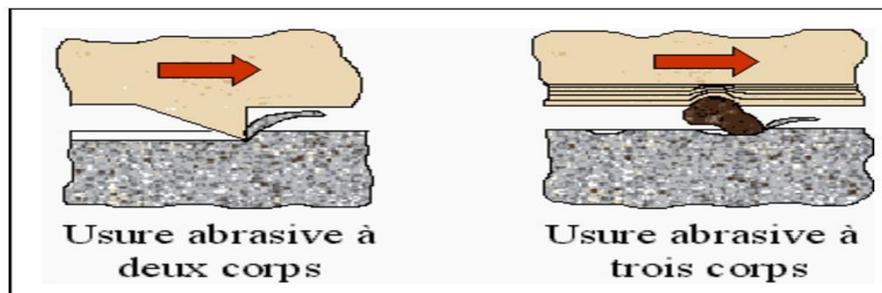


Figure 1.4: Différents types d'usure par abrasion

De nombreux paramètres influent sur l'intensité de l'usure abrasive:

- Dimension et morphologie de l'abrasif: l'intensité de l'usure abrasive croît avec la taille des particules. Une particule possédant des angles aigus aura un effet de coupe plus marqué. Des particules arrondies déformeront davantage le métal.
- Nature, dureté, quantité d'abrasif impliquée dans le contact.
- Charge appliquant les grains abrasifs sur la surface.
- Nature, structure et dureté du matériau subissant l'abrasion.
- Vitesse des particules: à basse vitesse ( $V < 1$  ou  $2$  m/s) avec des particules arrondies, l'usure est produite préférentiellement par déplacement de matière par déformation. Lorsque la vitesse croît, l'usure a tendance à croître.

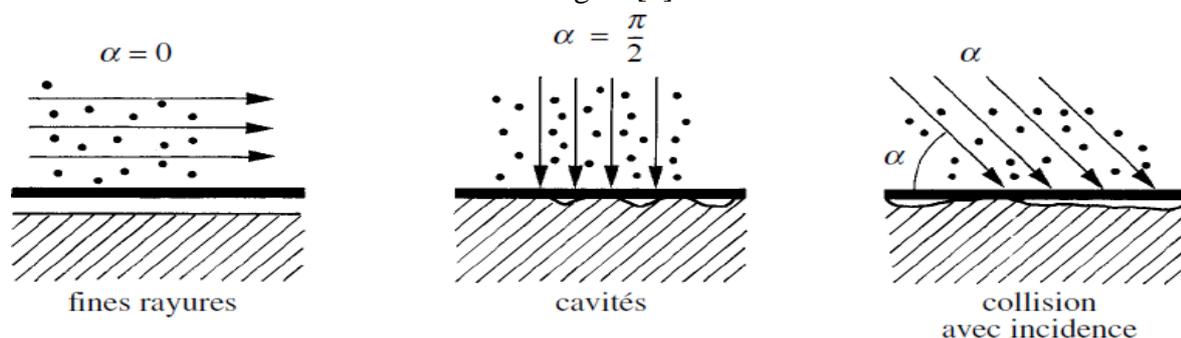
RABINOVICZ [6] attribue ce fait aux pertes de propriétés mécaniques des matériaux avec l'échauffement. Au-delà d'une vitesse critique de déformation, l'enlèvement de matière par effet de coupe devient prépondérant et l'on observe l'apparition d'un copeau quelle que soit la forme des particules.

### 1.4.4.3) Usure érosive

L'usure érosive se définit comme la perte de matière provoquée par l'action des particules contenues dans un fluide en mouvement et qui viennent heurter une surface solide. Comme dans le cas de l'usure abrasive plusieurs paramètres influencent ce mode d'usure:

La taille, le nombre, la morphologie et la vitesse des particules

L'angle d'impact qui définit le faciès des endommagements observés (figure 1.5). Un faible angle d'incidence favorise l'effet de coupe alors qu'une incidence normale entraîne plus de déformation. L'intensité des endommagements dépend de plus du comportement des matériaux. Les résultats montrent que l'érosion est maximale pour de faibles angles d'attaque dans le cas des matériaux à caractère ductile et qu'au contraire, elle est maximale sous incidence normale avec des matériaux fragiles[7].



**Figure 1.5 : Mécanismes de l'érosion d'une surface par des particules solides contenues dans un fluide en mouvement**

### 1.4.4.4) Usure par fatigue

L'usure par fatigue est un phénomène qui se produit lorsqu'un matériau est soumis à des charges cycliques de déformation, telles que la flexion ou la traction. Ce type d'usure peut causer des fissures, des écailles et des changements dans la structure du matériau. La façon dont le matériau réagit à l'usure par fatigue dépend de sa nature. Par exemple, les matériaux ductiles, comme les métaux et les polymères, ont tendance à se fissurer en sous-couche parallèlement à la surface de frottement, où les contraintes de cisaillement sont maximales.

Les transferts thermiques sur la microstructure du matériau jouent un rôle clé dans l'usure par fatigue. Les fissures se forment en réponse à des variations de densité de dislocations en surface, ce qui entraîne un écrouissage superficiel. Les contraintes internes du

matériau sont déséquilibrées, créant des contraintes de compression en surface et des cavités en sous-couche qui favorisent la fissuration.

En somme, l'usure par fatigue est un phénomène complexe qui peut causer des défaillances inattendues dans les composants mécaniques. Les ingénieurs doivent comprendre les mécanismes sous-jacents à l'usure par fatigue et mettre en place des mesures pour réduire ses effets dans la conception des composants.



*Figure 1.6 : une bande usée par fatigue*

#### **1.4.4.5) Usure par corrosion**

L'usure par corrosion est un processus de dégradation complexe impliquant trois éléments principaux: la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant, et la réactivité physico-chimique avec les débris. Cette forme de détérioration résulte de réactions chimiques qui se produisent sous l'effet d'un agent corrosif, tel qu'un environnement corrosif ou un lubrifiant, ainsi que des contraintes mécaniques exercées pendant le frottement. Lorsque les surfaces frottent l'une contre l'autre, les aspérités peuvent se rompre et s'oxyder, formant des oxydes réactionnels qui dépendent de l'environnement.

Ces oxydes sont très stables et très durs, et peuvent jouer un rôle abrasif en dégradant les surfaces antagonistes, ce qui entretient l'usure. La figure 1.7 représente une conduite usée par corrosion:



*Figure 1.7: Une conduite usée par corrosion*

## 1.5) Couches minces

### 1.5.1) Historique

L'histoire des couches minces remonte à la fin du XIXe siècle, avec la découverte de l'effet photoélectrique par Heinrich Hertz. Cet effet a montré que la lumière pouvait produire des électrons lorsqu'elle frappait certaines surfaces, ou matériaux, appelés « émetteurs ».

Plus tard, en 1887, le physicien Heinrich Rudolf Hertz découvrit également l'effet de Hall, qui consiste en l'apparition d'une différence de potentiel électrique dans un matériau soumis à un champ magnétique perpendiculaire à un courant électrique qui le traverse.

Ces découvertes ont ouvert la voie à l'étude des propriétés électroniques des matériaux, qui ont été approfondies tout au long du XXe siècle. Les recherches se sont accélérées avec l'arrivée de la Seconde Guerre mondiale, car les matériaux semi-conducteurs étaient nécessaires pour la fabrication de composants électroniques.

Au début des années 1950, le développement des techniques de dépôt de couches minces a permis de produire des matériaux semi-conducteurs de haute qualité. Ces techniques ont été largement utilisées dans l'industrie électronique, en particulier pour la fabrication de transistors et de circuits intégrés.

Au fil des ans, les techniques de dépôt de couches minces se sont améliorées, permettant la fabrication de dispositifs électroniques encore plus complexes. Aujourd'hui, les couches

minces sont utilisées dans une large gamme d'applications, notamment les cellules solaires, les écrans plats, les capteurs, les batteries et les catalyseurs.

### 1.5.2) Définition

Les couches minces sont des films de matériaux qui ont une épaisseur comprise entre quelques nanomètres et plusieurs micromètres. Elles peuvent être déposées sur des substrats solides tels que des métaux, des verres ou des céramiques, et sont utilisées dans de nombreuses applications technologiques telles que les dispositifs électroniques, les capteurs, les cellules solaires, les revêtements protecteurs, etc[8].

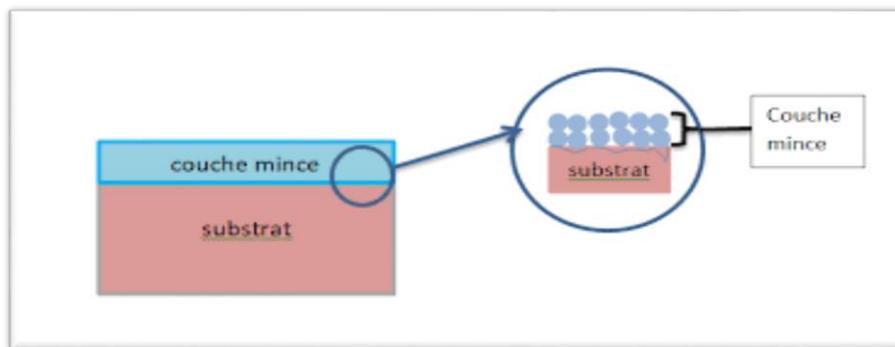


Figure 1.8: Schéma d'une couche mince sur un substrat

### 1.5.3) Mécanismes de formation d'une couche mince

Quel que soit le matériau ou la méthode de dépôt, le mécanisme de croissance des films attire toujours l'attention des chercheurs, vu l'importante influence de ce dernier sur la performance des couches réalisées. Généralement, la croissance des films minces débute selon les étapes principales suivantes[9,10] :

#### **Condensation et nucléation des atomes en surface:**

Les atomes arrivant au niveau du substrat sont soit réfléchis immédiatement, ré-évaporés après un certain temps ou condensés sur la surface. Ceux qui ne réagissent pas immédiatement, auront une certaine mobilité. Cette dernière dépendra de l'énergie de l'atome, de l'interaction atome-substrat (liaison chimique) et de la température du substrat.

Les atomes ayant cette mobilité sont appelés adatoms. Cette mobilité peut être altérée par un changement de la chimie ou la cristallographie de la surface. Elle peut être augmentée à titre d'exemple par un bombardement avec des ions à faibles énergies durant le dépôt. En effet, ceci est utilisé lors de l'épitaxie des films. En revanche, la ré-évaporation dépend de l'énergie de la liaison atome-surface, de la température de substrat et du flux des adatoms. Lors de la nucléation, les atomes se condensent en surface du substrat en perdant de l'énergie. Ceci est réalisé en se collant au substrat soit par réaction chimique ou par liaison Van der Waals avec les atomes du substrat, en découvrant des sites préférentiels de nucléation

(les défauts, les marches atomiques et les impuretés) ou en entrant en collision avec les atomes diffusés ou les particules adsorbées.

**Coalescence (croissance du nuclei) :**

Le nuclei (cluster) croit en collectant les atomes qui arrivent sur lui directement ou migrent sur la surface vers lui. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, ces clusters croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de germination. Cette étape dépend d'un certain nombre de paramètres de dépôt tels que l'énergie des espèces, leur flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, l'énergie de désorption, la diffusion thermique et les propriétés du substrat (la température, la topographie et la nature chimique). Les îlots ainsi formés continuent à croître pour former des agglomérats qui croissent entre eux pour donner ensuite une couche mince continue. En effet, trois modes de croissance des couches minces ont été identifiés depuis 1958 (Figure 1.9) dépendant de la nature de l'interaction atomes déposés – matériau du substrat[9] ;

➤ **Le mode Frank-van der Merwe** ou bidimensionnel consiste en la production d'une couche complète couvrant totalement la surface du support. Ce mode est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés. Ceci peut être expliqué en termes thermodynamiques comme suit :

$$\gamma_C \leq \gamma_S - \gamma_{CS}$$

avec :

$\gamma_C$  : l'énergie de la couche.

$\gamma_S$  : l'énergie du substrat.

$\gamma_{CS}$  : l'énergie de l'interaction couche-substrat.

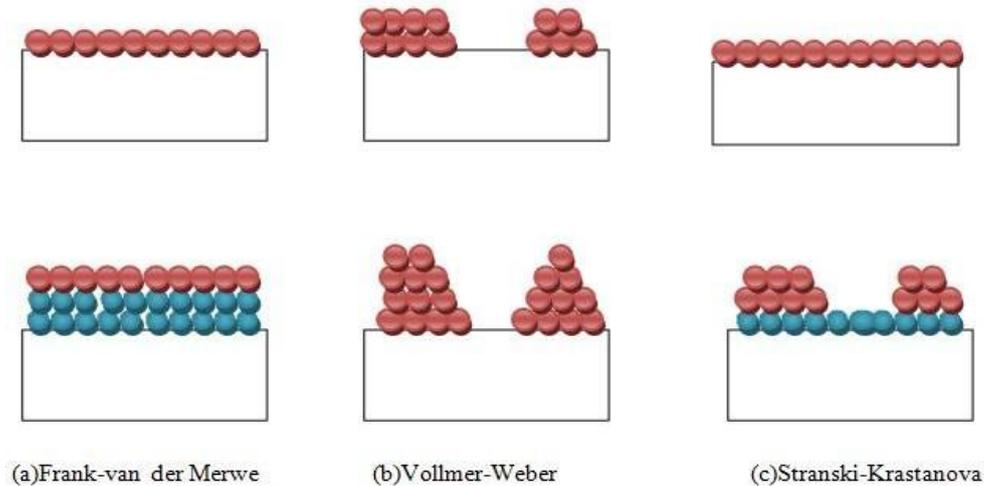
Pour ce mode, la mobilité des adatoms est très élevée. La croissance s'effectue alors couche par couche. Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur

➤ **Le mode Volmer-Weber** dit aussi tridimensionnel consiste en une croissance d'îlots. Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat et que  $\gamma_S$  est faible. Il est décrit par la relation suivante :

$$\gamma_C > \gamma_S - \gamma_{CS}$$

La nucléation de la phase condensée s'effectue tout d'abord sous forme de petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui commencent par se toucher et finalement coalescent pour former un film continu.

➤Le troisième mode de croissance, nommé **Stranski-Krastanov (SK)**, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bi-dimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées.



*Figure 1.9 : Modes de croissance des couches minces*

#### 1.5.4) Propriétés des couches minces

Une couche dite mince est une couche dont l'une des dimensions géométriques est relativement très faible. Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces couches. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques (substrat).

En général, les couches minces utilisées dans les applications sont poly-cristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent des grains cristallins enrichis de défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés. Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une micro structure en forme de colonnes de diamètres variant de 10 à 30 nm. L'orientation des grains cristallins varie en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux de molécules lors de sa formation.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance. En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle est déposée. Ceci explique, par exemple, pourquoi les couches d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente[11].

### **1.6) Conclusion**

Ce chapitre nous a fourni une compréhension des caractéristiques, des facteurs critiques, ainsi que des modes de dégradation des surfaces. Afin de protéger ces surfaces, des solutions à la fois efficaces et économiques sont nécessaires. Les couches minces sont considérées comme l'une des solutions les plus courantes, et nous avons maintenant une idée générale de leurs enjeux. Avec les avancées technologiques, ce domaine est appelé à continuer d'évoluer dans le futur.

---

*Chapitre 2 : Techniques de  
dépôt des couches minces et  
DLC*

---

## 2) Techniques de dépôt des couches minces et DLC

### 2.1) Méthodes de préparation de couches minces

Le choix de la méthode de préparation du film mince est crucial car il influence la structure et la composition du film résultantes. Les matériaux complexes, tels que les oxydes binaires et ternaires, nécessitent une méthode de préparation adaptée en fonction du mécanisme de formation des atomes et de leur interaction avec le substrat. La qualité de la couche et le coût de production dépendent également de la méthode de dépôt choisie. Il existe deux grandes catégories de méthodes de dépôt de couches minces (Figure 2.1):

- les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD)
- les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients qu'il est important de connaître pour choisir la méthode la plus appropriée.

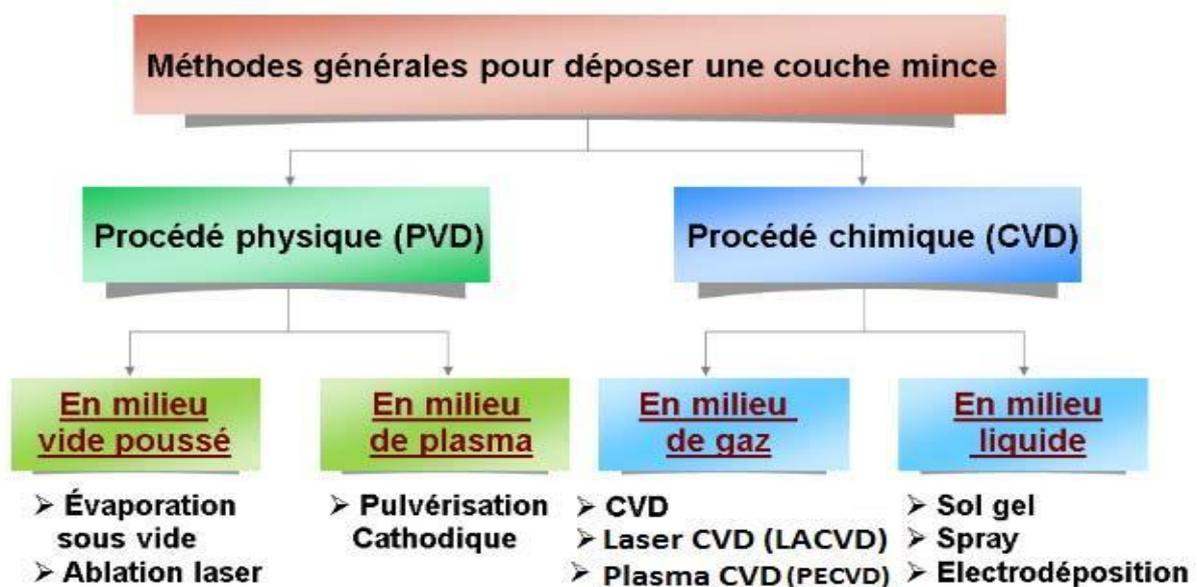
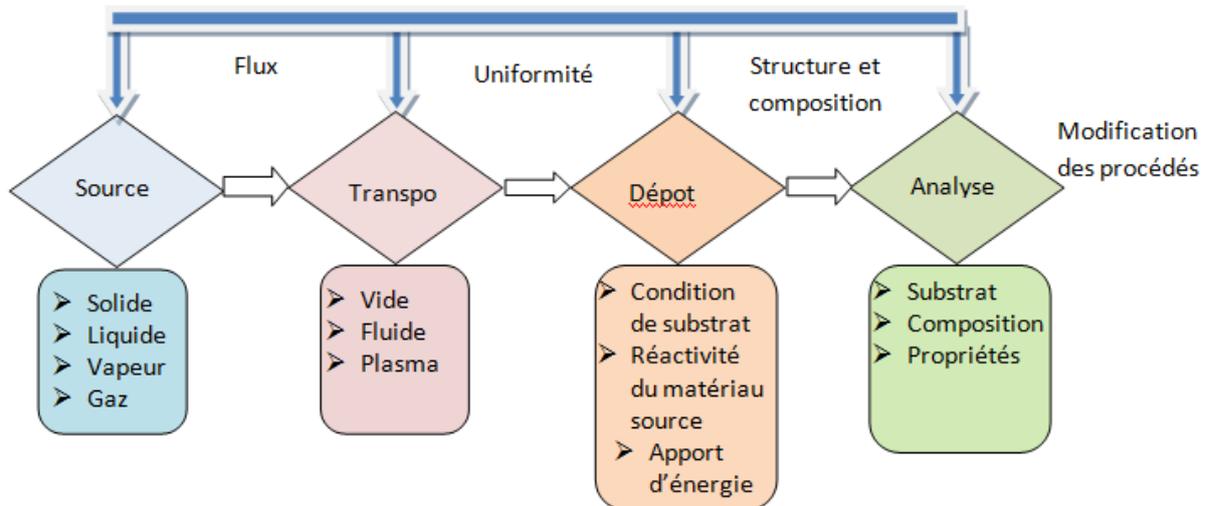


Figure 2.1: Méthodes générales pour déposer une couche mince

#### 2.1.1) Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure 2.2 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 est 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 connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD « Chemical vapor deposition » [12] .



**Figure 2.2 : Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces**

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 gazeux.. 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, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, 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. L'épitaxie à transmission chimique « chemical beam epitaxy », quant à elle, opère dans un vide. Dans cette phase, 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 ou celle d'un vide poussé. 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, de croissance et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs tels que la source, le transport ainsi que par les trois 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 » et l'énergie de dépôt sur la surface « Température de substrat, Photons, Ions positifs ». La dernière étape dans le processus de formation 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 [12].

### 2.1.2) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

A la fin des années 60, la technique CVD a permis d'obtenir les premiers revêtements dans l'industrie du métal. Ces revêtements étaient tous base de titane. Leur élaboration nécessite l'utilisation de hautes températures (900-1000°C) [13].

#### 2.1.2.1) *Principe*

Mise au point en 1968, la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à réaliser un dépôt à partir d'une atmosphère réactive qui se décompose à la surface de la pièce en formant le composé devant la revêtir [14]. Cela provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur[15].

Ce procédé fait partie des méthodes chimiques de dépôt, car il fait intervenir une réaction chimique pour déposer le matériau, cette réaction est activée par la température, avec un apport énergétique suffisant. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma, cette méthode est appelée CVD plasma[16].

Les atmosphères utilisées sont composées de chlorure, fluorures, bromures, iodures, carbonyles, composés organométalliques, hydrures et hydrocarbures. A ces composés on ajoute de l'hydrogène qui sert d'agent réducteur.

Ce procédé permet de déposer:

- Des métaux (Fe, Al, Cr, Ti...)
- Des carbures (SiC, ThC, MoC...)
- Des borures(WB, NbB, FeB...)
- Des siliciures de Ti, Zr, Mn...
- Des oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, SiO<sub>2</sub>...)[14].

### 2.1.2.2) Etape du procédé CVD

Les étapes du procédé CVD sont indiquées sur la figure 2.3, et résumées dans les séquences de dépôt suivantes:

- Transport des réactifs à proximité du substrat.
- Diffusion des réactifs vers la surface du substrat.
- Adsorption des réactifs sur la surface.
- Réaction chimique sur la surface.
- Migration sur la surface pour former des germes stables.
- Désorption des produits de réaction.
- Diffusion des produits volatils loin de la surface.
- Transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.[17]

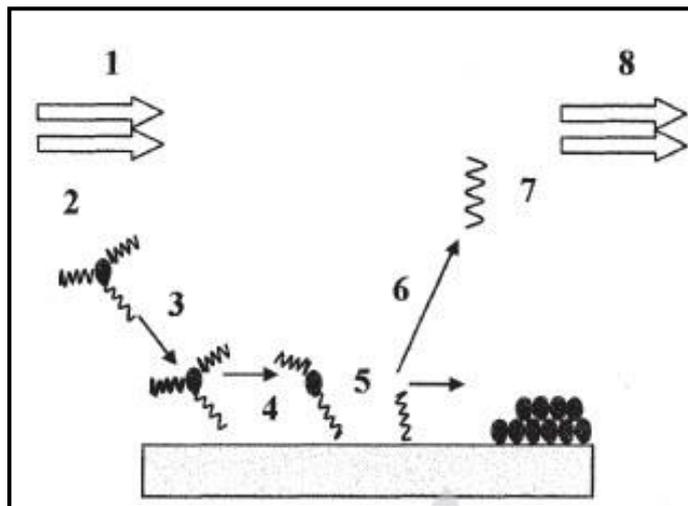


Figure 2.3 : Etape du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

### 2.1.2.3) Structure des couches CVD

La structure des dépôts réalisés en CVD est généralement constituée de grains équiaxes de l'ordre du micromètre. Les structures du type colonnaire (présence de pores le long des joints de grains du dépôt) doivent être évitées dans le cas où les pièces travaillent en milieu corrosif. Certains défauts du type « défauts coniques » peuvent être présents dans le dépôt suivant les conditions de germination et de croissance de ce dernier [14].

#### 2.1.2.4) *Applications industrielles*

La technique CVD est particulièrement utilisée pour les « revêtements durs » de pièces et outillages en acier ou carbure, pour augmenter la résistance à l'usure abrasive et adhésive, en réduisant le coefficient de frottement.

Les dépôts CVD les plus utilisés dans le domaine de la mécanique sont ceux à base de TiN, TiC, TiN+TiC et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le dépôt de TiN est le plus utilisé car il possède un bon compromis entre dureté-ductilité et a un bon coefficient de frottement [14].

#### 2.1.2.5) *Avantages– Inconvénients*

Le procédé CVD présente certains avantages par la simplicité de son équipement et la possibilité de réaliser différents dépôts uniformes d'épaisseurs assez importantes (15 – 30µm) [16]. Cependant, ses inconvénients sont non-négligeables car il peut parfois présenter des couches poreuses et biphasées en plus des traitements à haute température qui sont mal adaptés aux pièces qui nécessitent une grande précision. Par ailleurs, un dépôt CVD peut provoquer l'augmentation de la rugosité et la décarburation du substrat dans le cas de certains procédés [14].

### 2.1.3) **Dépôt physique en phase vapeur PVD**

#### 2.1.3.1) *Principe*

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» est un procédé de revêtement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma ou gaz réactif). Les variations dimensionnelles au cours du traitement sont faibles et pratiquement limitées aux variations de cote dues à l'épaisseur du dépôt. On peut donc par ces procédés revêtir des pièces mécaniques ayant des tolérances dimensionnelles faibles, La figure 2.4 illustre le principe de ce procédé [14].

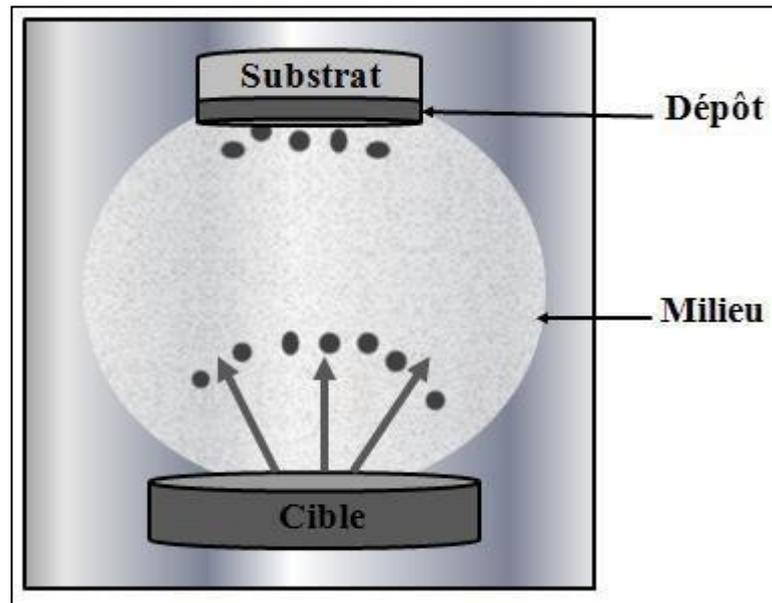


Figure 2.4 : Principe du procédé PVD

### 2.1.3.2) Notions de vide et de plasma

Le procédé PVD est un procédé de revêtement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat et recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif)[14]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour éviter la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène et éviter la formation d'oxydes.

### 2.1.3.3) Production du vide

La production du vide consiste à faire baisser le nombre de molécules contenues dans un volume clos et étanche [18] et selon la pression nous pouvons répartir le vide en trois domaines représentés dans la figure 2.5.

On retrouve dans la technique du vide plusieurs domaines du vide selon unités de pression comme: le pascal ( $1\text{Pa}=1\text{N/m}^2$ ), le Torr ( $1\text{Torr}=1\text{mm Hg}=133,33\text{ Pa}$ ), le bar...

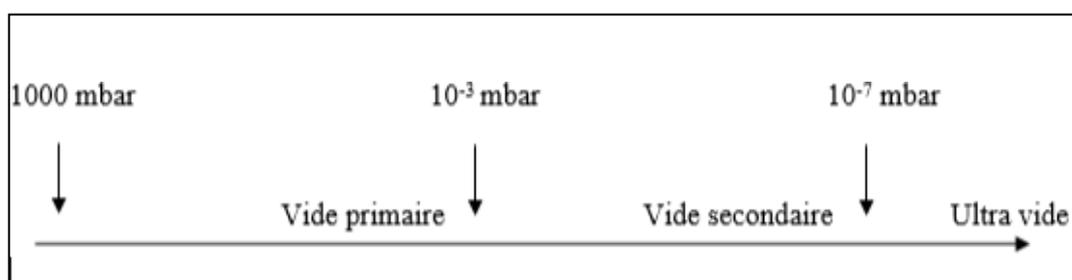


Figure 2.5: Les domaines du vide

Le vide est obtenu à l'aide de pompes à vide choisies en fonction de différents paramètres: le volume à pomper, les matériaux composant la chambre à vide, le type de gaz à pomper, mais aussi en fonction du domaine du vide que l'on veut obtenir [18].

❖ **Types de pompes à vide :** On distingue deux catégories de pompes:

- **Pompes primaires :**

Ce sont des pompes appelées volumétriques et qui pompent depuis la pression atmosphérique jusqu'à environ  $10^{-3}$  mbar.

- **Pompes secondaires :**

Chronologiquement, une fois que les pompes primaires effectuent leur travail, les pompes secondaires peuvent aller de  $10^{-2}$  à  $10^{-7}$  ou même jusqu'à  $10^{-11}$  mbar [14].

❖ **Mesure du vide :** La mesure du vide se fait à l'aide de deux types de manomètres:

- Les manomètres mécaniques : une différence de pression pouvant entraîner une déformation mécanique, le plus souvent destinés à la mesure du vide primaire.
- Les jauges électriques (Pirani, Penning, ionique ...) : utilisent les propriétés de conductibilité thermique ou électrique des gaz sous faible pression et, de ce fait, ne peuvent fonctionner à la pression atmosphérique. Elles sont destinées à la mesure des vides secondaires et l'ultravide [14].

#### 2.1.3.4) *Le plasma :*

Un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité, il est considéré comme un isolant parfait car il ne contient aucune particule chargée libre. Lorsque ce milieu est soumis à un champ électrique de forte intensité, les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître (ionisation). En continuant à augmenter l'ionisation du gaz, le nombre d'électrons par unité de volume devient comparable à celui des molécules neutres, le gaz passe de l'isolation à la conductivité. Le gaz ainsi ionisé sous l'influence du champ électrique présente un milieu extrêmement complexe. Ce système, qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière dit «plasma» [19].

Il existe deux sortes de plasma:

- **Des plasmas froids :** Un plasma froid est obtenu en créant une décharge électrique dans un gaz à basse pression. Ce plasma est un gaz froid (température un peu supérieure à la température ambiante) rempli d'électrons chauds (1000 à 10 000 K). Il est très faiblement ionisé ( $10^{-7}$  à  $10^{-2}$  ions par espèce neutre) et donc constitué essentiellement d'atomes et de molécules neutres chargées, sous l'effet des forces d'interaction Coulombiennes
- **Des plasmas chauds :** demandant plus d'énergie pour leur création, les ions sont chauds, ils sont moins utilisés car ils sont plus coûteux [14].

### 2.1.3.5) Les différentes catégories des dépôts physiques en phase vapeur

### 2.1.3.6) La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Figure 2.6). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [20,21]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible[12].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

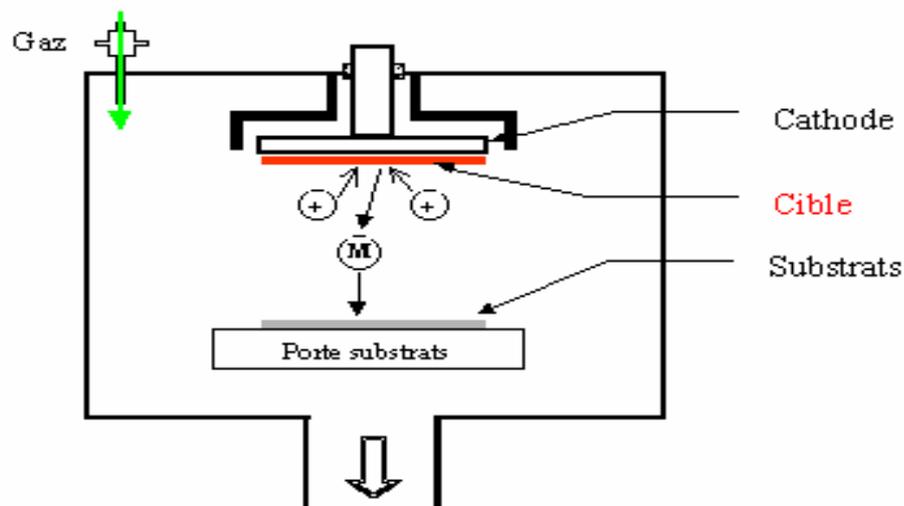


Figure2.6: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

### 2.1.3.7) L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [22].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [23]. La figure 2.7 est une schématisation de l'évaporation sous vide. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'un dépôt par évaporation sont:

- La dissociation des oxydes.
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- Les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

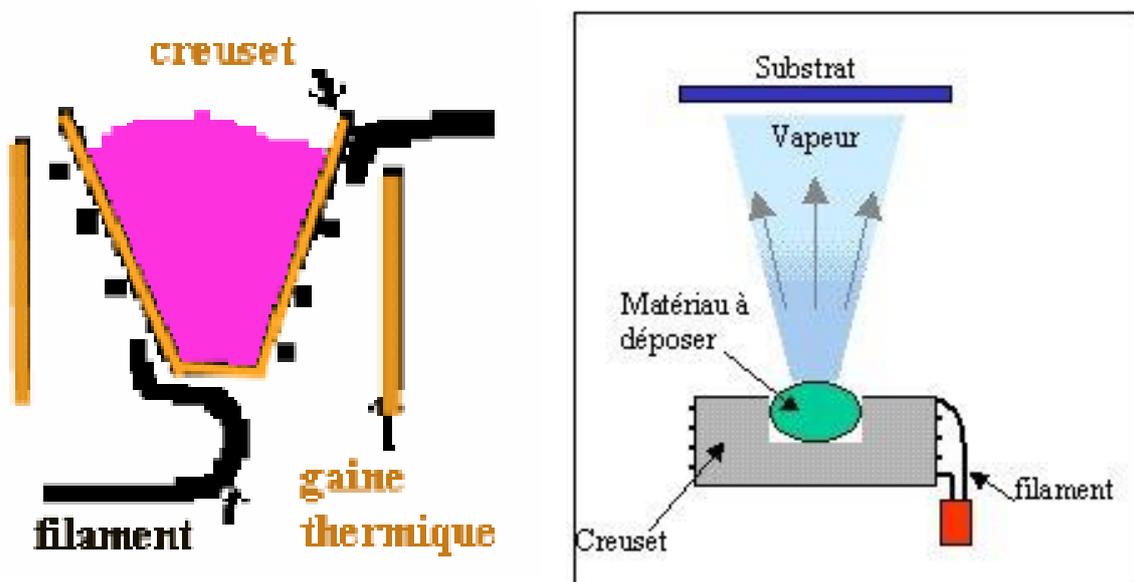


Figure 10 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique

### 2.1.3.8) Ablation laser :

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition), schématisée par la figure 2.8, consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'ablation laser a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [21].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

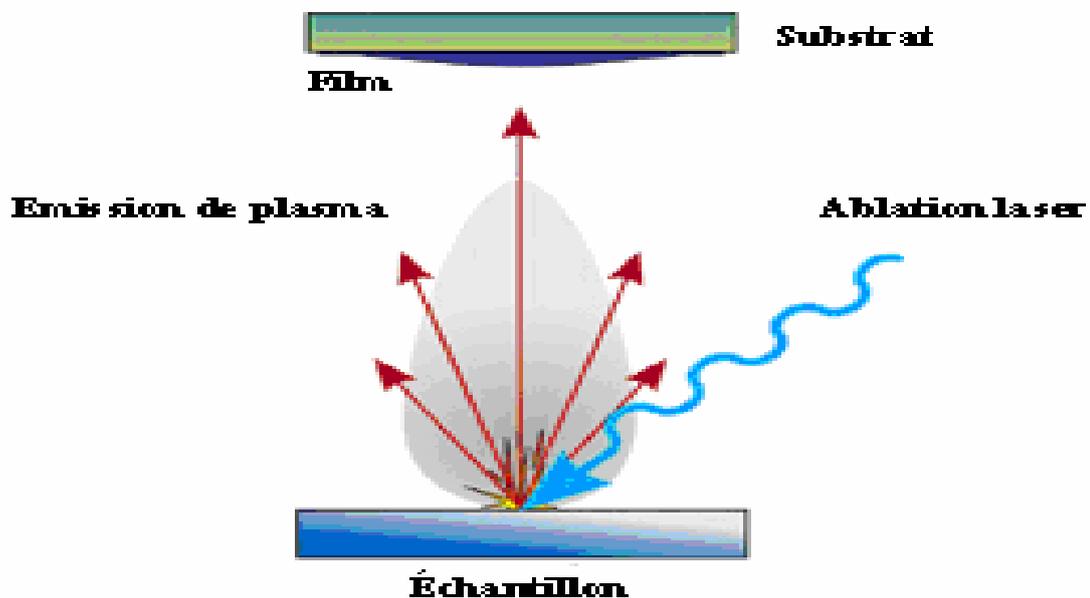
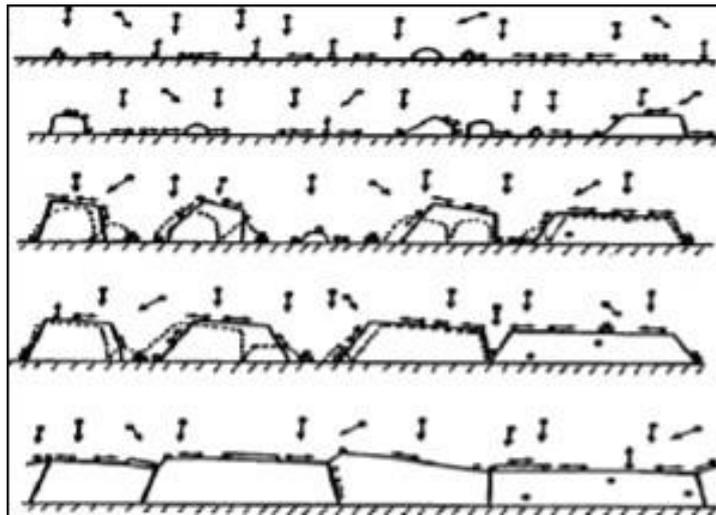


Figure 2.8: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

### 2.1.3.9) Mécanismes physiques de formation d'une couche mince déposée par PVD

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits par la figure 2.9 [24]



*Figure 2.9: Processus de croissance de couches: nucléation, croissance des îlots, coalescence des îlots*

Dans les dépôts PVD, et quel que soit la technique utilisée, la croissance du film se fait selon un processus qui peut être résumé dans le tableau 2.1 [16].

*Tableau 2.1 : Etapes de formation d'une couche mince*

Etapes	Processus	Epaisseur
Nucléation (germination)	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatomes.	<5nm
Croissance (agrégation)	Croissance des îles isolées: Formation d'un réseau macroscopique continu. Mécanisme: un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.	10-14 nm
Coalescence	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.	>20nm

### 2.1.3.10) Structure des dépôts PVD

#### Influence de la température de déposition et de la pression :

La structure des dépôts peut être décrite par le modèle de Movchan et Demshishin, modifié par Thornton. Ce modèle décrit les structures des dépôts que l'on peut obtenir par les différents procédés PVD en fonction de la température du substrat, exprimé par le rapport température absolue du substrat ( $T$ )/température absolue de fusion du dépôt ( $T_F$ ) et la pression d'argon dans l'enceinte de déposition. Ce diagramme comprend 4 zones comme montré dans la figure 2.10.[14]

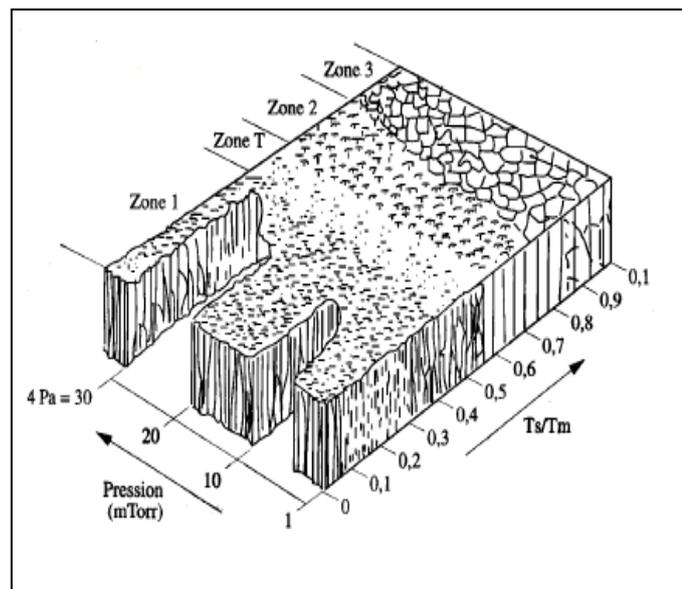


Figure 110 : Modèle de Movchan et Demshishin modifié par Thornton

**Zone 1** : De faibles rapports  $T/T_F$  et pour des pressions de travail élevées : Cristaux coniques aux sommets arrondis, porosité au niveau des joints de grains, rugosité de surface du substrat.

**Zone T** : Zone de transition mise en évidence par Thornton, qui est assez prononcée dans les dépôts de composés réfractaires. Structure colonnaire très fine qui apparaît fibreuse, dépôts denses et bonnes propriétés mécaniques.

**Zone 2** : Structure à grains colonnaires séparés par des joints de grains denses. La taille des grains augmente avec  $T/T_F$ .

**Zone 3** : Structure à grains équiaxes pour des températures de déposition supérieures à  $0,45T_F$  pour les métaux et les oxydes [14].

**2.1.3.11) Défauts des dépôts PVD**

- Gouttelettes éjectées par la source et qui atteignent le substrat et sont ensuite incorporées dans le dépôt. La liaison entre la gouttelette et le dépôt étant faible ce défaut peut favoriser des amorces de corrosion ou de fissures de fatigue.
- - Structure fibreuse : cette structure est favorable à la corrosion inter granulaire à haute température et doit être évitée dans ce type de dépôt.
- - Défauts coniques favorisés par une rugosité élevée, (rayures, stries d'usage) ou par des particules étrangères.

**2.1.3.12) Avantages et inconvénients**

Les couches minces élaborées par dépôts physiques en phase vapeur présentent beaucoup d'avantages mais aussi des inconvénients résumés dans le tableau 2.2[14].

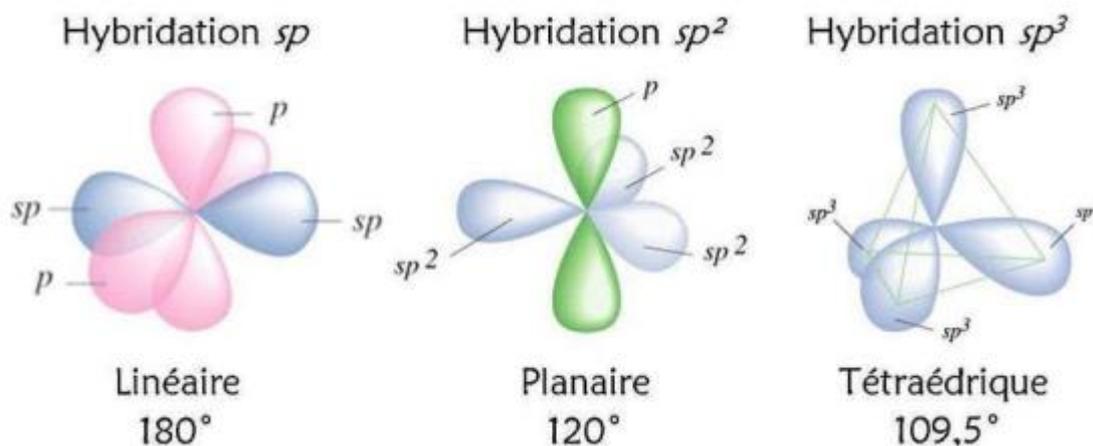
**Tableau 2.3 : Avantages-Inconvénients des différents dépôts par PVD**

Procédé	Avantages	Inconvénients
Evaporation Sous vide	-Vitesse de dépôt élevée -Matériel simple -Prix des équipements faibles -Température du substrat faible (dépôt sur matière plastique)	-Mal adapté pour dépôt réfractaire -difficultés pour déposer les alliages (coévaporation) -Faible adhérence des dépôts -Dépôts non uniformes en épaisseur
Ablation laser	-Vitesse de dépôt élevée -Bonne adhérence des dépôts -Bon pouvoir de recouvrement	-Coût élevé du matériel -Dépôts non uniformes en épaisseur
Pulvérisation cathodique	-Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires, non conducteurs ou diélectriques -Bonne adhérence des dépôts -Bon pouvoir de recouvrement	-Faible vitesse de déposition -Coût élevé du matériel -Dépôts non uniformes en épaisseurs

## 2.2) Les films à base de carbone

### 2.2.1) Le carbone

Le carbone est l'élément le plus courant sur notre planète. C'est une composante majeure de la structure moléculaire des organismes vivants, des produits chimiques, des médicaments et des produits nutritionnels dont dépendent notre santé et nos vies modernes. Le carbone est également l'ingrédient principal de certains matériaux intelligents avec des propriétés spéciales tels que le DLC. À l'état fondamental le carbone possède la configuration électronique suivante :  $N6C : 1s^2 2s^2 2p^2$ . Il existe sous deux formes allotropiques cristallines : le graphite (hybridation  $sp^2$ ) et le diamant (hybridation  $sp^3$ ) représentées sur la figure 2.11.



*Figure 2.11 : Représentation schématique des hybridations  $sp$  et  $sp^2$  et  $sp^3$  du carbone*

En plus des formes cristallines décrites ci-dessus, le carbone existe sous forme amorphe (hautement désordonnée). Ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite et à quatre liaisons de type diamant. Les DLC sont une forme métastable du carbone amorphe.

### 2.2.2) Les formes cristallines de carbone

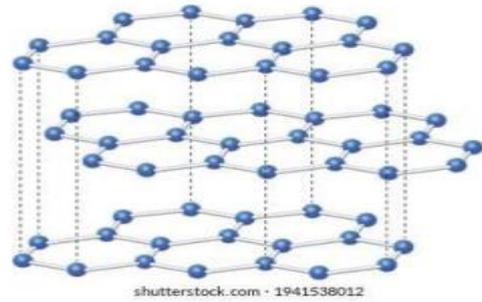
#### 2.2.2.1) Carbone hybride $sp^2$ : graphite

Le carbone graphitique est un matériau très conducteur électriquement, il est constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ .

Chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone par trois liaisons covalentes  $\sigma$  et une liaison non covalente  $\pi$  [25]. Ce qui explique le clivage et la faible dureté [26].



*Figure 2.12 : Le graphite*



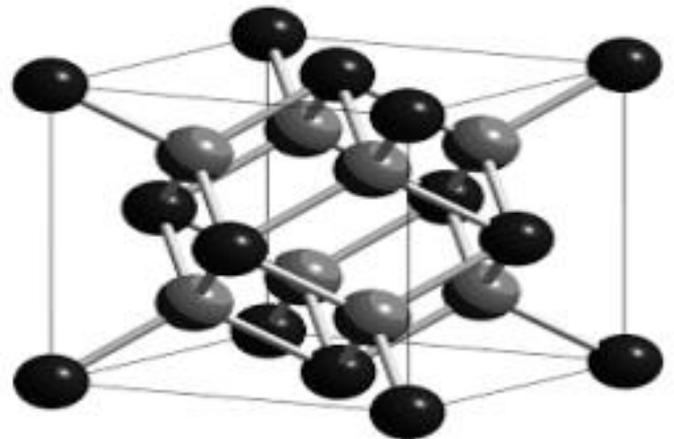
*Figure 2.13 : La Structure du graphite*

### 2.2.2.2) Carbone hybride $sp^3$ : diamant

Le diamant est constitué d'un complexe de carbone de type  $sp^3$ . Il a une structure cristalline cubique. Chaque atome est lié à quatre carbones fortement liés de manière covalente. Le diamant est en fait très inerte chimiquement et a une adhérence limitée aux autres solides, ce qui lui confère un frottement et une usure relativement faibles et sa dureté et sa résistance mécanique sont le fruit de liaisons fortes  $\sigma$  conférant à l'édifice cristallin une solidité et une stabilité exceptionnelles. C'est également un très bon conducteur de chaleur et un très mauvais conducteur d'électricité du fait de la mobilité réduite des électrons localisés dans les liaisons [26].



*Figure 2.12 le diamant*



*Figure 13 : La Structure du diamant*

### 2.2.3) La forme amorphe de carbone

#### 2.2.3.1) Carbone type diamant (DLC)

Carbone de type diamant, connu sous le nom de DLC ou carbone adamantin, la forme métastable du carbone amorphe contenant principalement du carbone hybridé  $sp^3$ . Les DLC sont des semi-conducteurs avec, entre autres, une grande dureté mécanique, une inertie chimique et une bonne transparence optique [27].

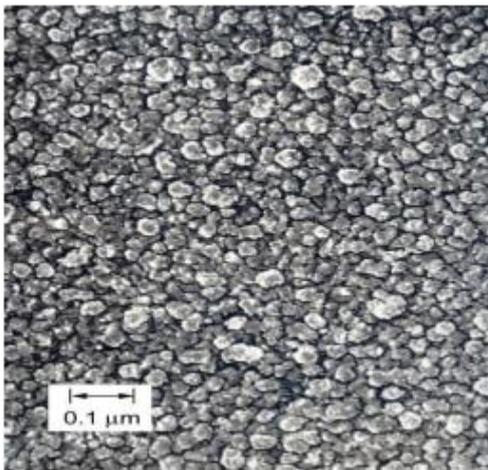


Figure 2.16: Diamant comme carbone

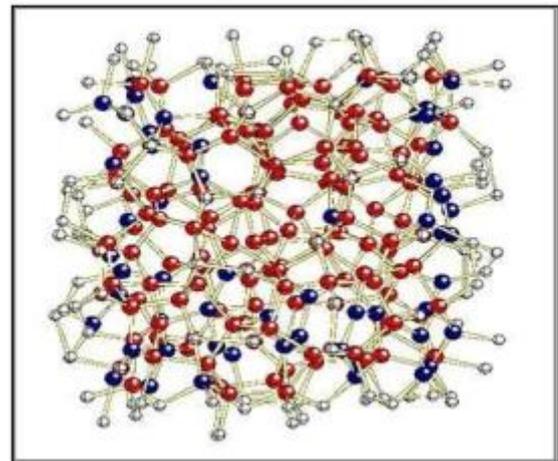


Figure 2.17: Structure de DLC

Le DLC est divisé en deux familles principales basées sur l'inclusion ou l'exclusion Sans hydrogène: Famille du carbone amorphe hydrogéné et Famille du carbone amorphe non hydrogéné. La figure 2.18 montre les différents types de DLC.

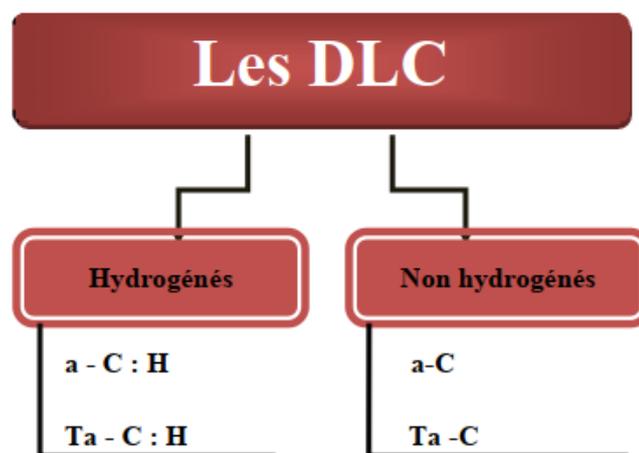


Figure 14: Schéma représentatif des deux grandes familles des DLC

Dans la famille des hydrogénés on distingue les a-C:H et Ta-C:H et dans la famille des non hydrogénés on distingue aussi les a-C et Ta-C. Les carbones amorphes (amorphous-Carbone), hydrogénées ou non (a-C:H ou a-C respectivement), correspondent à des couches de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique tandis que les carbones amorphes (Ta-C), dénommés ainsi par McKenzie [26] afin de les différencier des a-C, comportent quant à eux une majorité de liaisons sp<sup>3</sup>(proportion supérieure à 70 %)[28].

#### 2.2.4) Propriétés fondamentales des DLC

Les DLC possèdent ainsi une grande diversité de compositions chimiques donnant lieu à des propriétés différentes se rapprochant plus ou moins de celles du diamant.[26]

*Tableau 2.4 : Résumé des principales propriétés des DLC et du diamant*

Propriétés	DLC	Diamant
Structure	Amorphe	Cubique
Stabilités chimique	Inerte	Inerte
Dureté (GPa)	5-80	90-116
Coefficient de frottement	0.001-0.7	0.1-1
Optique	Transparence (IR Visible)	Transparence (IR-Visible-UV-X)
Résistivités électrique ( $\Omega/cm$ )	$10^2-10^{16}$	$10^{13}$
Constante diélectrique	< 4	5.5
Largeur de bande interdite	1.0-4.0 Ev	5.45 Ev

#### 2.2.5) Les applications de la couche mince de carbone

Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné offrent une grande gamme d'applications industrielles du fait de la grande diversité de leurs propriétés qui combinent faible frottement et très grande résistance à l'usure. Ces propriétés permettent une augmentation de la durée de vie des pièces mécaniques revêtues et une économie d'énergie, ce qui répond aux besoins d'un grand nombre d'applications industrielles et permet de mieux préserver notre planète. En effet, la bonne transparence dans l'infrarouge et dans le visible qu'offrent les revêtements carbonés permet leur application comme couches anti-réflexion optiques dans les cellules solaires ou comme revêtement pour des fenêtres infrarouges. Même si le DLC trouve des applications dans divers domaines, leurs applications mécaniques et tribologiques restent les plus développées. En effet grâce à leur bonne résistance à l'usure, les DLC sont utilisés dans le stockage magnétique de données, comme revêtement de disques durs et des têtes de lecture.

Les couches minces de DLC sont aussi utilisées comme revêtements de nombreuses pièces de moteurs (poussoir, piston, pompe à injection diesel ...)



*Figure2.19 : Les applications des DLC dans les différents domaines*

Pour les applications les plus courantes des DLC on peut citer le domaine biomédical ; dans ce domaine les DLC sont utilisés pour leur biocompatibilité et leurs réactions tissulaires ou sanguines et servent comme revêtement anti-usure pour les articulations artificielles comme les prothèses de hanches et de genoux, et pour certains implants en contact direct avec le sang comme les endoprothèses vasculaires et les valves du cœur [29][30].



*Figure2.20: Les applications des DLC dans le domaine biomédical*

Beaucoup d'autres applications apparaissent (coupe de métaux, lunette solaire, lentilles de contact, microélectronique, etc.) dont le nombre ne cesse d'augmenter d'une année à l'autre, dû à la grande capacité des DLC à se métamorphoser d'une façon continue pour s'adapter aux exigences de l'application souhaitée. Ainsi les DLC sont qualifiés de revêtements "caméléon" ou "revêtements intelligents" (smart coatings) [31].

### **2.3) Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les couches minces. Nous avons fait une présentation assez générale sur les techniques de dépôts tout en s'intéressant aux modes de croissances de ces couches.

De plus, nous avons consacré une section à la présentation du matériau utilisé dans notre étude, à savoir DLC.

---

# *Chapitre 3 : les techniques de caractérisation*

---

### 3) Les techniques de caractérisation

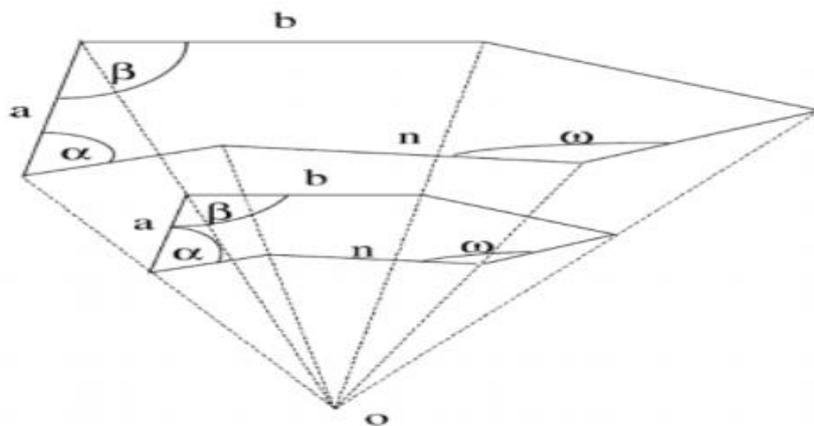
#### 3.1) La nano-indentation

##### 3.1.1) Introduction

L'objectif de cette partie est de rappeler brièvement les notions de dureté, puis de présenter l'évolution de la technique de mesure de dureté jusqu'à la nano-indentation instrumentée actuelle. Ensuite, le dispositif de nano-indentation instrumentée est présenté, montrant les caractéristiques globales d'un nano-indenteur et les propriétés mécaniques mesurées avec ce dispositif. Dans la deuxième partie, nous commençons par présenter la détermination de la raideur de contact et comment calculer l'aire de contact projetée avec deux modèles différents.

##### 3.1.2) Le principe de similarité géométrique

Depuis les travaux de Tabor [32], il est communément admis qu'il existe une relation entre l'essai d'indentation et un essai de caractérisation mécanique uniaxial de type traction, compression ou cisaillement. Pourtant, cette relation si pratique est loin d'être évidente. En effet, contrairement à l'essai de traction, l'essai de dureté est triaxial. Comment peut-on alors aussi simplement réduire cet essai de manière à retrouver les résultats d'un essai de traction? Hill [33] et Tabor [25] expliquent que dans le cadre de l'indentation de solides élasto-plastiques homogènes, il existe des géométries d'indenteurs permettant de respecter le principe de similarité géométrique. Celui-ci s'énonce comme suit: Quelle que soit la valeur de la pénétration de l'indenteur, les champs de contraintes et de déformations sont géométriquement similaires. Il est nécessaire que les conditions aux limites en chargement satisfassent la condition de similarité géométrique. En d'autres termes, l'indenteur doit être auto similaire (figure 3.1).



*Figure 3.1 : Forme d'indenteur permettant de respecter le principe de similarité géométrique*

Les indenteurs de type pyramidaux, coniques et diédriques respectent cette condition, contrairement aux indenteurs sphériques ou cylindriques. De plus, le premier contact doit se faire en un point (pointe de l'indenteur dans le cas du cône) ou une ligne (dièdre). Le solide indenté doit être homogène isotrope semi-infini. Dans la pratique, l'utilisation d'indenteur de type Berkovich, Vickers ou Cube Corner est préférée. Pour chacun de ces indenteurs, il est possible de déterminer un cône équivalent en recherchant l'angle de cône donnant le même volume de matière déformée.

### 3.1.3) Historique de la mesure de la dureté et premiers essais d'indentation

#### 3.1.3.1) La notion de dureté

L'analyse des essais de dureté est un des sujets les plus étudiés depuis que l'on s'intéresse aux propriétés mécaniques de surfaces des matériaux. Le principe de cet essai de dureté est le suivant: un pénétrateur supposé indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester sous une charge donnée. Cette empreinte est ensuite mesurée pour calculer la dureté définie comme la charge appliquée divisée par la taille de l'empreinte (figure 3.2).

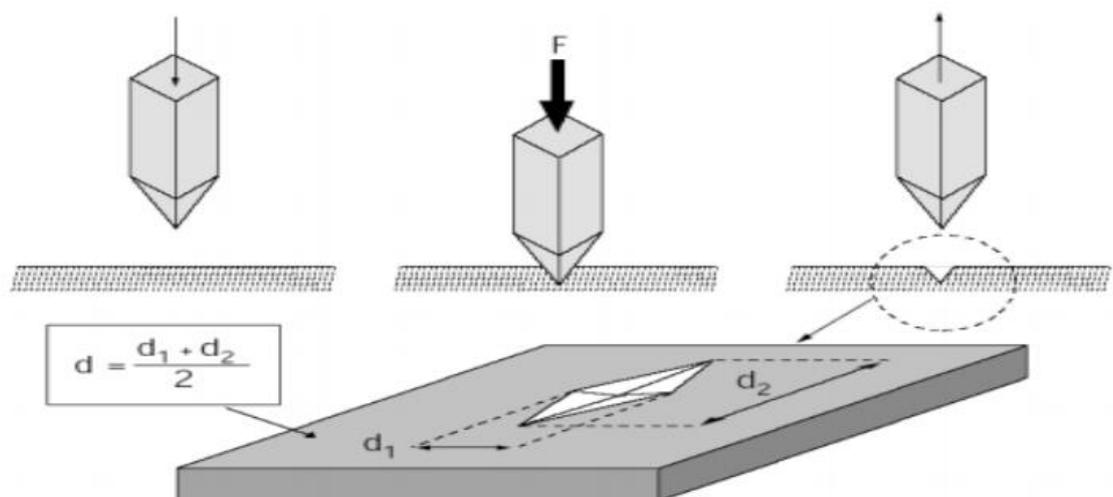


Figure15: Essai de dureté par un indenteur à pointe pyramidale

Cette notion de dureté, dite par pénétration, a été introduite par Brinell [34]. Ce dernier l'a développée pour vérifier la qualité de deux séries de lingots de fer. Pour cela, il prit des lingots de chaque type, les écrasa avec une sphère en imposant la même charge et mesura la taille de l'empreinte. Il s'avéra alors que les deux empreintes n'avaient pas la même taille ce qui signifiait que la qualité des lingots n'était pas similaire pour les deux séries. Il existe différents essais de dureté correspondant à différentes géométries de pénétrateurs. Les plus connus sont les essais Vickers, Brinell, ... (figure 3.3). Ce n'est qu'à partir du 18<sup>ième</sup> siècle

qu'on chercha à mesurer la dureté de métaux, la mesure étant effectuée par rayage avec différents matériaux répertoriés [35], et observation à l'effet de la taille de la rayure.

Au 19<sup>ème</sup> siècle, Mohs établit une classification des minéraux suivant leur dureté, celle-ci étant obtenue par rayage[36]. Cette classification est encore utilisée aujourd'hui dans le domaine scientifique en raison de sa simplicité. Elle est présentée dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1 : Echelle de Mohs**

Dureté	Minéral	Test
1	Talc	Friable sous l'ongle
2	Gypse	Rayé par l'ongle
3	Calcite	Rayé par une pièce de monnaie
4	Fluorite	Facilement rayable avec un couteau
5	Apatite	Rayé avec un couteau
6	Orthose	Rayable à la lime
7	Quartz	Raye une vitre
8	Topaze	Rayable par le carbure de tungstène
9	Corindon	Rayable par le carbure de silicium
10	Diamant	Rayable avec un autre Diamant

Concernant les métaux, le premier essai de dureté reconnu est celui conçu par Brinell au début du 20<sup>ème</sup> siècle [25]. L'essai consiste à appuyer une sphère de géométrie connue, appelée indenteur, sur un métal de surface plane avec une force contrôlée, et à mesurer de façon optique la surface hémisphérique de l'empreinte après essai. La dureté du matériau testé est ensuite calculée en faisant le rapport de la force appliquée sur la surface mesurée. Cette mesure est appelée dureté Brinell (ou dureté  $H_B$ ). En 1922, Rockwell établit aussi un test portant son nom en faisant varier la charge et le diamètre de l'empreinte. Un indenteur conique (dureté  $H_{RC}$ ) ou sphérique (dureté  $H_{RB}$ ) peuvent être utilisés. On peut noter aussi la dureté Knoop utilisant un indenteur de forme pyramidale avec pour base un losange, et l'essai Vickers qui utilise un indenteur pyramidal à base carrée nommé indenteur Vickers. Quelques tests de dureté sont résumés sur la figure 3.3. Pour identifier les valeurs de dureté obtenues

avec les différents essais, la norme ISO a introduit des unités spécifiques pour chaque essai (par exemple, Brinell: HB, Vickers: Hv) [25].

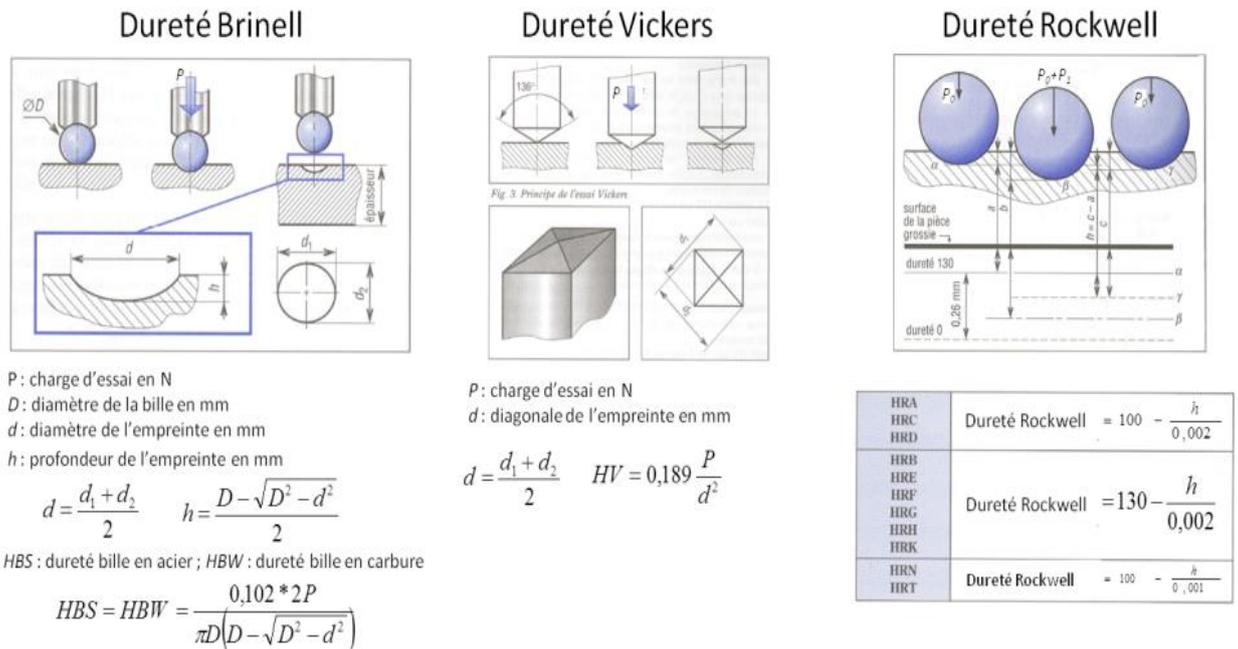


Figure16 : Présentation d'essais de dureté classiques

Actuellement, les différents essais présentés sont utilisables sur des machines expérimentales. Elles représentent les premiers appareils d'indentation. Ces essais d'indentation nécessitent la maîtrise de la force appliquée sur un indenteur de géométrie connue, et la mesure optique après test de la surface de l'empreinte, cette surface étant définie par le type d'essai utilisé. En calculant le rapport de la charge appliquée sur la surface mesurée, nous obtenons la dureté du matériau. Ces essais sont très utilisés pour une caractérisation mécanique à l'échelle du millimètre, voire du micron.

### 3.1.4) De l'essai d'indentation à la nano-indentation instrumentée

Les essais d'indentation classiques sont parfaitement adaptés à une mesure macroscopique de la dureté. Ils nécessitent de mesurer optiquement l'empreinte rémanente laissée par l'indenteur. Cependant, une empreinte de quelques microns de largeur est plus difficile à mesurer de façon optique. De plus, il devient nécessaire de mesurer la dureté non pas post test, mais directement lors de l'essai lui-même, afin de déterminer les propriétés du matériau sous charge [37].

En effet, si on indente un caoutchouc qui est supposé très mou, l'empreinte après test disparaît. Par définition, la dureté du caoutchouc serait donc infinie, ce qui n'a pas de sens physique. C'est pour ces deux raisons que de nouvelles machines ont été créées il y a 40 ans. Avec ces appareils, la force verticale appliquée sur l'indenteur et son déplacement sont

mesurés en continu lors de l'essai. Le déplacement est ensuite utilisé pour calculer la surface de l'empreinte sous charge. Cette technique est nommée indentation instrumentée. Les résolutions des capteurs de force et de déplacement étant de l'ordre du micron, du nano, voire du pico, il est donc possible de mesurer la dureté du matériau testé à ces échelles. On parlera alors de micro-indentation instrumentée ou de nano-indentation. Cette technique s'est développée dans les années 70 - 80 [30-31].

### 3.1.5) Caractérisation mécanique des matériaux métalliques par nano-indentation

L'essai d'indentation consiste, comme dans le cas de la mesure de dureté, à faire pénétrer une pointe supposée indéformable et de géométrie connue dans un matériau pour en déduire des propriétés mécaniques. L'évolution de la force appliquée sur la pointe d'indentation et son enfoncement dans le matériau sont mesurés en continu. Comme le montre la figure 3.4 :

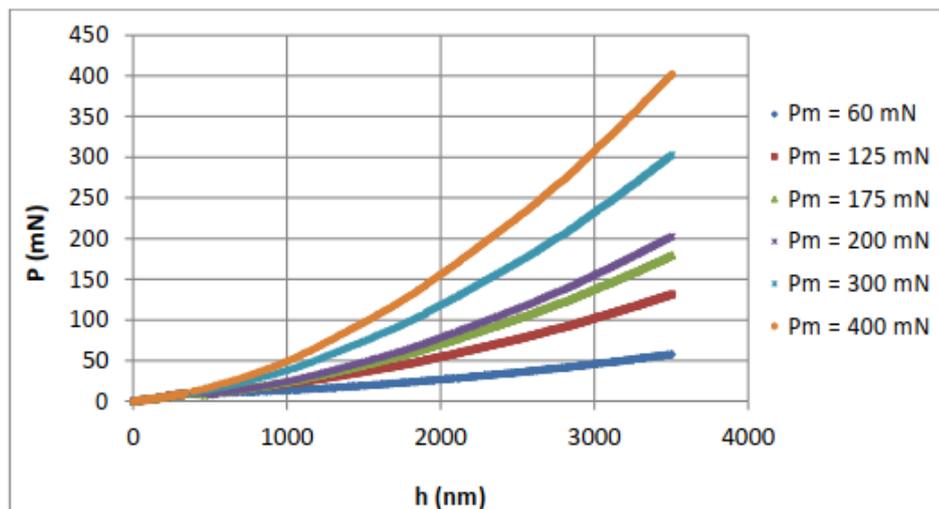


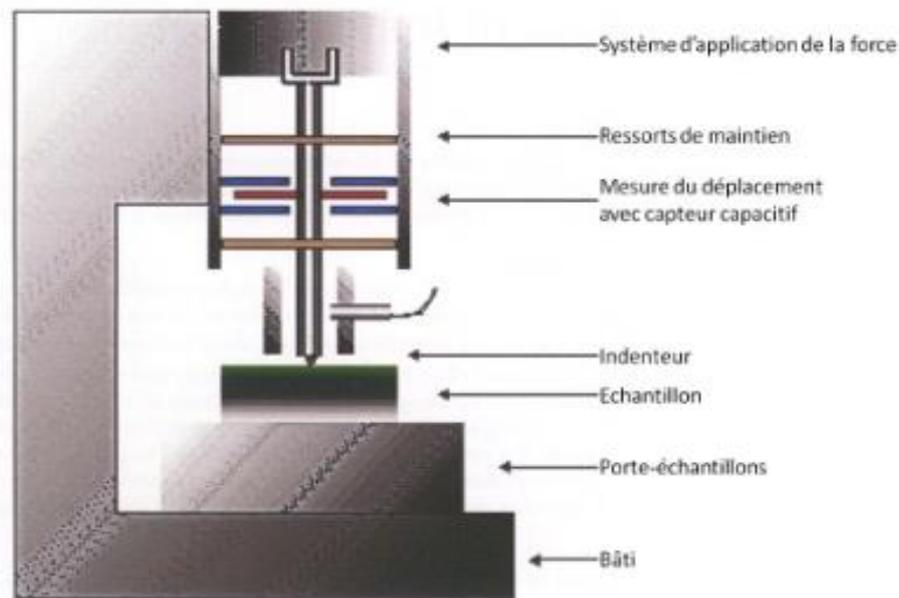
Figure 3.4 : Exemple de courbe caractéristique de chargement d'indentation du Bronze à plusieurs forces ultimes allant de 60 à 400 mN

Dans le cas de l'essai de dureté, les forces varient de quelques dizaines à des centaines de newtons, ce qui limite cet essai à la caractérisation mécanique des matériaux massifs. Face à la nécessité de caractériser des zones localisées et à l'utilisation croissante de films minces, l'analyse des propriétés mécaniques à des profondeurs d'enfoncement faibles devient de plus en plus indispensable. La solution existe grâce aux progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de l'indentation instrumentée. Celle-ci permet d'appliquer des forces de l'ordre de la dizaine de micro newtons à quelques centaines de millinewtons pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres. Dans ce cas, le terme de nanoindentation est communément employé [32]. Cette technique a été utilisée en premier lieu pour caractériser les matériaux massifs.

Ensuite, elle a été étendue aux films minces. La nanoindentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux: dureté, module de Young, transformation de phase, fluage, adhésion etc. La dureté et le module de Young sont les propriétés les plus étudiées [37].

### 3.1.6) Mesures obtenues par nanoindentation

La figure 3.5 montre un exemple schématique du dispositif expérimental de nanoindentation. Son principe est simple. L'échantillon à caractériser est fixé sur un porte-échantillon, soit par collage, soit par bridage.



*Figure 3.5 : Représentation schématique du dispositif expérimental de nanoindentation*

L'indenteur servant à la caractérisation mécanique est fixé sur une colonne. L'indenteur utilisé est dans la majorité des cas en diamant, mais d'autres matériaux tels que le saphir peuvent être utilisés. Il est en général pyramidal. Le plus utilisé est la pointe Berkovich (L'indenteur Berkovich est une pointe pyramidale à base triangulaire (voir figure 3.6). C'est l'indenteur le plus utilisé sur les machines de nano-indentation., mais des poinçons cylindriques à base plane ou des indenteurs sphériques sont également utilisés. Nous présentons quelques indenteurs sur la figure 3.6.

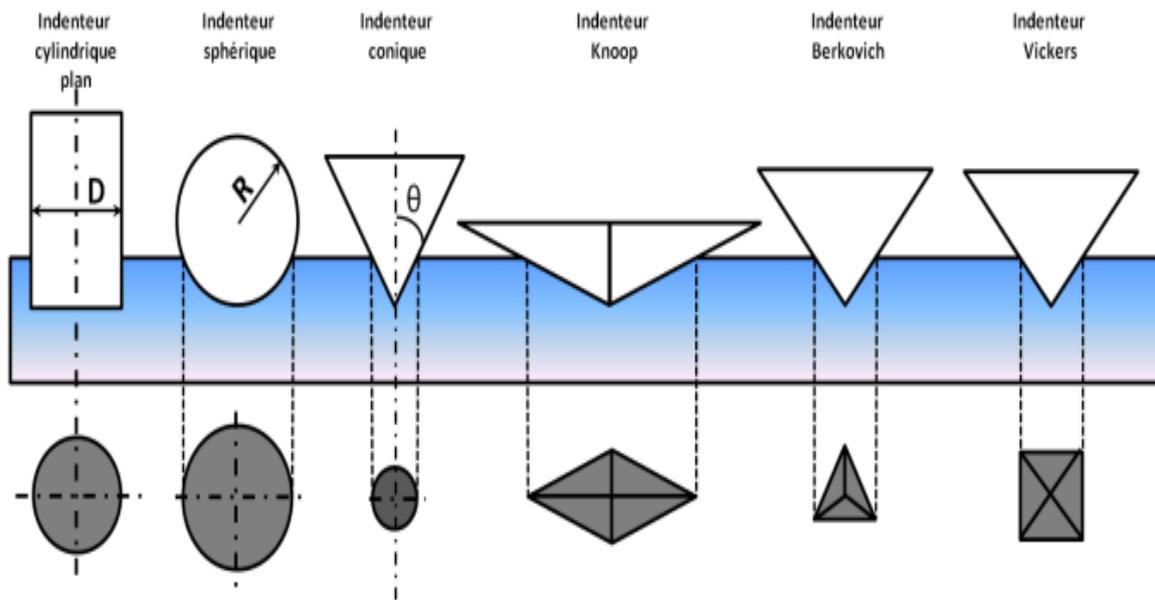


Figure 3.6 : Schéma de différents types de pointes

La force  $P$  nécessaire pour indenter le matériau est appliquée sur l'indenteur par l'intermédiaire d'une bobine magnétique, permettant de connaître la valeur de la force par la mesure du courant circulant dans la bobine. Le déplacement  $h_m$  de l'indenteur est mesuré avec un capteur capacitif. Nous obtenons ainsi les données brutes en force et en déplacement. Pour obtenir la valeur de la pénétration  $h$ , il est nécessaire d'identifier le point de contact, que nous appelons  $h_{in}$ . Après essai, nous pouvons tracer une courbe force pénétration, ou courbe d'indentation, dont un exemple est présenté sur la figure 3.7.

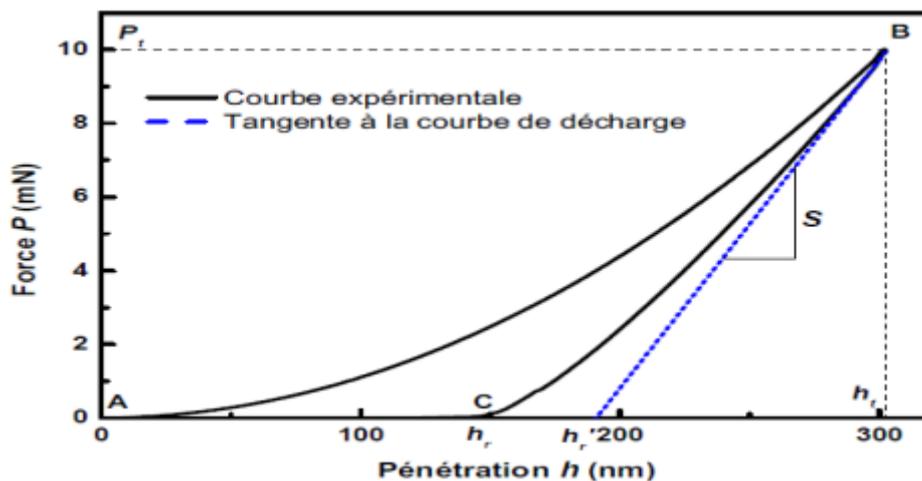


Figure 3.7 : Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nano-indentation.

Cette courbe possède deux parties distinctes : la première partie (AB) est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur. La courbe de charge peut être représentée mathématiquement par l'équation suivante [39]:

$$P = Kh^n \quad (3.1)$$

Avec  $h$  la pénétration et  $n$  l'exposant de la loi puissance qui décrit la courbe de charge. Celle-ci se termine au point (B), où l'indenteur atteint sa charge maximale  $P_t$  à la pénétration  $h_t$  représentant l'enfoncement maximum de la pointe. La deuxième partie (BC) représente la courbe de décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur, Au point (C),  $h_r$  représente la profondeur résiduelle de l'indentation dans l'échantillon. En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximum  $P_t$ , et en considérant l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, nous pouvons obtenir l'enfoncement plastique  $h_r'$ . Cet enfoncement sera utilisé à partir de la tangente de la courbe de décharge, nous pouvons aussi déterminer la raideur de contact  $S$  entre l'indenteur et l'échantillon. Ce calcul est possible car le contact entre l'indenteur et l'échantillon est considéré comme purement élastique lors de la décharge. La raideur de contact permet de calculer le module d'élasticité du matériau indenté. Par conséquent, à partir de la courbe d'indentation, il est possible de déterminer les propriétés élastiques et plastiques du matériau testé.

### 3.1.7) Expression des propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation

#### 3.1.7.1) Expression de la dureté

La dureté d'un matériau représente la pression moyenne au contact entre l'indenteur et le matériau sollicité. Elle est définie par le rapport entre la force appliquée ( $P$ ) et l'aire de contact projetée ( $A_c$ ) de l'indenteur :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (3.2)$$

Dans l'équation (2), la taille de la zone de contact est estimée à partir de la profondeur de contact ( $h_c$ ) de la géométrie connue de l'indenteur. Dans le cas des indenteurs parfaits lorsque leurs défauts ne sont pas pris en compte dans les calculs, la relation  $A_c = f(h_c)$  est montrée dans le tableau 3.2. Ce tableau indique les formules pour les indenteurs de géométrie "fixe". Dans le cas de l'indenteur sphérique, l'aire de contact projetée dépend non seulement de la profondeur de contact mais aussi de la grandeur du rayon de courbure  $R$ :

$$A_c = 2\pi R h_c - \pi h_c^2 \quad (3.3)$$

S'agissant de l'indenteur conique de révolution, la formule générale est :

$$A_c = \pi h_c^2 \tan^2 \theta \quad (3.4)$$

Où  $\theta$  est le demi-angle de la pointe.

Tableau 3.2 : Relation entre l'aire de contact projetée et la profondeur de contact des indenteurs

Indenteurs	Vickers	Berkovich	Coin-cube	Knoop
$A_c/h_c^2$	24.50	24.50	2.60	65.44

Les relations dans le tableau ci-dessus ainsi que celles pour les indenteurs coniques ( $2\theta=60^\circ$  et  $90^\circ$ ) sont également représentées sur la figure 3.8 [40]

### 3.1.7.2) Module d'indentation élastique ( $E_{IT}$ )

Le module d'indentation élastique d'un matériau a précisément la même signification que l'expression "module élastique" ou "module d'Young" (mais ce n'est pas le cas pour certains matériaux d'après [41]). Il peut être déterminé à partir de la pente du déchargement de la courbe d'indentation. Le calcul du module d'indentation du matériau doit tenir compte également des propriétés mécaniques de l'indenteur. En introduisant le module d'élasticité réduit  $E_r$  (ce module est également appelé le module d'indentation M par plusieurs études dans la littérature) du matériau testé, la valeur d'  $E_{IT}$  est calculée par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E_{IT}} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.5)$$

Où  $E_i$  est le module d'élasticité de l'indenteur,  $\nu$  et  $\nu_i$  sont les coefficients de Poisson de l'échantillon testé et de l'indenteur respectivement. Le module d'élasticité réduit  $E_r$  (ou M) est montré par la relation suivante:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{Ac} \quad (3.6)$$

Où S est la raideur de contact qui est mesurée expérimentalement de la partie supérieure de la phase de décharge de l'essai d'indentation. Pharr et al. [40] ont montré que l'équation est applicable pour tout indenteur qui peut être décrit comme un corps de révolution d'une fonction lisse.

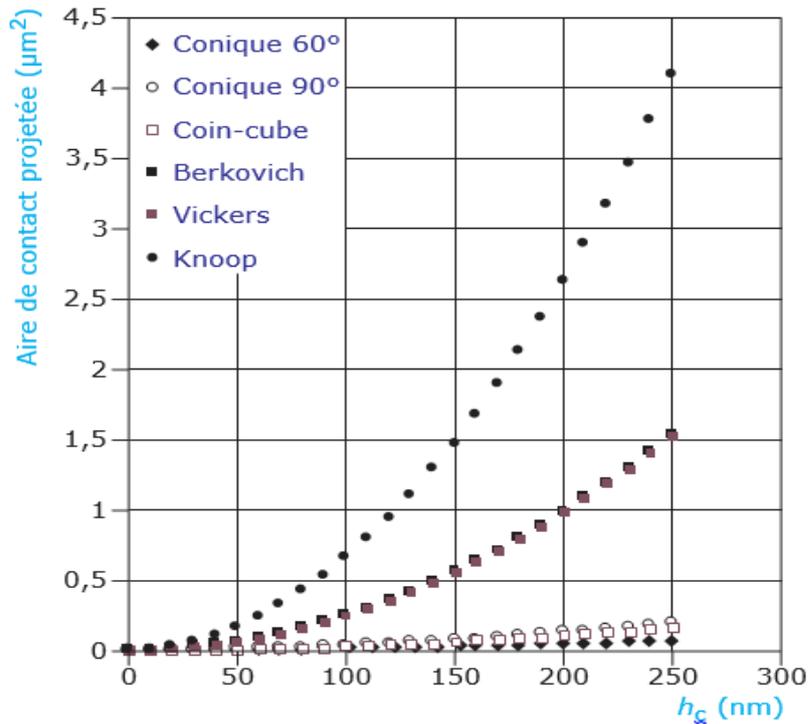


Figure 3.8 : Fonction d'aire de pointes parfaites

3.1.7.3) Détermination de l'aire de contact projetée

L'aire de contact projetée est liée directement à la profondeur de contact. Deux méthodes courantes pour déterminer cette dernière dans le cas d'indenteurs coniques ont été établies par Oliver & Pharr et par Loubet. Le premier modèle est le plus souvent utilisé dans la littérature, même si la méthode de Loubet est utilisée pour des matériaux dont la surface présente un bourrelet plastique autour de l'indenteur .

A /Modèle d'Oliver &Pharr :

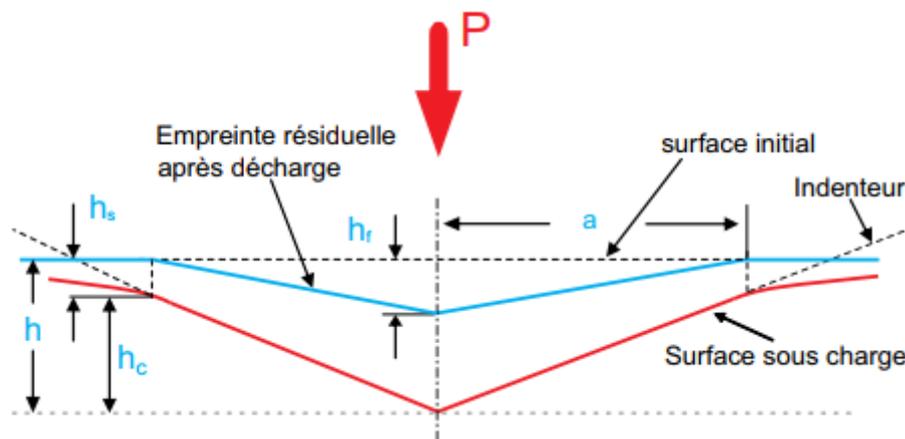


Figure 3.9 : Description de la géométrie du contact dans le modèle d'Oliver & Pharr pour l'indenteur parfait

Dans ce modèle, la pénétration de l'indenteur  $h$  est plus grande que la profondeur de contact  $h_c$  (figure 3.9). A tout moment,  $h_c$  peut donc être définie par :

$$h_c = h - h_s \quad (3.7)$$

Où  $h_s$  représente le déplacement vertical de la surface à la limite du contact entre l'indenteur et l'échantillon. Il est également compris comme la quantité de "sink-in" [42][43]. La valeur de  $h_s$  dépendant naturellement de la géométrie de l'indenteur, peut être déterminée à partir de la courbe d'indentation. Pour l'indenteur conique, l'expression de Sneddon [44] est utilisée pour donner:

$$h_s = \frac{\pi-2}{\pi}(h - h_f) \quad (3.8)$$

En outre, la courbe charge-déplacement de l'indenteur conique lors de l'indentation dans un massif élastique est décrite par l'expression:

$$h - h_f = 2\frac{P}{S} \quad (3.9)$$

En combinant les deux équations (7) et (8), on obtient l'expression de  $h_s$  en fonction de la force appliquée et la raideur de contact S:

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P}{S} \quad (3.10)$$

Où  $\varepsilon = \frac{2(\pi-2)}{\pi}$  est la constante géométrique caractérisant l'indenteur conique. Sa valeur devient égale à 1 pour le poinçon plat et 0.75 pour les indenteurs de forme parabolöide de révolution.

La profondeur de contact, calculée à partir de (3.7) et (3.10), permet de déterminer l'aire de contact projetée. Pour les indenteurs de géométrie parfaite, cette surface est obtenue par les relations dans la section de l'expression de dureté. Dans le cas contraire, Oliver et Pharr ont proposé la forme suivante :

$$A_c = \sum_{i=0}^n C_i h_c^{2^{1-i}} \quad (3.11)$$

Où  $C_i$  sont les constantes déterminées par la procédure de calibration en réalisant une série d'indents dans un matériau homogène de propriétés connues.

## B / Modèle de Loubet :

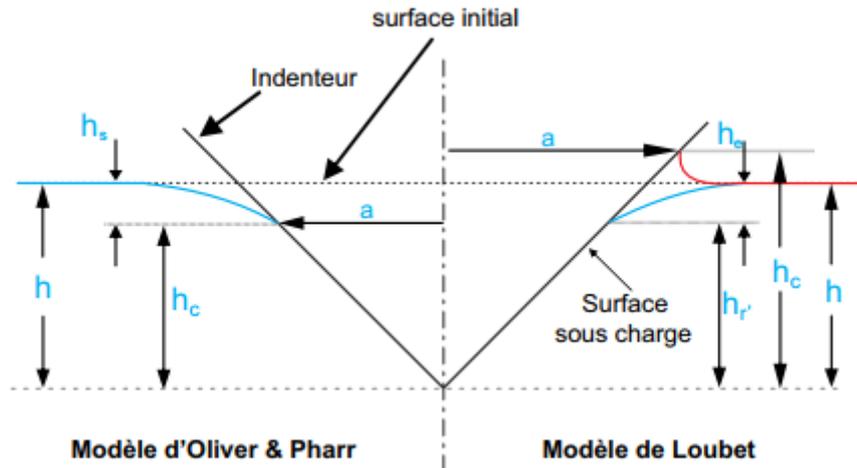


Figure 3.10: Description de la géométrie du contact dans les modèles d'Oliver & Pharr et de Loubet pour l'indenteur parfait

Dans ce modèle, la pénétration de l'indenteur  $h$  est plus petite que celle de contact  $h_c$  (figure 3.10). En prenant en compte le défaut de la pointe  $h_0$  qui est la partie manquante de l'indenteur réel par rapport au cône parfait [45], l'expression de  $h_c$  est donnée par [46]:

$$h_c = \alpha(h_{r'} + h_0) \quad (3.12)$$

Où  $h_0$  est obtenu en prolongeant la partie linéaire de la courbe  $S = f(h_{r'})$  jusqu'à l'axe des abscisses et  $h_{r'}$  représente la pénétration plastique du matériau qui est définie par :

$$h_{r'} = h - \frac{P}{S} \quad (3.13)$$

Dans l'équation (3.12), la valeur  $\alpha = 1.2$  est donnée par Loubet [47] pour une pointe de Berkovich en comparant l'aire de contact projetée mesurée par le microscope à force atomique (AFM) avec celle théorique. De façon théorique, il a été montré que  $\alpha = 1.28$  pour un matériau purement élastique à l'aide des équations de Sneddon [48]. De plus, une étude par éléments finis pour un matériau à comportement rigide plastique a permis d'obtenir pour un indenteur conique équivalent à la pointe Berkovich,  $\alpha = 1.24$ . Après avoir choisi la valeur de  $\alpha$ , l'aire de contact projetée pour l'indenteur conique est ensuite calculée par équation (3.4).

### 3.1.7.4) Détermination de la raideur de contact

La raideur de contact peut être déterminée par une méthode quasi-statique ou dynamique. La première méthode permet de calculer la raideur de contact à partir du point de la courbe d'indentation au début de la phase de décharge. En revanche, la raideur de contact est mesurée continuellement pendant l'essai d'indentation dans la méthode dynamique.

#### A/Méthode quasi-statique :

Loubet et al. [38] ont effectué des études sur l'indenteur Vickers et ont établi une expression de la raideur de contact en supposant que la première partie de la courbe de décharge restait linéaire comme dans le cas d'un poinçon plat. La même hypothèse a été utilisée par Doerner & Nix [43] lors de leur travail sur la pointe de Berkovich. Toutefois, Oliver et Pharr [42][40] ont montré que cette courbe n'a pas de partie linéaire et ont fait l'hypothèse qu'elle suivait une loi puissance de la forme suivante :

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (3.14)$$

Où  $\alpha$  et  $m$  sont deux constantes qui sont déterminées par une procédure d'ajustement par moindres carrés et  $h_f$  est la profondeur finale correspondant à l'état de décharge entière (figure 3.9). La raideur de contact est donc :

$$S = \alpha m(h - h_f)^{m-1} \quad (3.15)$$

En ce qui concerne l'exposant  $m$  dans les équations (3.14) et (3.15), Oliver & Pharr ont établi que ce paramètre variait dans un intervalle de 1.2 à 1.6 en faisant des essais sur 6 matériaux différents en utilisant une pointe Berkovich. Ce résultat paraît surprenant car la pointe de révolution équivalente de cet indenteur est un cône dont la valeur est  $m=2$ . Pour expliquer cette incohérence, ils ont fait appel à un concept de "forme efficace d'indenteur" (figure 3.11). On voit en effet que la forme de décharge n'est pas parfaitement conique mais présente une courbure convexe. De plus, Sneddon [38] a montré, pour les poinçons de la forme d'un parabolöide de révolution, que  $m=1,5$ . Cette valeur est bien incluse dans l'intervalle ci-dessus d'Oliver & Pharr.

#### B/Méthode dynamique :

La méthode dynamique est connue sous le nom anglais "Continuous Stiffness Measurement (CSM)" [40]. Dans cette méthode, la mesure en continu de la raideur de contact durant l'indentation est effectuée en appliquant une petite oscillation de la force à une fréquence donnée.

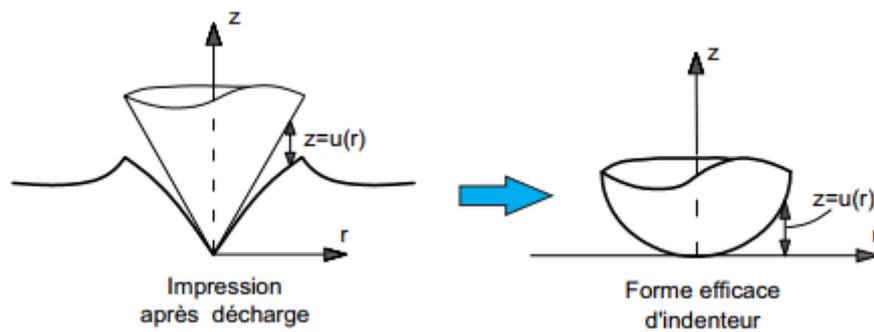


Figure 3.11: Description du concept de la “forme efficace d’indenteur”

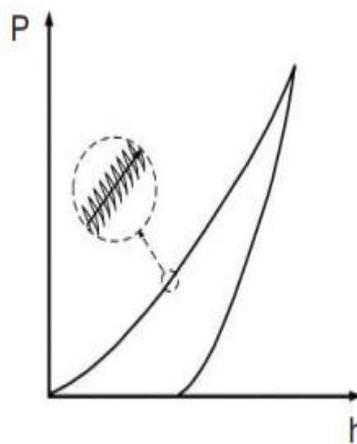


Figure 3.12: Schématisation du cycle de chargement

$$P(t) = P_{os}e^{i\omega t} \tag{3.16}$$

Où  $P(t)$  et  $P_{os}$  sont respectivement la force harmonique et l’amplitude d’oscillation en force.

$\omega$  est la fréquence de l’oscillation et  $t$  est le temps. Le déplacement harmonique  $h(t)$  s’écrit donc :

$$h(t) = h(\omega) e^{(i\omega t + \phi)} \tag{3.17}$$

Où  $h(\omega)$  est l’amplitude d’oscillation du déplacement.  $\phi$  est l’angle de phase entre les signaux de force et de déplacement. La raideur de contact  $S$  peut être calculée à partir du signal de déplacement (équation 3.18) ou de la phase  $\phi$  (équation 3.19) :

$$\left| \frac{P_{os}}{h(\omega)} \right| = \sqrt{\left\{ (S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - m\omega^2 \right\}^2 + \omega^2 D^2} \tag{3.18}$$

$$\tan \phi = \frac{\omega D}{(S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - m\omega^2} \quad (3.19)$$

Où  $C_f$  est la complaisance du cadre de charge,  $K_s$  est la raideur des ressorts supportant la colonne d'indentation,  $D$  est le coefficient d'amortissement et  $m$  est la masse du système. Le modèle dynamique du système est présenté sur la figure 3.13 [40].

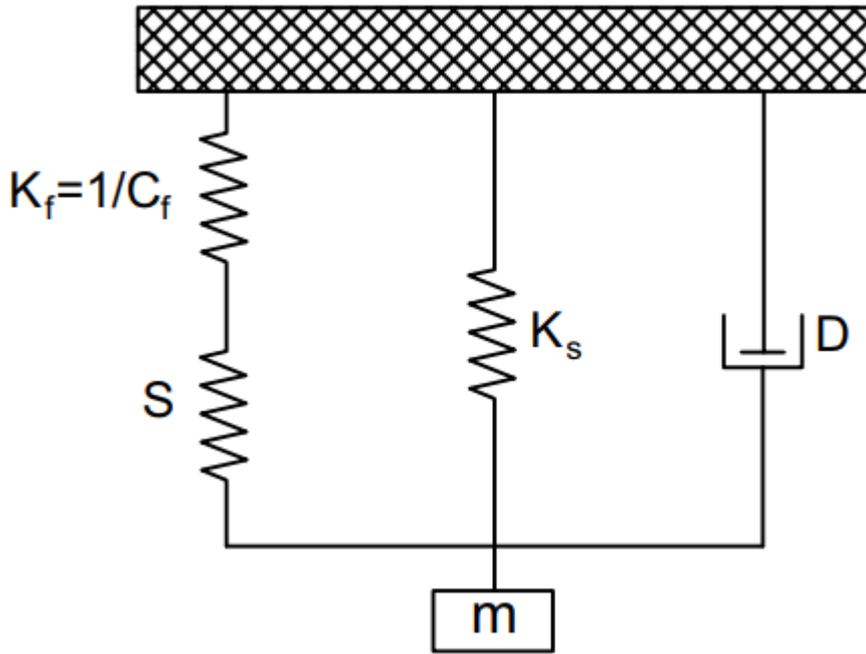


Figure 3.13: Modèle dynamique pour le système d'indentation

En résolvant les deux équations précédentes, la raideur de contact est trouvée sous la forme [49] :

$$S = \left[ \frac{1}{\frac{P_{os}}{h(\omega)} \cos \phi - (K_s - m\omega^2)} - K_f^{-1} \right]^{-1} \quad (3.20)$$

La méthode CSM, offre de nombreux avantages et permet de s'affranchir de la limite des méthodes statiques qui calculent la raideur de contact à partir d'un seul point. En outre, les propriétés mécaniques des couches minces en fonction du déplacement de l'indenteur peuvent être également mesurées par cette méthode.

### 3.2) Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface[10].

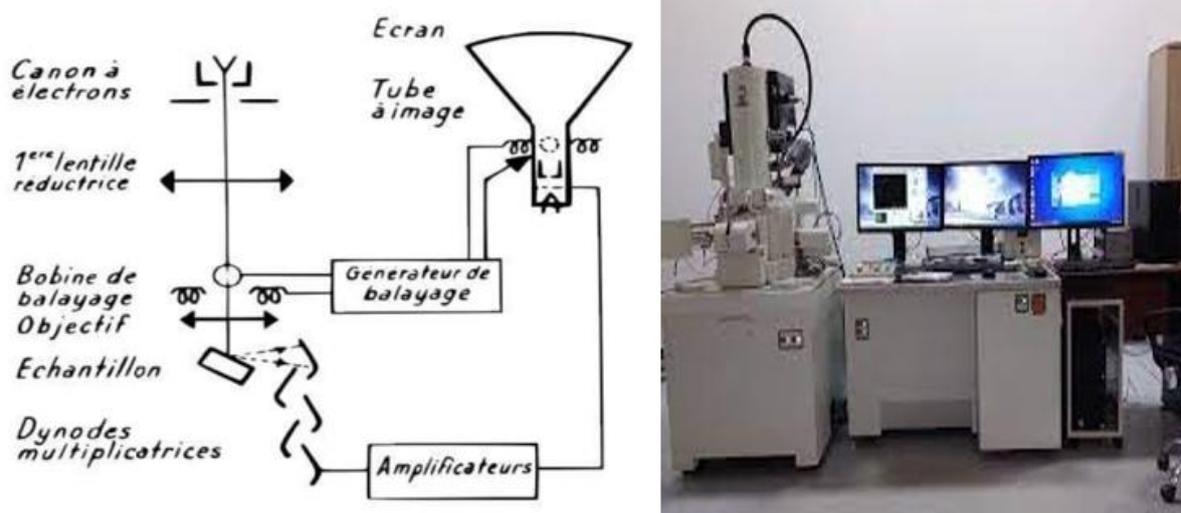


Figure 3.14 : Schéma de la microscopie électronique à balayage.

#### 3.2.1) Principe de MEB

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : Réémission des électrons et des photons, Absorption d'électrons, Courants induits, Potentiels électriques, Élévation de température locale, Vibration du réseau. La figure ci-dessous illustre

l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Tous ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture) [50].

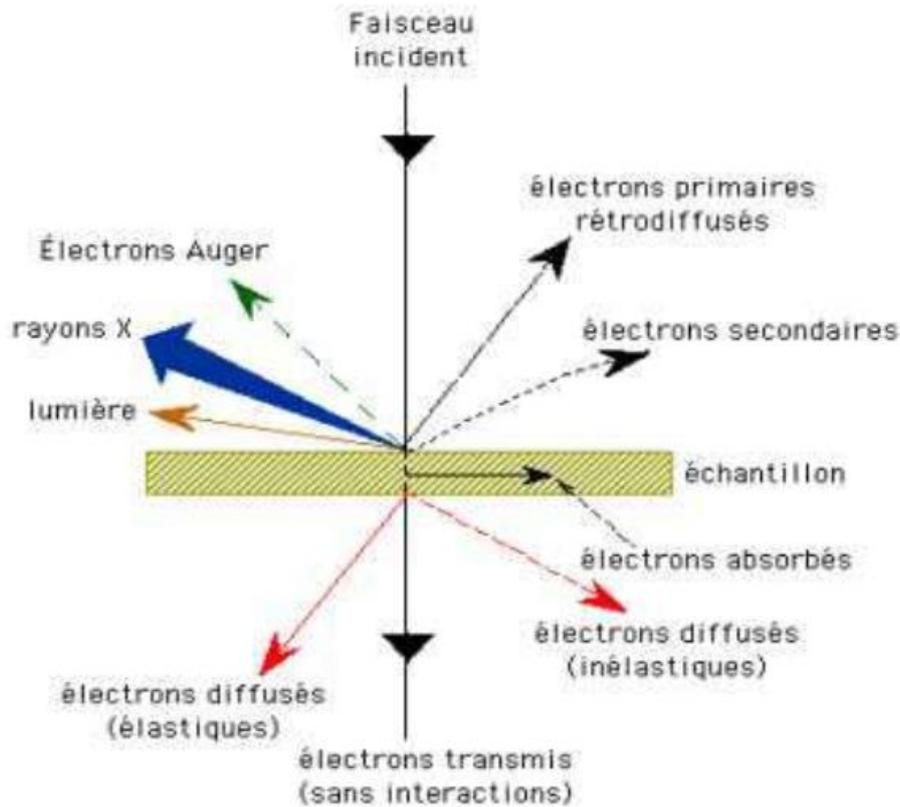


Figure3.15: Schéma des émissions électroniques

### 3.2.1.1) Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés [50].

**3.2.1.2) Électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon [10]. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie[12].

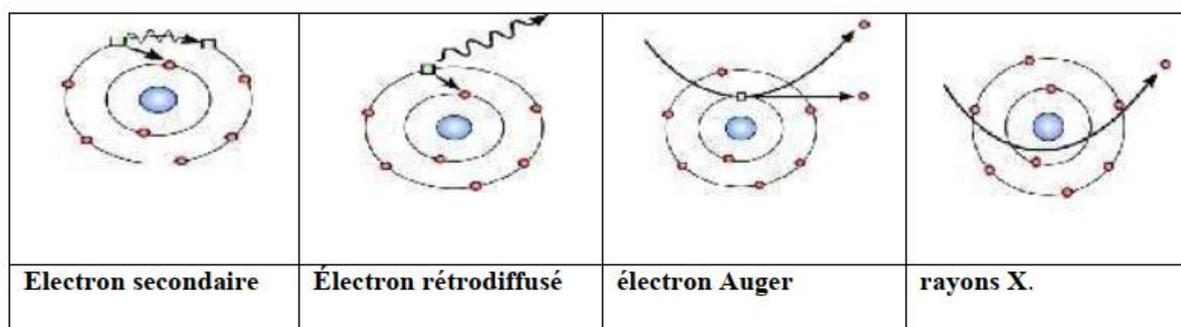
Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible [12].

**3.2.1.3) Electrons Auger**

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique [10].

**3.2.1.4) Les Rayons X (ou photons X)**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X[50].



*Figure3.16: Différentes émissions électroniques.*

### 3.3) Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier (FT-IR)

#### 3.3.1) Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$ ) [50].

➤ Le principe de la spectroscopie IR est basé sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle [44].

#### 3.3.2) Appareillage

L'appareillage utilisé est simple (Figure 3.17); Une source de lumière polychromatique entre dans un dispositif de Michelson appelé interféromètre dont un des miroirs est mobile et l'autre fixe. Après la chambre qui contient l'échantillon, l'intensité du signal est mesurée en fonction de la position du miroir mobile. S'il n'y a aucun échantillon dans la chambre, on obtient le spectre de référence en fonction du nombre d'onde. Si un échantillon est présent dans la chambre, on obtient une superposition du spectre d'émission de la source et du spectre de transmission ou d'absorption de l'échantillon. Il faut ensuite éliminer, par simple division, le spectre de référence préalablement mesuré. Pour que cela soit possible il faut que les concentrations d' $\text{H}_2\text{O}$  et de CO soient constantes dans l'atmosphère [51]



*Figure 3.17: Spectromètre infrarouge (FT-IR)*

### 3.3.3) Principe de la méthode

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

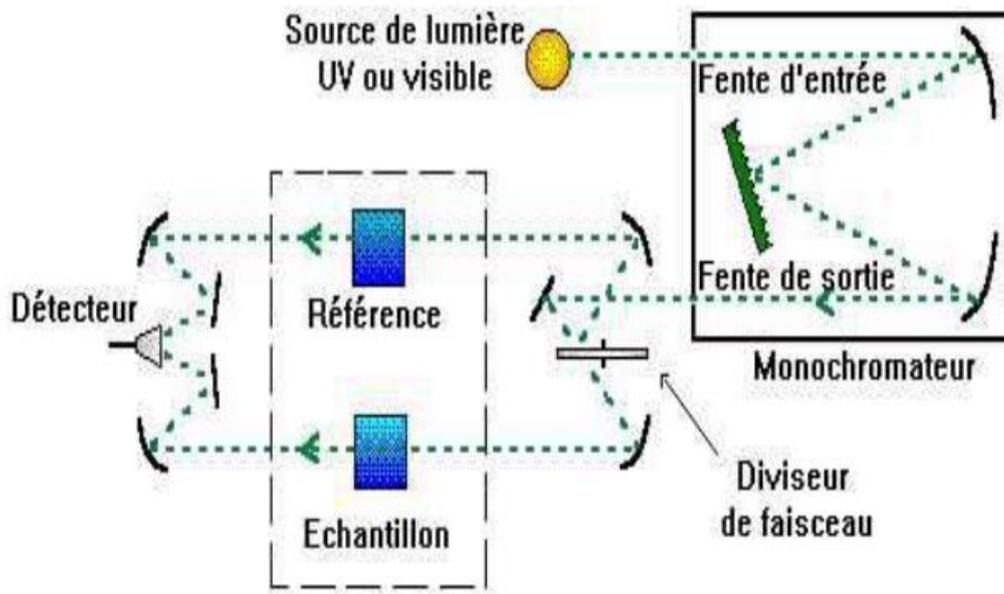
La spectroscopie infrarouge est basée sur l'existence de modes propres de vibration ou d'élongation de molécules dans l'infrarouge. Une molécule d'eau ( $H_2O$ ) a plusieurs modes d'élongation et de flexion. On désigne en anglais par 'mode stretching' quand il s'agit d'une élongation symétrique ou bien antisymétrique des liaisons H-O ou par 'mode bending' quand on est dans le cas d'une flexion de la molécule. Chaque mode est caractérisé par une fréquence d'absorption  $\nu$  du rayonnement infrarouge et donc par un nombre d'onde absorbé (inverse de la longueur d'onde).

### 3.4) Technique de caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de déterminer un certain nombre de paramètres optiques.

#### 3.4.1) La Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde [52]. Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure 3.17. A la sortie de la source, la lumière est poly chromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photo multiplicateur puis vers un enregistreur[50].



*Figure 3.18 : Représentation schématique du spectrophotomètre.*

Le type de spectres obtenu est en fait l'évolution de la transmittance  $T$  (%), en fonction de la longueur d'onde. Donc à partir du spectre de transmission d'une couche il est possible d'estimer son épaisseur et porosité, il est possible de calculer le coefficient d'absorption, coefficient d'extinction, largeur de gap interdit, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach... et ainsi, déterminer ses caractéristique optiques.

### 3.5) CONCLUSION

Ce chapitre nous a fourni une compréhension des techniques de caractérisation des couches minces par la nano indentation et les instruments (Microscopie électronique à balayage, Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier (FT-IR)) et leur principe de fonctionnement ainsi que la technique de caractérisation optique (le spectroscopie UV visible).

L'essai de nano-indentation, qui est considéré comme un essai quasi non-destructif, est généralement très utile pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau (dureté et module d'indentation). Il consiste à faire pénétrer un indenteur rigide de géométrie et propriétés mécaniques connues dans un matériau que l'on veut tester. Les mesures obtenues après chaque essai sont présentées par la courbe d'indentation à partir de laquelle on déduit les caractéristiques mécaniques recherchées. En réalité, la nano-indentation est une méthode très polyvalente pour les essais mécaniques. Outre la fonction principale de la technique, elle est également utilisée pour les conditions difficiles à haute température ou pour étudier l'émission acoustique, la ténacité, les contraintes résiduelles, la force de surface... Cependant, dans le cadre de notre travail, on s'intéresse à la fonction classique de la technique pour déterminer des propriétés mécaniques de matériaux.

---

# *Conclusion Générale*

---

## Conclusion générale

Afin de répondre aux exigences de l'industrie moderne qui nécessite l'utilisation de matériaux de plus en plus performants, nous nous sommes intéressés à l'une des solutions proposées à cet effet qui est le traitement de surfaces.

Dans le cadre de ce mémoire de fin d'études, nous avons étudié l'élaboration et la caractérisation des revêtements en couches minces à base carbone hydrogéné (DLC).

Nous avons étudié les deux grandes techniques de dépôt :

- Le dépôt chimique en phase vapeur CVD
- Le dépôt physique en phase vapeur PVD

Et nous avons fait une présentation de mode de croissance de ces couches.

Nous avons vu comment caractériser les couches minces par des méthodes variées :

La nano indentation pour déterminer les propriétés mécaniques (la dureté H et le module de Young E), la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements et la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

## Références bibliographiques

- [1] P<sup>r</sup>.René Gras, <Tribologie > Edition Septembre [2008]
- [2] R. Lévêque, *Traitements et revêtements de surface des métaux-2e éd.* Dunod, 2022.
- [3] Y. Kelloud, “Etude des propriétés tribologiques du composite polyester insaturé chargé de poudre de graphite en frottement avec un antagoniste en acier XC48 traité.” Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
- [4] H. Bensabra, “Cours de corrosion et protection des métaux,” *Univ. JIJEL*, pp. 3–4, 2016.
- [5] A. Benfoughal and A. Bouchoucha, “Analyse tribologique et thermique d’un matériau composite carbone-carbone dans un contact électrique,” 2017.
- [6] H. J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*, vol. 4. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [7] A. Bessadi, “Influence des effets de l’effort et de la vitesse sur l’usure des aciers TRIP (304L).” Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2013.
- [8] K. Seshan, *Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, second editon.* CRC Press, 2002.
- [9] W. BELOUADAH, “Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation.” Université Mohamed Boudiaf-M’sila, 2018.
- [10] S. HAFRI, “Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique.” Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2015.
- [11] A. Tabet, “Optimisation des conditions d’élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray.” Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [12] A. Hafdallah and N. Attaf, “Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique,” 2017.
- [13] Y. J. Lee, S. M. Hwang, D. J. Choi, S. H. Park, and H. D. Kim, “The microstructural effect of chemically vapor infiltrated SiC whiskered thin film on the green body of SiC/C composites,” *Thin Solid Films*, vol. 420, pp. 354–359, 2002.
- [14] M. A. Guerboukha and F. Boucharif, “Propriétés tribo-mécaniques et optiques des couches minces Al-Si.” 2016.
- [15] H. Hidalgo, “Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans une post-décharge micro-onde.” Limoges, 2003.
- [16] J. Lu and Z. Ye, “JH huang, L. Wang, B. Zhao,” *App. Surf. Sci.*, vol. 207, p. 295, 2003.
- [17] I. Rahil, L. Chekour, S. Achour, and S. Zarkout, “ELABORATION PAR RF MAGNETRON ET CARACTERISATIONS DES REVETEMENTS DURS Mo-Cr-N,” *Sci. Technol. A, exactes Sci.*, pp. 15–18, 2016.
- [18] R. David, A. Richardt, and F. Abelès, “Le vide: formation et contrôle des couches minces,” (*No Title*), 1970.
- [19] R. Grigorieva, “Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d’un recuit d’austénitisation.” Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.

- [20] B. J. Lokhande, P. S. Patil, and M. D. Uplane, "Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 3, pp. 573–579, 2002.
- [21] P. Roca i Cabarrocas, "Science des matériaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene." Paris 7, 1988.
- [22] A. Benzagouta, "Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire." Thèse De Doctorat, Université De Constantine, 2004.
- [23] S. J. Chen *et al.*, "High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn," *J. Cryst. Growth*, vol. 240, no. 3–4, pp. 467–472, 2002.
- [24] A. Abderrahmane, "Elaboration et étude des couches minces dures en Zirconium ZrO<sub>2</sub> déposées par pulvérisation magnétron." 2018.
- [25] A.-S. Loir *et al.*, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables," in *Journal de Physique IV (Proceedings)*, EDP sciences, 2005, pp. 193–197.
- [26] O. D. Belamri, "Elaboration de carbone nano-structure par méthode électrochimique." 2017.
- [27] F. Stock, "Traitements laser UV de couches de carbone amorphe adamantin (DLC) obtenues par ablation laser pulsée (PLD): application à la synthèse d'électrodes transparentes." Université de Strasbourg, 2019.
- [28] C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, and T. Le Mogne, "The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films," *Tribol. Lett.*, vol. 9, pp. 137–142, 2001.
- [29] T. M. Manhabosco and I. L. Muller, "Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4082–4086, 2009.
- [30] K. Sreejith, J. Nuwad, and C. G. S. Pillai, "Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 2, pp. 296–302, 2005.
- [31] R. A. Ismail, W. K. Hamoudi, and K. K. Saleh, "Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solar cells," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 21, pp. 194–199, 2014.
- [32] S. HABIBI, "Caractérisation des matériaux: Mise en œuvre de méthodologie d'indentation instrumentée," 2022.
- [33] R. Hill, E. H. Lee, and S. J. Tupper, "The theory of wedge indentation of ductile materials," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 188, no. 1013, pp. 273–289, 1947.
- [34] A. S. M. Handbook, "Mechanical testing and evaluation," *ASM Int.*, vol. 8, p. 416, 2000.
- [35] R. A. F. de Réaumur, *L'Art de convertir le fer forgé en acier et l'art d'adoucir le fer fondu, ou de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que de fer forgé par Monsieur de Réaumur,...* chez M. Brunet, 1722.
- [36] F. Mohs, *Treatise on Mineralogy: Or, The Natural History of the Mineral Kingdom*, vol. 1. A. Constable and Company, 1825.
- [37] D. Tabor, *The hardness of metals*. Oxford university press, 2000.
- [38] J. L. Loubet, J. M. Georges, O. Marchesini, and G. Meille, "Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)," 1984.
- [39] J. L. Loubet, J. M. Georges, and G. Meille, *Vickers indentation curves of elastoplastic*

- materials*. ASTM International, 1985.
- [40] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [41] A. C. Fischer, “Cripps, Nanoindentation,” *Springer Verlag, New York*, 2004.
- [42] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [43] M. F. Doerner and W. D. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments,” *J. Mater. Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 601–609, 1986.
- [44] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–57, 1965.
- [45] J. L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, and B. Gauthier-Manuel, “Nanoindentation with a surface force apparatus,” *Mech. Prop. Deform. Behav. Mater. having ultra-fine Microstruct.*, pp. 429–447, 1993.
- [46] G. Hochstetter, A. Jimenez, and J. L. Loubet, “Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements,” *J. Macromol. Sci.*, vol. 38, no. 5–6, pp. 681–692, 1999.
- [47] S. Bec, A. Tonck, J.-M. Georges, E. Georges, and J.-L. Loubet, “Improvements in the indentation method with a surface force apparatus,” *Philos. Mag. A*, vol. 74, no. 5, pp. 1061–1072, 1996.
- [48] G. Guillonéau, “Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles: très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température.” Ecole Centrale de Lyon, 2012.
- [49] X. Li and B. Bhushan, “A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications,” *Mater. Charact.*, vol. 48, no. 1, pp. 11–36, 2002.
- [50] S. BESRA and S. AFIF, “Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse.” UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- [51] M. Sebais and M. L. Ettorche, “Etude des propriétés structurales de matériaux semiconducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes,” 2017.
- [52] O. Daranféd and M. S. Aida, “Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique,” 2017.