

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



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



Département du transport et de l'équipement des hydrocarbures

Mémoire de Master

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie mécanique

Option : Mécanique des chantiers pétroliers

Présenté par : **BOUSSAYED Mohammed**
CHARIF Abderraouf

THEME :

**Elaboration et caractérisation des couches minces en vue de
l'améliorer les performances des pièces**

Devant le jury:

Encadreur : GACEB Mohamed Professeur UMBB

Co-Encadreur : DERGHAM Driss Maitre de recherche B CDTA

Examineurs

HARHOUT Riad Maitre-assistant A UMBB

BETTAYEB Mourad Maitre de conférence B UMBB

Boumerdes 2021

Remerciements

Nous commençons à remercier **le tout-puissant Allah** pour nous avoir donné la force, la bénédiction, la persistance et la patience d'affronter tous les obstacles pendant nos cinq années d'études.

Et bien sûr, nous voulons remercier les personnes les plus importantes de notre vie « **nos parents** » pour tous les sacrifices qu'ils ont faits pour nous depuis le début.

Nous tenons à remercier le **Pr. M. GACEB** notre encadreur de mémoire, et notre honorable professeur, pour ses conseils ainsi que ses connaissances scientifiques qui nous ont permis de réaliser nos travaux dans les meilleures conditions. Son soutien durant ce travail de recherche a été très fructueux. Nous lui souhaitons une bonne santé pour aider nos successeurs dans les années à venir

Nous tenons à remercier **M. DRISS**, notre Co-encadreur de thèse au centre CDTA. C'était une grande opportunité de travailler avec quelqu'un qui a un tel savoir, malgré le peu de temps qui ne nous a pas permis de bénéficier davantage de ses connaissances et de son expérience.

Nous tenons à remercier **M. OUCHABANE**, pour nous avoir permis d'effectuer notre stage de fin d'études au centre CDTA.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous les enseignants du département Transport et Equipements des Hydrocarbures qui participé à notre formation et aux membres du jury, en particulier pour avoir examiné et évalué notre travail.

Nous terminons en remerciant toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser notre travail de mémoire de fin d'études.

Résumé :

La technologie de dépôt des couches minces offre des possibilités de développement extraordinaires et d'amélioration des performances et de la durabilité des équipements dans de nombreux domaines industriels en raison de leurs propriétés mécaniques, optiques et électroniques exceptionnelles.

L'utilisation des couches minces de DLC dans le domaine industriel permet d'obtenir une dureté élevée et un faible taux d'usure, un faible coefficient de frottement.

Dans notre travail nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de DLC. L'élaboration a été faite avec la technique de pulvérisation PVD et dans la caractérisation nous avons étudié nos couches du point de vue structural (Spectroscopie Raman) et mécanique (nanoindentation).

Mots clés: Couche mince, dépôt physique en phase vapeur (PVD), DLC, performance des pièces.

Abstract:

Thin film deposition technology offers extraordinary opportunities for development and improvement of equipment performance and durability in many industrial fields due to its outstanding mechanical, optical and electronic properties.

The use of DLC thin films in the industrial field allows to obtain a low friction coefficient, a high hardness and a low wear rate.

In our work we have elaborated and characterized thin DLC layers. The elaboration is done using the PVD technique of sputtering and in the characterization we have studied our layers from the structural point of view (Raman spectroscopy) and mechanical (nanoindentation).

Key words: Thin film, physical vapor deposition (PVD), DLC, part performance.

ملخص:

توفر تقنية ترسيب الأغشية الرقيقة إمكانيات تطوير هائلة وتحسينات في أداء ومثانة المعدات في العديد من المجالات الصناعية نظرًا لخصائصها الميكانيكية والبصرية والإلكترونية الاستثنائية. ينتج عن استخدام الأغشية الرقيقة من الكربون الشبيه بالماس في المجال الصناعي معامل احتكاك منخفض وصلابة عالية ومعدل تآكل منخفض.

في عملنا قمنا بإنجاز ودراسة طبقات رقيقة من الكربون الشبيه بالماس، الإنجاز تم باستخدام تقنية الرش أما دراسة الطبقات فتتم من وجهة النظر الهيكلية (التحليل الطيفي "رامان") والميكانيكية (قياس نانوية الصلابة).

كلمات مفتاحية: الأغشية الرقيقة، الترسيب الفيزيائي للبخر، الكربون الشبيه بالماس، أداء الأجزاء.

Liste des figures

Figure I.1: Carte de localisation du CDTA	4
Figure II.1: Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.....	15
Figure II.2: Représentation schématique du procédé de dépôt par pulvérisation	15
Figure II.3: Illustration schématique de la machine de pulvérisation magnétron.....	16
Figure II.4: Schéma de l'appareil d'évaporation à arc modifié.....	16
Figure II.5: Couche intermédiaire d'accrochage de silicium.....	19
Figure III.1: Schéma de l'évaporation par faisceau d'électrons	24
Figure III.2: Schéma d'un bâti d'évaporation par effet joule	24
Figure III.3: Schéma du dépôt par faisceau laser.....	25
Figure III.4: Schéma du système de pulvérisation.....	27
Figure III.5: schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur CVD	28
Figure III.6: Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating (a) et (b) Dip-coating	29
Figure III.7: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	30
Figure III.8: Processus de croissance des couches: nucléation et de la croissance des îlots	31
Figure III.9: Modèle structural proposé par Movchan et Demchishin	32
Figure III.10: Modèle structural proposé par Thornthorn.....	32
Figure III.11: Modèle structural proposé par Messier	33
Figure IV.1: Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	36
Figure IV.2: Principe du fonctionnement du MEB	36
Figure IV.3: Principe de fonctionnement du STM.....	37
Figure IV.4: Principe de fonctionnement de l'AFM.....	37
Figure IV.5: Schéma d'un spectromètre photoélectronique	40
Figure IV.6: Principe de la loi de Bragg	41
Figure IV.7: Principe de la nanoindentation	42
Figure IV.8: Principe du test de rayure	43
Figure IV.9: Principe de mesure avec profilomètre avec contact	44
Figure IV.10: Principe de mesure avec profilomètre sans contac.....	44
Figure V.1: Découpe d'échantillons en verre et en acier	46
Figure V.2: Installation de PVD par pulvérisation cathodique du CDTA	47
Figure V.3: échantillons de la première dépôt (10 min).....	48
Figure V.4: échantillons de la deuxième dépôt (15 min)	49
Figure V.5: échantillons de la Troisième dépôt (20 min).....	49
Figure V.6: échantillons de la Quatrième dépôt (25 min).....	50
Figure V.7: L'installation de PVD par évaporation de CDTA.....	51
Figure V.8: Spectromètre Raman HORIBA de CDTA	52
Figure V.9: l'appareille de naniondentation CSM-NHT de CDTA.....	53
Figure V.10: La géométrie et l'empreinte de Berkovich Pointe	54
Figure V.11: La détermination de la dureté à partir de la courbe de charge-décharge	54

Figure VI. 1: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 10 mn	57
Figure VI. 2: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 15 mn	58
Figure VI. 3: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 20 mn	58
Figure VI. 4: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 25 mn	59
Figure VI. 5: Courbe de variation du module d'élasticité en fonction du temps de dépôt ..	61
Figure VI. 6: Courbe de variation de la dureté en fonction du temps de dépôt	62

Liste des tableaux

Tableau III. 1: Classification des procédés de dépôt de couches minces	23
Tableau VI. 1: Résultats de module d'élasticité en fonction du temps de dépôt.....	61
Tableau VI. 2: Variations de la dureté en fonction du temps de dépôt.....	62

Sommaire

Remerciements	I
Résumé	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux	V
Introduction	1

Chapitre I: Présentation de l'organisme d'accueil

I.1. Situation géographique.....	4
I.2. Historique et Réalisations.....	4
I.3. Organisation	5
I.3.1. Division Productique et Robotique	5
I.3.2. Division Microélectronique et Nanotechnologie	6
I.3.3. Division Milieux Ionisés et Lasers.....	6
I.3.4. Division Architecture des Systèmes Multimédia.....	7
I.3.5. Division TELECOM	7

Chapitre II : Importance des couches minces

II.1. Introduction.....	9
II.2. Importance des couches minces	9
II.2.1. Protection contre la corrosion	9
II.2.2. Barrières thermique.....	10
II.2.3. Protection contre l'usure	10
II.2.4. Dans la tribologie.....	10
II.3. Propriétés des couches minces.....	11
II.3.1. Propriétés optiques.....	11
II.3.2. Propriétés mécaniques	11
II.3.3. Propriétés électriques	12
II.4. Application des couches minces	12
II.5. Couches minces de DLC.....	13
II.5.1. Propriétés du carbone en couches minces.....	13
II.5.2. Procédés de dépôts de couches minces en carbone	14
II.5.3. Problème d'adhérence des couches minces en carbone déposé par PVD	17
II.5.4. Couche d'accrochage pour couches minces de carbone	17
II.5.5. Application des couches minces DLC	19

Chapitre III: Techniques d'élaboration des couches minces

III.1. Introduction	22
III.2.Principe de dépôt de couches minces	22
III.3.Techniques de dépôt	22
III.3.1. Processus physique	23
III.3.2. Processus Chimique.....	27
III.4. Mécanisme physique de formation d'une couche mince.....	30
III.5.Morphologie des couches minces.....	32

Chapitre IV: Techniques de caractérisation des couches minces

IV.1. Introduction	35
IV.2. Techniques de Caractérisation microstructurales.....	35
IV.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
IV.2.2. Microscope à effet tunnel (STM)	37
IV.2.3. Microscope à force atomique (AFM).....	37
IV.2.4. Microscope optique ou microscope à lumière (LM)	37
IV.3. Méthodes de caractérisation chimique	38
IV.3.1. Microscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	38
IV.3.2. Spectroscopie Raman (RS).....	38
IV.3.3. Spectroscopie de perte d'électrons transmis (EELS).....	39
IV.3.4. Spectroscopie Auger (AES)	39
IV.3.5. Spectroscopie des photoélectrons à rayons X (XPS)	39
IV.4. Techniques de caractérisation cristallographique.....	40
IV.4.1. Diffraction par rayons X (XRD)	40
IV.4.2. Diffraction d'un champ sélectionné (SAD).....	41
IV.5.Caractérisation des propriétés mécanique	41
IV.5.1. La nanoindentation	41
IV.5.2. Scratch Test	42
IV.6. Caractérisation des propriétés tribologique	43
IV.6.1. Mesure de la Rugosité	43
IV.6.2. Mesure du coefficient de frottement	44

Chapitre V: Procédures Expérimentales

V.1. Processus d'élaboration des couches minces	46
V.2. Préparation des échantillons	46
V.2.1. La découpe.....	46

V.2.2. Le nettoyage.....	47
V.3. Description de l'installation de PVD par pulvérisation cathodique et les paramètres de travail.....	47
V.4. Paramètres de travail.....	48
V.6. Spectroscopie Raman.....	52
V.6.1.Principe de la spectroscopie RAMAN.....	52
V.6.2. Les informations accessibles par la spectrométrie Raman	53
V.7. La nanoindentation	53

Chapitre VI: Résultats et discussions

VI.1. Analyse des résultats la spectroscopie RAMAN.....	57
VI.2. Test de Nanoindentation.....	61
Conclusion	65

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

Introduction générale

Les couches minces ont un grand impact sur l'ère moderne de la technologie. Les couches minces sont considérées comme l'épine dorsale des applications avancées dans divers domaines.

Dans le domaine mécanique, la couche mince a pour objectif principal d'améliorer l'intégrité et la durabilité des équipements de par son influence notable sur leurs propriétés telles que la résistance à la corrosion et à l'usure, la réduction du coefficient de frottement, la modification de la microstructure de la surface pour améliorer sa capacité à retenir le lubrifiant, d'optimiser la lubrification de la surface de friction et d'améliorer l'esthétique du produit.

Plusieurs matériaux sont utilisés pour l'élaboration des couches minces, chacun ayant ses propres propriétés, caractéristiques et domaines d'application.

Le carbone de type diamant DLC a été un candidat pour diverses applications en raison de ses excellentes propriétés tribologiques et mécaniques. Cependant, sa faible adhérence sur les aciers à outils limite ses applications à un large éventail. Les films DLC offrent un large éventail de propriétés non seulement mécaniques (dureté, module d'élasticité et tribologiques) mais aussi physiques (optiques, électriques), chimiques (interaction avec les milieux), biomédicales exceptionnelles.

Dans ce travail, nous nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couches minces de DLC à l'aide de la technique de pulvérisation PVD puis nous sommes passés à la caractérisation des couches élaborés.

Le présent mémoire qui est le fruit de notre modeste travail durant notre stage au CDTA comprend, en plus de l'introduction générale, six chapitres et une conclusion.

Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), où nous avons fait notre stage pratique de fin d'étude. Dans le deuxième chapitre, on présentera l'importance des couches minces en général et particulièrement les DLC avec les domaines d'application. Le troisième chapitre est consacré à la présentation de quelques techniques d'élaboration des couches minces. Le quatrième chapitre nous abordons les différentes techniques de caractérisation et d'analyse utilisées.

Dans le chapitre cinq nous donnons les différentes procédures expérimentales exécutées au centre CDTA, en commençant par la préparation des surfaces des échantillons et les installations de dépôt, puis arrivant à la caractérisation de notre couche (par XRD, Raman...etc.).

Dans le chapitre six, nous donnons les résultats expérimentaux obtenus avec leur interprétation.

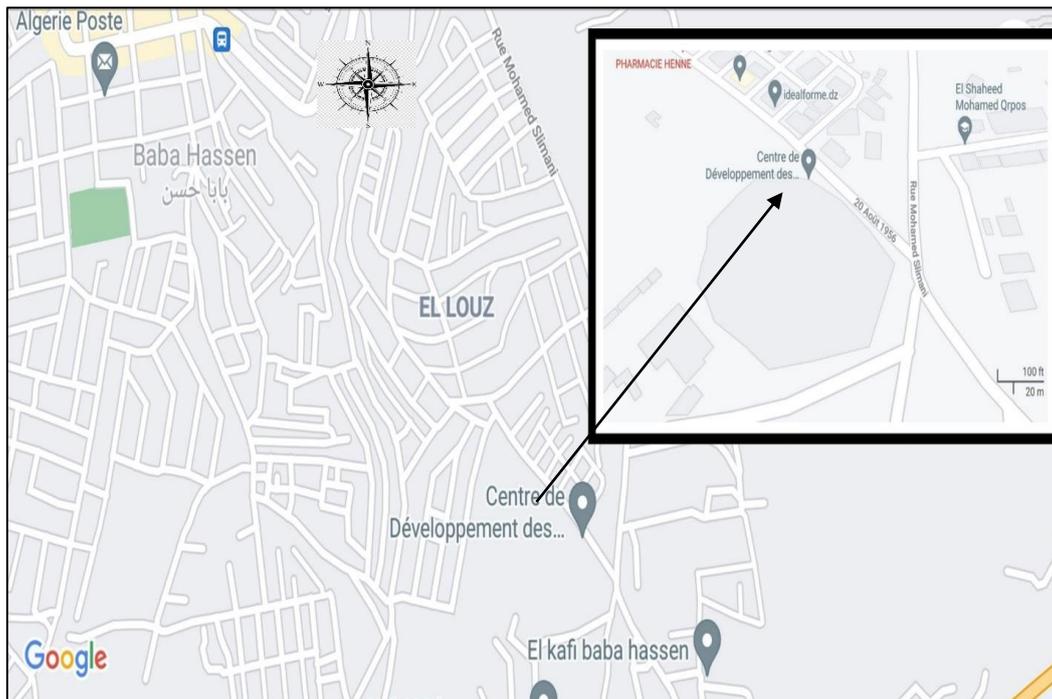
Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Présentation de l'organisme d'accueil

I.1. Situation géographique

Le Centre de Développement des Technologies Avancées (**CDTA**) est situé à la cité 20 AOUT 1956 au sud-est de la commune de Baba-Hassen , 45 KM au sud-est de wilaya d'Alger. Il occupe une surface de 14000 m² d'une place stratégique afin que ses équipements , qui sont sensibles aux ondes vibratoires créées par les déplacements des engins et autres , remplissent efficacement leur fonction .La **Figure I.1** ci-dessous représente une carte de localisation du **CDTA** :



FigureI.1: Carte de localisation du CDTA

I.2. Historique et Réalisations

Le **CDTA** est un établissement public à caractère scientifique et technologique créé le 22 mars 1988 autour de quatre domaines : la cybernétique, les milieux Ionisés, la microélectronique et la robotique. La même année, une unité de recherche sur le développement de la technologie du silicium est créée et est rattachée au **CDTA**. Le 05 mars 2011, une unité de recherche en optique et photonique est créée dans la ville universitaire de Sétif, et est rattachée au **CDTA**. Le 04 janvier 2014, une autre unité de recherche sur les composants et dispositifs optoélectroniques est créée dans la ville universitaire de Sétif et est rattachée au **CDTA**. [1]

Le **CDTA** a pour mission de mener des actions de recherche scientifique, d'innovation technologique, de valorisation et de formation dans les domaines technologies industrielles et de la robotique, des dépôts et des traitements des matériaux, des applications et des technologies des lasers.

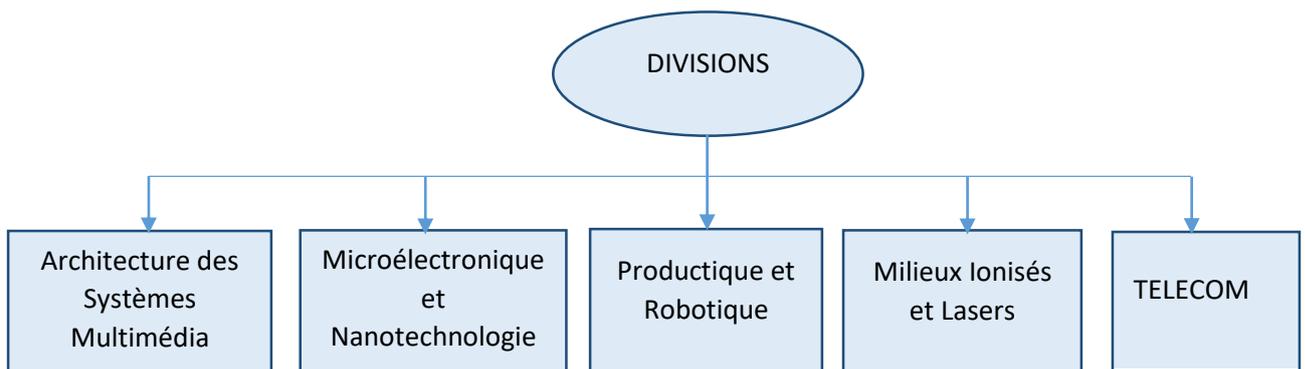
Pour but d'accomplir ces missions, le **CDTA** a mené plusieurs actions qui se basent sur les points suivants :

- Sciences et technologies de l'information
- Technologies industrielles et robotique
- Microélectronique et nanotechnologie
- Dépôt de couches minces et traitement des matériaux
- Lasers et leurs applications dans l'industrie et l'environnement
- Optique et photonique
- Composants et systèmes optoélectroniques
- Télécommunications

Dans le cadre de la formation par la recherche, on compte 35 thèses de Doctorats en cours et 13 mémoires de magistères soutenus au cours des trois dernières années.

I.3. Organisation

Le **CDTA** est organisé en cinq divisions comme indiqué sur l'organigramme ci-dessous



I.3.1. Division Productique et Robotique :

La Division Productique et Robotique est une structure du Centre de Développement des Technologies Avancées (**CDTA**). Elle a pour mission de mener des activités de recherche et de formations dans plusieurs domaines relevant en général de la productique et de la robotique.

La Division Productique et Robotique possède six équipes de recherche structurées chacune autour d'une thématique de recherche particulière. Favorisant une approche R&D expérimentale ces équipes utilisent pour leurs travaux un ensemble de plateformes d'expérimentation et de validation robotiques et une Plateforme d'assemblage flexible et robotisée d'expérimentation et de démonstration des technologies Industry 4.0.

Les thèmes porteurs sur lesquels la division Productique & Robotique est engagée sont :

- Navigation autonome de robots mobiles
- Contrôle des systèmes dynamiques complexes

- Ordonnancement et pilotage des systèmes de production
- Réalité virtuelle et augmentée
- Production des surfaces de formes libres
- Informatique et électronique embarquées

I.3.2. Division Microélectronique et Nanotechnologie :

L'activité R&D en microélectronique a connu ses débuts dès la création du **CDTA** en 1988 au sein du laboratoire de microélectronique au niveau de son siège initial d'El-Madania à Alger. Sur les trois décennies, le **CDTA** est devenu le point focal en microélectronique en Algérie grâce à l'activité de microélectronique menée dans sa structure, aux moyens existants et aux opérations de déploiement des moyens au niveau national. Actuellement, l'activité R&D de la division tourne autour d'une dizaine de projets de recherche FNR et socioéconomique dans la conception de circuits intégrés RF et mixtes, la conception de circuits et systèmes intégrés digitaux, les MEMS et capteurs, le développement d'outils CAO-VLSI, la caractérisation des dispositifs à semi-conducteurs, et la simulation de procédés technologiques.

La division de Microélectronique et Nanotechnologie s'appuie également sur trois plateformes, à savoir, la salle MEMS, la salle de caractérisation électrique, et la plateforme pour la conception des circuits intégrés. Vue sa proximité avec la Centrale Technologique de Micro-fabrication, les perspectives restent prometteuses pour promouvoir la microélectronique en Algérie et se rapprocher davantage du secteur socioéconomique.

I.3.3. Division Milieux Ionisés et Lasers :

La Division regroupe une soixantaine de chercheurs Permanents ainsi qu'une dizaine d'ingénieurs et techniciens qui travaillent sur les plasmas, les Lasers et les procédés appliqués aux matériaux. Comme toutes les équipes du **CDTA**, cette Division a comme objectif central la fourniture du meilleur service possible aux entreprises et aux universités pour améliorer leurs capacités et leurs compétences. Leurs recherches sont résolument tournées vers le monde de l'entreprise. Les équipes sont multidisciplinaires et travaillent sur les sciences fondamentales et les différentes sciences de l'ingénieur.

Les travaux de recherche sont axés autour:

- des technologies des systèmes lasers
- de la caractérisation physico-chimique des matériaux
- de la caractérisation des milieux multicouches par ultrasons
- de l'interaction laser matière : plasmas créés par laser et LIBS
- de la modélisation de l'écoulement fluide et transfert de chaleur et de masse
- de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux
- du développement de sources d'ions et de sources de plasmas
- des techniques de déposition par plasma froid PVD, PECVD, PLD.

I.3.4. Division Architecture des Systèmes Multimédia :

Le laboratoire Architecture des Systèmes et Multimédia ASM est une structure de recherche et de développement. Il a été créé en 1982 en sein du Centre de Développement des Techniques Avancées **CDTA**. L'ASM a été chargé d'effectuer des travaux de recherche dans :

- La technologie des logiciels, en particulier de langage de programmation et d'intelligence artificielle.

- Le traitement avancé de l'information ; les supports de stockage de l'information et des connaissances ; le traitement du signal audio et vidéo de communications homme-machine, les réseaux locaux, les terminaux intelligents multilingues.

- Les travaux de recherches menés par l'ASM ont permis de concrétiser des produits technologies de pointe, tels que :

- Plateforme télémédecine du **CDTA**
- Audiomètre sur PC
- Stimulateur antidouleur
- Plateformes de traitement des images médicales
- Systèmes de reconnaissance des visages et des locuteurs.

I.3.5. Division TELECOM

La Division Télécom a été créée en 2014. Elle a pour mission de mener des activités R&D sur les grands domaines de recherche pertinents tels que : la technologie de l'information, les télécommunications, les antennes et la propagation des ondes, le smart-X, la santé, la sécurité multimédia et la vidéo surveillance, la biométrie et la criminalistique.

La Division Télécom participe activement aux défis sociétaux et aux enjeux économiques de notre pays. Plusieurs produits phares du CDTA ont été développés au sein de cette Division, tels que : la plateforme Cloud du CDTA, l'application télémédecine et l'application d'édition des ordres de la mise en garde à vue. De plus, et en termes de valorisation scientifique, la Division Télécom est très active à travers la publication de plusieurs travaux scientifique dans des revues de renommée internationale

Chapitre II

Importance des couches minces

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à l'importance des couches minces et des revêtements en générale telles que protection extérieure des surfaces métalliques contre la rouille, l'oxydation et la corrosion...etc. Puis nous allons considérer de leurs propriétés et des différents domaines d'applications.

Ensuite, nous présenterons les couches minces de DLC, notamment les procédés de dépôts, leurs propriétés et leurs applications. Finalement, nous terminerons ce chapitre par le problème d'adhérence des couches minces en carbone amorphe et la couche d'accrochage pour l'amélioration de l'adhérence.

II.2. Importance des couches minces

Le domaine des revêtements et des couches minces ne cesse de se développer. De nouveaux matériaux, traitements et applications sont envisagés. Les revêtements sont essentiellement utilisés pour protéger divers substrats contre la corrosion, les dommages chimiques, la dégradation par les UV, ce qui conduit finalement à une meilleure longévité des équipements. Ils ont des propriétés aussi bien décoratives que fonctionnelles. Alors que leurs propriétés décoratives ajoutent de la valeur à l'esthétique d'un composant, ils sont aussi utilisés comme des barrières et des dissipateurs thermiques, comme des revêtements tribologiques pour protéger contre l'usure, pour réduire le coefficient de frottement, pour conférer de la dureté et de la micro-adhésion, et pour tirer parti des propriétés micromécaniques.

Ces films peuvent être définis comme une couche mince de matériau, dont l'épaisseur varie de plusieurs nanomètres à quelques micromètres. Les couches minces offrent un potentiel énorme en raison des éléments suivants :

- La conservation des matériaux rares
- La production de revêtements nanostructurés et de nanocomposites
- Des considérations écologiques - une réduction de la production d'effluents et de la consommation d'énergie
- Amélioration des fonctionnalités des produits existants
- Solution à des problèmes d'ingénierie non résolus auparavant
- Création de produits entièrement nouveaux et révolutionnaires

II.2.1. Protection contre la corrosion

Les facteurs courants de corrosion sur les machines industrielles sont les environnements très humides, les fumées industrielles, les liquides, les solides et les gaz. Une machine ou un composant de machine bien revêtu est protégé contre ces facteurs. [2]

Dans le domaine pétrolier nous prenons l'exemple des pipelines, car les pertes causées par la corrosion des pipelines sont énormes. Par conséquent, il est très important de comprendre la cause de la corrosion et de prendre des mesures de protection efficaces. La

corrosion est la troisième cause d'accidents liés aux gazoducs d'après le rapport du Groupe européen de données sur les incidents liés aux gazoducs.

La méthode plus simple de protection est le revêtement. Si le revêtement anticorrosion a un degré élevé d'adhésion au substrat du pipeline, la qualité de protection contre la corrosion est élevée donc une durée de vie plus longue des pipelines est garantie.

Il y a deux technologies de revêtements des pipelines : la technologie anti-corrosion du revêtement intérieur et extérieur. A l'intérieur pour protéger le pipeline contre les gaz corrosifs contenus dans le pétrole, la nouvelle technologie de verre projeté à chaud qui donne des revêtements résistants à 300 °C de température, est progressivement appliquée à grande échelle. A l'extérieur pour la protection contre le milieu corrosif, le ruban de polyéthylène, la gaine de polyéthylène, la poudre époxy fondue sont parmi les revêtements utilisés.

II.2.2. Barrières thermique

Des revêtements utilisés pour la protection contre la température élevée dans les équipements de production d'énergie dans des secteurs tels que les énergies renouvelables, le pétrole et le gaz, les moteurs de propulsion et les turbines à gaz, assurent aussi une protection contre la corrosion et l'érosion à haute température, augmentant ainsi la durée de vie des moteurs. En conséquence les moteurs sont rendus plus efficaces puisque ils résistent à des températures de fonctionnement plus élevées [3].

Les matériaux de revêtement utilisés comprennent une large gamme de métaux, de céramiques, de polymères et de mélanges spécialisés de ces matériaux. [4]

II.2.3. Protection contre l'usure

Lorsque les pièces fonctionnent dans des conditions de frottement, leur durabilité dépend principalement de leur résistance à l'usure. Outre d'autres paramètres, la fiabilité des pièces est caractérisée par la capacité du matériau à résister à l'initiation et à la propagation des fissures.

L'application d'un revêtement permet de protéger diverses surfaces et de les aider à conserver leur brillance, leur dureté ou toute autre propriété souhaitée. Les revêtements sont le meilleur moyen de protéger une variété de surfaces.

II.2.4. Dans la tribologie

Les revêtements jouent un rôle important dans le comportement tribologique. La réduction du coefficient de frottement a un grand intérêt dans l'industrie. L'utilisation des revêtements multicouches améliore les propriétés tribologiques par l'augmentation de rapport entre le revêtement et la surface (en augmentant l'adhésion revêtement/substrat, en améliorant le support de la charge, en réduisant les contraintes de surface, et en améliorant la résistance à la propagation des fissures). [5]

La surface est la partie la plus importante dans les pièces et les composants mécaniques. La surface est l'origine de plusieurs défaillances par usure, fatigue ou corrosion. C'est pour ça que l'amélioration des surfaces des pièces par des revêtements convenables est importante pour l'amélioration des propriétés tribologiques et l'efficacité des pièces. Les revêtements sont les responsables de la protection contre l'usure, la corrosion, la charge thermique et des caractéristiques de frottement requises.[6]

II.3. Propriétés des couches minces

D'une manière générale, les films utilisés dans les applications sont polycristallins, et leur état est métastable, déséquilibré et loin du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, ils sont composés de grains cristallins riches en défauts séparés par des régions riches en impuretés. Il ressort de la recherche bibliographique que la couche mince a une microstructure colonnaire avec des diamètres allant de 10 à 30 nanomètres. L'orientation des grains change en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux moléculaire lors de sa formation. La microstructure du film est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau impliqué dans sa croissance. En particulier, les propriétés du film sont très sensibles aux propriétés du substrat sur lequel il est posé. Par exemple, cela explique pourquoi des couches de même matériau et de même épaisseur peuvent avoir des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente. [7]

Parmi les différentes propriétés des couches minces nous citons :

II.3.1. Propriétés optiques

Les expériences optiques constituent un bon moyen d'examiner les propriétés des semi-conducteurs. En particulier, la mesure du coefficient d'absorption pour différentes énergies donne des informations sur les bandes interdites du matériau.

La connaissance de ces bandes interdites est extrêmement importante pour comprendre les propriétés électriques d'un semi-conducteur et présente donc un grand intérêt pratique.

II.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films minces diffèrent souvent de celles des matériaux massifs. Cela peut s'expliquer en partie par la nanostructure des films minces et par le fait que ces films sont fixés à un substrat. En raison de leur limite d'élasticité généralement élevée, les films minces peuvent supporter des contraintes résiduelles très importantes. Ces contraintes résiduelles peuvent être éliminées ultérieurement pendant le traitement ou lors du fonctionnement du dispositif par déformation plastique, fracture du film mince ou délamination inter-faciale.

Les propriétés élastiques et plastiques sont importantes pour la caractérisation des films minces. Les propriétés mécaniques des films minces peuvent être mesurées par des essais de traction sur des films indépendants et par la technique de déflexion du cantilever à microfaisceaux, mais la méthode la plus simple est la nanoindentation, car aucune

préparation spéciale de l'échantillon n'est nécessaire et les essais peuvent être réalisés rapidement et à moindre coût.

II.3.3. Propriétés électriques

Il existe trois types de matériaux électroniques : le métal, le semi-conducteur et le diélectrique. Évidemment, la nature du transport électrique est différente dans tous les types de matériaux, il est donc impossible de les décrire tous ensemble. Cependant, sous forme de film mince, les effets d'échelle commencent à influencer les propriétés électriques des matériaux de la même manière. L'épaisseur du film, les dimensions du réseau, la pureté, la rugosité de la surface et le niveau d'imperfection de la couche sont des paramètres importants qui définissent le type, le mécanisme et la stabilité du transport électrique.

II.4. Application des couches minces

Les couches minces sont généralement utilisées pour améliorer les propriétés de surface des solides. La transmission, réflexion, l'absorption, la dureté, la résistance à l'abrasion, la corrosion, la perméabilité et le comportement électrique ne sont que quelques-unes des propriétés d'un matériau massif qui peuvent être améliorées par l'utilisation d'une couche mince. La nanotechnologie est également basée sur la technologie des couches minces. [8]

Les couches minces sont utilisées dans plusieurs domaines:

- Les couches minces optiques pour créer des revêtements réfléchissants ou antireflets, des cellules solaires, des écrans, des guides d'ondes, des réseaux de photo-détecteurs et des disques de mémoire.
- On retrouve les oxydes conducteurs transparents (TCO) en particulier qui ont un large éventail d'applications dans les domaines de l'optique.
- Les couches minces électriques ou électroniques : pour fabriquer des isolants ou des conducteurs, des dispositifs à semi-conducteurs, des circuits intégrés, des cellules solaires, des matrices de photo-détecteurs et des commandes piézoélectriques.
- Les couches minces magnétiques : utilisées dans les disques de mémoire
- Les couches minces chimiques : pour résister à l'alliage, à la diffusion, à l'oxydation ou à la corrosion, et dans les capteurs de gaz et de liquides.
- Les revêtements TiN, par exemple offrent une barrière chimique à l'alliage, de sorte que l'outil peut être utilisé en toute sécurité avec d'autres pièces.
- Les couches minces mécaniques : revêtements tribologiques pour protéger contre l'usure, pour conférer de la dureté et de la micro-adhésion, et pour tirer parti des propriétés micromécaniques.
- Les revêtements DLC peuvent avoir un coefficient de frottement aussi bas que 0,01.
- Les revêtements TiN sont extrêmement efficaces pour créer une arête sur les outils de coupe, en leur conférant une dureté et de faibles coefficients de frottement.
- Les couches minces thermiques : pour créer des couches barrières et des dissipateurs thermiques. Comme dans les turbines à gaz. Ces couches permettent de travailler à des températures élevées, conduisant à une meilleure efficacité de la turbine.

- Les couches minces décoratives : Les revêtements ont des propriétés aussi bien décoratives que fonctionnelles. Les propriétés décoratives ajoutent de la valeur à l'esthétique d'un composant.

II.5. Couches minces de DLC

Le carbone de type diamant, appelé DLC (Diamond Like Carbon) ou carbone diamant, est une forme métastable de carbone amorphe qui contient la plupart des atomes de carbone hybrides sp^3 . Le revêtement DLC est de structure amorphe et a le même type de liaison tétraédrique que la structure en diamant. Le revêtement est préparé par PVD (Physical Vapor Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition) sous vide. Il peut être hydrogéné ou non, dopé ou non dopé avec des atomes métalliques dans la matrice de carbone amorphe. Les revêtements DLC sont autolubrifiants, denses, très durs, résistants à la corrosion, à l'usure et chimiquement stables. Ils sont utilisés pour réduire les phénomènes physiques de frottement et d'usure. Ces phénomènes physiques sont au cœur d'enjeux stratégiques, économiques et environnementaux très importants. Ils couvrent un large éventail de domaines, tels que les rasoirs pour hommes, l'automobile, les machines, et tout contact ou frottement de surface local.

Le DLC est un semi-conducteur doté d'une grande dureté mécanique, d'une inertie chimique et d'une bonne transparence optique. On distingue $a-C$, $a-C:H$, $ta-C$ et $ta-C:H$. Le carbone amorphe, hydrogéné ou non ($aC:H$ ou aC , respectivement), correspond à une couche de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique, et de carbone amorphe tétraédrique ($ta-C$). En conséquence, le DLC possède une variété de composants chimiques, ce qui entraîne des propriétés différentes qui sont plus ou moins similaires aux diamants.

II.5.1. Propriétés du carbone en couches minces

A. Propriétés nano-mécaniques :

La dureté de la couche de carbone amorphe est étroitement liée à la proportion d'atomes de carbone hybrides sp^3 contenus dans le matériau et aux propriétés du substrat. Plus le taux d'hybridation est élevé, plus la dureté est proche du diamant. Quel que soit le procédé de dépôt utilisé, la dureté de la couche DLC est comprise entre 5 et 80 GPa, et le module d'élasticité correspondant est de 6 à 10 fois plus important. La contrainte de compression résiduelle est propice à la formation de liaisons carbone de type sp^2 . La masse volumique d'un matériau reflète la contrainte à l'échelle atomique : plus la densité est élevée, plus les contraintes locales (compression et/ou tension) auxquelles sont soumis les atomes sont importantes. [9]

B. Propriétés tribologiques :

En raison de leur propriétés tribologiques, les couches minces de DLC sont également utilisées comme revêtements "anti-friction" et "anti-usure".

Frottement :

Le film DLC se caractérise par un coefficient de frottement très faible, qui dépend de plusieurs paramètres, par exemple, il varie de 0,08 à 0,1, lorsque le test est réalisé à moins de 10^{-4} Pa et de 0,05 à 1 lors du test à pression atmosphérique, l'humidité est comprise entre 20 % et 60%. Le film de carbone de type diamant le plus largement utilisé est principalement le DLC hydrogéné dans les applications qui nécessitent de faibles coefficients de frottement.

Usure:

L'usure du matériau est naturellement provoquée par les frottements générés à la surface du matériau. En effet, le paramètre d'usure est obtenu grâce à des expériences qui mesurent le volume des marques d'usure causées par les frottements en fonction de la force appliquée et de la distance parcourue lors de l'essai. Pour les films DLC, elle peut être inférieure à 10^{-7} mm³.N⁻¹.m⁻¹ et nulle lorsque le film a une adhérence suffisante.

II.5.2. Procédés de dépôts de couches minces en carbone

Les couches de carbone dans lesquels la liaison est un mélange de graphite (sp²) et de diamant (sp³) ont été largement explorés ces dernières années. Ce matériau a reçu de nombreux noms différents, notamment carbone de type diamant ou DLC, carbone dur, carbone amorphe ou a-C, diamant amorphe et carbone amorphe à liaison tétraédrique ou ta-C. ou ta-C.

II.5.2.1. Le dépôt par ablation laser

C'est une technique relativement récente (en particulier pour les carbones dopés) par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure 1 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement. [10]

Une des particularités de l'ablation par laser pulsé est la production dans le plasma laser d'espèces chimiques (neutres ou ionisées) de très grande énergie cinétique (100 à 1000 eV ou plus).

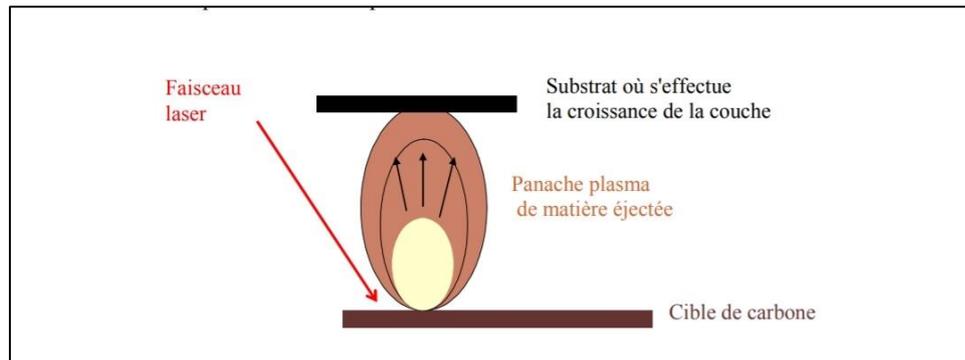


Figure II.1: Principe du dépôt de couches minces par ablation laser [10]

II.5.2.2. Dépôts par pulvérisation

Le dépôt DLC par pulvérisation (sputtering) est le procédé PVD le plus utilisé dans l'industrie. La forme la plus couramment utilisée est l'évaporation continue ou radiofréquence d'électrodes de graphite par plasma d'argon. Afin d'augmenter le taux d'évaporation du graphite, le dépôt par pulvérisation magnétron est généralement choisi pour assister l'évaporation, ce qui peut également augmenter l'ionisation du plasma généré et contribuer à la formation de liaisons sp^3 . [9]

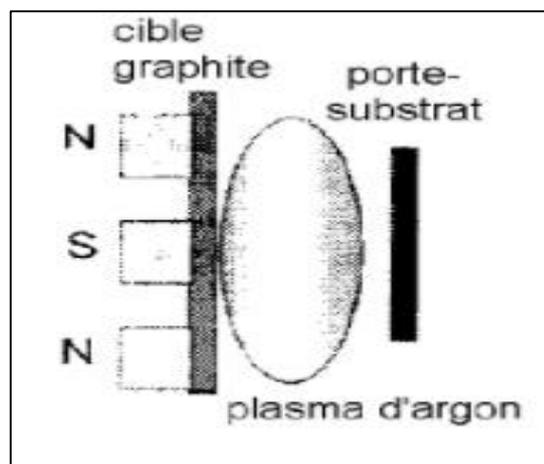


Figure II.2: Représentation schématique du procédé de dépôt par pulvérisation

II.5.2.3. Dépôt par pulvérisation magnétron

Revêtements préparés par la technique bien établie du dépôt par pulvérisation réactive, mais avec des cibles en graphite plutôt qu'en métal.

Les processus de dépôt pour le C-DLC et le Me-DLC ont consisté en quatre étapes principales : (i) gravure par ions Ar pour le nettoyage du substrat ; (ii) dépôt par pulvérisation d'une couche métallique favorisant l'adhésion ; (iii) augmentation du débit de gaz réactif jusqu'à une valeur maximale ; et (iv) dépôt de la couche finale dans des

conditions de processus constantes. Dans les étapes de dépôt (iii) et (iv), deux cibles diamétralement opposées (graphite ou métal, respectivement) sont utilisées. L'épaisseur totale du revêtement était communément de 2 à 3 μm . [11]

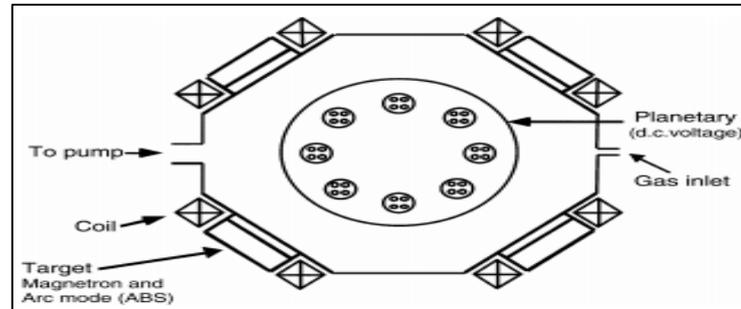


Figure II.3: Illustration schématique de la machine de pulvérisation magnétron HTC
1000

II.5.2.4. Dépôt par évaporation à l'arc électrique

Diverses techniques de dépôt impliquant l'évaporation ou la pulvérisation de sources de graphite pur ont été étudiées au cours des dernières années pour synthétiser des films minces de carbone ne contenant pas d'hydrogène.

Des sources de graphite pur ont été étudiées au cours des dernières années pour produire des films de carbone (i-C) présentant une structure semblable au diamant et des propriétés équivalentes à celles des revêtements a-C:H.

Parmi ces techniques, l'évaporation à l'arc cathodique d'une cathode en graphite a été signalée comme un procédé approprié pour la production de films de carbone résistant à l'usure. Elle consiste à générer un arc électrique entre une électrode et la cible de carbone, conduisant à la formation d'espèces volatiles carbonées.

L'avantage de cette technique réside dans le pourcentage fort d'ions contenus dans le flux émis (10 à 100 %), dans la grande énergie cinétique de ces ions (40 à 100 eV), couplés à une vitesse de dépôt élevée (de l'ordre du nm/s). [12]

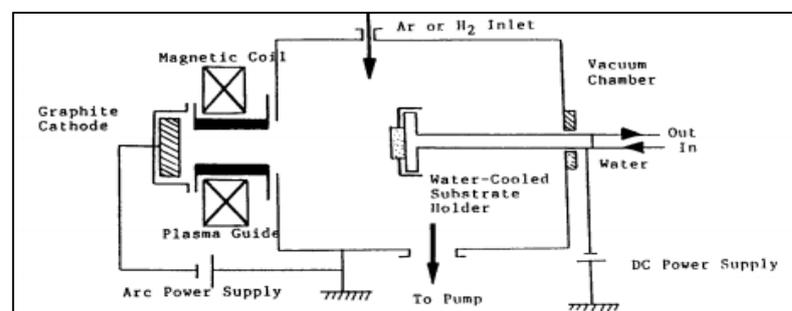


Figure II.4: Schéma de l'appareil d'évaporation à arc modifié

II.5.3. Problème d'adhérence des couches minces en carbone déposé par PVD

Depuis de nombreuses années, le carbone fait l'objet d'études dans de nombreux centres de recherche dans le monde. Parmi les nombreux matériaux à base de carbone dans l'ingénierie des surfaces, les groupes les plus populaires sont le NCD (diamant Nano Cristallin Diamond) et le DLC (Diamond Like Carbone).

En raison de leur excellente combinaison de propriétés mécaniques, physiques et chimiques, ce sont des matériaux très intéressants, utilisés dans de nombreuses applications industrielles différentes.

Les couches minces de carbone sont connues depuis plus de 25 ans et depuis 1990, ils ne cessent susciter chaque année un intérêt accru de la part des industriels. Il existe deux groupes de revêtements de carbone qui se distinguent par le procédé de fabrication (PVD ou PA CVD) donnant lieu à des couches de carbone amorphe respectivement non hydrogénées et hydrogénées. Les paramètres uniques de ces deux groupes dépendent fortement de la teneur en hydrogène et le rapport sp^3/sp^2 .

En raison de la large gamme de paramètres qui peuvent être contrôlés pendant le processus de dépôt, les couches de carbone peuvent avoir des propriétés variables, adaptées aux applications spécifiques. Principalement grâce à une friction parfaite, une bonne résistance à l'usure et aux propriétés chimiques, les couches de carbone font l'objet d'une large activité de recherche dans l'industrie mécanique et médicale.

Actuellement, les couches minces de carbone sont considérées comme un matériau très prometteur pour des applications mécaniques, médicales, électriques et optiques.

Cependant, elles présentent aussi quelques faiblesses. Leur faible adhérence aux substrats en acier, causée par une contrainte interne élevée, limite leur applicabilité. [13]

L'adhérence et l'épaisseur maximale dépendent principalement de la préparation de la surface de l'échantillon et des paramètres du procédé. La pulvérisation d'ions Ar^+ de la surface de l'échantillon, couramment utilisée pour améliorer l'adhérence sur les métaux de transition, n'est pas toujours efficace.

Il existe de nombreuses méthodes pour améliorer l'adhérence des couches de carbone. Parmi celles-ci, on cite l'incorporation de dopants tels que Si, F, O, N, Ti, Cr, W, Ta ou Ni qui affectent l'énergie de surface, le coefficient de frottement, la résistance à l'usure, les propriétés anticorrosion ou les propriétés sp^3/sp^2 ou le rapport de liaison sp^3/sp^2 . [14]

Une autre méthode est la déposition d'une couche intermédiaire en métal ou en céramique entre la surface du substrat et le film, qui est également appelée couche intermédiaire et agent d'adhérence ou couche intermédiaire d'accrochage.

II.5.4. Couche d'accrochage pour couches minces de carbone

Afin d'améliorer la durabilité du DLC dans les applications tribologiques, un film de quelques microns d'épaisseur est suffisant. Cependant, dans ces conditions, une contrainte de compression interne importante sera générée, ce qui empêchera le film d'adhérer conduisant à sa séparation de la surface du substrat, surtout lorsque le DLC est déposé sur

un alliage métallique. Une faible affinité chimique, c'est-à-dire une mauvaise liaison chimique entre le film de carbone et le substrat, contribue également à l'effet de séparation spontanée.

Bien qu'il existe de nombreuses façons d'améliorer l'adhérence des films DLC aux alliages métalliques, on peut mentionner qu'une couche intermédiaire en métal ou en céramique est déposée entre la surface du substrat et le film, qui est également appelée couche tampon, couche intermédiaire et agent d'adhérence, ou couche intermédiaire d'accrochages. Ces couches soulagent une forte compression en libérant les contraintes, réduisent le déplacement de la membrane structurelle et favorisent des liaisons chimiques plus fortes à l'interface.

La couche adhésive imbriquée améliore l'adhérence du film DLC à l'alliage métallique, ce qui peut prolonger la durée de vie du revêtement dans les services tribologiques et empêcher un délaminage prématuré sous des charges et des pressions de contact plus élevées. En effet, de nombreux tests tribologiques ont montré que le coefficient de frottement, le taux d'usure et la charge critique de délaminage (cette dernière est généralement utilisée pour estimer l'adhérence du film) sont affectés par les propriétés de la couche définies par des facteurs tels que l'épaisseur du revêtement, le module de Young et la dureté, les défauts structurels, la morphologie et les propriétés du substrat.

De plus, il faut considérer que le film DLC et la couche intermédiaire d'adhésion sont déposés dans des conditions diverses et sont généralement issus de précurseurs chimiques différents. Pour ces raisons, l'inspection détaillée de la structure et des performances de l'intercalaire collé joue un rôle important dans l'optimisation de l'application tribologique du DLC et des alliages métalliques, où la durée de vie du revêtement est la base pour des raisons techniques et économiques. [15]

II.5.4.1. Exemples de couches intermédiaires d'accrochages pour couche de carbone

Divers revêtements intermédiaires ont été utilisés pour améliorer l'adhérence. Si, Ti et leurs dérivés de carbure sont les couches intermédiaires les plus couramment utilisées, ce qui peut augmenter considérablement l'adhérence des films DLC à divers métaux et céramiques [16]. D'autres métaux tels que Ni, Cr, Zr, Al ou W ont également été étudiés comme candidats potentiels pour les couches intermédiaires.

II.5.4.1.1. Couche d'accrochage Si (silicium)

Il existe plusieurs travaux qui font état de l'utilisation d'une couche intermédiaire nanométrique contenant du silicium et déposée entre un alliage a-C:H et l'acier pour améliorer l'adhésion dans le processus PECVD. La couche intermédiaire peut être déposée à partir de différents précurseurs de silicium, comme le silane [17] et des liquides comme le tétraméthylsilane (TMS) tétraéthoxysilane et hexaméthylidisiloxane. Bien que l'utilisation d'une couche intermédiaire contenant du silicium pour améliorer l'adhérence du a-C:H à l'acier est bien connue et établie dans les procédés industriels actuels. Les paramètres de dépôt de la couche intermédiaire ne sont malheureusement pas spécifiés dans la plupart des travaux.

En particulier, les couches intermédiaires contenant du silicium sont chimiquement plus compatibles avec le système de matériaux étudié, c'est-à-dire que le silicium a une affinité chimique avec les atomes métalliques présents dans l'alliage et avec les atomes de carbone constituant le DLC.

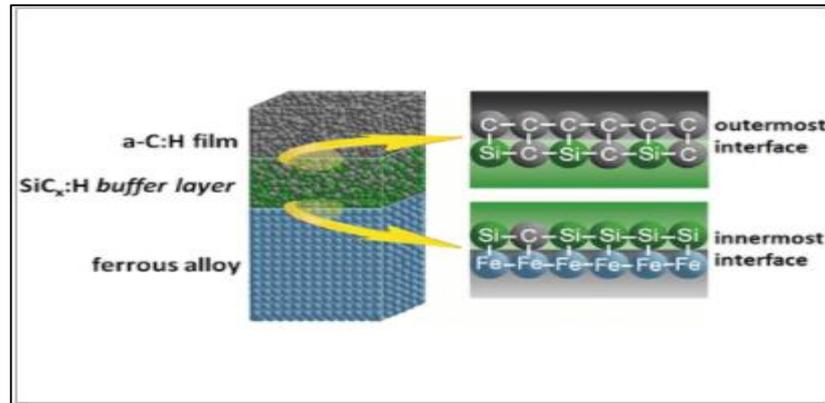


Figure II.5: Couche intermédiaire d'accrochage de silicium [17]

II.5.5. Application des couches minces DLC

II.5.5.1. Les applications biomédicales

Le revêtement de type diamant (DLC) est une forme amorphe de carbone présent dans une orientation sp^2 et/ou sp^3 . Il présente une résistance admirable à l'usure, une inertie chimique et une biocompatibilité avec le corps humain. Son application s'est étendue du revêtement des prothèses de hanche aux valves cardiaques mécaniques et aux stents coronariens. La performance du revêtement DLC est attribuée à la liaison atomique C-C ou au rapport sp^3/sp^2 . Cependant, malgré un faible coefficient de frottement et une dureté élevée, les revêtements DLC purs présentent des propriétés de ténacité et d'adhérence inférieures. En outre, l'inertie chimique de la surface de l'implant joue un rôle majeur dans sa biocompatibilité. [18]

II.5.5.2. Les applications mécaniques

En plus des propriétés attractives du DLC, le matériau est en outre dur et artificiellement solide. Ce qui le rend utile pour protéger les objets métalliques des rayures et des réactions chimiques. Ce phénomène a été observé sur diverses pièces mobiles à l'intérieur des moteurs de véhicules et a permis de réduire efficacement les taux d'usure. [19]

II.5.5.3. Les applications dans le domaine optique

En raison de sa bonne transmittance, notamment dans l'infrarouge, le revêtement en carbone peut être utilisé comme couche antireflet pour les dispositifs optiques au germanium et sur les cellules solaires au silicium. Les dépôts DLC produits sur germanium, disponibles aujourd'hui ont une transmittance de 95% pour longueur d'onde 950 nm (proche de l'infrarouge). La perte de transmission est due en partie à la réfraction entre le film et le substrat et l'absorption du dépôt lui-même. Une autre application possible du film DLC est de protéger l'optique des dommages Chimique et/ou mécanique. [20]

II.5.5.4. Produits de consommation

Une autre application de production de masse est le revêtement de lames de rasoir par CVAE. La première entreprise à introduire des revêtements DLC sur les lames de rasoir a été Gillette. Afin de prolonger la durée de vie du tranchant et de réduire la friction. Les fabricants gardent cependant leurs solutions de production comme un secret commercial.

Des couteaux de cuisine avec des lames revêtues de ta-C sont maintenant disponibles dans le commerce. La lame est creusée des deux côtés et un revêtement ta-C est appliqué d'un côté pour maximiser la rétention du tranchant. L'épaisseur du revêtement n'est que de 1,5 μm . La dureté du revêtement est d'environ 55 GPa, soit cinq fois plus élevée que celle de l'acier de la lame. La durée de vie des couteaux revêtus, mesurée par un test de coupe de papier, est notablement améliorée par rapport aux couteaux non revêtus. [21]

II.5.5.5. Les outils de coupe

Des revêtements DLC de différents types sont utilisés pour améliorer les performances des outils de coupe des machines-outils. Les films ta-C sans hydrogène offrent une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance à l'usure pour les applications d'outils de coupe que les types a-C:H:X contenant de l'hydrogène. Le coefficient de frottement est faible par rapport aux matériaux typiques des outils de coupe (carbure cémenté, HSS) contre la plupart des matériaux de coupe., même dans un système tribologique non lubrifié. L'effet adhésif plus faible sur le flux de matière pendant la coupe fait que le ta-C convient à diverses applications d'outils. L'application principale aujourd'hui, servie par plusieurs fabricants d'outils, est la coupe de matériaux non ferreux, principalement des alliages d'aluminium. [21]

Chapitre III

Techniques d'élaboration des couches minces

III.1. Introduction

Les couches minces sont réalisées en utilisant plusieurs techniques, qui sont généralement soit des méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) permettant de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat, soit des techniques PVD (dépôt physique en phase vapeur), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Les éléments formant la couche mince sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation. Les techniques de dépôt les plus souvent utilisées pour la fabrication des couches minces sont décrites ci-dessous, elles permettent d'avoir des matériaux ayant de bonnes propriétés physiques.

III.2.Principe de dépôt des couches minces

La formation d'une couche mince sur un substrat (la surface d'une pièce à revêtir) se produit si les particules du matériau du revêtement traversent un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (une réaction chimique avec le substrat). Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

III.3.Techniques de dépôt

Il y'a plusieurs techniques différentes de dépôt de couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique.

Dans les méthodes physiques on peut citer: le dépôt à vapeur physique dit "PVD", l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique.

Dans les méthodes chimiques on retrouve les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (CVD) et l'épitaxie à couche atomique (ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs.

La classification de ces méthodes de dépôts est présentée sur le **Tableau III.1**.

Dépôt physique	Dépôt chimique
Techniques d'évaporation Évaporation thermique sous vide. Évaporation par faisceau d'électrons. Évaporation par faisceau laser. Évaporation à l'arc. Épitaxie par jetsmoléculaire. Techniques de pulvérisation Pulvérisation en courant continu (DC sputtering). Pulvérisation en radiofréquence (RF sputtering).	Technique sol-gel Dépôt en bain chimique Technique de Spray pyrolyse Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) Basse pression (LPCVD) Plasma amélioré (PECVD) Dépôt de couches atomiques (ALD)

Tableau III. 1: Classification des procédés de dépôt de couches minces

III.3.1. Processus physique

Les dépôts de ce processus consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour former un dépôt sur un substrat. Ces procédés regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince, on peut distinguer les trois étapes suivantes:

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) possède beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du fait que les films sont plus denses et le processus est relativement facile à contrôler.

III.3.1.1. L'évaporation sous vide

C'est l'évaporation du matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température par différents moyens. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute [22].

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].

Le chauffage dans l'évaporation s'effectue par plusieurs méthodes.

III.3.1.1.1. Évaporation par faisceau d'électrons

Ce type d'évaporation est une méthode de dépôt physique où un faisceau intensif d'électrons est généré à partir d'un filament et dirigé à travers des champs électriques et magnétiques pour atteindre la cible et la vaporiser sous vide, comme le montre la **Tableau**

III.1 Les films minces préparés par évaporation par faisceau d'électrons sont de bonne qualité et pureté [24].

De grandes catégories de matériaux peuvent être préparées par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons, comme les semi-conducteurs amorphes et cristallins [25], les métaux, les oxydes [26] et les matériaux moléculaires.

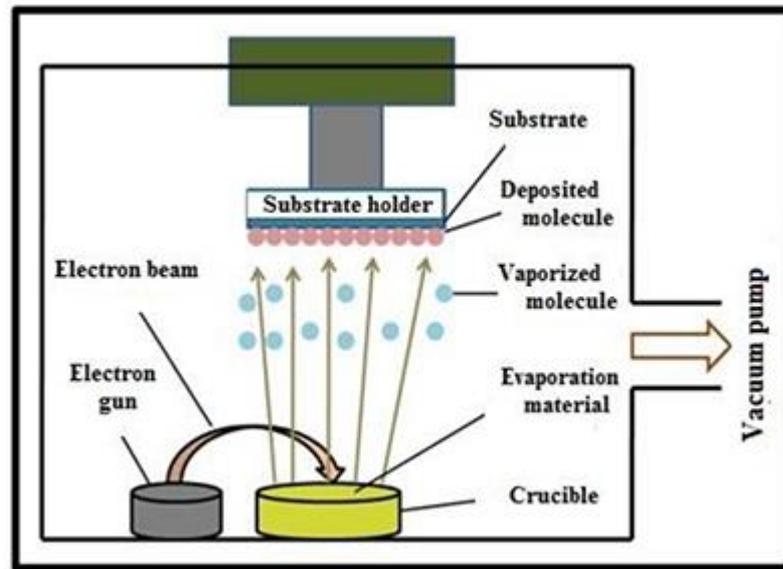


Figure III.1: Schéma de l'évaporation par faisceau d'électrons

III.3.1.1.2. Évaporation par effet joule

Dans cette technique l'évaporation du matériau à déposer se fera dans un creuset chauffé par un courant électrique intense, dans une chambre sous vide de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} Torr. [27]

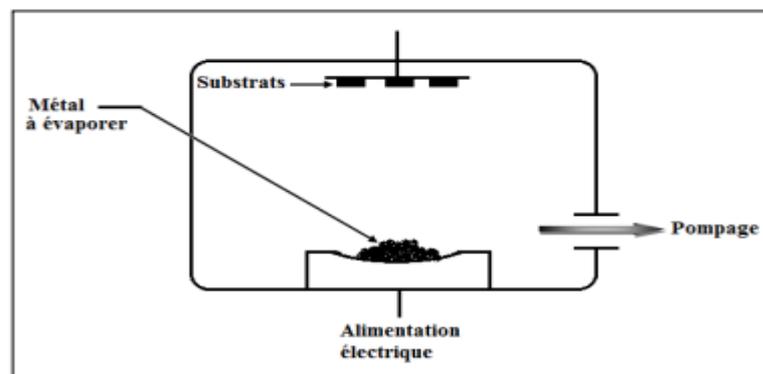


Figure III.2: Schéma d'un bâti d'évaporation par effet joule

III.3.1.2. Évaporation par un faisceau laser

Le dépôt par laser pulsé (PLD) est une autre technique de dépôt physique pour déposer le système de revêtement en couches minces [28]. Pendant le processus de dépôt de couches

minces, le faisceau laser est utilisé pour ablater le matériau afin de déposer les couches minces à l'intérieur d'une chambre à vide, comme le montre la **figure III.3**.

Différents types de sources laser sont utilisés pour ablater la cible. Lorsque le faisceau laser frappe le matériau cible, il produit le dépôt qui peut se déposer sur les différents substrats. Le dépôt créé peut contenir des atomes à l'état neuronal et à l'état fondamental ainsi que des espèces ionisées. La qualité de la couche mince obtenue par PLD dépend de divers paramètres tels que la longueur d'onde du laser, l'énergie, la pression du gaz ambiant, la durée de l'impulsion et la distance entre la cible et le substrat [29].

La morphologie des films minces déposés est également affectée par la température du substrat. Le dépôt de films minces par PLD suit trois modes : Frank--van der Merwe, Stranski--Krastanov, et Volmer--Weber [30, 31]. La PLD présente certains avantages par rapport aux autres systèmes de dépôt physique en raison de son temps de dépôt rapide et de sa compatibilité avec l'oxygène et d'autres gaz inertes.

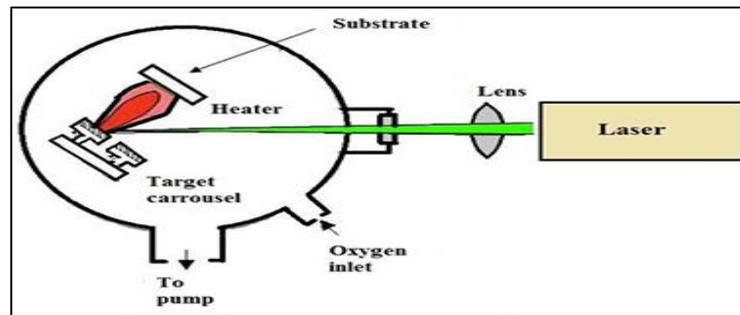


Figure III.3: Schéma du dépôt par faisceau laser

III.3.1.3. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) est un procédé permettant de faire croître des films minces et épitaxiaux d'une grande variété de matériaux, allant des oxydes aux semi-conducteurs en passant par les métaux. Elle a d'abord été appliquée à la croissance de semi-conducteurs composés. C'est encore l'utilisation la plus courante, en grande partie à cause de la grande valeur technologique de ces matériaux pour l'industrie électronique. Dans ce procédé, des faisceaux d'atomes ou de molécules dans un environnement sous ultravide sont incidents sur un cristal chauffé qui a été préalablement traité pour produire une surface presque atomiquement propre. Les atomes constitutifs qui arrivent forment une couche cristalline en registre avec le substrat, c'est-à-dire un film épitaxial. Ces films sont remarquables parce que la composition peut être rapidement modifiée, produisant des interfaces cristallines qui sont presque atomiquement abruptes. Ainsi, il a été possible de produire une large gamme de structures uniques, notamment des dispositifs à puits quantiques, des super-réseaux, des lasers, etc.

Tous les éléments dont la pression de vapeur est suffisante à une température de 1200 °C peuvent être évaporés. De plus les sources d'évaporation pouvant être de nature différente, pour chaque élément évaporé il faut adapter la puissance de chauffe des cellules mais aussi du porte-substrat.

Ce système ultra vide (10^{-10} Torr) a l'avantage de permettre tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons,

Spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X etc... La qualité cristalline des films en cours de croissance peut être ainsi vérifiée en permanence.

L'épitaxie est donc la croissance ordonnée et pure d'un cristal sur un autre cristal.

L'épitaxie est dite cohérente si on réalise une coïncidence des paramètres cristallographiques des deux cristaux si non elle est dite incommensurable. [32]

III.3.1.4. Pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation est principalement utilisée pour déposer des films de métal et d'oxyde en contrôlant la structure cristalline et la rugosité de surface. La forme simple du système de pulvérisation consiste en une chambre sous vide contenant une anode et une cathode métalliques afin d'obtenir une décharge lumineuse dans le gaz résiduel de la chambre. De plus, une tension appliquée de l'ordre de plusieurs KeV avec une pression supérieure à 0,01 mbar est suffisante pour le dépôt du film. Le processus de pulvérisation dépend du bombardement des ions libérés par la décharge sur les molécules de la cathode, ce qui entraîne la libération des molécules de la cathode avec une énergie cinétique plus élevée. Le poids atomique des ions bombardés doit être proche de celui du matériau cible afin de maximiser le transfert de momentum. Ces molécules se déplacent en ligne droite et frappent l'anode ou le substrat pour former un film mince et dense [33]. Le schéma du système de pulvérisation est présenté à la **figure III.4**.

Le procédé de pulvérisation présente plusieurs avantages. Les matériaux à point de fusion élevé peuvent être facilement formés par pulvérisation. Les films déposés ont une composition similaire à celle des matériaux de départ. La technique de pulvérisation peut être utilisée pour des applications sous ultravide. Les sources de pulvérisation sont compatibles avec les gaz réactifs tels que l'oxygène. En revanche, il est impossible d'obtenir des revêtements "épais" et il est difficile de déposer uniformément sur des formes complexes.

Il existe deux types courants de procédés de pulvérisation : la pulvérisation à courant continu (CC) et la pulvérisation à radiofréquence (RF). Le premier dépend de l'alimentation en courant continu, qui est généralement utilisé avec des matériaux cibles électriquement conducteurs. Elle est facile à contrôler et son coût est faible. La pulvérisation RF utilise la puissance RF pour la plupart des matériaux diélectriques.[34]

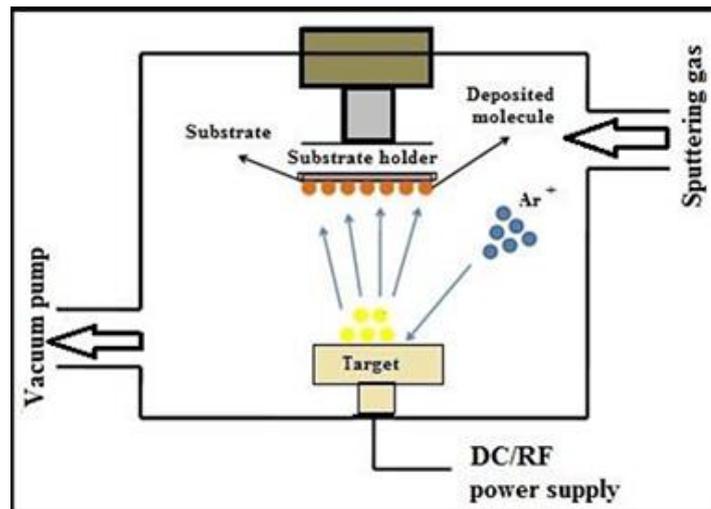


Figure III.4: Schéma du système de pulvérisation

III.3.2. Processus Chimique

Bien que la production de films minces par des méthodes physiques telles que décrites précédemment donne une bonne qualité et des propriétés de fonctionnalisation, elle est très coûteuse et nécessite peut-être une grande quantité de matériau cible. Comme il est nécessaire de produire des films minces de bonne qualité à faible coût économique, les techniques de dépôt chimique sont largement utilisées dans le monde. Ces techniques sont à bon marché et produisent des films de bonne qualité. La plupart d'entre elles ne nécessitent pas d'équipement coûteux. Le dépôt chimique dépend fortement de la chimie des solutions, de la valeur du pH, de la viscosité, etc. Le dépôt chimique le plus courant a été obtenu par la voie sol-gel, le dépôt par bain chimique, l'électrodéposition, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la technique de pyrolyse par pulvérisation.

III.3.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur(CVD)

Il existe plusieurs définitions des CVD dans la littérature publiée. Une définition pratique et courante est qu'il s'agit d'un processus complexe de dépôt de matériaux solides à haute température à la suite d'une réaction chimique. Ce dépôt forme un type particulier de matériau communément appelé cristal ordonné issu de la vapeur. [35]

Une définition plus concise et scientifique du CVD est un processus par lequel un film solide mince est déposé sur un substrat par des réactions chimiques des espèces gazeuses. Pour les applications de composants structurels, le dépôt s'effectue généralement à une température d'environ 1000°C. Ce sont les processus réactifs qui distinguent le procédé CVD des procédés de dépôt en phase gazeuse (PVD), tels que le processus d'évaporation physique, la pulvérisation etc.

Il existe plusieurs techniques de synthèse CVD dont on peut citer : le dépôt par décomposition des composés organométalliques (MO-CVD), le dépôt à basse pression LP-CVD "Low-Pressure Chemical Vapor Deposition", le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD) et le dépôt de couches atomiques (ALD).

Le dépôt chimique en phase vapeur présente un certain nombre d'avantages en tant que méthode de dépôt de couches de matériaux minces sur un substrat. Il est très différent de certaines méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD) Le CVD est un processus sans visibilité directe, ce qui permet d'obtenir une bonne conformité en termes d'épaisseur uniforme du revêtement. Les procédés CVD offrent une plus grande souplesse d'utilisation d'une large gamme de précurseurs chimiques, tels que les halogénures, les hydrures, les composés organo-métalliques, etc. Ceci permet le dépôt d'un large éventail de matériaux.

Les procédés CVD présentent également plusieurs inconvénients. Un inconvénient majeur est que le CVD nécessite des précurseurs chimiques comme réactifs essentiels, qui peuvent souvent présenter des risques pour la sécurité et la santé car ils peuvent être parfois extrêmement toxiques, corrosifs, inflammables et explosifs. Les réactions chimiques font généralement intervenir de multiples espèces gazeuses et produisent un certain nombre d'intermédiaires.

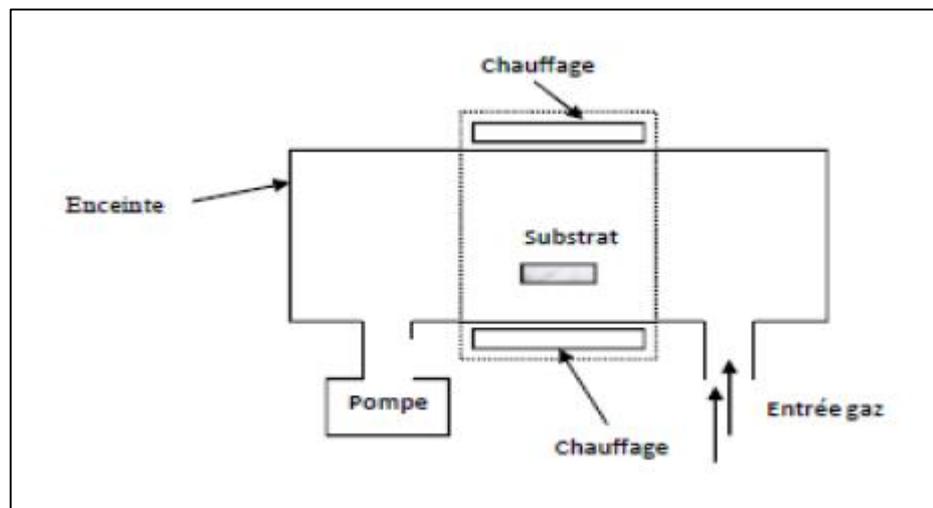


Figure III 5: Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur CVD

III.3.2.2. Procédé Sol –gel

La technique sol-gel est largement utilisée pour la synthèse de matériaux oxydés [36]. Le procédé sol-gel est l'une des méthodes chimiques humides les plus connues. Il fonctionne à basse température et donne une meilleure homogénéité pour les matériaux multicomposants.

L'idée de base est simple : un mélange de précurseurs liquides devient solide par réaction.

La technique sol-gel présente toujours des avantages distincts tels que la rentabilité, la simplicité, l'excellent contrôle de la composition, l'homogénéité et la température de cristallisation plus basse. De plus, l'incorporation de dopants est plus facile dans cette technique [37].

Le « dip-coating » **Figure III.6.b** et le « spin-coating » **Figure III.6.a** ce sont les deux techniques sol-gel les plus couramment utilisées.

Spin-coating :

Une autre technique est également disponible pour une utilisation après la préparation de la solution de précurseur, connue sous le nom de "spin coating" ou "spinning". Elle consiste à étaler la solution par centrifugation sur un substrat tournant à grande vitesse. Le processus commence par déposer une solution liquide sur un substrat fixe et ensuite faire tourner le substrat, pour cela le liquide est diffusé et l'excès de liquide déposé est évacué.

Dip-coating :

Une fine couche de liquide est déposée sur le substrat en tirant lentement (quelques centimètres/minute) et verticalement le substrat immergé dans la solution. La déposition de cette couche mince se produit après (évaporation du solvant, drainage liquide en excès et polymérisation du dépôt). [38]

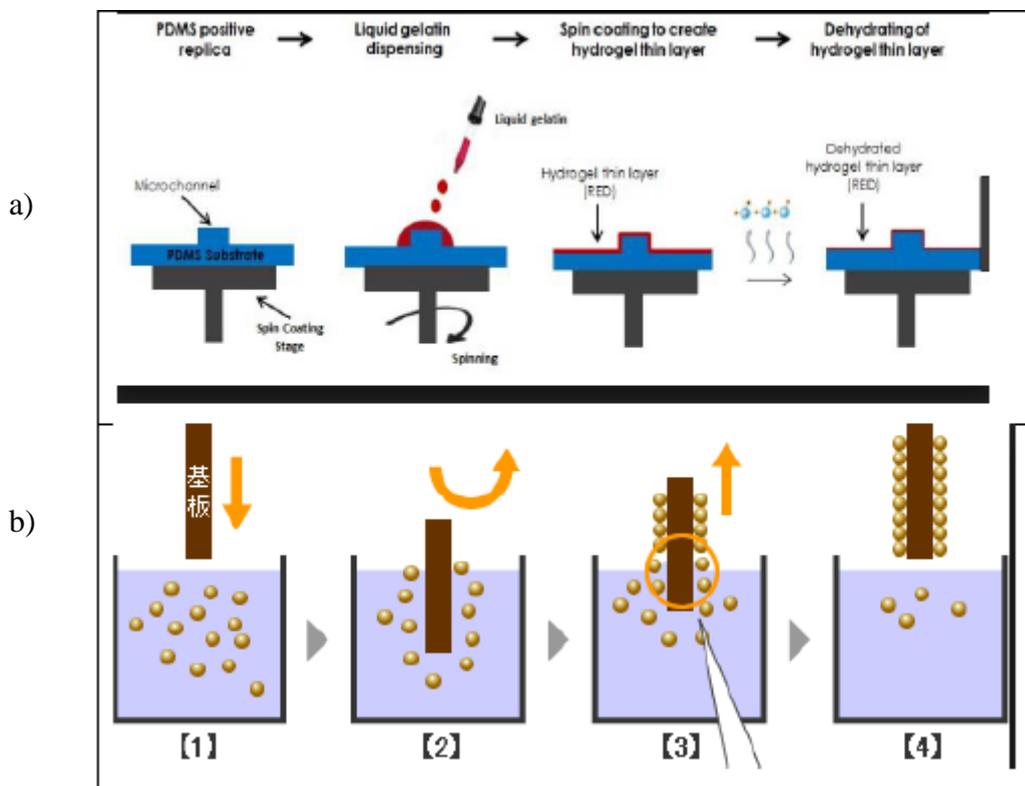


Figure III.6: Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating (a) et (b) Dip-coating

III.3.2.3. Spray pyrolyse [39]

Dans cette technique **Figure III.7**, des solutions de différents composés réactifs sont évaporées puis pulvérisées à l'aide d'un atomiseur sur le substrat chauffé. La température du substrat permet d'activer des réactions chimiques entre les composés. La technologie de pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de couches poreuses, de couches denses et la production de poudre.

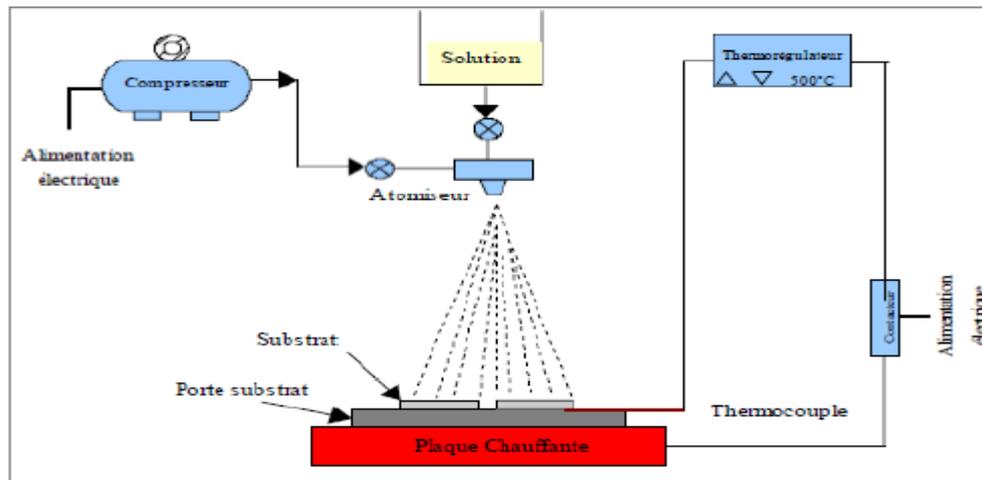


Figure III.7: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

III.4. Mécanisme physique de formation d'une couche mince

Les condensats PVD se déposent sous forme de films monocristallins sur certains plans cristallins de substrats monocristallins, c'est-à-dire par croissance épitaxiale. Dans le cas des films déposés par des techniques d'évaporation, les principales variables sont : (1) la nature du substrat ; (2) la température du substrat pendant le dépôt ; (3) la vitesse de dépôt ; (4) l'épaisseur du dépôt ; (5) l'angle d'incidence du flux de vapeur ; et (6) la pression et la nature de la phase gazeuse ambiante. [40]

Contrairement à ce que l'on pourrait attendre intuitivement, le dépôt ne commence pas comme un film continu d'une épaisseur d'une monocouche et ne croît pas. Au lieu de cela, des noyaux tridimensionnels (3D) sont formés sur des sites privilégiés des substrats, par exemple des étapes de clivage sur un substrat monocristallin ; ces noyaux croissent latéralement et en épaisseur (étape dite de croissance en îlots), pour finalement se heurter les uns aux autres et former un film continu. L'épaisseur moyenne à laquelle un film continu se forme dépend de la température de dépôt et de la vitesse de dépôt (qui influencent toutes deux la mobilité de surface de l'adatome).

Ce modèle familier de croissance en îlot d'un film polycristallin pendant les premières étapes du dépôt illustre le cas où l'interaction entre les atomes déposants et le substrat est limitée. Ce n'est pas toujours le cas.

Les types de substrats, tels que les substrats amorphes et polycristallins, utilisés dans les procédés PVD jouent un rôle important dans l'évolution microstructurale des films minces synthétisés par PVD à basse température. L'utilisation de substrats amorphes permet d'isoler les effets des variables individuelles de dépôt sur le développement de la texture.

Cependant, les substrats polycristallins biaisent la texture par épitaxie pseudomorphique locale, avec la même évolution globale de la microstructure vers l'état final pilotée par les conditions de dépôt. Sur ces deux types de substrats, la croissance du film se déroule selon un modèle 3D ou de Volmer-Weber.

Les processus de croissance contrôlant l'évolution de la microstructure, la nucléation, la croissance des îlots, l'empiètement et la coalescence des îlots, le grossissement des grains,

la formation d'îlots et de canaux polycristallins, le développement d'une structure continue et la croissance du film, sont présentés schématiquement dans la **Figure III.8**. Lors de la formation du film, le grossissement des grains, c'est-à-dire la recristallisation par migration du joint de grain (GB), peut se produire pendant et après la coalescence des îlots. On s'attend généralement à ce que la barrière de nucléation soit faible, ce qui conduit à des îlots orientés de manière aléatoire, pour un dépôt à basse température sur des substrats amorphes. La cinétique de nucléation dépend de l'énergie de liaison des adatoms, de la structure cristalline du matériau du substrat, des défauts du réseau, des étapes de surface et de la contamination.

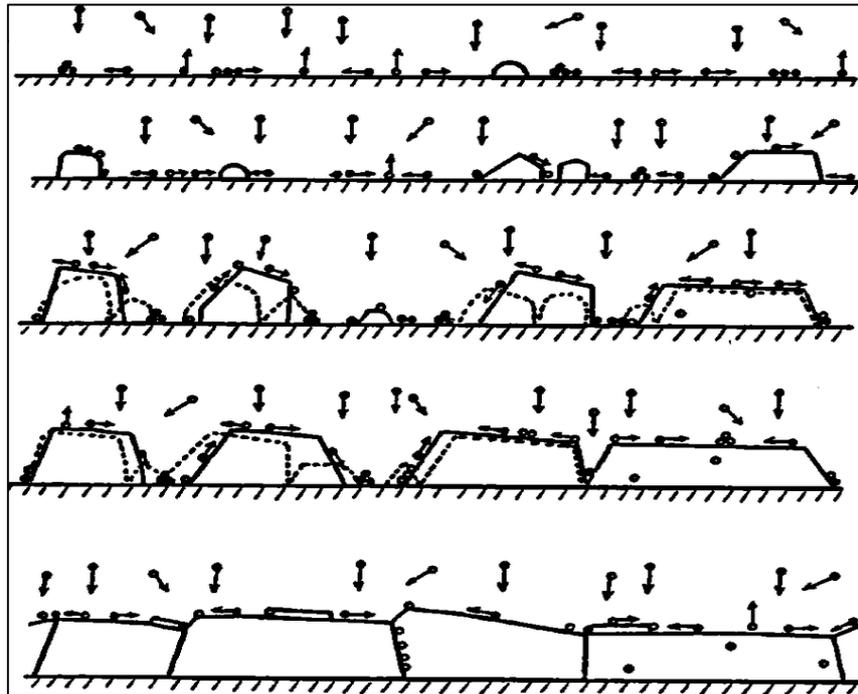


Figure III.8: Processus de croissance des couches: nucléation et de la croissance des îlots [40]

III.5. Morphologie des couches minces

La microstructure et la morphologie des films monophasés épais ont été largement étudiées pour une grande variété de métaux, d'alliages et de composés réfractaires. Le modèle structural a été proposé pour la première fois par Movchan et Demchishin **Figure III.9**.

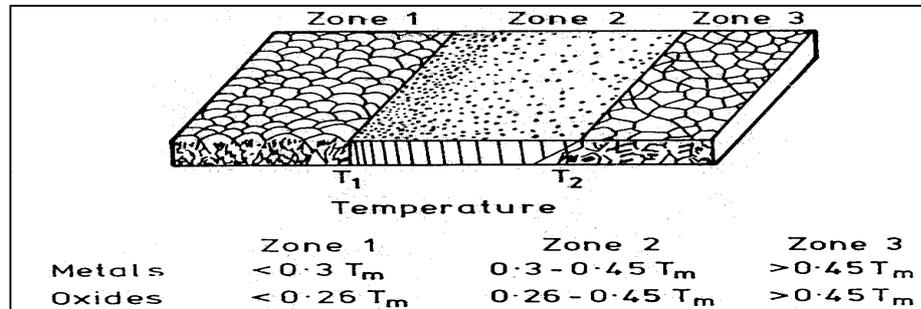


Figure III.9: Modèle structural proposé par Movchan et Demchishin

puis modifié par Thornton comme le montre la **Figure III.10**. Le diagramme de Movchan et Demchishin a été obtenu à partir de leurs études sur les dépôts de métaux purs et n'incluait pas la zone de transition du modèle de Thornton, la zone T, qui n'est pas prédominante dans les métaux purs ou les dépôts d'alliages monophasés, mais devient très prononcée dans les dépôts de composés réfractaires ou d'alliages complexes produits par évaporation, et dans tous les types de dépôts produits en présence d'une pression partielle de gaz inerte ou réactif, comme dans les processus de pulvérisation ou de placage ionique.

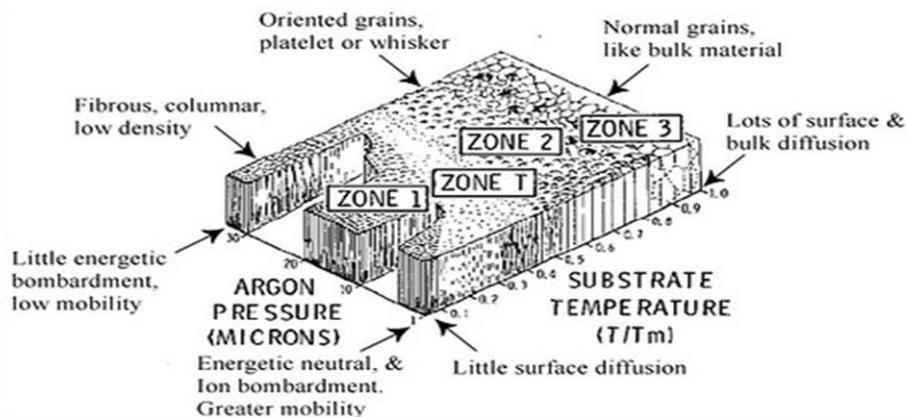


Figure III.10: Modèle structural proposé par Thornton

L'évolution de la morphologie structurale est la suivante :

À basse température, la mobilité superficielle des adatoms est réduite et la structure se développe sous forme de cristallites effilés à partir d'un nombre limité de noyaux. Ce n'est pas une structure de pleine densité mais elle contient une porosité longitudinale de l'ordre de quelques centaines d'angströms de largeur entre les cristallites effilés. Elle contient également une forte densité de dislocation et présente un niveau élevé de contrainte

résiduelle. Une telle structure a également été appelée "Botryoïdale" et correspond à la zone 1 des **Figures III.9** et **Figures III.10**

Lorsque la température du substrat augmente, la mobilité de surface augmente et la morphologie structurale se transforme d'abord en celle de la zone T, c'est-à-dire en grains fibreux serrés avec des joints de grains faibles, puis en une morphologie colonnaire pleine densité correspondant à la zone 2 **Figure III.10**.

La taille des grains colonnaires augmente lorsque la température de condensation augmente. Enfin, à des températures encore plus élevées, la structure présente une morphologie de grains équiaxes. Pour les métaux purs et les alliages à phase unique, T1 est la température de transition entre la zone 1 et la zone 2 et T2 est la température de transition entre les zones 2 et 3. Selon le modèle original de Movchan et Demchishin, T1 est de $0,3 T_m$ pour les métaux, et de $0,22-0,26 T_m$ pour les oxydes, tandis que T2 est de $0,45-0,4 T_m$ (T_m est le point de fusion en K).

La modification de Thornton montre que les températures de transition peuvent varier considérablement par rapport à celles indiquées ci-dessus et, en général, se déplacent vers des températures plus élevées lorsque la pression du gaz dans le processus de synthèse augmente. Il convient de souligner que :

- La transition d'une zone à l'autre n'est pas brutale mais douce. Par conséquent, les températures de transition ne doivent pas être considérées comme absolues, mais comme des lignes directrices.
- Toutes les zones ne se retrouvent pas dans tous les gisements. Par exemple, la zone T n'est pas prédominante dans les métaux purs, mais devient plus prononcée dans les alliages complexes, les composés, ou dans les gisements produits à des pressions de gaz plus élevées. La zone 3 n'est pas très fréquente dans les matériaux à point de fusion élevé.

Plus tard, Messier a montré que le processus fondamental contrôlant la morphologie de la zone T n'était pas que la pression du gaz, mais aussi l'effet de la pression du gaz sur le bombardement ionique de la surface du film en croissance lors de dépôt par pulvérisation cathodique. Il a proposé une cinquième zone M de morphologie constituée de colonnes parallèles avec une surface en forme de dôme **Fig. III.11**. [41]

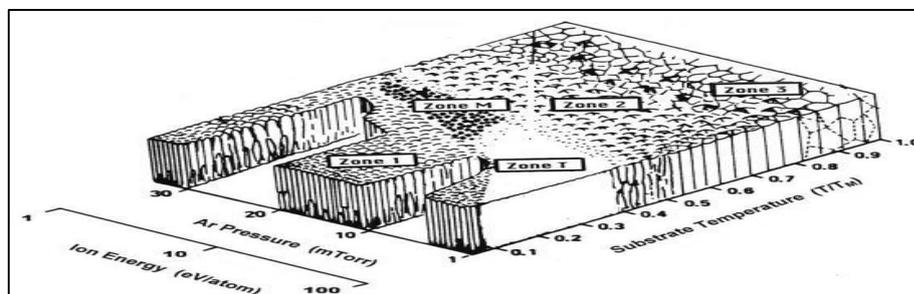


Figure III.11: Modèle structural proposé par Messier

Chapitre IV

Techniques de caractérisation des couches minces

IV.1. Introduction

L'étude des différentes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des matériaux produits est très importante pour le choix des paramètres et des conditions de travail.

Pour toute recherche scientifique sur un matériau donné, les différents types de caractérisation sont des outils importants pour comprendre ses caractéristiques et l'influence de divers paramètres de traitement.

Des techniques de caractérisation et des outils d'analyse puissants sont disponibles qui peuvent être utilisées.

Dans ce chapitre, nous allons présenter plusieurs techniques de caractérisation existantes. On peut citer la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie ultraviolet visible, la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie Raman entre autres.

IV.2. Techniques de Caractérisation microstructurales

IV.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse qui peut fournir rapidement des informations sur la morphologie d'un film mince pour mesurer son épaisseur et la composition chimique d'objets solides. Le MEB est très simple d'utilisation et permet de visualiser de manière flexible, le champ étendu très variable sur un grand nombre d'échantillons. Sa profondeur de champ fait du MEB un outil important pour l'exploration du monde microscopique. Il est largement utilisé en mécanique, métallurgie, biologie, chimie, médecine, et géologie. [42]

IV.2.1. 1.Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière. Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon. En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie **Figure IV.1**. En Microscopie Electronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-5}$ bar, avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière

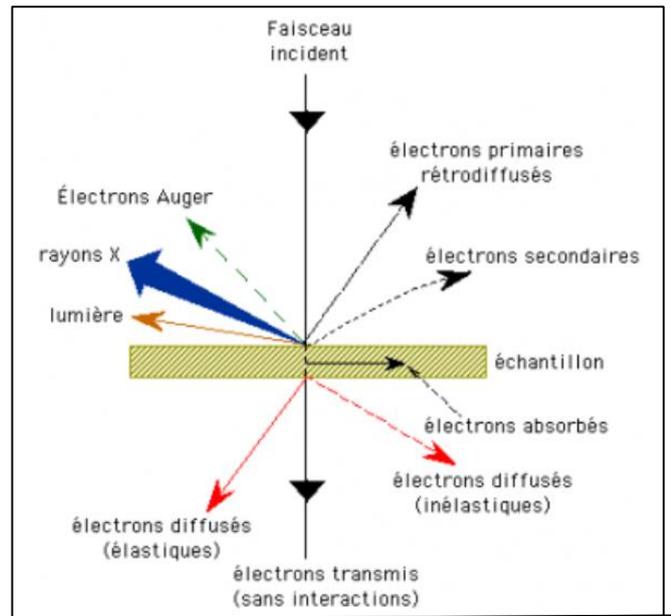


Figure IV.1: Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Un canon à électrons est utilisé pour générer un faisceau d'électrons dans la partie supérieure de l'appareil. Le canon est placé dans une colonne maintenue sous vide, et les électrons sont obtenus en chauffant le filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé se déplace le long d'un trajet vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon en utilisant une lentille électromagnétique et des bobines déflexives. Lorsque le faisceau lumineux interagit avec l'échantillon, des électrons sont collectés par un détecteur placé à cet effet, puis le signal obtenu est analysé et converti en un signal visuel.

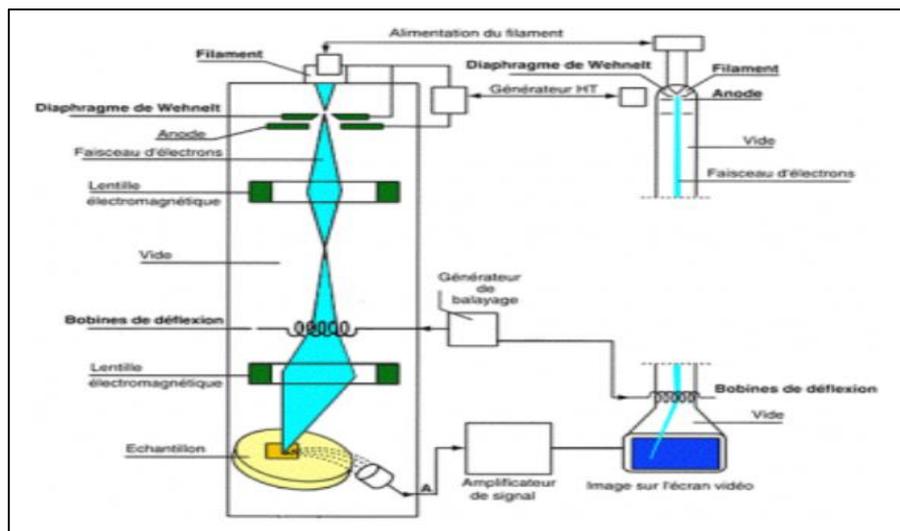


Figure IV.2: Principe du fonctionnement du MEB

IV.2.2. Microscope à effet tunnel (STM)

Le STM est utilisé pour caractériser la surface des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Ce microscope possède une pointe dont l'extrémité a la taille d'un atome.

L'extrémité pointue d'une aiguille en tungstène est positionnée à une distance inférieure à 1 nm de la surface de l'échantillon. Une petite tension est appliquée entre la pointe de la sonde et la surface, ce qui provoque un effet tunnel des électrons à travers l'espace. Lorsque la sonde est balayée sur la surface, elle enregistre les variations du courant par effet tunnel, et cette information peut être traitée pour fournir une image topographique de la surface. [43]

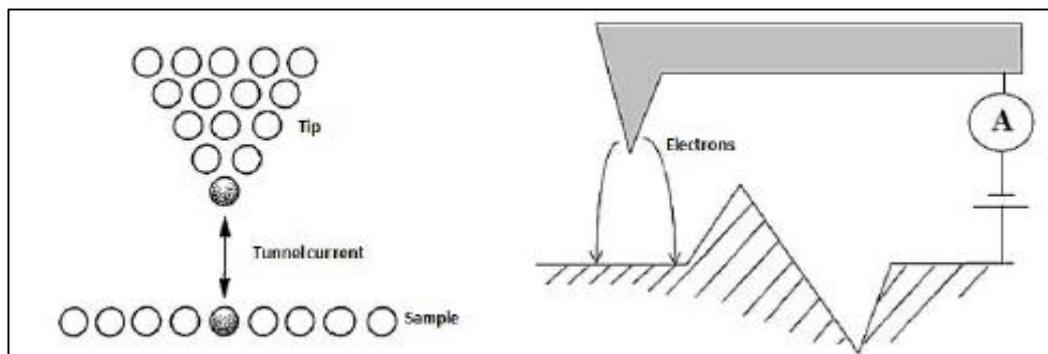


Figure IV.3: Principe de fonctionnement du STM

IV.2.3. Microscope à force atomique (AFM)

Contrairement au STM, l'AFM a été développé pour obtenir le profil de surface des matériaux non conducteurs. La pointe de la sonde a un petit diamant qui entre en contact avec la surface de la couche avec une petite force variant entre 10^{-6} et 10^{-9} N pour éviter de l'endommager. Le diamant est attaché au levier, dont les mesures de déplacement pendant le mouvement sont effectuées par des capteurs très sensibles. [44]

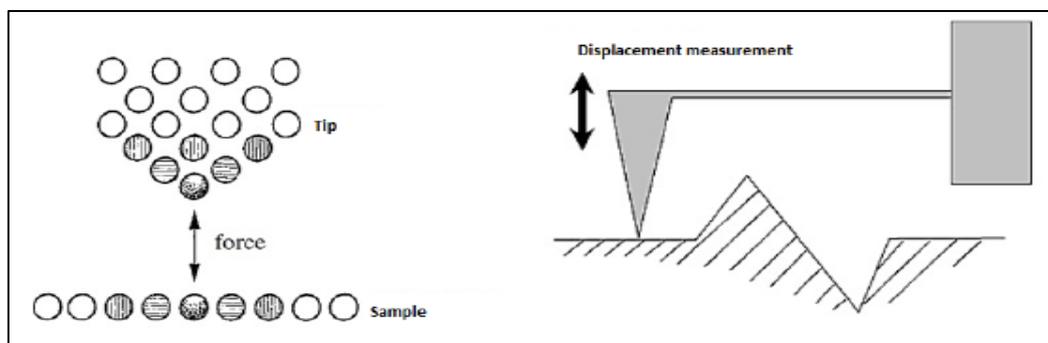


Figure IV.4: Principe de fonctionnement de l'AFM

IV.2.4. Microscope optique ou microscope à lumière (LM)

Le microscope optique, également appelé microscope à lumière, utilise une combinaison de lumière et de lentilles pour agrandir une image. Les microscopes optiques

sont utilisés pour l'observation de petits objets tels que les cellules. Ce type de microscope n'offre pas le plus fort grossissement et donc, lorsqu'on observe une cellule, les structures sont limitées. Il s'est développé au fil des ans pour maximiser la résolution et la clarté grâce aux améliorations technologiques permettant d'obtenir une image plus précise. Les deux types de microscopes optiques sont le microscope simple, qui utilise une seule lentille, et le microscope composé, qui utilise plusieurs lentilles. [45]

IV.3. Méthodes de caractérisation chimique

IV.3.1. Microscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Lorsque le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, il génère une fluorescence X à partir des atomes qui se trouvent sur son chemin. L'énergie de chaque photon de rayons X est caractéristique de l'élément qui l'a produit. Le système de microanalyse EDS collecte les rayons X, les trie et les trace par énergie, puis identifie et étiquette automatiquement les éléments responsables des pics dans cette distribution d'énergie.

En général, les données EDS sont comparées à des normes connues ou générées par ordinateur pour produire une analyse quantitative complète indiquant la composition de l'échantillon.

Les données produites comprennent des graphiques du spectre original, montrant le nombre de rayons X collectés à chaque énergie. Des cartes de la distribution des éléments dans les zones d'intérêt et des tableaux de composition quantitative peuvent également être produites. [46]

IV.3.2. Spectroscopie Raman (RS)

La spectroscopie Raman est une technique de diffusion optique largement utilisée pour l'identification des matériaux et la caractérisation de leurs propriétés. Elle est couramment appliquée dans les sciences des matériaux, la chimie, la physique, les sciences de la vie et la médecine, les industries pharmaceutiques et des semi-conducteurs, le contrôle des processus et de la qualité et la criminalistique. Raman est une technique de spectroscopie inélastique qui signifie que la lumière entrante subit un changement de couleur et est diffusée avec une énergie différente.

Le processus Raman décrit spécifiquement l'interaction de la lumière incidente avec les vibrations et rotations moléculaires dans un matériau. La lumière peut soit exciter les vibrations et perdre de l'énergie (décalage vers le rouge), soit capter l'énergie des vibrations présentes (qui sont généralement thermoélectriques).

La diffusion Raman est non-destructive et ne nécessite que peu ou pas de préparation de l'échantillon. [47]

IV.3.3. Spectroscopie de perte d'électrons transmis (EELS)

La spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) est l'utilisation de la distribution d'énergie des électrons qui traversent un échantillon mince pour analyser le contenu de l'échantillon et créer des images avec des effets de contraste uniques.

L'instrumentation EELS est généralement intégrée à un microscope électronique à transmission (TEM) ou à un TEM à balayage (STEM). Ces types de microscopes utilisent des électrons à haute énergie (60 à 300 kV généralement) pour sonder l'échantillon. Comme leur nom l'indique, les électrons doivent " transmettre " à travers l'échantillon, ce qui nécessite un échantillon transparent aux électrons. Les électrons peuvent interagir de manière élastique (pas d'échange d'énergie) ou inélastique avec l'échantillon, et ce sont ces interactions que le EELS exploite pour extraire des informations sur l'échantillon. [48]

IV.3.4. Spectroscopie Auger (AES)

Une principale technique utilisée pour analyser la composition chimique des surfaces est la spectroscopie d'électrons Auger (AES). Cette technique détermine la concentration d'éléments à la surface en mesurant l'énergie des électrons Auger.

Lorsqu'un faisceau d'électrons est dirigé sur la surface d'un matériau, il simule plusieurs interactions. L'une de ces interactions est la spectroscopie d'électrons Auger. Le principe de l'Auger consiste à permettre à un électron à haute énergie du faisceau d'éjecter un électron de son orbite, créant ainsi un trou vide dans l'orbite. Pendant que cela se produit, un autre électron d'une orbite plus élevée se déplace pour remplir l'espace vide. Lorsque l'électron passe d'une orbite supérieure à une orbite inférieure, il libère de l'énergie. Cette énergie peut éjecter un troisième électron d'une autre orbite. En mesurant l'énergie de l'électron émetteur, appelé électron Auger, on peut identifier l'atome. Des atomes différents ont des orbites atomiques différentes et donc des énergies Auger différentes. L'une des techniques permettant de mesurer l'énergie des électrons Auger est la même que celle utilisée dans le cadre du LEED (Low Energy Electron Diffraction'' ou '' Diffraction d'électrons à basse énergie). Il se compose des trois grilles et au lieu de l'écran présent dans LEED, un collecteur d'électrons se trouve dans l'Auger. Le canon à électrons dans la technique Auger fonctionne également à une énergie plus élevée que dans le LEED. [49]

IV.3.5. Spectroscopie des photoélectrons à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique est basée sur l'effet photoélectrique, un phénomène physique caractérisé pour la première fois par Albert Einstein en 1905. L'effet photoélectrique est le suivant : lorsque les électrons d'un métal sont exposés à une lumière d'un rayonnement suffisant, les électrons sont éjectés de la surface du métal. Si l'on connaît l'énergie cinétique des électrons éjectés (appelés photoélectrons) et l'énergie du rayonnement incident, on peut calculer l'énergie des électrons dans le métal solide. [50]

La spectroscopie photoélectronique applique simplement l'effet photoélectrique à des atomes ou des molécules libres au lieu de métaux. Un échantillon est bombardé par un rayonnement X, qui provoque l'éjection d'électrons de l'échantillon. Les électrons éjectés voyagent de l'échantillon vers un analyseur d'énergie, où leurs énergies cinétiques sont enregistrées, puis vers un détecteur, qui compte le nombre de photoélectrons à différentes

énergies cinétiques. Un schéma simplifié de ce processus est présenté sur la figure ci-dessous.

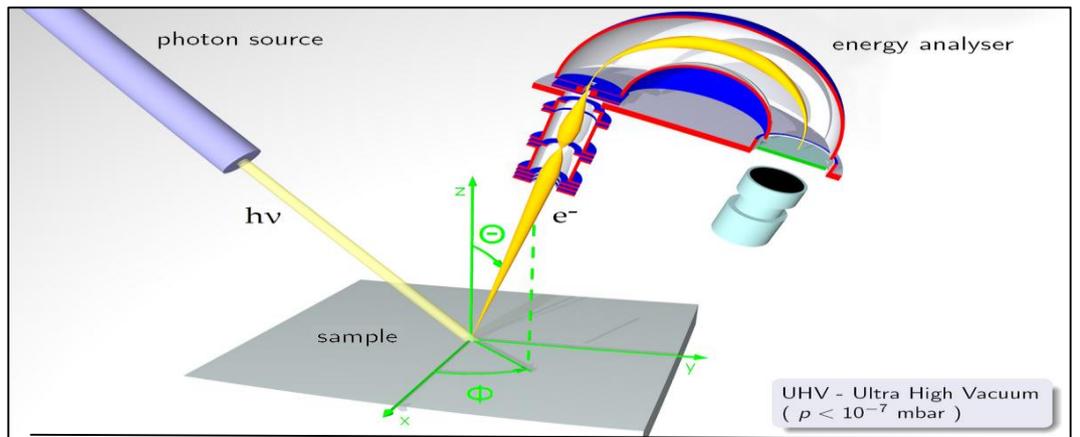


Figure IV.5: Schéma d'un spectromètre photoélectronique

Un rayonnement X est utilisé pour ioniser un échantillon, et les énergies cinétiques des électrons éjectés sont enregistrées par l'analyseur d'énergie.

L'énergie nécessaire pour éjecter un électron de l'échantillon est appelée énergie d'ionisation ou énergie de liaison de l'électron. Nous connaissons l'énergie du rayonnement ($h\nu$) utilisé pour éjecter l'électron. Ainsi, en mesurant l'énergie cinétique du photoélectron nous pouvons calculer l'énergie de liaison de l'électron dans l'échantillon.

IV.4. Techniques de caractérisation cristallographique

Les techniques d'analyse cristallographique sont basées sur le principe de la diffraction des rayons X (XRD) ou de l'onde associée aux électrons (SAD). Ces techniques permettent de déterminer :

- La composition de la phase cristalline.
- L'orientation et le degré d'organisation des grains cristallins.
- La contrainte à l'intérieur du dépôt.

IV.4.1. Diffraction par rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive de rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un tube cathodique, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour être concentrés, et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg ($n\lambda=2d \sin \theta$). Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement des réseaux dans un échantillon cristallin. Ces rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. En balayant

l'échantillon sur une plage d'angles de 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau devraient être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. La conversion des pics de diffraction en espacements d permet d'identifier le minéral car chaque minéral possède un ensemble d'espacements d uniques. Généralement, on y parvient en comparant les espacements d avec des modèles de référence standard. [51]

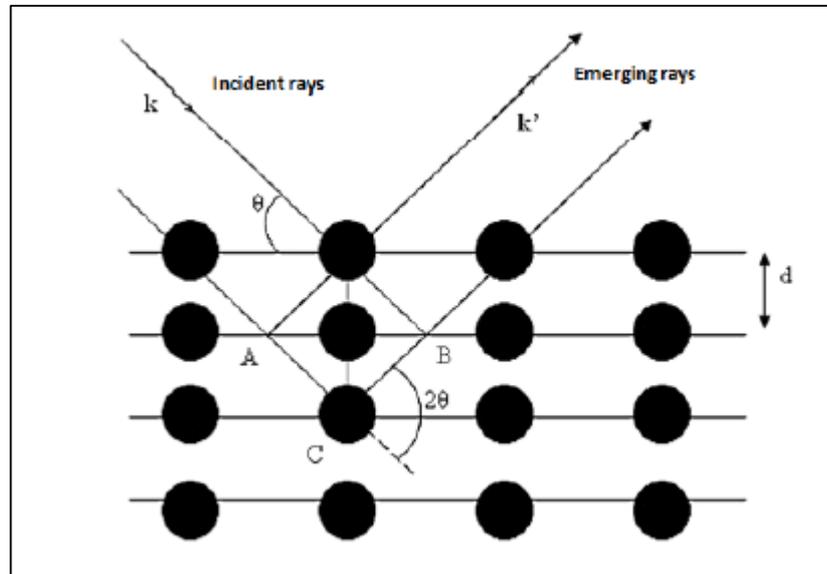


Figure IV.6: Principe de la loi de Bragg

IV.4.2. Diffraction d'un champ sélectionné (SAD)

La diffraction sur zone sélectionnée (SAD) est une technique TEM permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction résultant de la diffusion du faisceau d'électrons par le réseau de l'échantillon. En obéissant à la loi de Bragg, les électrons sont diffusés de manière élastique par le réseau. Par conséquent, nous pouvons indexer les taches de diffraction dans le motif et identifier les phases dans l'échantillon et étudier leurs structures. Généralement, la taille de la zone de l'échantillon sélectionnée par l'ouverture SAD est de 0,5-1 μm , de sorte que la microstructure de l'échantillon peut être sélectionnée et testée avec précision.

À partir d'un motif SAD, les spécialistes des matériaux peuvent obtenir des informations structurales sur l'échantillon, comme la symétrie cristalline, le paramètre de la cellule unitaire et le groupe spatial, etc. Les métallurgistes peuvent quant à eux obtenir des informations sur la séparation des phases, la texture, la précipitation et d'autres caractéristiques de la microstructure de leurs échantillons. [52]

IV.5. Caractérisation des propriétés mécanique

IV.5.1. La nanoindentation

La technique d'indentation instrumentée inventée au cours des années 1980 permet de pallier cette limitation en appliquant des charges de l'ordre de dizaine de micronewtons (μN) pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres (nm) et quelques

micromètres (μm). La nanoindentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux : dureté, module de Young, fluage, adhérence, etc. La dureté et le module de Young sont les propriétés les plus étudiées.

Lors de la mesure des caractéristiques mécaniques des dépôts, si la charge appliquée sur l'indenteur est trop importante, les valeurs obtenues sont biaisées par la déformation du substrat. Pour limiter ce phénomène, l'enfoncement maximal de l'indenteur doit être petit par rapport à l'épaisseur du dépôt. [53]

IV.5.1.1. Principe de La nanoindentation

Tout en gardant le principe traditionnel d'indentation, l'essai de nanoindentation consiste, à enfoncer sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable et qui peut avoir différentes formes géométriques.

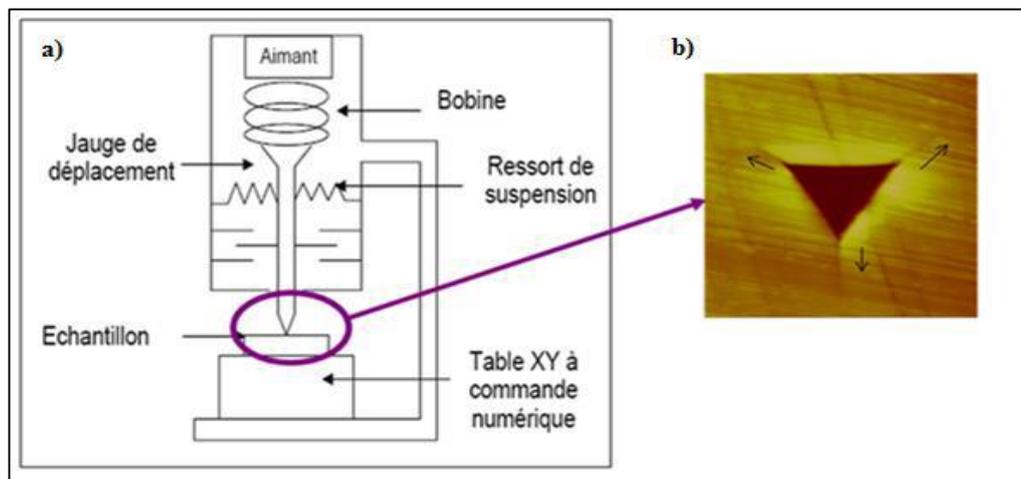


Figure IV.7: Principe de la nanoindentation

IV.5.2. Scratch Test

Une adhésion adéquate d'un revêtement au matériau du substrat est fondamentale pour assurer sa fonction spécifique. En général, les revêtements PVD durs et relativement fragiles sont utilisés comme couche supérieure protectrice dans les applications tribologiques. Pour examiner l'adhésion de ces revêtements, la méthode du test de rayure ou scratch test est couramment utilisée. Pendant l'essai de rayure, un pénétrateur en diamant à pointe sphérique est trainé sur la surface de l'échantillon sous une charge constante ou progressivement croissante. Les charges critiques qui indiquent la première apparition de certains types de défaillance, comme les fissures cohésives le long du côté de la piste de grattage ou les décollements d'adhésif, sont utilisées pour évaluer le comportement des revêtements dans des conditions de grattage. [54]

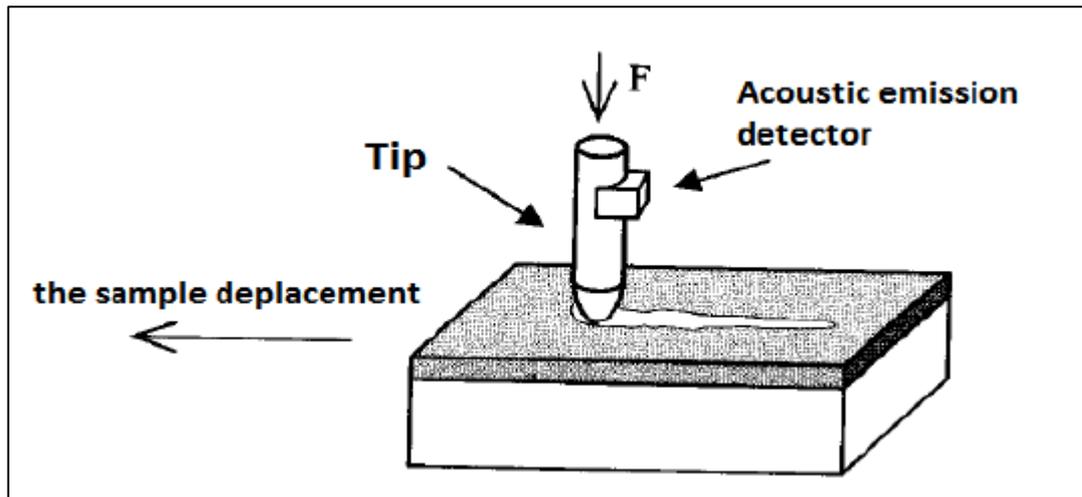


Figure IV.8: Principe du test de rayure

IV.6. Caractérisation des propriétés tribologiques

Un système tribologique se définit comme système mécanique formé de matériaux antagonistes en contact, animés de mouvements relatifs. Il couvre toutes les zones de frottement, d'usure et de lubrification.

IV.6.1. Mesure de la Rugosité

Le rôle des rugosités de surface n'a pas échappé aux scientifiques qui se sont intéressés à la mécanique des contacts. A l'heure actuelle, les travaux réalisés sur les microgéométries de surface portent à la fois sur la caractérisation, la modélisation ou l'aspect fonctionnel, de manière à mieux formaliser l'incidence de ce paramètre dans de nombreux domaines tels que l'optique, la thermique ou l'électricité, la chimie (corrosion), la mécanique (comportement des pièces en contact)... les techniques utilisées actuellement en métrologie des surfaces s'appuient sur deux principes généraux : le mesurage avec contact et le mesurage sans contact.

IV.6.1.1. le mesurage avec contact

Dans le mesurage avec contact un stylet, terminé par une pointe pyramidale en diamant, tronquée par une calotte sphérique de 2 à 10 μm de diamètre, se déplace à la surface du composant. Le stylet est appliqué sur la pièce avec un effort normal maintenu constant (typiquement de l'ordre du millinewton). La vitesse de déplacement du stylet est en général de 0.3 à 0.5 mm/s de manière à limiter les effets dynamiques (décollement du stylet, variations de l'effort normal de contact).

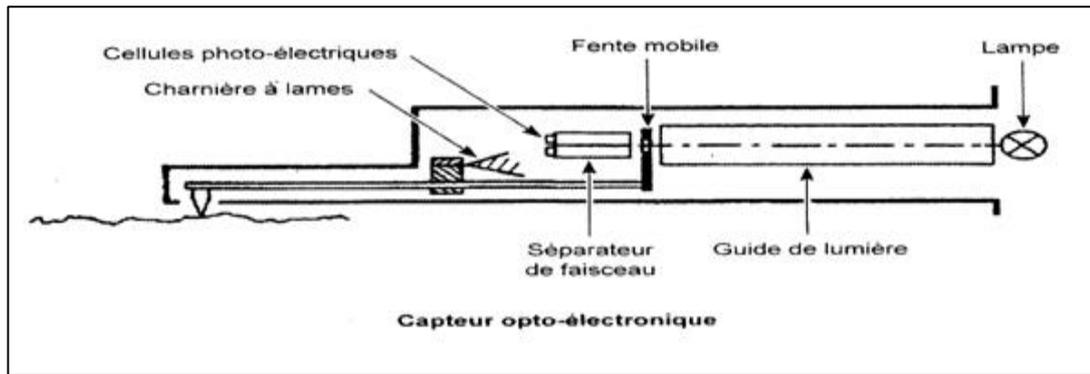


Figure IV.9: Principe de mesure avec profilomètre avec contact

IV.6.1.2. le mesurage sans contact

Dans le mesurage sans contact, des profilomètres de conception plus récente que les précédents font appel aux techniques optiques. Du fait de l'absence de contact, cette méthode permet d'une part d'obtenir des vitesses de déplacement très supérieures à celles de la profilométrie avec contact, mais aussi la garantie de ne générer aucune dégradation de la surface mesurée.

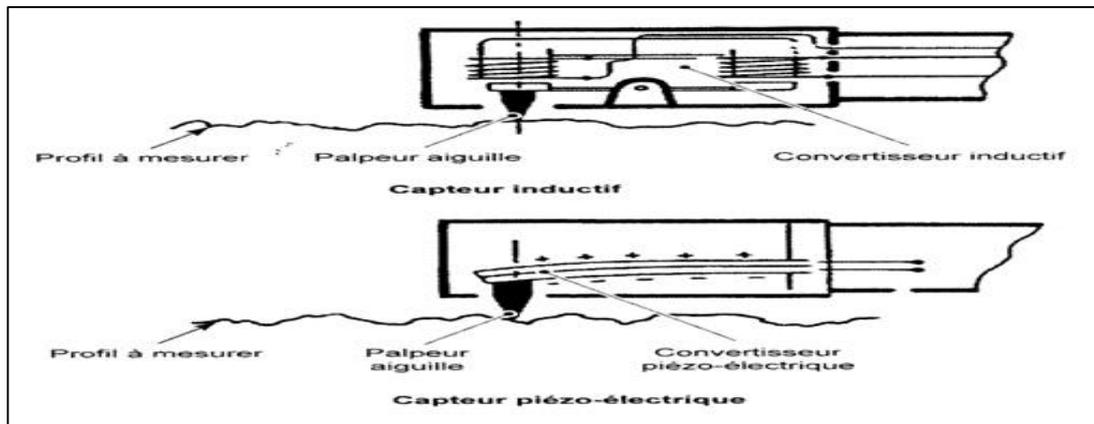


Figure IV.10: Principe de mesure avec profilomètre sans contact

Dans les deux techniques de mesure, Après obtention d'un signal représentant le profil de surface, un traitement sera réalisé pour afficher les différents paramètres de rugosité.

IV.6.2. Mesure du coefficient de frottement

Le frottement est le phénomène qui se produit sur les surfaces de deux objets qui sont en contact, interagissant ou se déplaçant l'un par rapport à l'autre. Le frottement provient de l'interaction entre les aspérités microscopiques à la surface de matériau en contact. Le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle F_T à la force normale supportée par le contact F_N . Cela dépend de la nature des deux matériaux en contact. Un tribomètre est donc un dispositif permettant de mesurer une force de frottement.

Chapitre V

Procédures Expérimentales

V.1. Processus d'élaboration des couches minces

Dans notre travail, nous allons déposer une couche mince sur quatre échantillons d'un substrat en acier inoxydable 304 et quatre échantillons d'un substrat en verre (nous avons fait des dépôts sur le verre d'un côté pour bien caractériser le dépôt tout en évitant les interaction avec le carbone puisque le verre est neutre par rapport le carbone, et d'autre coté pour une image de dépôt de carbone bien claire sur le verre)sur lesquels est déposée une couche d'Al-Si pour améliorer l'adhérence;

Afin de mieux caractériser la couche obtenue nous allons faire ces quatre dépôts avec des temps de dépôts différents. (10, 15, 20 et 25 min)

Nous utilisons la technique de pulvérisation PVD pour déposer de fines couches de carbone sur l'acier inoxydable avec une couche intermédiaire d'Al-Si, la technique PVD par évaporation a été utilisée pour créer la couche intermédiaire.

V.2. Préparation des échantillons

La préparation de la surface est la première étape essentielle du traitement d'un substrat avant l'application de tout revêtement. La performance d'un revêtement est considérablement influencée par sa capacité d'adhérer correctement au matériau du substrat. Il est généralement bien établi qu'une préparation de surface correcte est le facteur le plus important affectant le succès total du traitement de surface. La négligence ou une prise en charge inadéquate de cette étape peut altérer et réduire l'adhérence du revêtement au substrat.

V.2.1. La découpe

Les substrats en acier sont découpés au niveau de l'atelier du centre, par contre les substrats en verre et en silicium sont découpés au niveau du laboratoire à l'aide d'un stylo diamant.



Figure V.1: Découpe d'échantillons en verre et en acier

V.2.2. Le nettoyage

Le nettoyage des substrats est une étape primordiale dans le dépôt des couches minces, pour éliminer toute sorte de graisse ou de poussière sur les substrats, avant de procéder au dépôt nos substrats ont subis les mêmes étapes de nettoyage

- La première étape est réalisée dans un bain contenant de l'acétone où les substrats sont immergés pendant 5 min
- La deuxième étape consiste à immerger ces substrats dans un deuxième bain contenant de l'éthanol pendant la même durée de temps.

V.3. Description de l'installation de PVD par pulvérisation cathodique et les paramètres de travail

L'installation de PVD par pulvérisation cathodique utilisée dans notre travail est illustrée par la figure V.2.

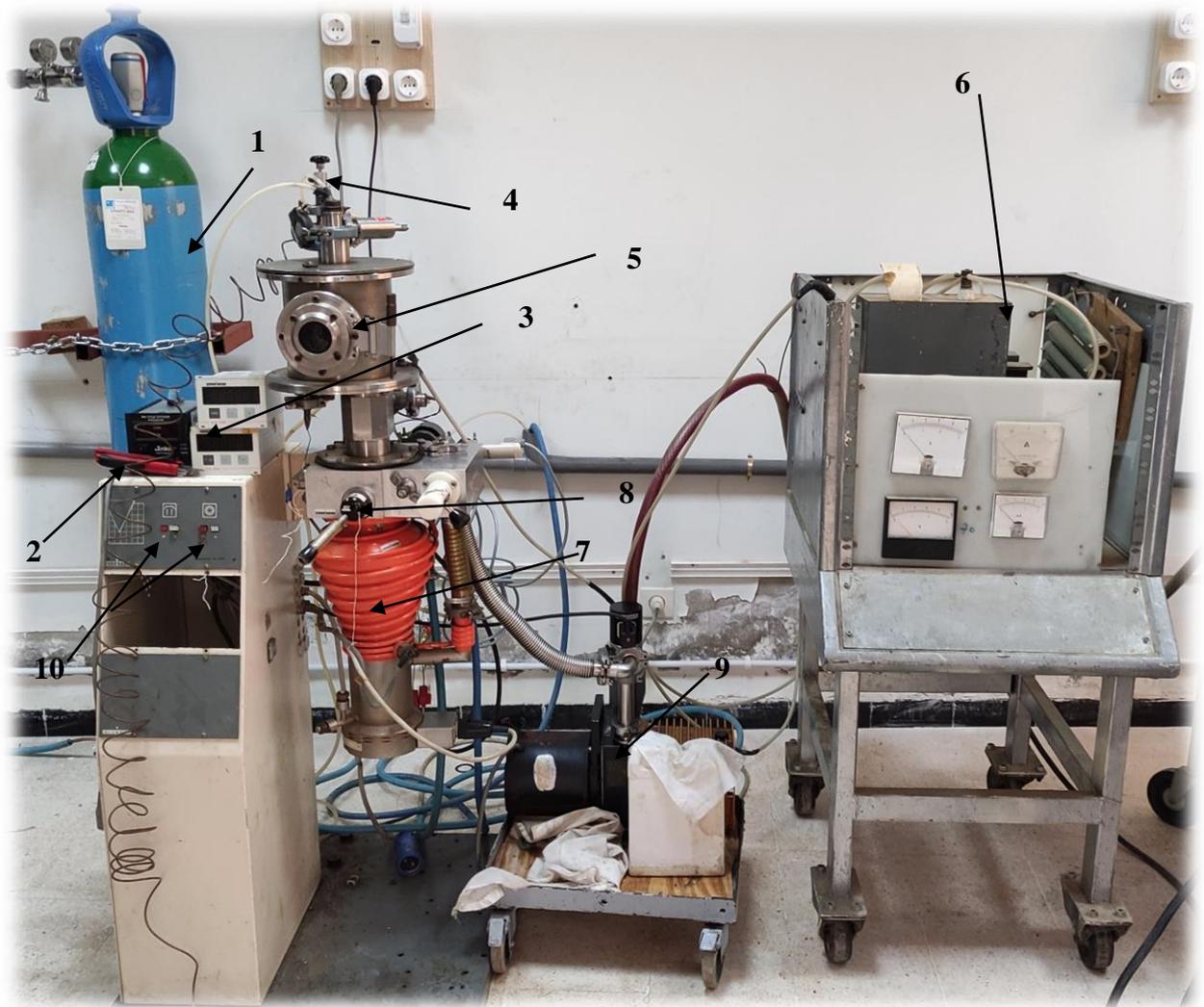


Figure V.2: Installation de PVD par pulvérisation cathodique du CDTA

1) Bouteille D'argon- 2) Jauge de pression primaire- 3) Jauge de pression secondaire – 4) Vanne de réglage de pression des gaz (argon) -5) Chambre de dépôt -6) Alimentation électrique-7) pompe secondaire à diffusion -8) Vanne d'étranglement -9) Pompe primaire à palettes -10) Boutons d'allumage des pompe primaire et secondaire.

Le dispositif expérimental utilisé dans nos expériences **Figure V.2** se compose de :

- La chambre de dépôt qui est de forme cylindrique, de hauteur **230 mm** et de diamètre **210 mm**.
- La partie inférieure de la chambre est reliée au système de pompage.
- Un groupe de pompage est composé d'une pompe primaire qui peut atteindre un vide de l'ordre de 10^{-2} Torr , et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permet d'obtenir un vide plus poussé de 10^{-5} Torr .
- Le manomètre primaire est de type Priani, il mesure des pressions allant jusqu'à 10^{-3} Torr ($1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$). Le manomètre secondaire est un manomètre de type Penning, la pression mesurée peut atteindre 10^{-5} Torr ($1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$).
- Générateur de puissance alimente l'installation avec une puissance électrique max de **20Watt**, une tension électrique de **2KV**.
- Deux hublots (ouvertures) diamétralement opposés sont disposés a mi-hauteur de la chambre.

V.4. Paramètres de travail

V.4.1. Le premier dépôt (10 min):

-La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,78 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$

-La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2,4 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

-La tension de travail est de 750V, et le courant est 50mA.

-Pression de nettoyage de la cible est $P_n=2 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ avec un temps de nettoyage de **5 min**.

-Pression de travail $P=3,29 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$

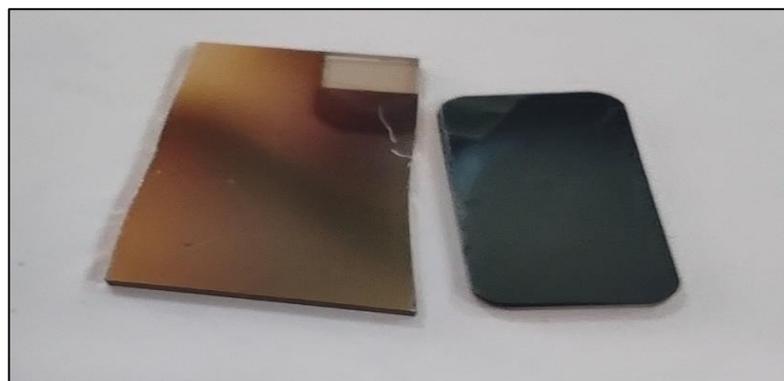


Figure V.3: Echantillons de premier dépôt (10 min)

V.4.2. Le deuxième dépôt (15 min):

- La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,88*10^{-2}Torr$
- La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2*10^{-5}Torr$
- La tension de travail est de 750V, et le courant est 50mA.
- Pression de nettoyage de la cible est $P_n=2*10^{-2}Torr$ avec **5 min** de nettoyage.
- Pression de travail $P=4, 2*10^{-2}Torr$

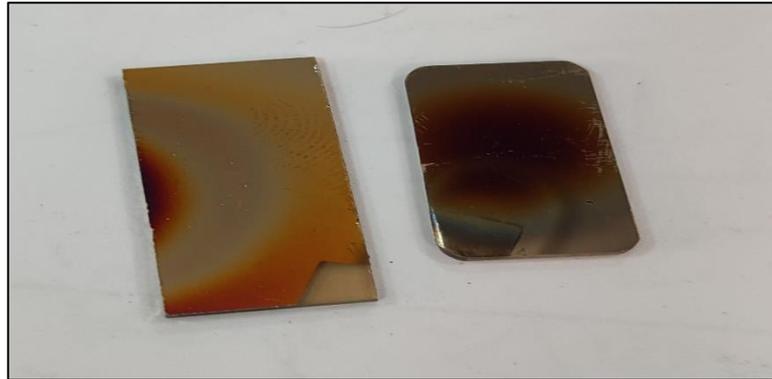


Figure V.4: Echantillons de deuxième dépôt (15 min)

V.4.3. Le Troisième dépôt (20 min):

- La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2, 5*10^{-2}Torr$
- La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2, 4*10^{-5}Torr$
- La tension de travail est de 850V, et le courant est 50mA.
- Pression de nettoyage de la cible est $P_n=2*10^{-2}Torr$ avec **5 min** de nettoyage.
- Pression de travail $P=3, 2*10^{-2}Torr$

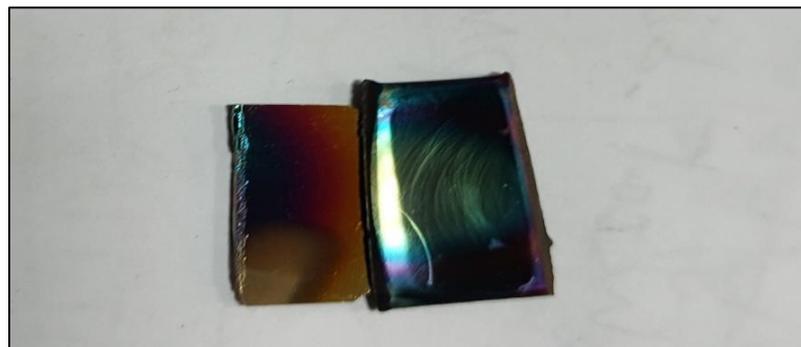


Figure V.5: Echantillons de Troisième dépôt (20 min)

V.4.4. Le Quatrième dépôt (25 min):

- La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,69 \cdot 10^{-2} \text{Torr}$
- La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2,41 \cdot 10^{-5} \text{Torr}$
- La tension de travail est de 850V, et le courant est 50mA.
- Pression de nettoyage de la cible est $P_n=2 \cdot 10^{-2} \text{Torr}$ avec 5 min de nettoyage.
- Pression de travail $P=3,7 \cdot 10^{-2} \text{Torr}$

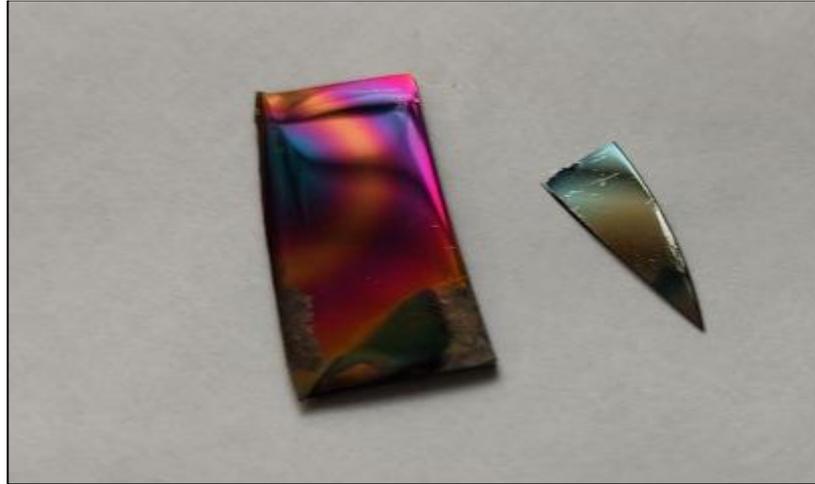


Figure V.6: Echantillons de Quatrième dépôt (25 min)

V.5. Description de l'installation d'évaporation PVD et des paramètres de travail :



Figure V.7: Installation de PVD par évaporation du CDTA

1) Jauge de pression primaire- 2) Jauge de pression secondaire- 3) Boutons d'allumage des pompes primaire et secondaire- 4) Vers l'alimentation électrique- 5) Chambre de dépôt- 6) Pompe secondaire à diffusion- 7) Pompe primaire à palettes- 8) Vanne d'étranglement.

Le dispositif utilisé est un évaporateur thermique sous vide. Il est constitué d'une chambre de dépôt de forme cylindrique en verre pyrex, à l'intérieure de laquelle se trouve un porte substrat chauffant et un porte cible. Ce dernier est un creuset en tungstène dont la chambre est recouverte par un flasque muni d'un orifice pour l'admission d'air à la fin du dépôt.

Le système de pompage est constitué de deux pompes à vide ; une pompe primaire qui assure un vide de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, et une pompe secondaire qui sert à vider la chambre jusqu'à $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Pour l'alimentation du porte substrat un variac (d'une tension et intensité variable) allant jusqu'au point d'évaporation du matériau déposé est utilisé.

Des couches d'accrochage d'Al-Si à 10% de silicium ont été déposées sur des substrats d'acier, de Silicium et de verre.

V.5.1. Paramètres de travail:

Pour la réalisation des dépôts Al-Si, une quantité d'aluminium de 100mg, et 10 mg de silicium sous forme de grains d'une pureté égale à (99%) ont été introduits à l'intérieure de la chambre. Une fois le vide secondaire atteint sa valeur minimale qui de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar le dépôt est lancé à l'aide du variac.

V.6. Spectroscopie Raman

V.6.1.Principe de la spectroscopie RAMAN

Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec le matériau, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une partie peut être transmise à travers l'échantillon (**figure V.8**). Lors de la propagation dans un milieu dense, différents phénomènes apparaissent : la réfraction, l'absorption, la diffusion et éventuellement d'autres effets non linéaires. L'absorption peut alors induire des processus de photoluminescence ou de désexcitation non radiative.

La diffusion de la lumière se manifeste par la déviation d'une partie du faisceau lumineux dans de multiples directions. La majorité de la lumière diffusée est de la même énergie que la lumière incidente. Ce phénomène de diffusion élastique est appelé diffusion de Rayleigh. Cependant, une petite partie de la lumière diffusée (environ un photon sur 106) présente un gain ou une perte d'énergie par rapport à la lumière incidente. C'est le phénomène de la diffusion Raman. Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion inélastique s'explique par la création d'un dipôle induit qui oscille à une fréquence différente de celle de la lumière incidente. En effet, sous l'action d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ω dont le champ électrique oscille selon :

$$E = E_0 \cos(\omega t)$$



Figure V.8: Spectromètre Raman HORIBA du CDTA

La diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes seraient de la même intensité. Cependant, Expérimentalement, l'intensité de la diffusion de Stokes est toujours (en dehors de la résonance) plus élevée que celle de la diffusion anti-Stokes.

V.6.2. Les informations accessibles par la spectrométrie Raman

Les informations fournies par la spectroscopie Raman sont relativement nombreuses :

- Identification de phases ou de composés chimiques -
- Caractérisation de matériaux -
- Détermination de la structure moléculaire -
- Etude des systèmes amorphes et cristallins.
- Le spectre Raman d'un composé indique à la fois le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

V.7. La nanoindentation



Figure V.9: Appareil de nanoindentation CSM-NHT du CDTA

Le nanoindenteur utilisé sur notre équipement de caractérisation CSM_NHT (Nano-Hardness Testers) est un nanoindenteur Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale entre 0.3mN et 500mN.

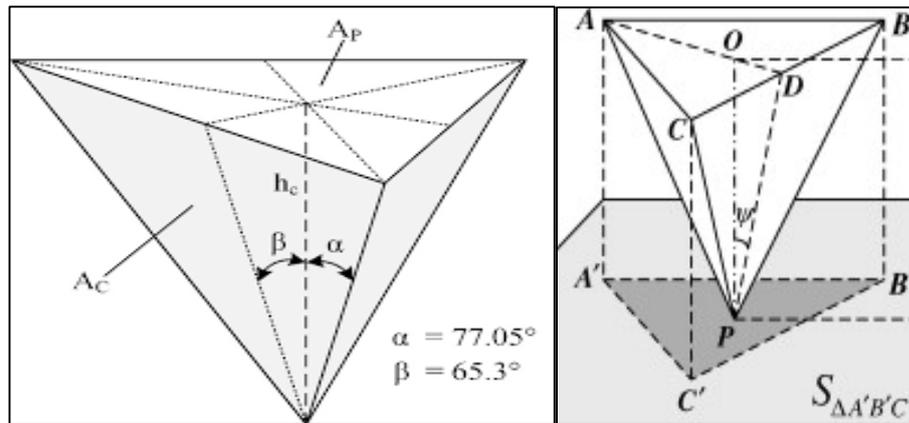


Figure V.10: Géométrie et l'empreinte de Berkovich Pointe

Pendant un essai d'indentation, un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont mesurés pendant une phase de charge et une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement. Les deux principales propriétés mesurées par la nanoindentation sont le module d'élasticité (E) et la dureté (H). Le modèle utilisé pour le calcul de ces deux propriétés est celui développé par Oliver et Pharr. Selon ce modèle, la dureté est donnée soit géométriquement (fig.4.16) ou analytiquement par :

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c}$$

F_{\max} : Charge maximale appliquée ;

A_c : La surface de contact entre le pénétrateur et l'échantillon qui est donnée dans le cas d'un pénétrateur Berkovich.

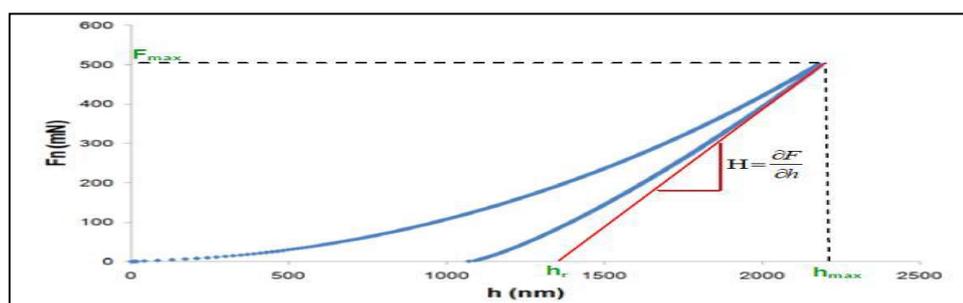


Figure V.11: Détermination de la dureté à partir de la courbe de charge-décharge

Le module d'élasticité d'un matériau est donné par :

$$E = (1 - \nu^2) \left(\frac{E_i \cdot E_r}{E_r (1 - \nu_i^2) - E_i} \right)$$

ν_i : Le coefficient de Poisson d'indenteur;

ν : Rapport de Poisson du matériau ;

E_i : Module d'élasticité d'indenteur ;

E_r : Module d'élasticité réduit.

Dans notre essai de nanoindentation, nous avons utilisé le modèle Oliver-Pharr avec les paramètres suivants :

- Vitesse d'approche : 2500 nm/min
- Temps de charge et de décharge : 10.0 s
- Incrément de charge linéaire
- Pente au contact : 80%
- Vitesse de charge : 2.00 mN/min
- Vitesse de décharge : 2.00 mN/min
- Coefficient de Poisson du matériau $\nu = 0,30$

Cet appareil est équipé d'un microscope optique permettant de sélectionner la zone à indenter. Une table motorisée X-Y avec une précision de repositionnement de 1 μm permet de programmer des réseaux d'indentation complexes.

Chapitre VI

Résultats et discussions

Chapitre VI : Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présentons les résultats détaillés obtenus par la caractérisation structurale, et mécanique des couches obtenues, ainsi que leurs interprétations

VI.1. Analyse des résultats la spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique spécifique de caractérisation structurale qui est devenue actuellement un outil incontournable dans la caractérisation du diamant, du graphite, des nanotubes de carbone et des couches minces de type DLC. Elle est non destructive et conduit à une information sur la structure moléculaire du matériau investigué.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Raman, pour les couches de carbone déposées sur acier inoxydable 304 avec couche d'accrochage AL-SI en variant le temps de dépôt (10, 15, 20 et 25 minutes) sont illustrés par les spectres présentés sur les **figures VI.1** à **VI.4**. Sur ces figures les pics caractéristiques de DLC sont bien mis en évidence.

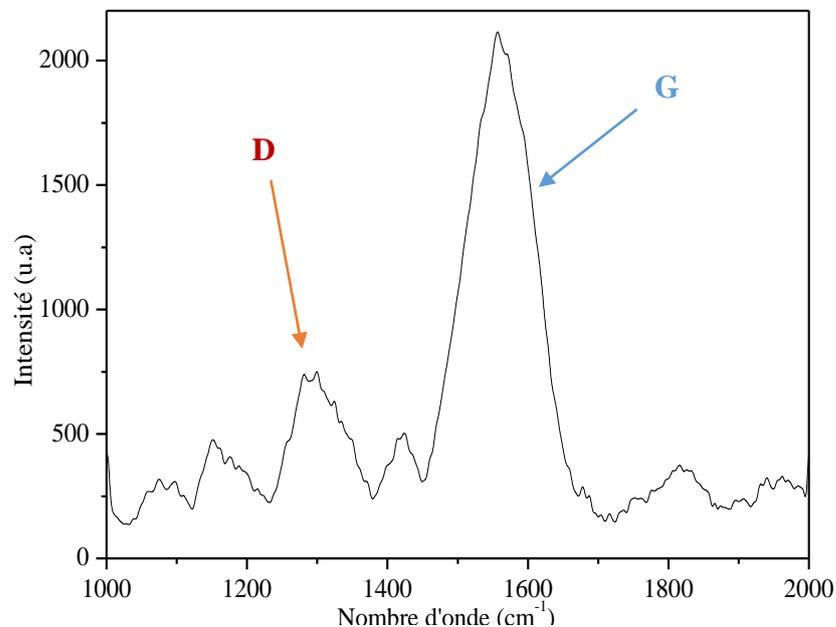


Figure VI. 1: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 10 mn

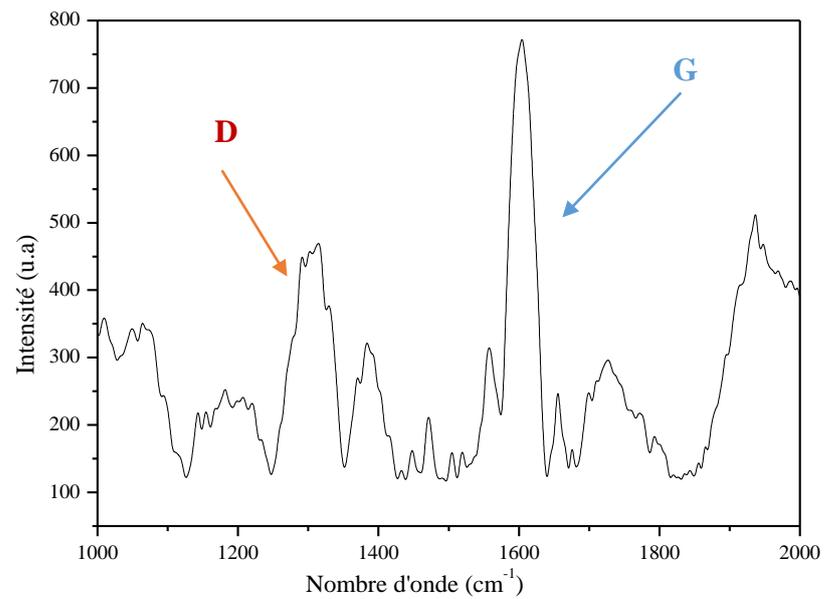


Figure VI. 2: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 15 mn

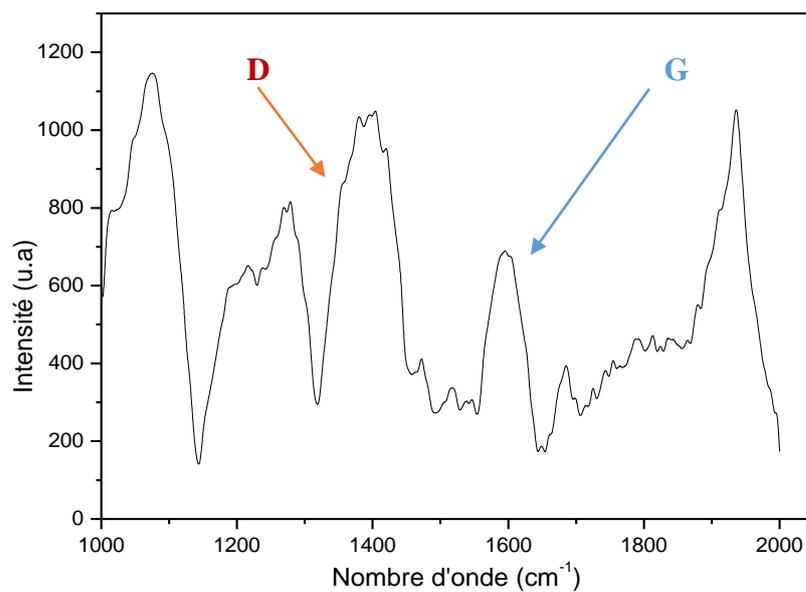


Figure VI. 3: Spectre RAMAN d'une couche du carbone déposée pendant 20 mn

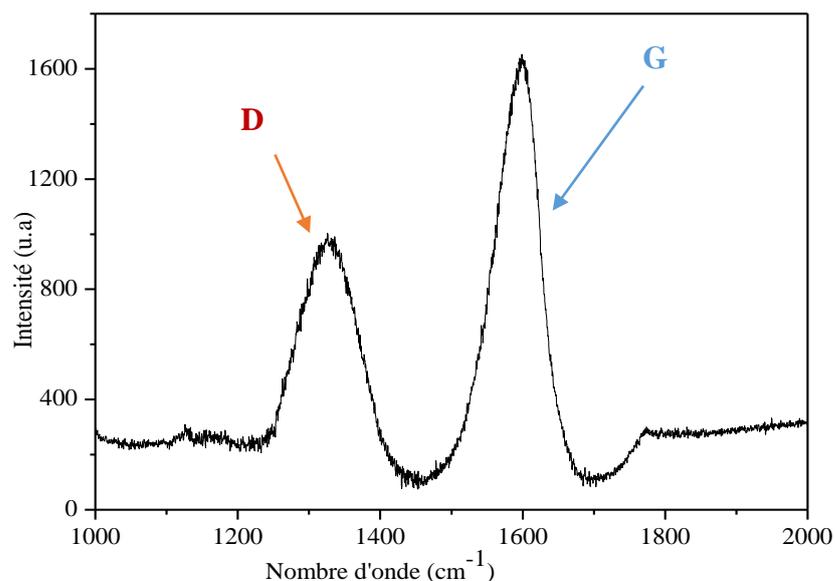


Figure VI. 4: Spectre RAMAN d'une couche de carbone déposée pendant 25 mn

Les pics des spectres ont été identifiés comme suit :

Dans tous les spectres nous voyons des pics autour de 1550-1600 cm^{-1} (pics G) et autour 1350 cm^{-1} (pics D). Ces pics G et D sont les pics caractéristiques des DLC qui sont liés au désordre dans le matériau, et ça ce que nous avons fait dans notre travail, des couches minces de DLC déposées sur des substrats d'aciers avec des couches d'accrochage en AL-SI.

Le pic G dû aux vibrations d'étirement des sites sp^2 (mode E_{2g}) formés dans des chaînes (Oléfines) ou des cycles aromatiques ou impairs, et le pic D résulte de la formation de clusters sp^2 ordonnés (mode A_{1g}) dans les cycles [55].

On remarque que l'intensité du pic G diminue avec le temps de dépôt figures **VI(1 à 3)** puis augmente en figures **VI.4**. Alors que pour le pic D l'intensité diminue figures **VI (1 et 2)** puis augmente figures **VI (3 et 4)**. Ces variations à cause de la variation de l'intensité des espèces sp^2 (les modes de vibrations E_{2g} et A_{1g}) en fonction du temps de dépôts, et d'après le rapport d'intensité des pics D et G (I_D/I_G) et la largeur G on peut spéculer sur d'éventuels changements microstructuraux. [55]

Nous voyons aussi que dans les trois premiers graphes il y'a une forte bande dans la plage (1000-1200 cm^{-1}) qui peut être à cause des liaisons de carbone avec le silicium (vibrations d'étirement de Si-O-Si et Si-OCH₃ et au mode de flexion symétrique du CH₃ attaché au silicium). Cette bande a une grande intensité et devient plus importante lorsque le temps de dépôt du DLC augmente. Ceci indique clairement que le dépôt de DLC sur du silicium conduit à la formation d'une forte bande covalente Si-C [56] à cause de la couche d'accrochage AL-SI.

Ces pics disparaissent après le 4^{ième} dépôt puisque avec le temps la surface s'éloigne de la couche d'accrochage (vers une couche de DLC plus pure) ce qui conduit à affirmer que 25 min c'est le temps de dépôt idéal.

Nous voyons aussi le décalage des pics G et D et leurs forme (largeur) qui change avec le temps qui peut être a cause de la structure [57].

Remarque : les conditions d'obtention des substrats sont :

Le premier dépôt (10 min):

-La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,78*10^{-2}Torr$

-La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2,4*10^{-5}Torr$

Le deuxième dépôt (15 min):

-La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,88*10^{-2}Torr$

-La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2*10^{-5}Torr$

Le Troisième dépôt (20 min):

-La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,5*10^{-2}Torr$

-La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2,4*10^{-5}Torr$

Le Quatrième dépôt (25 min):

-La première pression (P_1 de premier vide) égale a $P_1=2,69*10^{-2}Torr$

-La deuxième pression (P_2 de deuxième vide) égale a $P_2=2,41*10^{-5}Torr$

VI.2. Test de Nanoindentation

Les propriétés mécaniques obtenues pour notre essai sont données par les courbes des figures VI. (5 et 12) et les tableaux VI. (1 et 2).

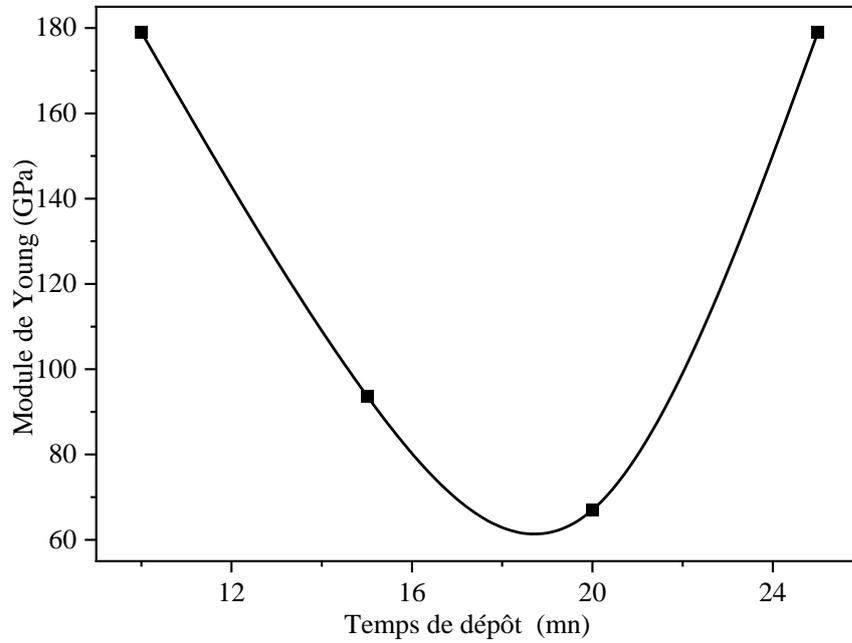


Figure VI. 5: Courbe de variation du module d'élasticité en fonction du temps de dépôt

Echantillons	Le temps de dépôt (min)	module d'élasticité (GPa)
1	10	179
2	15	93.8
3	20	67
4	25	179

Tableau VI. 1: Résultats de module d'élasticité en fonction du temps de dépôt

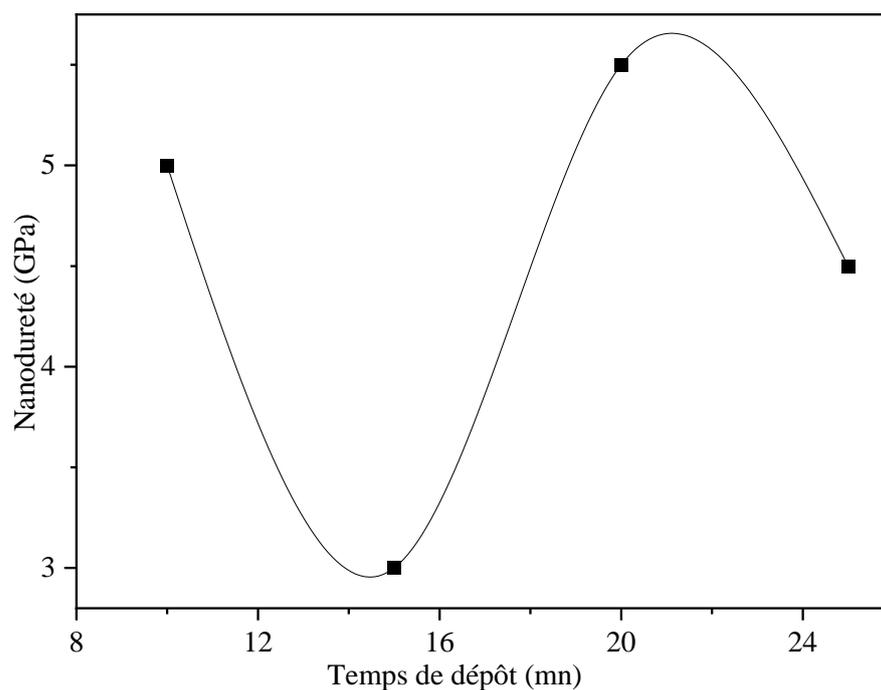


Figure VI. 6: Courbe de variation de la dureté en fonction du temps de dépôt

Echantillons	Le temps de dépôt (min)	La dureté (GPa)
1	10	5
2	15	3
3	20	5.5
4	25	4.5

Tableau VI. 2: Variations de la dureté en fonction du temps de dépôt

D'après la (**fig.VI.5**), nous voyons qu'avec l'augmentation du temps de dépôt de 10 à 15 minutes, le module d'élasticité diminue tout d'abord puis augmente pour des temps de dépôts supérieurs. D'un autre côté pour la dureté (**fig.VI.6**), il y'a une variation de la tendance pour chaque temps de dépôt. On observe une diminution pour des temps de dépôt entre 10 et 15 mn suivie d'une augmentation entre 15 et 20 min et enfin une diminution entre 20 et 25 min.

Ces variations sur la valeur de la dureté et module d'élasticité peut s'expliquer par la microstructure et l'architecture du matériau de dépôt qui sont plus ou moins interdépendants, et le bombardement ionique pendant la croissance du film.

D'après ces figures et si nous faisons une comparaison entre les valeurs de dureté obtenues et les valeurs de dureté des couches DLC, nous constatons que nos valeurs sont faibles. Ceci peut s'expliquer par la proportion d'atome de carbone hybridé sp^3 , puisque la valeur de la dureté augmente avec le nombre d'atome de carbone hybridé sp^3 [57]. Ou peut-être par le rapport d'intensité des pics D et G (I_D/I_G) et la largeur du pic G [55].

Conclusion

Conclusion générale

Dans cette étude, notre objectif principal est d'obtenir des films de carbone DLC très fins par PVD (pulvérisation cathodique), de bonne qualité (bonne adhérence) avec des propriétés mécaniques élevées (dureté).

Le choix du DLC découle de ses caractéristiques mécaniques intéressantes et autres propriétés, telles qu'une dureté extrêmement élevée, une excellente conductivité thermique, une résistivité électrique élevée, une inertie chimique, une transparence optique et un faible taux d'usure dans divers environnements tribologiques.

Premièrement nous avons élaboré des couches minces de DLC avec des temps de dépôts différents pour voir le meilleur temps de déposition. Ensuite, nous avons procédé à la caractérisation des couches minces par différentes méthodes et outils analytiques, à savoir :

- La spectroscopie Raman.
- La nanoindentation.

Malheureusement les autres outils de caractérisation sont en panne telles que le MEB (microscopie électronique à balayage), DRX (diffraction de rayons X), et le tribomètre.

Nous avons élaboré nos couches minces de DLC sur des substrats en acier avec des couches d'accrochages en AL-SI pour améliorer l'adhérence.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Raman ont bien en évidence la formation des couches DLC. Les spectres issues de la spectroscopie Raman ont bien montré l'existence des deux pics caractéristiques des 2 espèces Sp₂ et Sp₃ du DLC. Les spectres ont cependant montré que pour des temps de dépôt inférieurs à 25 min d'autres pics sont observés. Ces pics ont été expliqués par l'existence des liaisons entre le carbone et le silicium de la couche d'accrochage AL-SI utilisée pour améliorer l'adhésion de la couche au substrat. Ces pics disparaissent pour un temps de dépôt de 25 mn indiquant l'évolution de la couche vers un DLC pur.

Les résultats obtenus par la nanoindentation présente une faible dureté de 5.5 Gpa, ce qui a été expliqué par la proportion d'atomes de carbone hybridé sp₃ ou bien par la microstructure et l'architecture du matériau de dépôt.

Ce travail nous a permis de pénétrer dans le monde des nanomatériaux et de découvrir le grand potentiel de ce domaine particulièrement les nanomatériaux à base de carbone et le rôle important des DLC dans le domaine industriel.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WWW.CDTA.dz
- [2] Baorong Hou, *The Cost of Corrosion in China*. Book pp 251-554, Springer, Singapore, Science Press 2019.
- [3] Osorio Ramírez, Julián David, Alejandro Octavio Toro Betancur, and Juan Pablo Hernández Ortiz. "Thermal barrier coatings for gas turbine applications: failure mechanisms and key microstructural features." *Dyna* (2012).
- [4] Canan U. Hardwicke and Yuk-Chiu Lau, *Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review*, Submitted October 19, 2012; in revised form January 17, 2013.
- [5] Holmberg, Kenneth, Helena Ronkainen, and Allan Matthews. "Tribology of thin coatings." *Ceramics international* 26.7 (2000): 787-795.
- [6] Holmberg, Kenneth, and Allan Matthews. *Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. Elsevier, 2009.
- [7] Rao, M. C., and M. S. Shekhawat. "A brief survey on basic properties of thin films for device application." *International Journal of Modern Physics: Conference Series*. Vol. 22. World Scientific Publishing Company, 2013.
- [8] Martin, Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew, 2009.
- [9] Anne-Sophie, L. O. I. R. *Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour applications aux biomatériaux implantables*. Diss. Thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne, 2004.
- [10] Voevodin, A. A., and M. S. Donley. "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review." *Surface and Coatings Technology* 82.3 (1996): 199-213.
- [11] Bewilogua, K., R. Wittorf, H. Thomsen, and M. Weber. "DLC based coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 447 (2004): 142-147.
- [12] Coll, B. F., P. Sathrum, R. Aharonov, and M. A. Tamor. "Diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation." *Thin Solid Films* 209, no. 2 (1992): 165-173.
- [13] W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazami, The effect of annealing on mechanical and tribological properties of diamond-like carbon multilayers films, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 2166-2169
- [14] C. Donnet, Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review, *Surface and Coatings Technology* 100-101 (1998) 180-186.
- [15] C. Donnet, A. Erdemir (Eds.), *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, New York (2008)

- [16] Grill, A., B. Meyerson, and V. Patel. "Interface modifications for improving the adhesion of aC: H films to metals." *Journal of Materials Research* 3, no. 2 (1988): 214-217.
- [17] Capote G, Bonetti LF, Santos LV, Trava-Airoldi VJ, Corat EJ. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 2008; 516:4011-7.
- [18] Łępicka, Magdalena, Małgorzata Grądzka-Dahlke, Daniel Pieniak, Kamil Pasierbiewicz, and Andrzej Niewczas. "Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN-or DLC-coated 316LVM stainless steel." *Wear* 382 (2017): 62-70.
- [19] Rajak, Dipen Kumar, Ashwini Kumar, Ajit Behera, and Pradeep L. Menezes. "Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications." *Applied Sciences* 11, no. 10 (2021): 4445.
- [20] A.H. Lettington, « Applications of diamond-like carbon thin films », *Carbon* 36 (5-6) (1998), p 555-560.
- [21] Vetter, J. (2014). 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications. *Surface and Coatings Technology*, 257, 213–240.
- [22] Drude, Paul. "Zur elektronentheorie der metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte." *Annalen der physik* 308.11 (1900): 369-402.
- [23] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, 2000, 25(8), p. 58-65.
- [24] Lokhande, A. C., R. B. V. Chalapathy, Mingrui He, Eunjin Jo, Myengil Gang, S. A. Pawar, C. D. Lokhande, and Jin Hyeok Kim. "Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 153 (2016): 84-107.
- [25] Merkel, J. J., T. Sontheimer, B. Rech, and C. Becker. "Directional growth and crystallization of silicon thin films prepared by electron-beam evaporation on oblique and textured surfaces." *Journal of crystal growth* 367 (2013): 126-130.
- [26] Schulz, U., S. G. Terry, and C. G. Levi. "Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes." *Materials science and engineering: A* 360, no. 1-2 (2003): 319-329.
- [27] Bourezg, Ahlem. "Propriétés physiques de couches minces de Co_{100-x} Pdx élaborées sous vide par évaporation thermique." PhD diss., 2018.
- [28] Lorenz, Michael, and MS Ramachandra Rao. "25 years of pulsed laser deposition." *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, no. 3 (2013): 030301.
- [29] Ashfold, Michael NR, Frederik Claeysens, Gareth M. Fuge, and Simon J. Henley. "Pulsed laser ablation and deposition of thin films." *Chemical Society Reviews* 33, no. 1 (2004): 23-31.

- [30] Karl, Helmut, and Bernd Stritzker. "Reflection high-energy electron diffraction oscillations modulated by laser-pulse deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$." *Physical review letters* 69, no. 20 (1992): 2939.
- [31] Lippmaa, M., N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, Y. Inaguma, M. Itoh, and H. Koinuma. "Step-flow growth of SrTiO_3 thin films with a dielectric constant exceeding 10⁴." *Applied Physics Letters* 74, no. 23 (1999): 3543-3545.
- [32] Arthur, John R. "Molecular beam epitaxy." *Surface science* 500, no. 1-3 (2002): 189-217.
- [33] Macleod, H. Angus. "Recent developments in deposition techniques for optical thin films and coatings." In *Optical Thin Films and Coatings*, pp. 3-23. Woodhead Publishing, 2018.
- [34] Morosanu, C., V. Dumitru, Elena Cimpoiasu, and Cristina Nenu. "Comparison between DC and RF magnetron sputtered aluminum nitride films." In *Diamond Based Composites*, pp. 127-132. Springer, Dordrecht, 1997.
- [35] Yan, Xiu-Tian, and Yongdong Xu. *Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [36] Livage, J., C. Sanchez, M. Henry, and S. Doeuff. "The chemistry of the sol-gel process." *Solid state ionics* 32 (1989): 633-638.
- [37] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", *Journal of Crystal Growth*, 287, 78–84, 2006.
- [38] Scriven, L. E. "Physics and applications of dip coating and spin coating." *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 121 (1988).
- [39] Rozati, S. M., Mirshoja, S. J., & Habibi, M. (2000). Design and Construction of Spray Pyrolysis System for Characterization of Tin Oxide Films. *World Renewable Energy Congress VI*, 275–278. doi:10.1016/b978-008043865-8/50051-9
- [40], [41] Martin, Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew, 2009.
- [42] Moyens-microscopie-principes-meb | Laboratoire MSSMAT (centralesupelec.fr)
- [43] <https://www.britannica.com/technology/scanning-tunneling-microscope>
- [44] <https://microbenotes.com/atomic-force-microscope-afm/>
- [45] https://www.streetdirectory.com/travel_guide/14973/gadgets/history_and_uses_of_optical_microscopes.html
- [46] <https://photometrics.net/energy-dispersive-spectroscopy-eds/>
- [47] A.-S. Loir¹, F. Garrelie, C. Donnet, J.-L. Subtil, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond et P. Laporte *Introduction-to-Raman-spectroscopy*.

- [48] <https://eels.info/about/overview>
- [49] http://www.ocivm.com/_auger_electron_spectroscopy.html
- [50] <https://www.khanacademy.org/science/ap-chemistry-beta/x2eef969c74e0d802:atomic-structure-and-properties/x2eef969c74e0d802:photoelectron-spectroscopy/a/photoelectron-spectroscopy>
- [51] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html#:~:text=Xray%20powder%20diffraction%20%28XRD%29%20is%20a%20rapid%20analytical,determined.%20Fundamental%20Principles%20of%20X-ray%20Powder%20Diffraction%20%28XRD%29
- [52] <https://sites.google.com/site/selectedareadiffraction/>
- [53] <https://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>
- [54] Zawischa, Martin, Muhammad Muiz Azri Bin Mohamad Supian, Stefan Makowski, Frank Schaller, and Volker Weihnacht. "Generalized approach of scratch adhesion testing and failure classification for hard coatings using the concept of relative area of delamination and properly scaled indenters." *Surface and Coatings Technology* 415 (2021): 127118.
- [55] M. Ouchabane, Ch. Dublanche-Tixier, and D. Dergham, Nanoindentation data analysis of loading curve performed on DLC thin films: Effect of residual stress on the elasto-plastic properties, *Journal of Applied Physics* 122, 175103 (2017).
- [56] K. Ait-Hamoudaa,c, A. Ababoua , M. Ouchabaneb , N. Gabouzec,, S. Belhoussec , H. Menaric , K. Beldjilalic, Study of optical properties of diamond-like carbon/porous silicon antireflective coating layers for multicrystalline silicon solar cell applications, *Vacuum*, 81(11-12), 1472–1475. doi:10.1016/j.vacuum.2007.04.002
- [57] Rachida Habiba Benhagouga ; optimisation des couches minces de carbone dopées hydrogène a la synthèse de graphène, thèse de doctorat le 21/06/2018.