

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Technologies des matériaux

Intitulé par :

**Etude des couches minces en Al-Si-Cu-Mg par solidification
rapide sur des substrats : Verre, Acier Inoxydable, Silicium
par dépôt physique en phase vapeur**

Présenté par :

Benhacene Dahbia

Bendjbbar Wassila

Encadré par :

Dr .E Saoudi

Dr.I Dergham

Dr.M Ouchabane

Année universitaire 2016/2017

Dédicace

Je dédie ce mémoire à ;

*Mes chers parents que mille dédicaces ne puisse exprimer mes sincères
sentiments ;*

*Pour leur patience illimitée ,leur encouragement contenu, leur aide en témoignage
de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices .*

Mon mari BOUGROUZ BILLEL ;

*Mes chères sœurs AHLEM , AMINA et Célia et mes frères YUCEF et
AMINE ;pour leurs grand amour et leur soutien qu'ils trouvent ici l'expression
de ma haute gratitude*

Mes amis et toute ma famille et à tout ceux que j'aime

Dédicace

*Avec tout mon amour, je dédie ce mémoire à mon papa MAHFOUD et ma
maman ZAHRA qui n'ont pas cessé de me soutenir durant toute ma scolarité, ils
m'ont éclairé, guidé et aidé à gravir les échelons, pour cela je leur dédie ce travail
on leur disant*

"Que dieu vous bénisse, je n'oublierais jamais ce que vous avez fait pour moi"

A mes chères sœurs HADJER et LOUBNA

A mon chère frère HAMZA.

Et a toute ma famille et mes amies

Remerciements :

Avant tout nous remercions Dieu qui nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail de recherche scientifique.

Ce travail de thèse a été réalisé au centre de développement des technologies avancées (CDTA) à la division milieux ionisés et laser (MIL).

Nous exprimons notre gratitude et nos très sincères remerciements à Monsieur OUCHABANEMOUHAMED et Monsieur DAREGHAME DRISS, qui nous ont encadré et nous ont accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité entouré d'une chaleur humaine remarquable. Leur présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

Nous remercions chaleureusement Monsieur ELYES SAOUDI enseignant au sein de l'université Saad Dahleb – Département de Génie des procédés, de nous avoir suivies le long de ce travail, ainsi que pour ses déplacements, ses conseils, sa disponibilité et son expérience mis à notre disposition.

Nous remercions très sincèrement toute l'équipe de caractérisation et spécialement madame FADILA HAYED, AMINE DOUMAZ et BENDIBA GUEDWARE pour leur travail remarquable et leur soutien inconditionnel pendant tout notre période de recherche.

Enfin nous remercions l'ensemble de mes collègues, mais professeurs de l'université de Saad Dahleb – Département de Génie des procédés, ainsi que tous les membres de centre de développement des technologies avancé CDTA et tout ce qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Résumé

Cet mémoire a été réalisée pour le but d'étudier la solidification rapide de couche mince dans les alliages d'aluminium quaternaire Al-Si-Cu-Mg avec des différents teneurs en Silicium (7% ,10% ,13% ,22%) en gardant la même quantité de Cuivre et de Magnésium (2%) sur des substrats en Acier inoxydable ,Verre et Silicium par la méthode d'élaboration PVD (Physique vapor déposition) ;dont on a utiliser plusieurs méthodes de caractérisations citons l'analyse par Diffraction des rayons X (DRX) qui a permis d'identifier les phases en présence pour chaque composition et de déterminer l'évolution du teneur de Silicium dans ces alliages.

Ainsi l'observation par microscopie optique révèle une texture de surface homogène à grains denses et uniformément répartis dans la matrice.

Les résultats de l'analyse par Microscopie électronique a balayage MEB , ce qui a donné les mêmes structures denses sans fracture, on remarque l'apparitions de quelques grains.

La technique de mesure de nano dureté (Nano indentation) qui apparait l'évolution de la dureté en fonction de teneur en silicium.

A la fin on a prouvé l'existence de l'effet de Silicium sur les différents structures des substrats que se soit cristalline ou amorphe.

Mots clés : PVD ; MEB ; Analyse DRX ;la technique Nano indentation ;Substrats ;Alliages d'aluminium.

ملخص

أجريت هذه الدراسة لغرض دراسة التصلب السريع للأغشية الرقيقة في السبائك الرباعية Al-Si-Cu Mg مع محتويات السيليسيوم لمختلفة (7%، 10%، 13%، 22%) مع الحفاظ على نفس كمية النحاس و الماغنيزيوم (2%) على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ والزجاج والسيليسيوم بطريقة PVD (Physique Vapor Déposition)

تم استخدام العديد من أساليب تحديد الخصائص ، وتشمل تحليل (DRX) Diffraction des rayons X الذي جعل من الممكن تحديد المراحل الحالية لكل تكوين وتحديد تطور محتوى السيليسيوم في هذه السبائك .

وكذا الملاحظة من قبل المجهر الضوئي يكشف نسيج متجانس السطح مع الحبوب الكثيفة وتوزيعها موحد في المصفوفة نتائج تحليل المجهر الإلكتروني (MEB) Microscope électronique a balayage ، الذي أعطى نفس الهياكل الخالية من الكسر، ويظهر ظهور عدد قليل من الحبوب .

تقنية Nanoindentation لقياس Nanodureté للأغشية الرقيقة الذي يظهر تطور الصلابة بدلالة كمية السيليسيوم المتزايدة.

في النهاية اثبتنا وجود تأثير السيليسيوم على هياكل مختلفة من الركائز إما البلورية أو غير متبلورة.

الكلمات المفتاحية: PVD ; MEB ; تحليل DRX ; تقنية Nanoindentation ; ركائز ; سبائك الألومنيوم .

Abstrat

This study was carried out for the purpose of studying rapid thin-film solidification in Al-Si-Cu-Mg quaternary alloys with different silicium contents (7%, 10%, 13%, 22%) on substrates made of stainless steel, glass and silicium by the PVD (Physical vapor deposition) method, of which several characterization methods have been used, for

example the analysis by DRX which made it possible to identify the phases present for each composition and to determine the evolution of the silicium content in these alloys.

Thus observation by optical microscopy reveals a homogeneous surface texture with dense grains and uniformly distributed in the matrix.

The results of the SEM scanning electron microscopic analysis, which gave the same dense fracture-free structures, shows the appearance of a few grains.

The measurement technique of nanodureté (nanoindentation) which appears the evolution of the hardness as a function of increasing silicium content .

At the end ; the existence of the effet of Silicium on the different structures of the substrates has been proved that is either crystalline or amorphous.

Key words: PVD ; SEM ; Analyse DRX ; substrates ;Aluminium alloys.the technique of nanoindentation ;

Sommaire :

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Les alliages à base d'aluminium</i>	
I.1 Introduction	4
I.1.1. Alliages d'aluminium	4
I.1.2. Caractéristiques générale	5
I.1.2.1. Aluminium pur	5
I.1.2.2. Légèreté	5
I.1.2.3. Conductivité électrique et thermique	5
I.1.2.4. Recyclage	6
I.1.3. Propriétés générales des alliages d'aluminium	6
I.1.3.1. Résistance à chaud	7
I.1.3.2. Résistance à basses températures	7
I.1.3.3. Résistance à la fatigue	7
I.1.3.4. Résistance à la corrosion	7
I.1.3.5. Mise en forme	8
I.1.3.6. Soudage	8
I.1.4. Diversité des alliages d'aluminium	8
I.1.5. Avantages	9
I.1.6. Inconvénients	9
I.2. Alliages d'aluminium silicium	9
I.2.1. L'effet de silicium	10
I.3. Alliages aluminium-cuivre	11
I.3.1. Avantages	11
I.3.2. Inconvénients	11
I.4. Alliages aluminium-magnésium	11
I.4.1. La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu)	12
I.5. Conclusion	12
<i>Chapitre II : Généralités sur les couches mince métalliques.</i>	
II.1. Introduction	14
II.2. Structure de la matière	14
II.2.1. Etat amorphe et état cristallin	15

II.3. Notion de couche mince	16
II.4. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince	18
II.4.1. De type îles (appelé Volmer-Weber)	19
II.4.2. De type couche (appelé Frank-Van der Merwe)	19
II.4.3. De type mixte (appelé Stranski-Krastanov)	19
II.5. Notion de la surface à revêtir	20
II.5.1. polissage mécanique	20
II.5.2. Dégraissage chimique	21
II.5.3. Décapage ionique	21
II.6. Mesure de l'épaisseur	22
II.7. Détermination de la structure	22
II.8. Morphologie d'une couche mince	22
II.9. Composition	22
II.10. Conclusion	23

Chapitre III : Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces.

III.1 Introduction	24
III.2. Revêtement	24
III.2.1. Revêtement par voie sèche	25
III.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur	25
III.2.1.2. Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse (CVD)	27
III.3. Conclusion	30

Chapitre IV : Techniques expérimentales

IV.1.Elaboration des couches minces	32
IV.1.1.Introduction	32
IV.1.2.Experimentation.....	32
IV.1.3.Procédure de dépôt	33
IV.1.4.Système de pompage	35
IV.1.5. Solidification rapide des alliages métalliques	35
IV.1.6. Préparation des substrats avant dépôt	36
IV.1.6.1.Polissage des substrats d'acier	36
IV.1.6.2.Le nettoyage des substrats	37
IV.2.Techniques de caractérisation.....	38

IV.2.1.Introduction	38
IV.2.2.Microscope optique métallographique	38
IV.2.3.Diffraction de rayon X.....	39
IV.2.4.Microscope électronique à balayage.....	42
IV.2.4.1. Introduction	42
IV2.4.2. Métalliseur	44
IV.2.5. Nanoindentation.....	45
IV.2.5.1. Introduction	45
IV.2.5.2. Détermination de la dureté et du module d'élasticité par nanoindentation	49

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1.Observations de dépôt d'alliage Al-Si-Cu-Mg en couche mince par microscope optique	51
V.2.Observations de dépôt d'alliage Al-Si-Cu-Mg en couche mince par microscope électronique à balayage.....	52
V.3.Observations de teste nano indentation.....	55
V.4 Diffraction des rayons X sur les alliages Al-Si-Cu-Mg sous forme couche mince.....	59
V. Conclusion générale.....	60

Liste d'illustration graphiques et tableaux

Liste de figures :

Chapitre I :

I-1. L'aluminium pur	5
I-2. : La variation de la résistance à chaud en fonction de la température	7
I-3. Diagramme Al – Si	10
I-4. Diagramme Al – Cu.....	11
I-5. Diagramme Al-Mg.....	12

Chapitre II :

II-1. Diagrammes de diffractions fondamentaux d'une structure cristalline	15
II-2. Représentation schématique de l'état cristallin	16
II-3. Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles	18
II-4. Les trois principaux modes de croissance des couches minces	20

Chapitre III :

III-1. Revêtement sur un substrat	25
III-2. Schéma représente le dépôt PVD	25
III-3. Pulvérisation cathodique.....	26
III-4. Dépôt par projection thermique	27
III-5. Principe fondamental de la projection thermique.....	28
III-6. Principe de fonctionnement d'un pistolet arc électrique	29
III-7. Principe de fonctionnement d'une torche plasma	29

Chapitre IV :

IV-1. Système de dépôt des couches minces par évaporation thermique	32
IV-2. Ensemble porte substrat et les substrats.....	33
IV-3. Creuset en tungstène.....	34
IV-4. Flasque avant formation de dépôt.....	34
IV-5. Flasque après la Formation de dépôt.....	34

IV-6. Dépôt sur Silicium	35
IV-7. Dépôt sur Acier	35
IV-8. Polisseuse MECAPOL 230	37
IV-9. Bain d'acétone	38
IV-10. Bain d'éthanol	38
IV-11. Microscope optique métallographie ZEISS AXIO IMARER A2	39
IV-12. 8Diffraction Bruker D8 Advencde	40
IV-13. Principe de diffraction des rayons X	40
IV-14 : configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ)	41
IV-15: JOEL JSM_6360LV	43
IV-16: différentes émission et particules produit par l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon	43
IV-17: Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB	44
IV-18: Sputter Coater 108auto	45
IV-19: Instrument de la nanoindentation CSM	46
IV-20: Schéma du système de nanoindentation	46
IV-21: Indenteur Berkovich	47
IV-22: Schéma du système de nanoindentation. Géométrie de l'indenteur Berkovich (a) Vue de dessus, (b) vue en coupe	47
IV-23: Courbe d'indentation typique 002Ej	48
IV-24: Représentation schématique de la section d'une indentation	49
 Chapitre V :	
V.1 : dépôt Al-Si 10% sur substrat en silicium	51
V.2 : dépôt Al-Si 13% sur substrat en silicium	52
V.3 : la morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (1000x)	52
V.4: la morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (2500x)	53

V.5 : La morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (5500x)	54
V.6 : La morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (1500x)	54
V.7 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en silicium.....	55
V.8 : Evolution du rapport (Hp/Hm) _{moy} en fonction de la teneur en silicium	56
V.9 : Evolution du rapport (E/H) _{moy} en fonction de la teneur en Si	58
V.10 : spectre de diffraction des rayons X sur la couche mince Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre.....	59

Liste des tableaux :

I.1 : Désignation des séries principales des alliages d'aluminium	9
IV.1 : conditions d'élaboration d'Al-Si-Cu-Mg.....	33
IV.2 : tableau récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques	42
V.1 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en silicium.....	55
V.2 : Evolution du rapport (Hp/Hm) _{moy} en fonction de la teneur en silicium	56
V.3 : Evolution du rapport (E/H) _{moy} en fonction de la teneur en Si	58

Liste des tableaux :

I.1: Désignation des séries principales des alliages d'aluminium	8
IV.1 : conditions d'élaboration d'Al-Si-Cu-Mg	35
IV.2: tableau récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des.....	44
V.1: Evolution de la dureté en fonction de la teneur en silicium.....	56
V.2 : Evolution du rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en silicium.....	57
V.3: Evolution du rapport $(E/H)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en Si	59

Introduction générale

Dans l'antiquité, la finition des pièces fabriquées, métalliques étaient ou non, était négligé et on ne tient compte que de la fonctionnalité et des objectifs visés par cette pièce. Après quelques années on a remarqué qu'un traitement de surface de la pièce nous permet d'améliorer sa qualité et d'augmenter ses caractéristiques telles que sa résistance et son pouvoir réfléchissant. D'où cette nécessité de traitement de surface favorise l'existence d'une pléthore de types de traitements dont chacun a un certain nombre d'avantages et d'inconvénients.

La surface des métaux possède un ensemble de caractéristiques qui peuvent être soit Physiques (dureté, pouvoir réfléchissant) soit chimiques ou électriques (résistivité, Potentiel...). Ces caractéristiques sont modifiables par un traitement de surface qui peut intervenir dans une phase intermédiaire ou dans la plupart des cas dans la phase finale de l'élaboration de la pièce.

Le traitement de surface, quelque soit son type chimique, thermique, laser ou mécanique, a comme but de modifier et transformer la surface de la pièce dans le sens de lui conférer de nouvelles propriétés telles que la résistance à la corrosion, à l'usure ou à la modification de l'aspect apparent et la conservation dans le temps de ses propriétés électriques, optiques ou thermiques...

Il est vrai que les traitements de surface des métaux ont des avantages multiples mais on ne doit pas nier la présence d'une pléthore d'inconvénients qui menace la durée de vie et la qualité des pièces traitées.

Une grande variété de matériaux et de méthodes est utilisée pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques. Certaines existent depuis très longtemps. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Les procédés d'élaboration des couches minces par voie électrochimique sont connus depuis plus d'un siècle. Leur domaine d'application est

Introduction générale

très large; en effet leur utilisation passe du domaine des revêtements métalliques, à leur utilisation dans le monde de la microélectronique et de nos jours dans les nanotechnologies.

Le but du travail effectué dans ce mémoire consiste à mettre au point une technique permettant l'élaboration des couches minces. La mise au point d'une telle technique nous permettra d'étudier le comportement physique de ce type de couches par le biais de la confrontation avec la théorie.

Aujourd'hui des chercheurs au niveau de leurs laboratoires arrivent à pouvoir façonner des couches minces jusqu'à des dimensions de l'ordre du millième du micromètre, ce qui permet d'ouvrir à fortiori de nouveaux domaines d'investigations sur le plan expérimental et théorique.

Dans ce cadre, le but de ce projet est d'élaborer une étude bibliographique et pratique sur un traitement de surface, en particulier le traitement des différents matériaux par une méthode d'élaboration appelé PVD , cela est réparti en cinq chapitres :

Dans le 1er chapitre ; sont présentées certaines propriétés fondamentales relatives à la structure des métaux, alliages d'Aluminium métalliques.

Le deuxième chapitre est consacré à présenter des généralités sur les couches minces .

Le 3^{ème} chapitre consiste à présenter la méthode d'élaboration à basse pression utilisé durant le travail par PVD (dépôt physique en phase vapeur) de cette dernière ainsi que d'autres méthodes.

Le 4^{ème} chapitre ; sont présentées certaines techniques utilisant la caractérisation de dépôt.

Dans le 5^{ème} chapitre, est consacré à la description détaillée de la manipulation utilisée dans le cadre de ce mémoire et qui a permis l'élaboration d'un revêtement en alliages de type Al-Si-Cu-Mg par une technique expérimentale PVD par une solidification rapide (à Température ambiante) avec des teneurs différents en Silicium (7%-10%-13%-22%) en gardent le même pourcentage en cuivre et en magnésium (2%) et en variant les substrats , telle que le Verre, l'Acier Inoxydable ,Silicium ; ainsi que des tests sont effectués telle que la nano indentation ; microscopie optique ;Diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie électronique à balayage(MEB).

Introduction générale

Le dernier chapitre de ce mémoire, présente une interprétation des résultats obtenus au cours de stage ainsi qu'une discussion et une conclusion générale.

Chapitre I

Alliages d'aluminium

Chapitre I

Alliages d'aluminium

I.1 Introduction :

Ce chapitre se propose de rappeler quelques notions générales sur les alliages d'aluminium, les caractéristiques, les propriétés mécaniques, leurs avantages et les inconvénients.

L'aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendéléiev, dont le nombre atomique est 13, la masse atomique 26.28 et la température de fusion 660°C. Il se cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille 0.404 nm. Sa masse volumique est 2.7 kg/dm³, son coefficient de dilatation thermique linéaire est de l'ordre de $23 \cdot 10^{-6}$, son module de Young de 6600 bar. L'aluminium pur possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisantes pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales, il est léger, ductile et il résiste à la corrosion. Il présente aussi une très bonne conductivité thermique et électrique [1].

I.1.1 Alliages d'aluminium :

Les alliages d'aluminium sont aussi appelés alliages légers compte tenu de la masse volumique de l'aluminium (2,7 g×cm⁻³) comparée à celle des autres métaux (à part le magnésium 1,74 g×cm⁻³) [2].



Figure I.1 : L'aluminium pur.

I.1.2. Caractéristiques générales:

L'utilisation de l'aluminium est en plein devenir grâce à ses nombreuses caractéristiques:

I.1.2.1. L'aluminium pur :

L'aluminium représente environ 8% de la masse de la croûte terrestre, après l'oxygène (46,71%) et le silicium (27,69%), et devant le fer (5,05%).

L'aluminium pur fond à 659°C, sa masse volumique est de 2,7 g×cm⁻³ à 20°C. L'aluminium se trouve à l'état naturel sous différentes formes d'oxyde, comme les silicates d'aluminium qui sont le constituant de base des terres glaises.

La production au niveau industriel de l'aluminium commence à partir de la bauxite, dont le principal constituant est l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃, AlO(OH). C'est une roche rouge foncé dont la couleur rouge est due à sa teneur en fer contenu dans le minerai.

I.1.2.2. Légèreté :

L'aluminium est léger et de plus présente des caractéristiques mécaniques très élevées. Il constitue de ce fait 80% du poids des avions actuels. Il est très utilisé aussi dans les transports terrestres rapides TGV et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile. Bien que, en tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus de 2% de

celles des aciers, ce métal (et les alliages qui en dérivent) arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques.

L'expérience montre que l'allégement obtenu avec une structure en alliage d'aluminium peut atteindre 50% par rapport à une structure équivalente en acier ordinaire ou en acier inoxydable [2].

I.1.2.3. Conductivité électrique et thermique

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus pour les lignes à haute tension. A l'instar du cuivre, l'aluminium, en plus d'une bonne conductivité électrique procure également un fort pouvoir caloporteur ce qui explique par exemple sa présence dans les dispositifs de refroidissements [2].

I.1.2.4. Recyclage :

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusions de l'aluminium ne représente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai. L'expérience montre que les déchets d'aluminium ont toujours une valeur marchande [3].

A la température ambiante, l'aluminium forme très vite une couche d'oxyde Al_2O_3 (alumine), épaisse et adhérente, qui protège le métal. Par contre, ce film d'alumine n'a qu'une résistance chimique limitée. Elle résiste cependant bien dans les solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Par contre, les bases attaquent violemment le métal.

Cette protection peut être améliorée par anodisation: il s'agit d'un traitement qui permet d'obtenir une couche épaisse d' Al_2O_3 mais poreuse, et qui est ensuite colmatée par un traitement à l'eau chaude. Cette anodisation a également un but décoratif, car une coloration est possible par des colorants spéciaux avant le colmatage [4].

I.1.3. Propriétés générales des alliages d'aluminium :

Bien que, en tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus de celle des aciers, ce métal (et les alliages qui en dérivent) arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium porte des propriétés qui, dans bien des circonstances, en font un matériau irremplaçable [5].

Parmi celles-ci, citons ce qui suit :

I.1.3.1 Résistance à chaud

La résistance à chaud est faible au-delà de 100°C, sauf pour la série 2000 (Al-Cu) ou l'on peut atteindre 300°C.

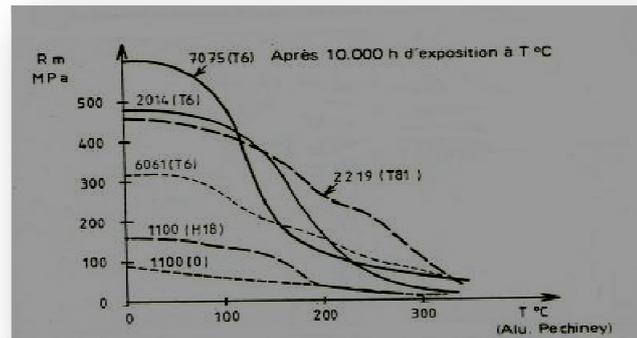


Figure I. 2 : La variation de la résistance à chaud en fonction de la température

I.1.3.2 Résistance à basses températures

De part de leur structure cfc, ces alliages ne sont pas fragiles, d'où leur application en cryogénie.

I.1.3.3 Résistance à la fatigue

La courbe de WÖHLER ne présente pas de coude marqué et l'asymptote horizontale n'est atteinte que vers 108 cycles. En général, le coefficient d'endurance M D R est de l'ordre de 0.5 pour les alliages non trempant, 0.25-0.3 pour les alliages trempant.

I.1.3.4 Résistance à la corrosion

Comme pour l'aluminium non allié, elle est bonne grâce à la formation de la couche protectrice d'oxyde Al_2O_3 et elle peut être améliorée (plus épaisse) par anodisation. Les alliages d'aluminium présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres. Par contre, ils sont sensibles à la corrosion galvanique et des précautions sont à prendre en particulier avec le fer. Les risques de corrosion inter granulaire et de corrosion sous tension existent dans les alliages des séries 2000 et 7000.

I.1.3.5 Mise en forme

L'aluminium a une température de fusion relativement basse ce qui résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. Les alliages d'aluminium sont faciles à laminier (coefficient d'écroutissage $n = 0.2$ à 0.3), facile à emboutir.

Le chaudronnage et le repoussage est aisé. Un point particulier est le filage à chaud qui est très approprié : pour la série 5000 (Al-Mg) plusieurs dizaines de mètre par seconde peuvent être atteints en sortie de filière.

I.1.3.6 Soudage

Le soudage est facile si l'on tient compte de la présence de la couche protectrice d'alumine. Les procédés sont donc des procédés sous gaz protecteur (TIG, MIG) ou sous vide (faisceaux d'électrons). Mais s'il n'y a pas de difficulté pour les alliages non trempant, par contre des problèmes peuvent exister pour les alliages trempant ayant une vitesse de trempe élevée (série 2000 ou Al-Cu). Il peut également exister des dangers de corrosion feuilletée tant, après soudage d'alliages de la série 7000 ou Al-Zn.

I.1.4. Diversité des alliages d'aluminium

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées. Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature.

Tableau I.1: Désignation des séries principales des alliages d'aluminium [6]

Série	Désignation	Élément d'alliage principal	Phase principale présente dans l'alliage
Série 1000	1XXX	99% d'aluminium au minimum	-
Série 2000	2XXX	Cuivre (Cu)	Al ₂ Cu - Al ₂ CuMg
Série 3000	3XXX	Manganèse (Mn)	Al ₆ Mn
Série 4000	4XXX	Silicium (Si)	-
Série 5000	5XXX	Magnésium (Mg)	Al ₃ Mg ₂
Série 6000	6XXX	Magnésium (Mg) et Silicium (Si)	Mg ₂ Si
Série 7000	7XXX	Zinc (Zn)	MgZn ₂

I.1.5 Avantages

- masse volumique faible
- résistance à la corrosion
- caractéristiques mécaniques intéressantes
- durcissement important par traitement thermique
- bas point de fusion (658 °C)
- mise en œuvre assez facile par laminage, forgeage, moulage, formage, étirage, extrusion, métallurgie des poudres

I.1.6 Inconvénients :

- faible résistance à l'usure et à la fatigue
- son coefficient de dilatation et sa conductivité thermique imposent des précautions en soudage et en usinage.
- le grand retrait au moulage (3,5 % à 8,5 % en volume)
- l'élasticité peut être une gêne dans l'usinage [8].

I.2. Alliages aluminium-silicium

Le diagramme d'aluminium montre l'existence de deux solutions solides α et β . La première contient jusqu'à 1,65 % de Si, la seconde contient jusqu'à 3 % d'aluminium.

Un eutectique existe à 12,7 % de Si.

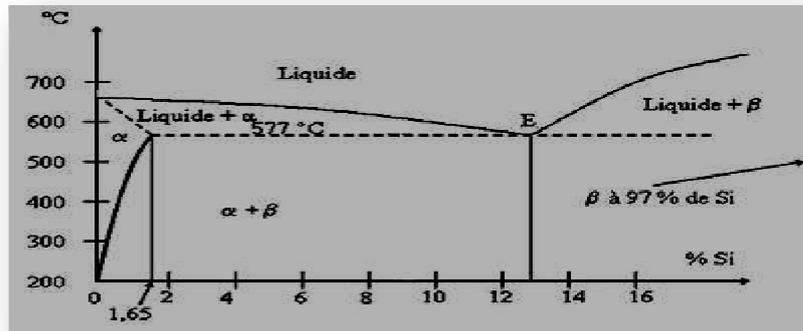


Figure I-3 : Diagramme Al - Si.

La faible solubilité du Si dans l'aluminium et le phénomène de sur fusion font que le Si (b) de l'eutectique forme des cristaux polyédriques importants qui rendent l'alliage fragile et difficilement usinable.

Pour cette raison, tous les alliages Al-Si hypoeutectiques doivent subir un traitement de modification. On traite le bain de fusion avec du sodium (Na), du strontium (Sr) ou encore de l'antimoine (Sb) avant la coulée [8].

Le traitement d'affinage a pour but d'augmenter le nombre de sites de cristallisation de la phase proeutectique et consiste à ajouter des éléments affinant au bain de fusion comme le titane ou le bore pour les hypoeutectiques ou du phosphore pour les hyper eutectiques. Ces deux traitements ont pour effet d'augmenter la résistance mécanique.

I.2.1 L'effet de silicium :

- Améliorer la coulabilité.
- Réduire la criquabilité et l'aptitude à la retassure.
- Diminuer le coefficient de dilatation [8].

D'une manière générale, les Al-Si sont les alliages d'aluminium qui présentent les meilleures propriétés de fonderie.

I.3. Alliages aluminium-cuivre :

Le diagramme d'équilibre Al-Cu fait paraître l'existence d'une solution solide présente jusqu'à 5,65 % de Cu. L'eutectique se situe à 33 % de Cu. On remarque l'existence d'un composé défini Al_2Cu .

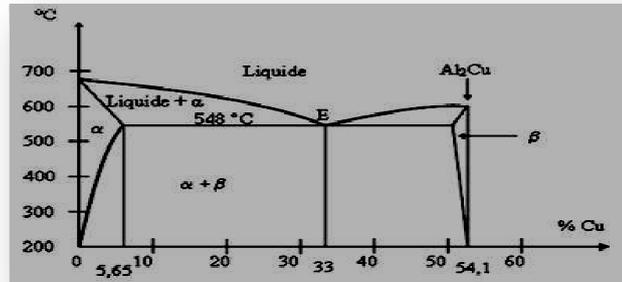


Figure I-4 : Diagramme Al – Cu

Les alliages aluminium-cuivre utilisés dans l'industrie ne dépassent pas une proportion de cuivre supérieure à 12 %.

I.3.1 Avantages :

- Le cuivre accroît les propriétés mécaniques et en particulier la dureté.
- La coulabilité est améliorée par rapport à l'aluminium pur pour des concentrations en cuivre comprises entre 7 et 8 %.

I.3.2. Inconvénients :

- Mauvaise tenue à la corrosion
- Criquabilité importante.

I.4. Les alliages aluminium-magnésium :

Les alliages aluminium-magnésium sont beaucoup moins utilisés que les AS ou même les AU. Il s'agit d'alliages pauvres en silicium, auxquels la teneur en magnésium (comprise entre 3 % et 10 % suivant les nuances) confère une bonne résistance mécanique à l'état brut (F).

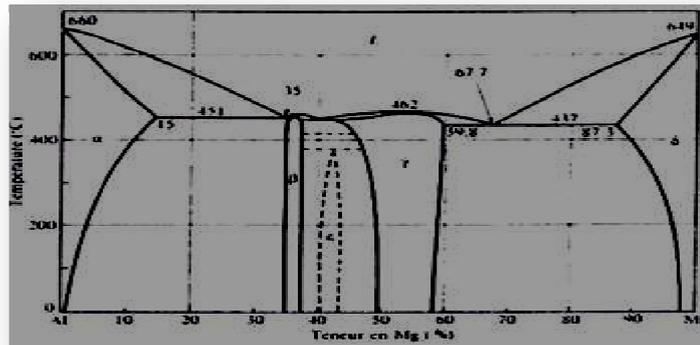


Figure I-5 : Diagramme Al-Mg.

Exemple : A-G9 (51200), est utilisé principalement en moulage sous pression à l'état Y40 (DF). C'est, parmi les AG utilisés pour réaliser des pièces de fonderie, celui qui contient le plus de silicium.

I.4. La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) :

La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) a déjà été étudiée expérimentalement.

La diffraction d'électrons ou de rayons X a montré que des phases métastables, très cohérentes avec la matrice, se formaient avant la phase stable. Ces phases ont par la suite été identifiées par la microscopie électronique à transmission [09].

Les perspectives d'application de ces alliages dans l'industrie automotrice ont mené au rapport des compositions d'alliage des alliages ternaires et quaternaires à différents teneurs de Cu, et avec un décalage de préférence aux compositions excessives en silicium (au-dessus de la stœchiométrie de Mg_2Si) [10]. En outre, la microscopie électronique à haute résolution a exposé une pléthore de nouvelles phases métastables et leur diverse séquence de précipitation. La confusion est provenant de l'utilisation de différentes nomenclatures près de différents chercheurs pour les mêmes phases. Un cadre logique qui entoure les détails de précipitation des phases métastables dans les alliages de la série 6xxx est nécessaire [10].

I.5. Conclusion :

L'aluminium et ses alliages sont employés intensivement dans les applications exigeant des matériaux dont les caractéristiques générales sont en relation avec le poids, la

résistance à la corrosion aux conditions atmosphériques, et la bonne conductivité électrique et thermique. Pour des applications d'industrie de transformation, les alliages d'aluminium travaillés les plus employés couramment sont de la série 1XXX, 3XXX, 4XXX, 5XXX, et 6XXX.

Les alliages d'aluminium utilisés dans applications structurales en aéronautiques sont alliages structuraux en aluminium couverts de couche mince (revêtement) d'aluminium pur. Les industries automotrices telles que aéronautiques et automobiles représentent le marché principal pour l'aluminium et ses alliages, suivies des industries agricoles et domestiques.

Chapitre II

Généralités sur les couches minces métalliques

Chapitre II

Généralités sur les couches minces métalliques

II.1. Introduction :

Ce chapitre est réservé à la présentation de certaines notions générales sur les des couches minces métalliques, à cet effet, nous :

Rappelons les propriétés fondamentales relatives à la structure des métaux et alliages métalliques.

II.2. Structure de la matière :

La matière est composée de particules discrètes, ayant une taille sub-microscopique, dont les lois de comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière sont très variés depuis le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression jusqu'à l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal.

Les matériaux sont classés suivant différents critères comme par exemple leur composition, leur structure ou leurs propriétés. Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures **atomiques [11]** :

- Les métaux et leurs alliages (liaison métalliques).
- Les polymères organiques (liaisons covalentes et liaisons secondaires).
- Les céramiques (liaisons ioniques et liaisons covalentes).

Les alliages métalliques sont, en général, les combinaisons de deux ou de plusieurs métaux par exemple sous forme de couches minces métalliques, les alliages de Fe-Ni ou Fe-Co-Ni, Ni-P, Ni-P-W.... Ainsi, plusieurs techniques expérimentales ont été développées à la fin du 20^{ème} siècle permettant l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques.

Les métaux et leurs alliages sont ordinairement bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et opaques à la lumière visible qu'ils réfléchissent.

Pour comprendre les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux ; il est nécessaire d'étudier l'état de la matière; c'est l'étude de la structure qui peut être cristalline ou amorphe.

II.2.1. Etat amorphe et état cristallin :

La structure cristalline résulte des contraintes géométriques imposées par la taille des atomes, la force coulombienne des ions et atomes chargés et les propriétés d'orientation dues aux liaisons chimiques. C'est pourquoi il existe, a priori, plusieurs types de solides.

Le plus souvent, les matériaux solides sont classés selon des critères macroscopiques tels que la couleur, la dureté, la conductibilité, la nature chimique, etc....seulement ces critères ne sont pas fondamentaux en ce sens qu'il existe une infinité de couleur, de degré de dureté, En cristallographie le critère le mieux adapté est l'arrangement atomique ou la structure du solide.

En effet, en 1912 Friedrich et Knipping [12], en utilisant la technique de diffraction des rayons X, constatent pour la première fois que certains matériaux présentent une structure spatiale périodique alors que d'autres non ; ces travaux de recherche avaient montré que, lorsque les solides sont soumis à un faisceau de rayon « X », ou d'électrons, produisent l'un des diagrammes de diffraction fondamentaux d'une structure cristalline représenté sur la figure .1, à savoir que :

- a) Solide monocristallin
- b) Solide polycristallin
- c) Solide amorphe

Sur la figure (II.1) ; les diagrammes (a) et (b) se caractérisent par un certain ordre dans les solides correspondants alors que le diagramme (c) ne montre aucun ordre. Donc il est devenu évident de classer les matériaux en solides ordonnés et solides désordonnés.

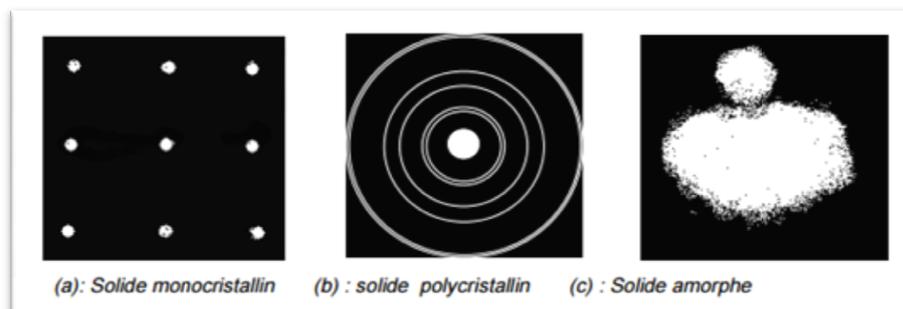


Figure II.1 : Diagrammes de diffraction fondamentaux d'une structure cristalline [12].

Les solides où un ordre règne sur une distance très grande comparée à la distance interatomique sont dits solides cristallins; Ils forment l'état cristallin. Cet état se subdivise en deux sous états : monocristallin et polycristallin.

Dans l'état monocristallin, l'arrangement atomique se répète d'une manière régulière dans les trois directions de l'espace à travers tout le solide. Cette répétition est identique en termes de composition, orientation et position des atomes. On dit qu'un monocristal à une seule orientation, (figure II .2 (a)).

Dans l'état polycristallin, l'arrangement comporte plusieurs orientations se juxtaposant les unes aux autres, la figure II .2 (b) schématise cet état.

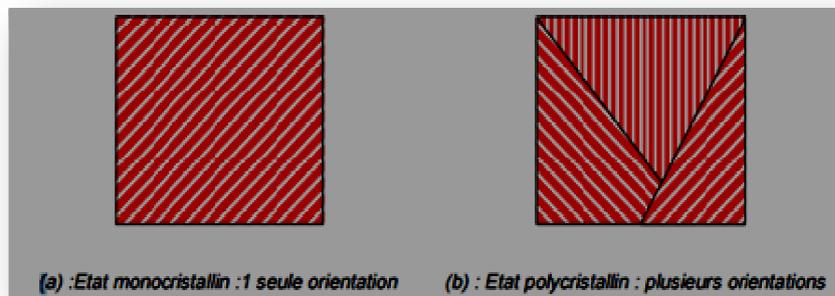


Figure II.2 : Représentation schématique de l'état cristallin.

Toute structure de la matière qui n'est pas cristalline est dite amorphe (voir la figure II.1.c).

Dans cet état on perd la périodicité, il y a un certain degré d'ordre uniquement au voisinage immédiat d'un point donné, les premiers atomes voisins généralement. Il y a peu ou pas d'ordre sur une longueur comparable à la distance entre deux points identiques de l'état cristallin. Parmi les solides amorphes il y a certains alliages métalliques, semiconducteurs, verres, certaines formes de l'antimoine, les plastiques, etc.

II.3. Notion de couche mince :

L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques qui sont fortement influencées par les conditions expérimentales utilisées. Avant de citer quelques caractéristiques essentielles des couches minces métalliques, rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est un

matériau dont l'une des dimensions appelée épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle puisse atteindre dans certains cas l'ordre du nanomètre, elle peut donc être considérée comme étant bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation importante dans ces propriétés physiques en général et notamment en ce qui concerne les phénomènes de transport. A cet effet nous présenterons brièvement à la fin de ce chapitre certaines propriétés liées aux effets dimensionnels dans les couches minces métalliques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Ces effets qui se manifestent considérablement dans les phénomènes de transport sont essentiellement dus au fait que l'épaisseur de la couche mince soit comparable au libres parcours moyens dus aux divers types de diffusions tels que ceux des phonons, des surfaces externes et des joints de grains.

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

L'environnement dans lequel elle est élaboré et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur ses propriétés physiques. Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de zéro sur son support appelé substrat. On est généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement thermique post-déposition destiné à en améliorer la structure métallique de la couche mince élaborée. Quel que soit le procédé utilisé, il est intuitif qu'en deçà d'une certaine épaisseur une couche mince ne sera pas continue mais constituée d'ilots plus ou moins étendus et plus ou moins proches les uns des autres. Seules les couches minces métalliques dites continues peuvent avoir un intérêt pratique. Notons

cependant que cette notion de continuité dépend à la fois du matériau et du procédé de fabrication.

II.4. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits par la (figure II.3).

Au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou bombardement ionique. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'atomes [13]. Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat.

Pendant leur déplacement, les atomes interagissent entre eux; créant ainsi des nucleus appelés aussi «clusters» ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres [13].

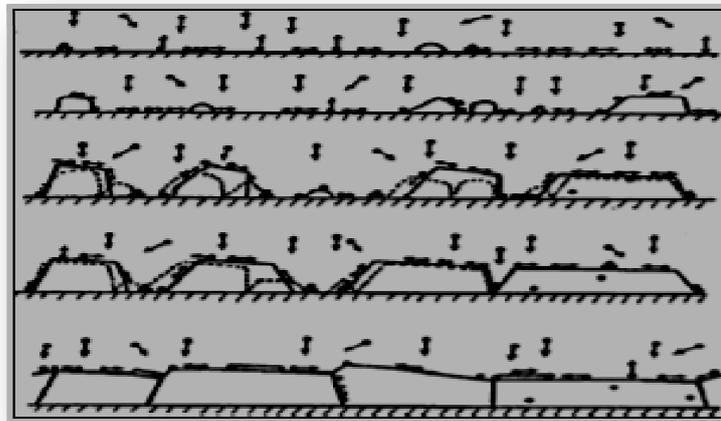


Figure II.3 : Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îlots.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation.

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens.

Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles.

Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires [14], comme étant :

II.4.1. De type îles (appelé Volmer-Weber):

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

II.4.2. De type couche (appelé Frank-Van der Merwe):

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

II.4.3. De type mixte (appelé Stranski-Krastanov):

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

La figure II.4 présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la

quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue [14].

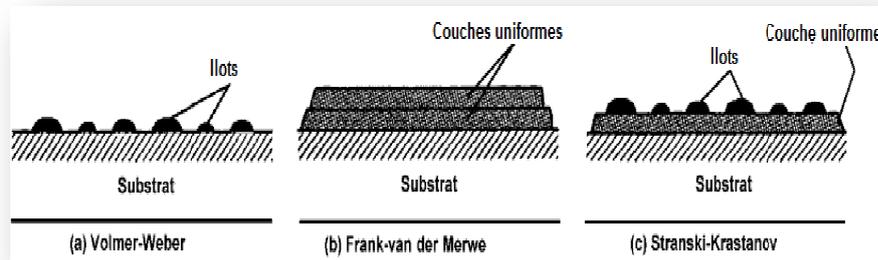


Figure II.4 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

II.5. Notion de la surface à revêtir :

La nature des substrats, ainsi que leur état de surface, affectent énormément les propriétés physiques de dépôt. Pour obtenir une bonne qualité de ce dernier, quel que soit son procédé d'élaboration, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes. Cela permet d'éviter les éventuels problèmes d'adhérence et de provoquer une activation de la surface.

Le nettoyage se fait en deux traitements essentiels: nettoyage chimique et nettoyage ionique, qui sont précédés généralement par un polissage mécanique dans le cas des substrats métalliques afin d'améliorer leurs état de surface.

II.5.1. Polissage mécanique :

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales dans des conditions métallographiques standard (le dégrossissage et le finissage). La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés (en SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau pour éviter l'échauffement du substrat.

Ce type de polissage permet d'éliminer qualitativement les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique [15]. Il permet aussi de supprimer éventuellement tout défaut de surface.

La seconde étape consiste à finir le polissage en frottant la surface sur des papiers de feutre en rotation en présence d'alumine et de l'eau ou de la patte diamantée.

II.5.2. Dégraissage chimique :

Le nettoyage chimique permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les poussières, les graisses, les résines, et les oxydes qui se trouvent sur la surface du substrat.

Il s'opère sur deux bains de solvants organiques activés sous ultra-sons sur une durée qui dépend de l'état du substrat.

Le premier nettoyage est généralement réalisé dans un bain d'acétone et le second dans un bain d'éthanol pur.

II.5.3. Décapage ionique

Le décapage est un bombardement ionique in situ qui consiste à bombarder le substrat par des ions de gaz neutre pour éliminer tout ce qui persiste après le nettoyage chimique et donne des surfaces très propres et très lisses. Le plus souvent, le nettoyage des surfaces métalliques se fait par un plasma d'argon ou d'hydrogène [15].

II.6. Mesure de l'épaisseur :

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, sa détermination est par conséquent fondamentale dans toute étude envisagée. Parmi les méthodes permettant cette détermination, on trouve la pesée qui donne l'épaisseur e en fonction de la masse déposée m selon la relation : $e = m/S.\rho$

Où S et ρ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée. La notion d'épaisseur peut être considérée sous deux aspects différents et l'on privilégiera l'un ou l'autre selon les applications: Dans les applications de la couche sont du type "optique", c'est l'épaisseur optique qui sera le critère retenu.

II.7. Détermination de la structure :

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X traversant ledit matériau. Avec les films, eu égard à leur faible épaisseur, cette technique manque de sensibilité, de plus la présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type orientation préférentielle des grains, macro et micro contraintes liées au processus de préparation.

Il faudra donc prendre des précautions particulières si l'on veut à l'aide des RX obtenir des informations utiles sur la structure (ainsi un substrat monocristallin, typique d'une application sur semi conducteur, induit des angles de diffraction spécifiques qui se superposent et dépassent en intensité le signal couche mince).

II.8. Morphologie d'une couche mince :

Le microscope électronique à balayage (MEB) peut être utilisé pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, mais en outre, le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. Le grossissement d'un MEB varie généralement de 20 à 105, tandis que la résolution est typiquement de 10 nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3nm.

II.9. Composition :

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est sans doute l'analyse de sa composition. Les méthodes analytiques classiques sont le plus souvent en défaut en raison du peu de matière dont on dispose d'une part, et d'autre part, en raison de l'exigence de séparation totale du film et du substrat. Les méthodes non destructives d'analyse de surface, susceptibles de détecter une monocouche. Parmi les méthodes utilisées pour l'analyse de la composition, on a :

- Spectrophotométrie : Xray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- Sonde électronique de Castaing : electron probe microanalysis (EPM)
- Spectrométrie de masse: Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)
- Technique RBS: Rutherford Back Scattering (RBS)

L'amélioration des propriétés mécaniques exige plus la compréhension de l'évolution microstructural; Pour cela, plusieurs études ont été conduites sur la caractérisation microstructurale [9].

Il existe plusieurs méthodes permettant de préparer des matériaux amorphes [16]:

- La trempe ultrarapide d'un liquide fondu ;
- La condensation de vapeurs sur substrat froid par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. Ceci permet de fabriquer des couches minces ayant les propriétés de systèmes de basse dimensionnalité.
- Le bombardement ionique ;
- L'électrolyse ;
- L'amorphisation à l'état solide.

II .10.conclusion :

L'étude des couches minces métalliques est très importante ; elle est basée sur leurs méthodes d'élaboration et sur celles permettant leurs caractérisations. L'expérience a montré que les propriétés physiques (électriques, magnétiques, mécaniques, et thermiques) sont largement influencées par deux critères essentiels :

- Le matériau qui le constitue et la méthode de leur élaboration.
- Les effets dimensionnels, qui induisent des différences considérables par rapport au métal massif.

Chapitre III

Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces

Chapitre III

Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces

III.1. Introduction :

Nous commençons par rappeler très brièvement quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces métalliques. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

Les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation. Les méthodes chimiques et électrochimiques.

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche scientifique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angstrom) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée à la méthode de dépôt. Nous citons dans ce qui suit quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces métalliques.

III.2. Revêtement :

Le revêtement est un terme qui désigne toute couche de métal obtenue sur une surface par un procédé de recouvrement, tel que la surface du métal les modifications du matériau de presque homogène pour que la qualité de la couche soit définie par son épaisseur.

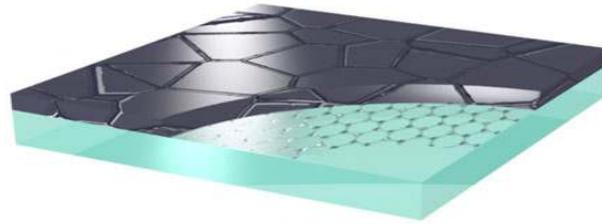


Figure III.1 : Revêtement sur un substrat

III.2.1. Revêtement par voie sèche :

III.2.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur :

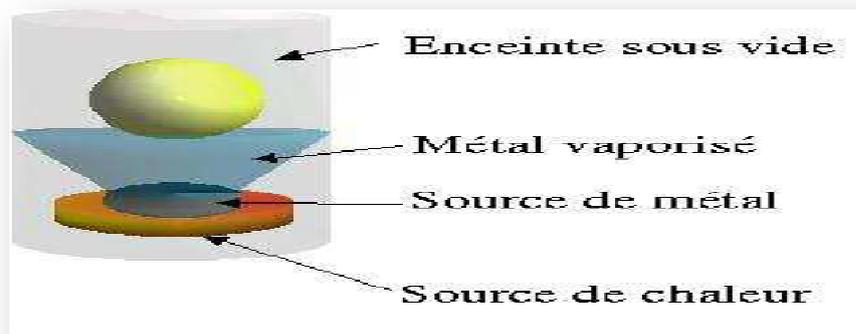


Figure III-2: schéma représente le dépôt PVD [18].

Les dépôts PVD utilisent tous les techniques possibles permettant la limitation de la taille de la pièce à traiter et l'augmentation du cout du traitement ce qui nous permet d'avoir une qualité du dépôt la plus meilleure.

- **Evaporation thermique:**

Le traitement des pièces de géométrie complexe est très difficile vu que le flux d'atomes ou de molécules du corps à déposer est très directif. Pour élaborer des alliages ont procédé à une évaporation directe d'un alliage « mère » ou à une Co-évaporation de tous les constituants formant l'alliage désire mais pour certains composes tels que TiO₂, TiN, CdS... On procède l'évaporation réactive.

- **Dépôt ionique: (Ion Plating) :**

On confère une énergie de plus en plus grande aux particules vaporisées, excitées et même ionisées grâce à la création d'un plasma soit d'argon soit de gaz réactif entre la source d'évaporation et le porte-substrat.

- **La pulvérisation cathodique (Sputtering) :**

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat. Cette technique a été utilisée depuis 1964, pour pré aérer des alliages de métaux, sous basse pression [19].

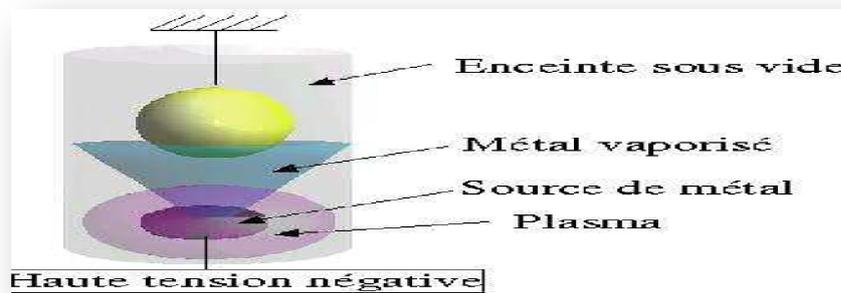


Figure III-3 : Pulvérisation cathodique [18].

La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [20]. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer.

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un " gaspillage " d'une grande partie du matériau cible [21].

- **Evaporation par arcs:**

Les arcs électriques ont des effets qui permettent la sublimation du matériau cible et l'augmentation de la vitesse des dépôts. La réalisation de multicouches alternées ou de nanomatériaux composites est possible en utilisant plusieurs sources

III.2.1.2. Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse (CVD) :

Afin de provoquer une réaction chimique on amène l'halogénure comme étant un composé volatil au voisinage de la surface à recouvrir et donc cette réaction chimique conduit au dépôt d'un produit solide qui réalise soit en enceinte semi-étanche soit sous flux gazeux. De nombreux matériaux peuvent être déposés sur des substrats divers, avec une très bonne adhérence et une épaisseur importante. Les applications dans les domaines de l'usure, du frottement et de l'oxydation sont classiques.

- **Projection thermique :**

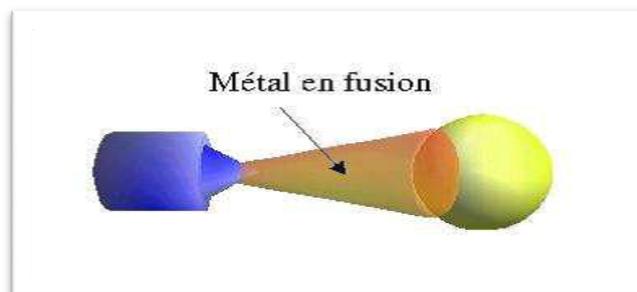


Figure III-4 : dépôt par projection thermique [18].

Le principe consiste essentiellement à fondre le matériau d'apport sur la surface du substrat par projection grâce à un gaz vecteur. Le mode opératoire se résume par: On fonde la matière à déposer totalement ou partiellement dans une source de chaleur, la pulvérisation de la matière se fait par un gaz vecteur enfin les gouttelettes formées seront transportées jusqu'à la surface à revêtir [22].

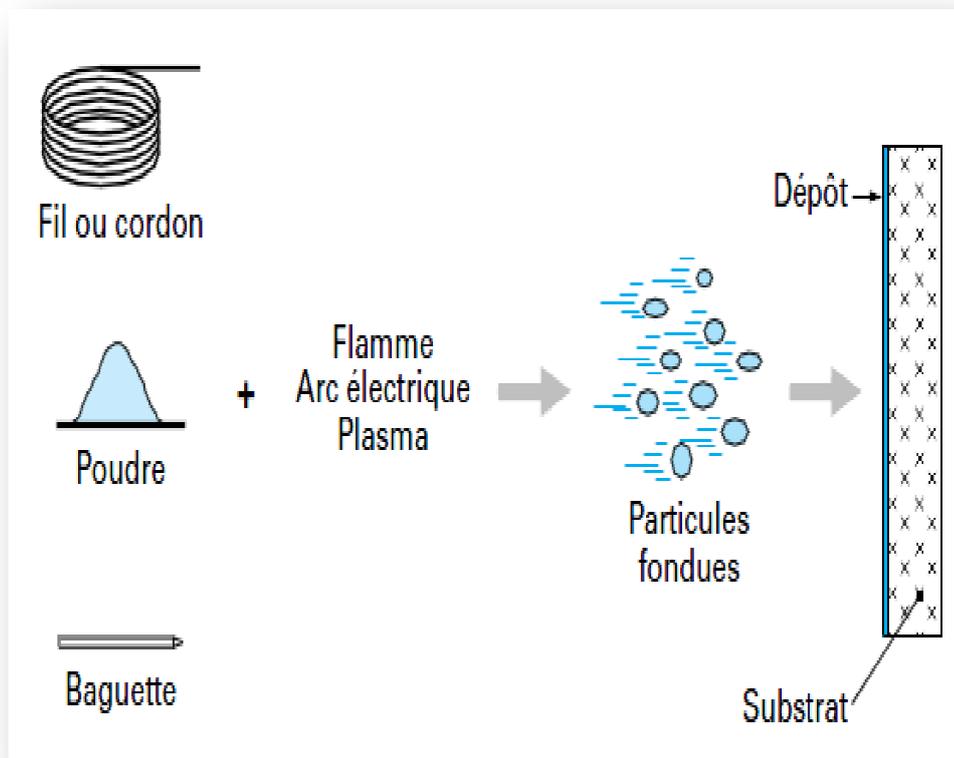


Figure III-5 : Principe fondamental de la projection thermique (doc. AREGA) [21]

Il existe deux type de projection :

- ✓ **Projection thermique flamme:** C'est la projection qui utilise l'énergie calorifique de la combustion de gaz
- ✓ **Projection thermique par arc électrique:** Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables, un jet d'air comprime pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat.

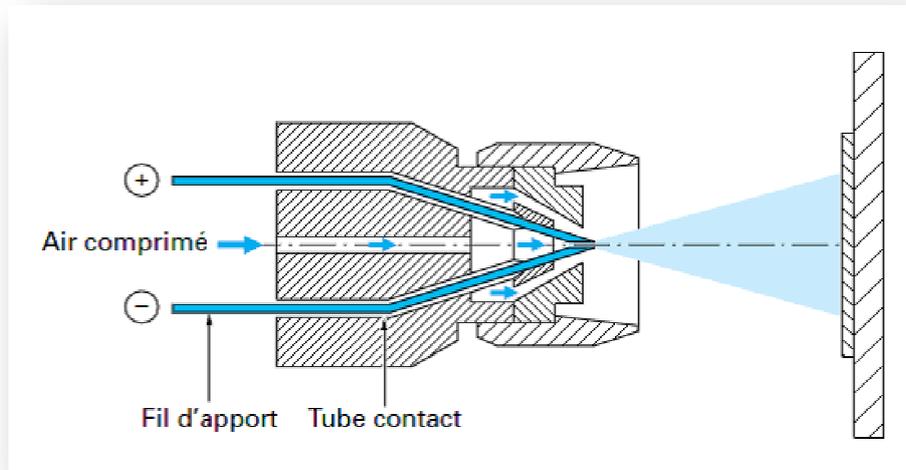


Figure III-6 : Principe de fonctionnement d'un pistolet arc électrique [21]

✓ **Projection thermique plasma souffle:**

Le plasma est considéré comme le 4^e état de la matière. Solide Liquide Gaz Plasma
 La source thermique est un arc électrique éclatant entre une cathode et une anode dans un plasma gazeux donnant naissance à un flux gazeux à une très haute température généralement supérieure à 15000°C étranglé dans une tuyère et l'échappement se fait à une vitesse très grande. C'est à l'intérieur de ce jet de plasma à haute énergie que l'on injecte le matériau d'apport sous forme de poudre véhiculée par un gaz porteur. Les particules sont fondues et transportées par ce jet de gaz sur le substrat.

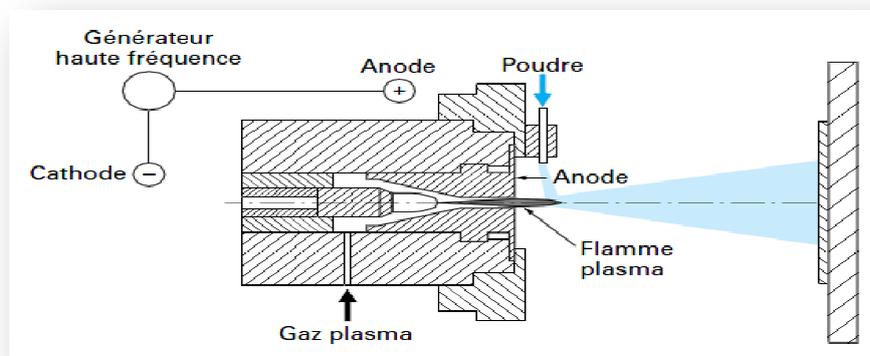


Figure III-7: Principe de fonctionnement d'une torche plasma [22].

III.3. conclusion :

L'étude du contexte industriel a permis de mettre en évidence que le traitement de surface est une activité polluante. Ils sont soumis à différents textes réglementaires dont ils ont comme objectifs d'une part la réduction des rejets polluants (en termes de concentration et de débits) et d'autre part la valorisation des déchets (recyclage, régénération, récupération). La fonctionnalisation des surfaces a toujours fait partie des procédés industriels de fabrication, pour des raisons cosmétiques ou pour lutter contre la corrosion des métaux. De plus en plus, de nouvelles fonctions sont ajoutées aux surfaces des objets, et de nouveaux procédés sont mis au point pour assurer des fonctions déjà existantes, en réponse à des enjeux économiques ou environnementaux.

Les nouveaux procédés de traitement concernent aussi bien de nouvelles fonctions de surface que l'évolution des procédés de traitement inadaptés au contexte de la société actuelle. Les procédés de traitement ou de « fonctionnalisation » des surfaces sont extrêmement variés, faisant intervenir des briques technologiques telles que la pulvérisation par plasma, le traitement chimique de la surface ou du matériau de base de l'objet induisant une modification physico-chimique des surfaces, le greffage de fonctions moléculaires, la nano-structuration des surfaces, texturation, les procédés sol-gel, la mise en forme par attaque chimique sèche ou humide, les dépôts de poudre par voie électrostatique et le traitement par laser des surfaces métalliques, le polissage et nano-polissage.

Chapitre IV

Technique experimental

CHAPITRE IV

TECHNIQUE EXPERIMENTAL

IV.1 Elaboration des couches minces :

IV.1.1. Introduction :

Les propriétés des couches minces dépendent de nombreux paramètres tels que l'épaisseur, la structure, la morphologie, la composition chimique, etc. La complexité de tous ces paramètres ne permet pas d'étudier facilement l'influence de chacun d'eux. Des couches Al-Si-Cu-Mg ont été élaborées par évaporation thermique PVD à température ambiante (Solidification rapide). En faisant varier la quantité de Silicium 7%-10%-13%-22% dans chaque dépôt. Conçu et réalisé au Centre des développements des Technologies Avancée CDTA.

IV.1.2. Expérimentation :

Dépôt d'une couche mince : Des échantillons d'épaisseur environ 370 μ m et de 1cm² d'aire en Verre –Acier Inoxydable et Silicium sont utilisés comme substrats par le procédé PVD ; ce dernier est présenté sur la figure ci-dessous :



Figure IV-1 :Système de dépôt des couches minces par évaporation thermique.

IV.1.3. Procédure de dépôt :

Après le nettoyage des substrats ; ces derniers sont fixés sur la surface du porte substrat en Acier Inoxydable.

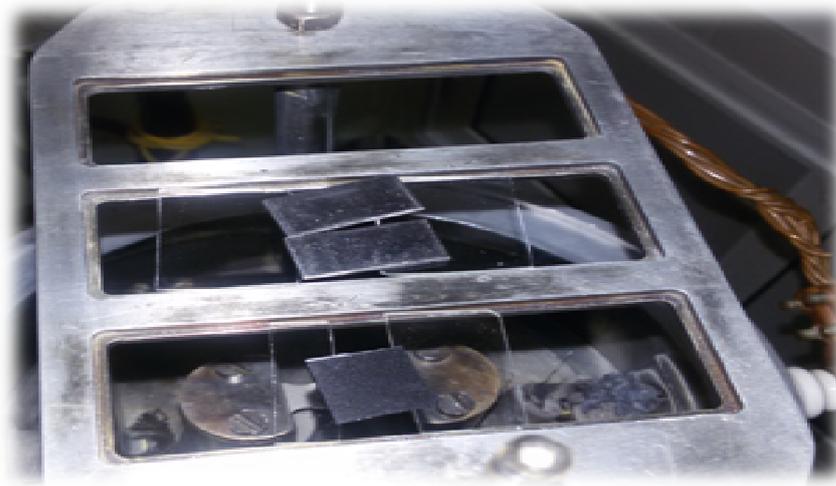


Figure IV-2 : Ensemble porte substrat et les substrats.

Pour notre étude ; les conditions d'élaboration de nos revêtements Al-Si-Cu-Mg sont résumés dans le tableau. **IV.1**

Tableau IV.1 : conditions d'élaboration d'Al-Si-Cu-Mg

Conditions de dépôt Alliage	T=25°C			
	m (mg)	P1 (mbar)	P2 (mbar)	Pt (mbar)
Al-Si7-Cu2-Mg2	60.15	2.56 10 ⁻²	3.11 10 ⁻⁵	2.7 10 ⁻⁴
Al-Si10-Cu2-Mg2	62.04	2.45 10 ⁻²	2.8 10 ⁻⁵	2.2 10 ⁻⁴
Al-Si13-Cu2-Mg2	61.5	2.62 10 ⁻²	3.75 10 ⁻⁵	1.98 10 ⁻⁴
Al-Si22-Cu2-Mg2	60.7	2.4 10 ⁻²	4.23 10 ⁻⁵	2.7 10 ⁻⁴

L'alliage à évaporer est porté par un creuset en tungstène et tenu entre deux bornes pour être alimenté en courant Figure IV-3 :



Figure IV-3 : Creuset en tungstène.

Les grains vaporisés non réfléchissent perpendiculairement sur les substrats vont se déposent sur les parois de flasque



Figure IV-4 : Flasque avant la formation de dépôt



Figure IV-5 : Flasque après la formation de dépôt

Les dépôts formés sur les substrats en Verre Acier Inox et Silicium sont montrés aux figures ci-dessous :

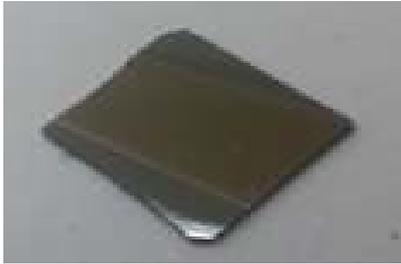


Figure IV-6 : dépôt sur Silicium.



Figure IV-7 : dépôt sur Acier Inoxydable.

IV.1.4. Système de pompage :

Il est composé de deux pompes à vide : une pompe primaire (pompe à palette LeyboldeHearaeus D40B (débit : 4 m³/h), avec laquelle nous atteignons une pression de 10⁻³ Torr.

Une pompe secondaire d'huile (pompe à diffusion) Edward 100 (débit : 200 l/s, qui permet d'atteindre une pression de 10⁻⁶ Torr. cette partie assure deux fonctions, d'un part le pré-vidage de l'enceinte et son maintien sous un vide inférieur à 10⁻⁵ Torr .

La pression est mesurée par une jauge Alcate type Pirani pour le vide primaire et pour le secondaire par une jauge Alcate, de type Penning.

1 Torr = 1.33 mbar. La masse utile au cours de dépôt est environnant 60 mg d'après plusieurs essais précédente sur cette appareil.

IV.1.5. Solidification rapide des alliages métalliques

Le procédé PVD consiste à refroidir suffisamment vite l'alliage liquide. Lorsque la vitesse de refroidissement du liquide augmente, la mise en ordre associée au phénomène de solidification tend à démarrer à une température plus basse que la température "normale" de solidification (c'est à dire celle observée en cas de refroidissement très lent). De plus, un intervalle de température est alors nécessaire pour que l'arrangement cristallin se réalise complètement. Ce retard à la solidification traduit la plus ou moins grande difficulté de mise en ordre des espèces présentes dans le liquide pour produire le cristal solide. Il peut varier considérablement selon la nature des constituants du liquide.

Pour les liquides constitués d'atomes d'une seule espèce comme par exemple les liquides de métaux purs, la mise en ordre associé à la solidification est relativement facile. Dans ce cas, un état totalement ou partiellement amorphe ne peut être obtenu qu'à condition de pratiquer des vitesses de refroidissement extrêmement élevées. Pour les composés, la difficulté de mise en ordre augmente à mesure que le nombre de composants augmente. La mise en ordre devient particulièrement difficile pour les liquides constitués de molécules complexes, de nombreux éléments ou refroidir le liquide par des vitesses plus élevées. La nature produit final (des rubans, des fils ou des poudres) est variable en fonction des constitutions du métal refroidi, vitesse de refroidissement, et la technique de préparation utilisée.

IV.1.6. Préparation des substrats avant dépôts :

La préparation de la surface des substrats avant chaque opération de dépôt est une étape importante, car elle influe beaucoup sur la qualité du dépôt. Une surface mal nettoyée donnera forcément un dépôt qui n'adhère pas à la surface de substrat.

Les substrats utilisés et qui ont subi des étapes de nettoyage chimique sont le silicium et le verre alors que l'acier des étapes de polissage avant d'être nettoyé chimiquement.

IV.1.6.1. Polissage des substrats d'acier inoxydable :

Le polissage mécanique est une étape couramment utilisée pour la préparation préalable des substrats, spécialement pour les matériaux multiphasés qui sont difficilement préparés par un polissage chimique ou électrolytique.

Le polissage est essentiellement une opération de finition qui a pour but, d'éliminer les défauts superficiels tels que les fissures, les porosités ou l'inclusion, l'imperfection géométrique (rugosité) et de maîtriser l'aspect de surface. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tous d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (aluminium en suspension aqueuse ou pâte diamantée...). A l'aide d'une polisseuse MECAPOL 230, on poli les substrats d'acier inoxydable et de XC48, on utilisant des papiers avec des particules abrasives, sorte de papier de verre, mais avec une taille de particules plus fine et maîtrisée.

En fait, la taille des particules va de P240 à P2500 (la nomenclature la plus employée pour la tailles des grains des papiers de celle de L'ISO 6344 taille moyenne des grains 58.5 à 8.4 μm).

La polisseuse MECAPOL 230 est conforme à la norme CE. Elle est de 470 mm de largeur, 175 /320 mm d' hauteur et 680mm de profondeur, elle pèse 39 kg.

L'accélération du plateau peut être progressive et la rotation de celui-ci peut se faire dans les deux sens.



Figure IV-8: polisseuse MECAPOL 230.

IV.1.6.2. Le nettoyage des substrats :

Le nettoyage chimique permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les poussières, les graisses, les résines, et les oxydes qui se trouvent sur la surface du substrat.

Il s'opère sur deux bains de solvants organiques activés sous ultra-sons sur une durée qui dépend de l'état du substrat.

En effet, toute impureté se trouvant à la surface des substrats de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence.

Les substrats sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Acétone pure (99.5%).
- Ethanol (99.5%).
- Acétone récupéré.
- Ethanol récupéré.

Toutes les séquences ont été effectuées dans un bac à ultra-son sous vibration pendant 10 minutes. A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau dés ionisée et séché à l'air comprimé après stockés dans des piluliers contenant l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.



Figure IV-9 : bain d'acéton

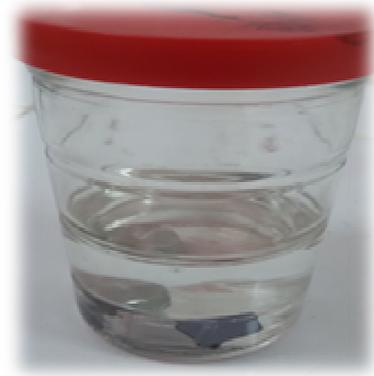


Figure IV-10: bain d'éthanol.

IV.2. Techniques de caractérisation

IV.2.1. Introduction

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesures de chaque méthode

IV.2.2. Microscope optique métallographique :

- **Principe :**

C'est un instrument optique muni d'un objectif et d'un oculaire, qui permet de grossir l'image d'un objet de petite dimension (grossissement) et de séparer les détails de cette image (résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Le pouvoir de résolution du microscope optique ne dépasse guère 1500 x.

L'objet à observer est placé devant la première lentille qui est l'objectif et l'observation se fait par la réflexion de la lumière sur la surface de l'échantillon. Le faisceau incident fourni par un illuminateur est dévié par une lame semi-réfléchissante ou un prisme et traverse l'objectif pour éclairer l'objectif.



Figure IV-11 : Microscope optique métallographie ZEISS AXIO IMARER A2.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope marque ZEISS AXIO IMARER A2, équipé d'un camera AXIOCAM MRC5.

Le microscope est lié avec un micro-ordinateur et les différentes micrographies obtenues sont traitées à l'aide du logiciel AXIO vision 4.6. Les parties essentielles du microscope sont :

- Une platine orientable destinée à recevoir l'échantillon.
- Un dispositif d'éclairage qui comporte plusieurs parties : une source lumineuse et un illuminateur qui, permet l'éclairage uniforme de l'objectif.

Un dispositif d'observation constitué d'un objectif, dont le grossissement peut aller de 50 à 1000 fois (X5, X10, X20, X50, X100), d'un oculaire pour observation avec l'œil et d'un projectif pour photographie.

IV.2.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet l'étude cristallographie des phases au sein des alliages métalliques.

- **Principe :**

Lorsqu'un faisceau de rayon X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport au plan atomique doit avoir lieu sur un angle particulier.

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

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

Ou :

d_{hkl} : est la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l).

θ : angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin.

λ : la longueur d'onde des photons X



Figure IV-12 : 8Diffraction Bruker D8 Advence.

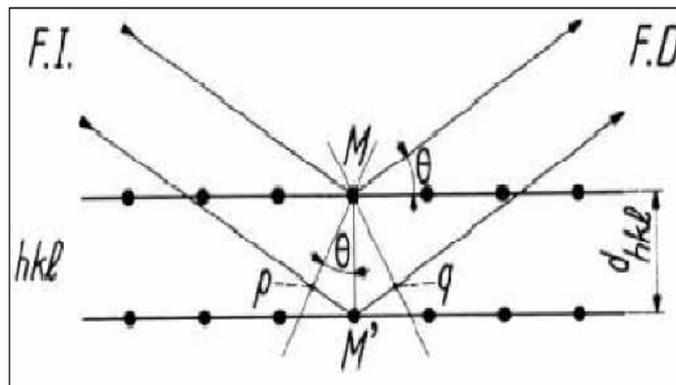


Figure IV-13 : principe de diffraction des rayons X.

Configuration Bragg-Brantano :

En diffraction X la configuration Bragg-Brantno, appelée aussi $\theta/2\theta$ est la plus utilisée. L'angle d'incidence θ séparant le faisceau incident de rayon X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface d'échantillon.

Cela signifie que les plans sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface.

L'échantillon tourne de l'axe du goniomètre à une vitesse $w = d\theta / dt$ constante.

Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec une vitesse double $\dot{\omega} = 2\dot{\omega}$.

Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins sensible quand l'épaisseur des couches mince devient de plus faible.

Le diffractomètre utilisé pour cette étude était un Bruker D8 Advance, il utilise le montage de Bragg-Brentano avec une configuration $\theta-2\theta$ (thêta deux thêta).

La source des rayons X est une anticathode de cuivre, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. La plage d'acquisition de la diffraction est située entre 0° et 90° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° et son angle d'incidence minimale est de 0.1° (configuration en incidence rasante $\Omega = 2^\circ$)

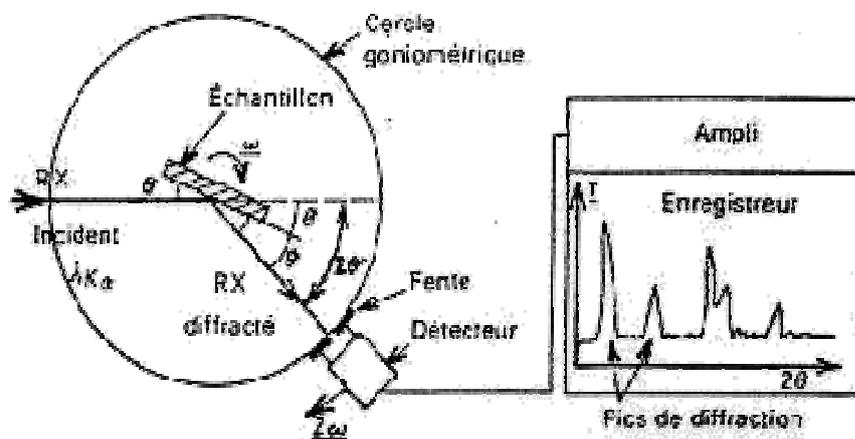


Figure IV-14 : configuration Bragg-Brentano ($\theta- 2\theta$).

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau II.5 rassemble les quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline.

La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres, la détermination :

- Des phases présentes,
- Des contraintes résiduelles,
- Du paramètre de maille,
- De la taille des grains.

Tableau IV.2: tableau récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques.

Position des pics de diffraction (2θ)	<ul style="list-style-type: none"> - Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique - Composition d'une solution solide - Transformation ordre-désordre
Variation de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$)	- Contraintes résiduelles
Variation d'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	- Texture cristallographique mesure d'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction	<ul style="list-style-type: none"> - Taille de grain (cristallite), - Micro déformation (taux d'écroutissage)

IV.2.4. Microscope électronique à balayage

IV.2.4.1. Introduction

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (c'est-à-dire son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension inférieur à $0.2\mu\text{m}$ ne peut être observé de plus courte longueur d'onde. Il existe deux types de microscopes électroniques :

- **En transmission** : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (q. q dizaines de nm).
- **En réflexion** : ils opérant à la surface d'objets massifs. Ces microscopes sont dits à balayage lorsque l'image est obtenue point par point ($6\text{à}10\text{ nm}$).
- **Principe**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident (Duval, 1993).

La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie et les microstructures des couches (en coupe transverse) et pour mesurer leur épaisseur.



Figure IV-15: JOEL JSM_6360LV.

Dans le MEB, la plus grande importance est de donner au système de formation des images, grâce à un faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés.

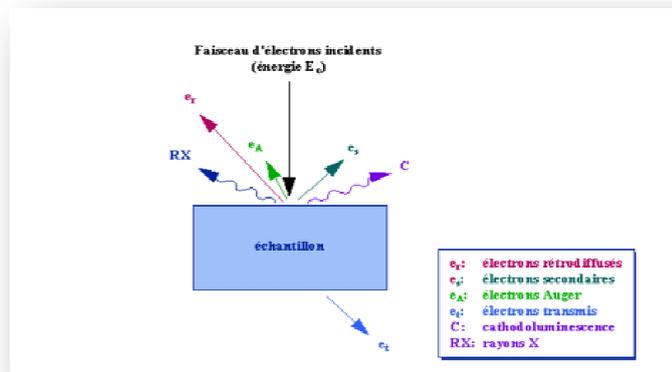


Figure IV-16: différentes émissions et particules produites par l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon.

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétro diffusés, etc

L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est siège de divers phénomènes, entre autres : diffusion et diffraction des électrons ; émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger ; émission de photons lumineux ; absorption d'électrons ; création de défauts et de photons ; formation de champs électriques ou champs magnétiques.

Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image, Si On dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

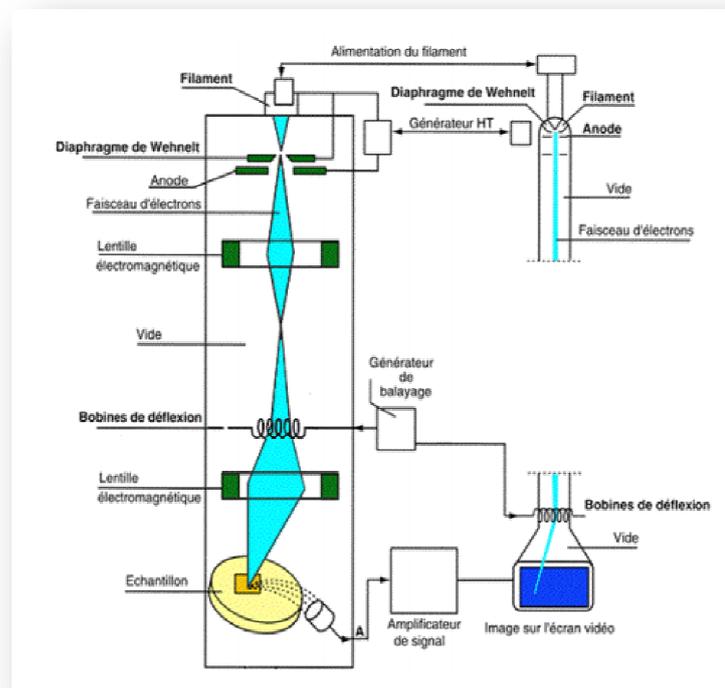


Figure IV-17: Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

Après amplification, le signal électrique d'un détecteur sélectionné sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet ; l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type choisi d'informations.

IV.2.4.2 Métalliseur MEB :

Pour que l'échantillon remette les électrons à l'intérieur de la chambre d'observation de microscope, celui –ci doit être recouvert d'une fine couche de métal. Cette étape est réalisée à l'aide d'une métalliseuse qui va permettre la mise en place de cette fine pellicule d'or/palladium d'environ 2 à 3 nm d'épaisseur.



Figure IV-18: Sputter Coater 108auto

IV.2.5. Nanoindentation :

IV.2.5.1. Introduction

Les dépôts PVD sont appliqués souvent pour améliorer la résistance à l'usure et la tenue en service des composants mécaniques. Leur utilisation est donc tributaire de leur niveau de performance

Lors d'un essai d'indentation (technique d'indentation instrumentée) inventée au cours des années 1980, la déformation plastique s'étend bien au-delà de la profondeur de pénétration. Pour l'étude des propriétés mécaniques d'une couche mince, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser environ 10% de l'épaisseur de la couche, car au-delà, l'influence du substrat n'est plus négligeable.

Nous sommes alors amenés à caractériser les propriétés mécaniques de revêtement étudié, particulièrement leur dureté et leur module d'élasticité par l'essai de nanoindentation à l'aide d'indenteur Brkovich d'une géométrie pyramidale triangulaire.

La nanoindentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux : dureté, module de Young, fluage, adhérence, etc.

- **Principe**

L'essai de nano indentation consiste, à enfoncer sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable et qui peut avoir différentes formes géométriques.

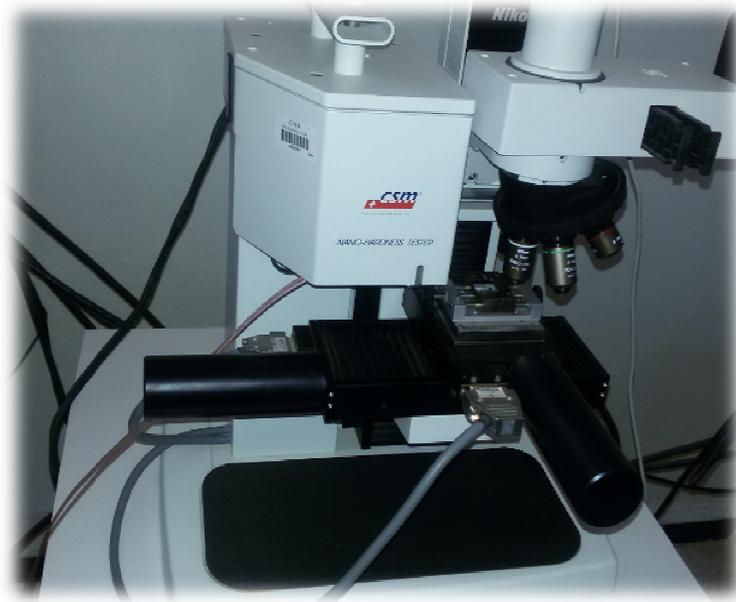


Figure IV-19: Instrument de la nanoindentation CSM.

Il existe de nombreuses géométries d'indenteurs : Indenteur Berkovich; Indenteur sphérique; Indenteur conique; Indenteur vickers.

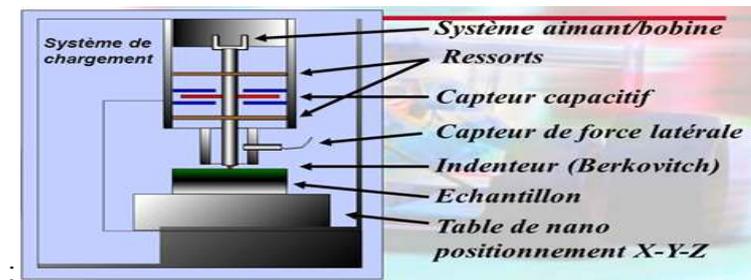


Figure IV-20: Schéma du système de nanoindentation.

Dans chaque géométrie, un indenteur induit une déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs.

Avec cette technique, il est possible d'appliquer des forces de l'ordre du micronewton à quelques centaines de millinewtons pour des profondeurs variant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

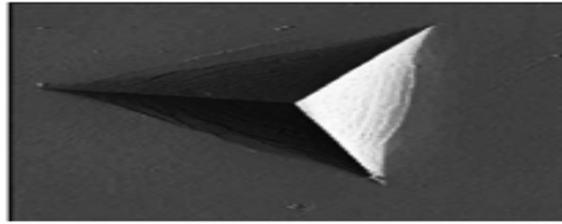


Figure IV-21: indenteur Berkovich.

Les géométries d'indenteur les plus répandues dans les essais de nanoindentation sont la pointe de type Berkovich et de type Vickers. Cependant, la pointe Berkovich présente un avantage dû à la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence de seulement trois arêtes.

La géométrie pyramidale aux trois faces limite les défauts de pointe en comparaison avec la géométrie Vickers à quatre faces.

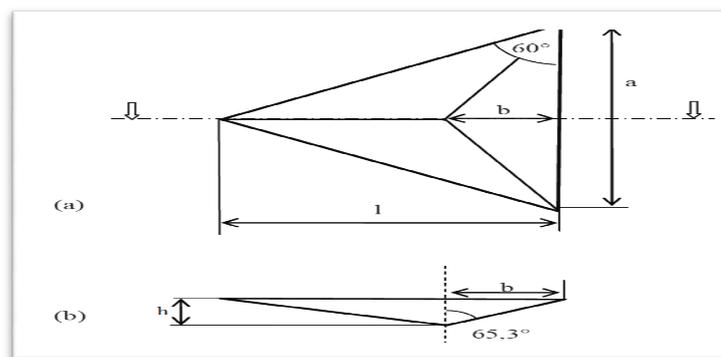


Figure IV-22: Schéma du système de nano-indentation.

Géométrie de l'indenteur Berkovich (a) Vue de dessus, (b) vue en coupe Extraction des propriétés élastiques :

Courbe de charge décharge :

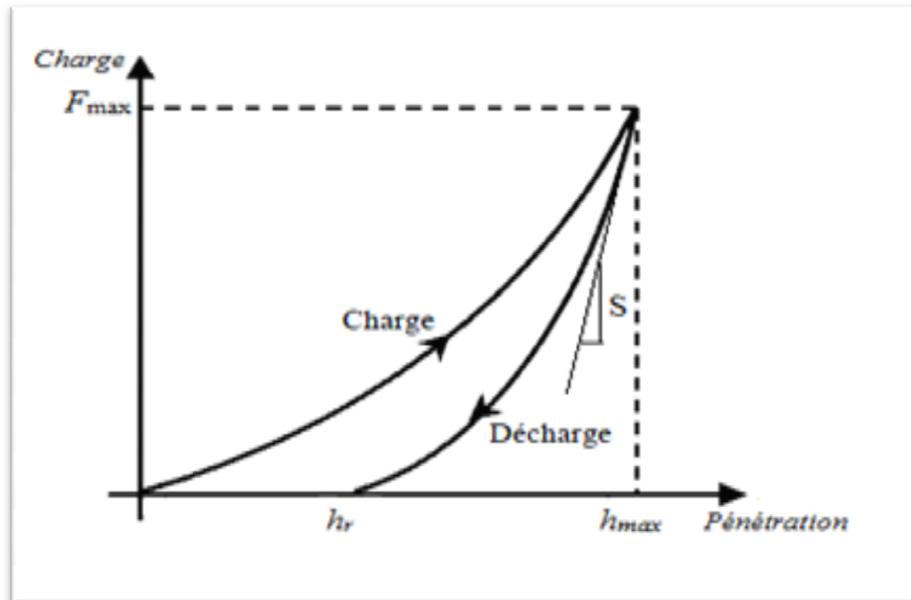


Figure IV-23: Courbe d'indentation typique.

Le nano indenteur suit continuellement l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation au cours des phases de charge et de décharge afin d'observer la réponse plastique et élastique du matériau. Le résultat est une courbe charge-profondeur présentant le cycle charge-décharge appliqué (figure IV-23)

En fait, il existe deux modes de fonctionnement d'un essai d'indentation : en contrôle de force ou en contrôle de déplacement de l'indenteur. Le choix dépend du comportement mécanique et de l'épaisseur de la couche étudiée.

La courbe d'indentation présente deux parties distinctes. La première partie de charge correspond à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale h_{max} , représentant à la fois les contributions élastique et plastique et ne peut donc pas être exploitée directement pour le calcul de la dureté. La deuxième partie de décharge représente le retrait de la pointe d'indentation en laissant une empreinte résiduelle de profondeur h_f . La courbe de décharge représente la restitution élastique du matériau dont la pente initiale (au début de la décharge) présente la raideur de contact S .

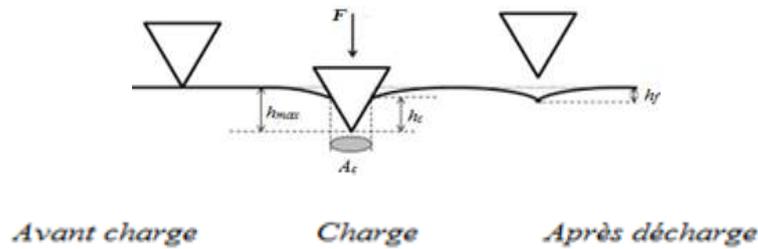


Figure IV-24: Représentation schématique de la section d'une indentation.

IV.2.5.2. Détermination de la dureté et du module d'élasticité par nano indentation

La dureté d'un matériau a été définie par Meyer comme étant la résistance à la déformation plastique]. Elle s'exprime alors par le rapport entre la force maximale appliquée par l'indenteur et l'aire déformée plastiquement. Cette dernière présente éventuellement l'aire de contact, entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface; une entité qui n'était pas exploitable dans les essais classiques de dureté. pour la mesure de dureté par l'indentation instrumentée en exploitant cette grandeur.

Ils définissent donc la dureté exprimée en mégapascals par l'équation suivante :

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

Où : F_{\max} est la force maximale appliquée et A_c est l'aire de contact projetée.

Sachant que : $A_c = 24,5 \cdot h^2 c$

Il est possible d'en déduire le module d'élasticité équivalent E_{it} par la formule suivante:

$$E_{it} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \frac{P}{\sqrt{A_p}}$$

A_p : Aire de contact projetée, est déterminée à partir de la profondeur de contact

P : la charge appliquée

Chapitre V

Resultats et discussions

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Observations de dépôt d'alliage Al-Si-Cu-Mg en couche mince par microscope optique:

Les figures V.1 et V.2 montrent un dépôt d'alliage Al-Si-Cu₂-Mg₂ avec 10% et 13% en silicium sur un substrat en silicium élaboré à une température ambiante. Dans ce cas la vitesse de refroidissement des particules évaporées est importante. Sur la surface de substrat en silicium apparaît une couche de cet alliage ou les particules sont de taille fine.

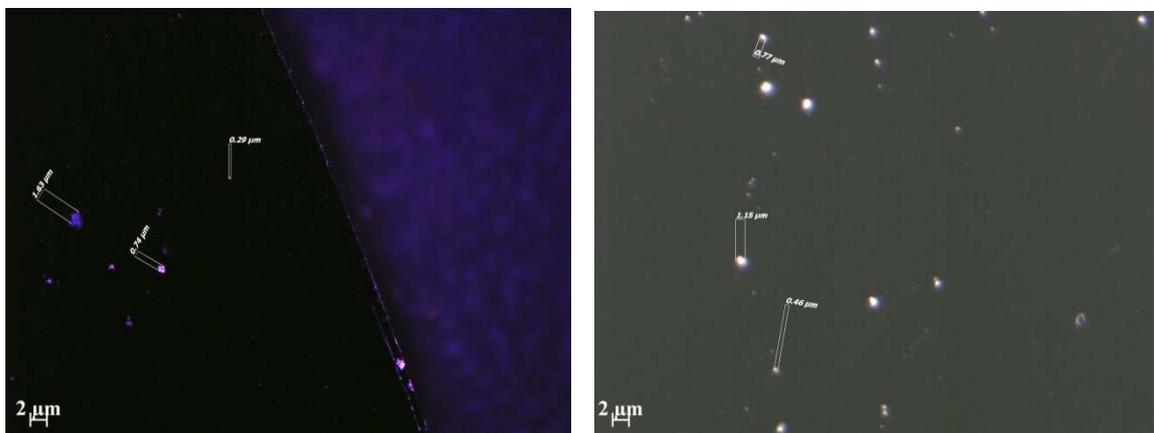


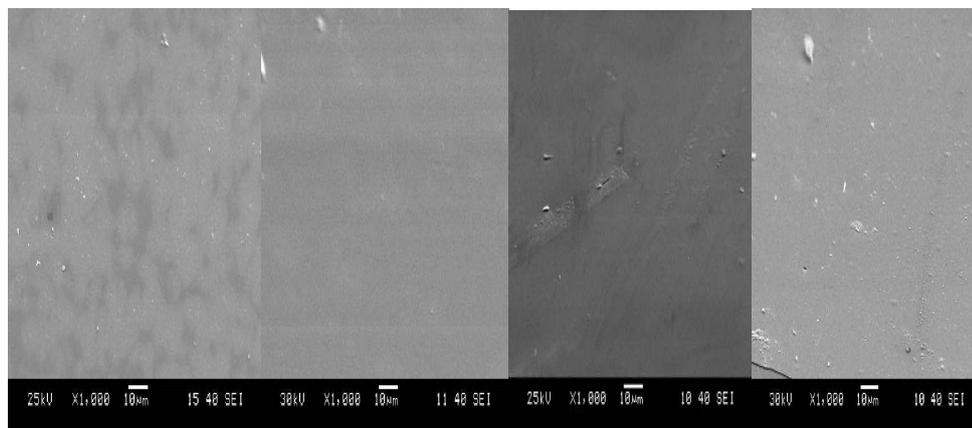
Figure V.1 : Dépôt Al-Si-Cu-Mg 10% sur substrat en silicium.



Figure V.2 : dépôt Al-Si-Cu-Mg 13% sur substrat en silicium.

V.2. Observations de dépôt d'alliage Al-Si-Cu-Mg en couche mince par microscope électronique à balayage :

L'observation de la morphologie des couches a été réalisée au MEB, sur toute la série des alliages Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre.



Si 7%

Si 10%

Si 13%

Si 22%

Figure V.3 : La morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (1000x).

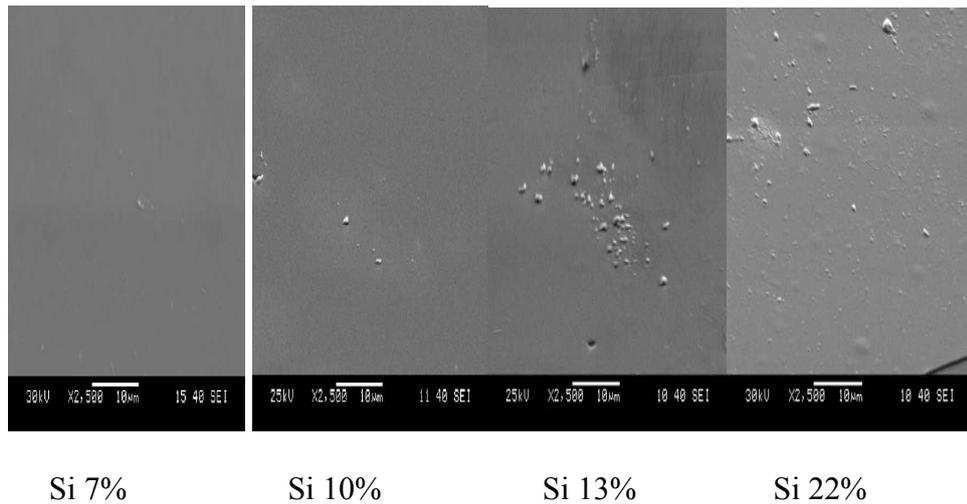


Figure V.4: La morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (2500x).

On remarque bien les particules métalliques sur les différentes micrographies, ainsi leur accroissement en fonction de la teneur croissante du silicium (fig V.3, V.4).

Les particules brillantes sur les micrographies représentent le silicium pour les plus importantes et les plus petites des composés intermétalliques comme le Mg_2Si . Les particules plus sombres pourraient être du cuivre ou certains de ses composés intermétalliques. La dureté de ces particules étant élevée, leur présence favorise l'augmentation de la dureté de nos alliages. Nous remarquons que la fréquence de leur présence ainsi que leur répartition est de plus en plus importante avec l'augmentation de la teneur en silicium. Par conséquent, la dureté augmente par la présence et l'augmentation du silicium d'une part et par la formation des composés intermétalliques d'autre part. La figure V.5 nous montre les tailles et les formes variées de nos particules.

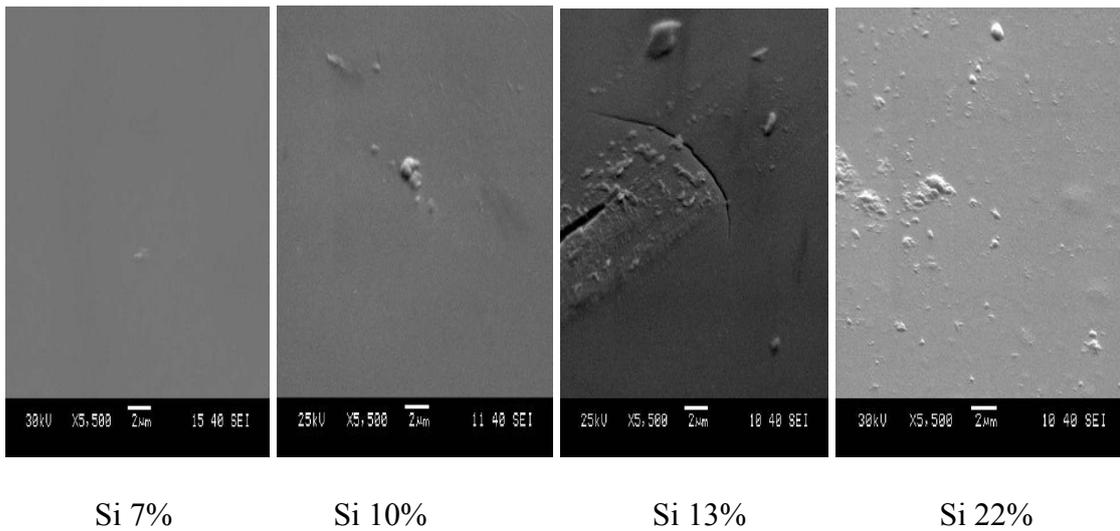


Figure V.5 : La morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (5500x).

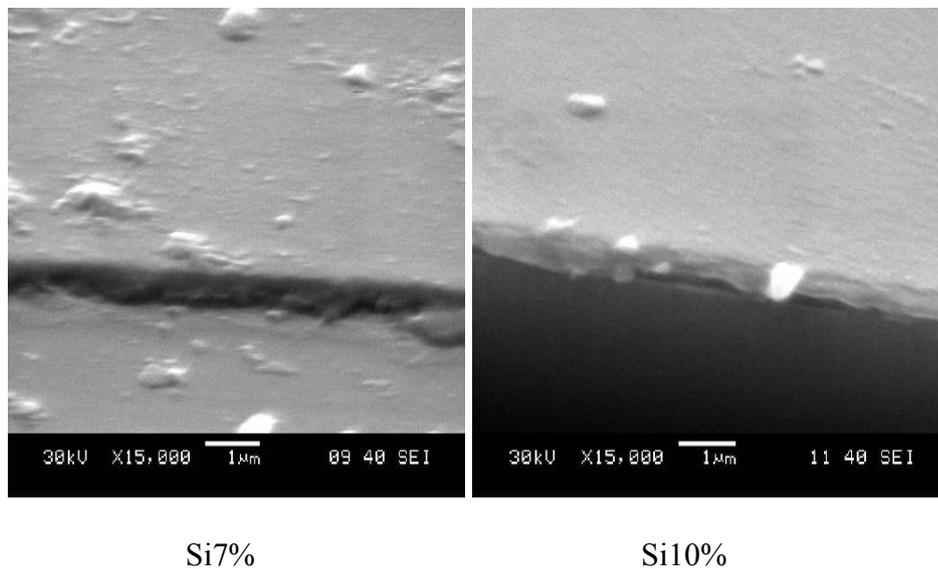


Figure V.6 : La morphologie de dépôt Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre (1500x)

La figure **V.6** nous montre sur des coupes d'échantillons que les particules intermétalliques s'incrustent dans le revêtement (couche mince) et agit par conséquent, sur

Le comportement mécanique (élastoplasticité, résistance à la déformation et dureté) de celui-ci.

V.3. Observations de teste nano indentation

Tableau V.1: Evolution de la dureté en fonction de la teneur en silicium.

$H_{\text{Berkovich}}$ (GPa)				
%Silicium	Al-Si7-Cu-Mg	Al-Si10-Cu-Mg	Al-Si13-Cu-Mg	Al-Si22-Cu-Mg
Verre	357.712	725.218	747.25	765.996
Silicium	335.234	357.246	417.9	453.7
Acier (Inox)	224.877	247.15	312.2	331.304

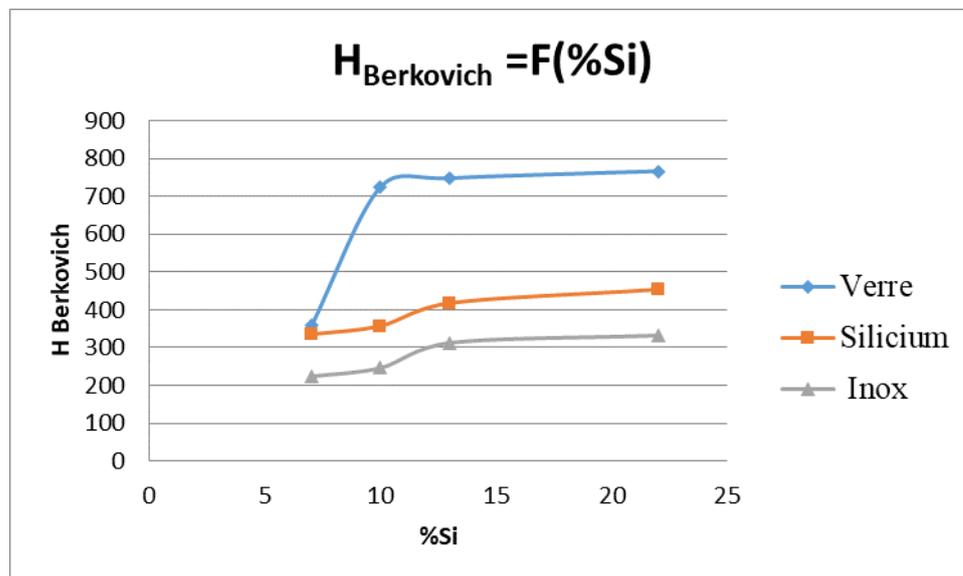
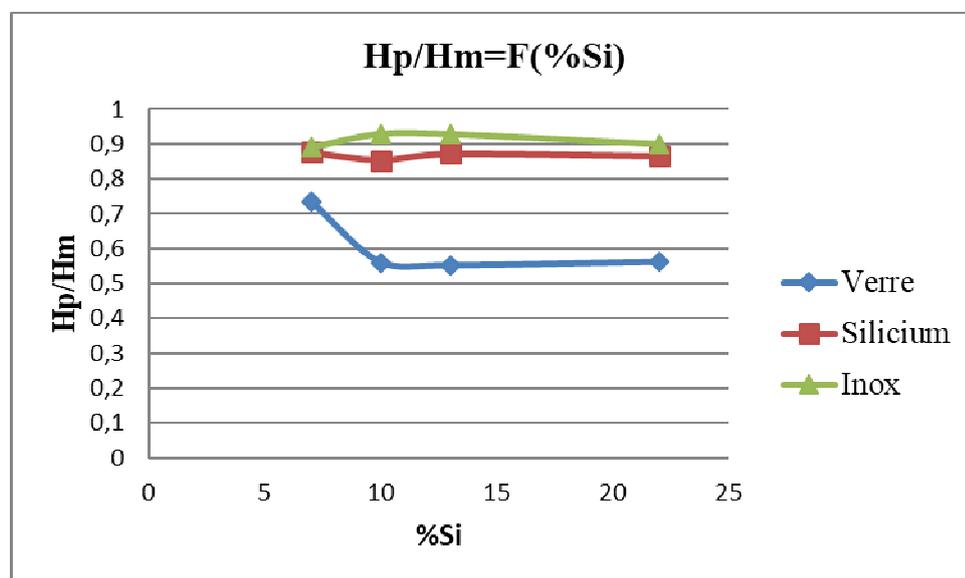


Figure V.7 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en silicium.

- On remarque un accroissement de la nanodureté des couches minces en fonction de la teneur en silicium et ce pour tous les cas de substrat (verre, silicium et inox).
- La nano dureté des couches minces est la plus élevée dans le cas de substrat en verre et la plus basse pour le substrat en Inox. Les valeurs pour le substrat en silicium sont intermédiaires.

Tableau V.2 : Evolution du rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en silicium.

$(H_p/H_m)_{\text{moy}}$				
%Silicium	Al-Si7-Cu-Mg	Al-Si10-Cu-Mg	Al-Si13-Cu-Mg	Al-Si22-Cu-Mg
Verre	0.735	0.56	0.551	0.561
Silicium	0.877	0.853	0.873	0.866
Acier inox	0.89	0.93	0.929	0.9

**Figure V.8** : Evolution du rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en silicium.

Rappelons que H_m est la déformation maximale sous l'effet de la contrainte maximale de déformation. H_p est la déformation résiduelle finale après avoir éliminé la contrainte de déformation. Le rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ nous donne une idée de l'importance de la zone élastique par rapport à la zone plastique. C'est-à-dire, plus le rapport est petit plus la zone élastique est importante, impliquant que la déformation résiduelle est petite. Par conséquent, si le rapport est grand cela implique des déformations importantes et persistantes de la surface de notre dépôt (couche mince). Le rapport H_p/H_m nous permet d'avoir une idée sur le comportement mécanique (élastoplasticité) de notre alliage après décharge.

La couche mince en Al-Si-Cu-Mg absorbe les contraintes comme un ressort, qui en éliminant graduellement cette même contrainte amènera la surface de notre couche mince à revenir progressivement vers son état physique et mécanique initial. Ce retour s'accompagne par une dissipation plus ou moins importante de l'énergie de déformation selon que le rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ est important ou faible.

$(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ faible \rightarrow dissipation d'énergie de déformation importante \rightarrow zone élastique importante

$(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ importante \rightarrow faible dissipation d'énergie de déformation \rightarrow zone plastique importante

En étudiant l'influence du substrat sur le comportement élastoplastique de nos couches minces par le biais du rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$, on remarque que celui-ci varie selon le substrat utilisé. Les valeurs augmentent dans tous les cas, allant du cas substrat en verre au cas substrat en Inox, passant par le cas substrat en silicium.

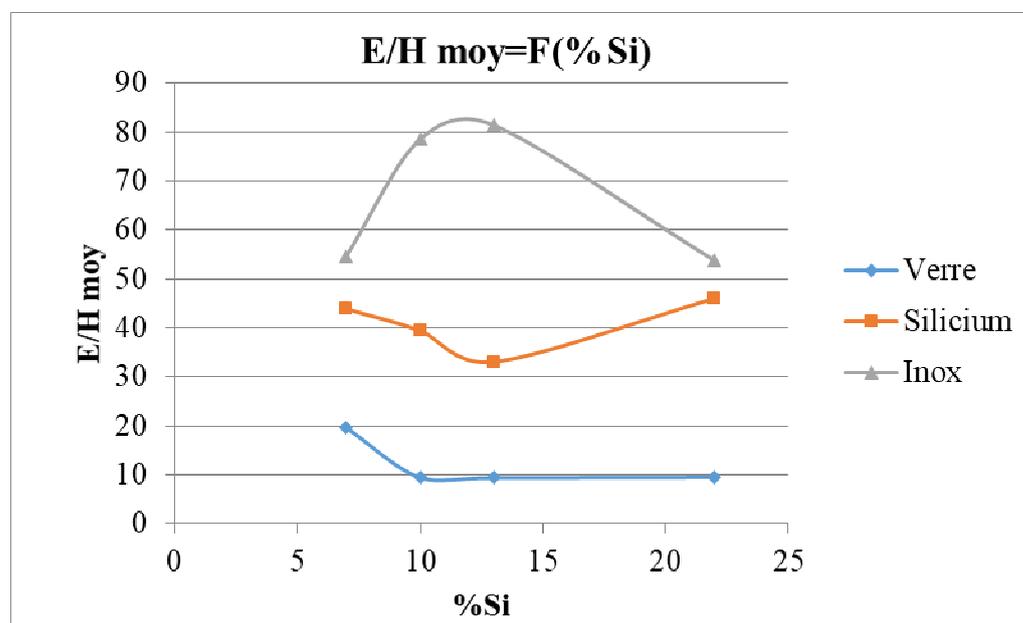
On remarque que les valeurs les plus élevées de $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ sont pour les couches sur substrat en Inox. La déformation résiduelle moyenne des couches est de 91%. Les valeurs les plus basses sont pour les couches sur substrat en verre où la déformation résiduelle moyenne dans ce cas est de 55.7% sauf pour le 7% Si qui est un peu plus élevée 73.5%. Les valeurs pour les couches sur substrat en silicium sont intermédiaires et proches de ceux pour le substrat en Inox. La déformation résiduelle moyenne des couches dans ce cas est de 87%.

La variation des valeurs de $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en Si est plutôt faible ce qui se traduit par une constance (tendance vers une droite horizontale).

Ceci montre que le comportement élastique de nos couches Al-Si-Cu-Mg est beaucoup plus important sur le substrat en verre. Et par conséquent, que celles-ci sont plus souples et ont une capacité de dissipation de l'énergie de déformation plus importante que dans le cas des couches sur substrat en Inox et silicium. Ces dernières sont plus sujettes à la déformation et présentent par conséquent un comportement pratiquement plastique (quasi plastique).

Tableau V.3: Evolution du rapport $(E/H)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en Si.

$(E/H)_{\text{moy}}$				
%Silicium	Al-Si7-Cu-Mg	Al-Si10-Cu-Mg	Al-Si13-Cu-Mg	Al-Si22-Cu-Mg
Verre	19.54	9.56	9.48	9.602
Silicium	43.82	39.44	33.04	45.91
Inox	54.596	78.57	81.55	53.85

**Figure V.9:** Evolution du rapport $(E/H)_{\text{moy}}$ en fonction de la teneur en Si.

E étant le module d'élasticité (module de Young) qui représente la limite d'élasticité de notre alliage.

H étant la dureté de notre alliage. Ces deux paramètres sont obtenus en charge. C'est-à-dire, lorsque notre alliage est sous contrainte. Le rapport E/H représente par conséquent, la résistance à la déformation de notre alliage sous contrainte et nous permet donc d'avoir une idée du comportement mécanique de notre alliage en charge.

Nous remarquons que comme dans le cas du rapport $(H_p/H_m)_{\text{moy}}$, les valeurs du rapport $(E/H)_{\text{moy}}$ sont les plus élevées pour les couches sur substrats en Inox suivies de

58 celles pour le substrat en silicium et terminant par les valeurs les plus basses pour le substrat en verre. Ce qui indique que plus le comportement élastique est important moins la résistance à la déformation est importante. Par conséquent, il s'agira de trouver le bon compromis entre l'élastoplasticité et la résistance à la déformation selon notre besoin.

V.4 diffraction des rayons X sur les alliages Al-Si-Cu-Mg sous forme couche mince :

La figure V.4 illustre une analyse par diffraction des rayons X(DRX) des 4 couches Al-Si-Cu-Mg avec différente tenue en silicium (7%, 10%, 13%,22%) déposées à température ambiante sur une substrat en verre. les spectres de diffraction des quatre couches montrent que la structure est cristalline selon le plan (111) avec un angle de diffraction 2θ égale à 38.5° . On remarque aussi sur ces spectres l'apparition des pics de diffraction selon les plans (200), (220) et (311) aux angles respectives 2θ égale à $47.8^\circ, 67.5^\circ$ et 78° . La même remarque peut être faite concernant les intensités des pics.

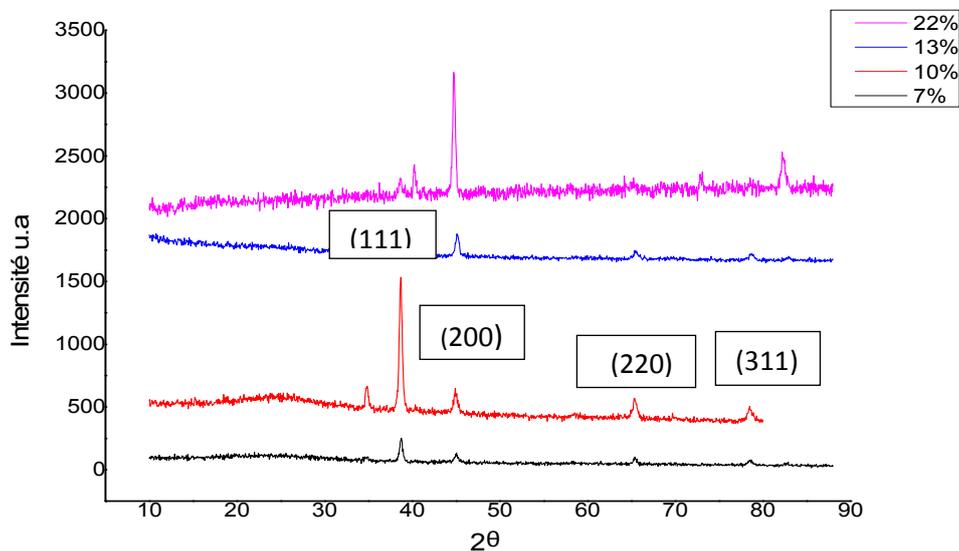


Figure V.10 : Spectre de diffraction des rayons X sur la couche mince Al-Si-Cu-Mg sur un substrat en verre.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de teneur en Silicium sur les caractéristiques morphologiques, structurales et mécaniques des couches minces contenant alliage d'Aluminium Al-Si-Cu-Mg élaborés par la méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) à température ambiante . Nous avons pour cela élaboré 4 alliages à base d'aluminium à teneur en cuivre et magnésium de 2 % (en poids) et de teneurs en silicium de (7%,10%,13%,22%) en les solidifiant rapidement, en choisissant trois substrats Verre Silicium et Acier inoxydable .Les dépôts obtenue sur les substrats étaient de bonne qualité en termes d'adhésion des couches. La structure dure obtenue lorsque la structure cristalline de substrat rapprochée à la structure de dépôt. La nanodureté de la couche augmente avec l'augmentation de la teneur en silicium.

En conséquence, on peut conclure que la nature de substrat influe sur la structure, la morphologie, et les propriétés mécaniques des couches déposées.

Il serait donc intéressant d'envisager des études sur l'effet des additions d'un troisième et même d'un quatrième élément pour améliorer d'avantage les caractéristiques de ces types d'alliages.

L'élaboration des couches minces par solidification rapide par la méthode PVD nécessite aussi une amélioration permanente des conditions techniques d'élaboration afin d'obtenir notamment des échantillons plus réguliers en épaisseur, moins poreux et plus homogènes chimiquement, permettant en particulier de faciliter leur reproductibilité et la mise en œuvre de leur analyse.

Références bibliographiques :

- [1] H. Leiris, Métaux et alliages autres que les aciers et les fontes, Tome II, Masson et c^{ie} éditeurs. Pp.71-92, hh1971
- [2] C. Vargel, Le comportement de l'aluminium et de ses alliages, Dunod Paris (1979).
- [3] J-P. Bailon, J-M. Dorlot. Des matériaux, troisième édition, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, (2000), p 480.
- [4] M. Draissia, thèse de doctorat en sciences, université Badji-Mokhar à annaba (Algérie).
- [5] J.P. Bailon et J. M. Dorlot, Des Matériaux, par presses internationales.
- [6] T. Abid. Mémoire de magister. Université de Constantine (2007).
Polytechniques, pp. 227-242 et 512-520, réimpression, automne, 2004, Canada.
- [7] D. Adenis, "Précipitation dans les alliages légers industriels", Revue de l'Aluminium 373, Avril, (1969), p. 431.
- [8] Claire König, GÉOLOGIE , ALUMINIUM , MÉTAL , DOSSIERSL'Aluminium un métal d'exception Publié 2008 et Modifié 2015.
- [9] S. Esmaili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Met. Mater. Trans.*, **34(A)**, 2003, pp. 751-762.
- [10] D.J. Chakrabarti, Y. Peng, D.E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 857-862.
- [11] Jean P. Mercier, Zambelli, Wilfried Kurz, « Introduction à la science des matériaux », Traité des matériaux, Presses Polytechniques et universitaires Romandes, CH-1015 Lausanne (1999
- [12] A. SAIDANE, Introduction à la structure cristalline et énergétique des semiconducteurs (Tome 1), O.P.U (Alger); 1993.
- [13] Donald M. Mattox, Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties, Handbook of physical vapor deposition, pages 366-398.

- [14] Petrova, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, Journal of Vacuum Science and Technology, 21 (2003) 5.
- [15] Donald M. Mattox, Thin Solid Films, 53 (1978) 81-96.
- [16] A. Belayachi, chapitre 2 les structures, Laboratoire de Physique des Matériaux, 2005.
- [17] Gérard BÉRANGER: Revêtements et traitements de surface. Approche technologique (pages 4, 5 et 6) année: 2008
- [18]
<http://www.google.tn/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CBoQFjAA&url=http%25A%2F%2Fflyc-plagourgue.ac%20eunion.fr%2Fbtstc%2FDocpdf%2FFiche%2520traitement%2520de%2520surface.pdf&rct=j&q=D%C3%A9finitions%20de%20base%20en%20traitement%20de%20surface.pdf&ei=NTOWTd3AEI32sgbYq83PCA&usg=AFQjCNFVgOmijMbrw3BupzE-GOI0INZPLg&cad=rja>
- [19] Laloucine BOUHOUCHE, Thèse de doctorat (Nancy); 1988
- [20] Isabelle ROCH, Thèse de doctorat : Potentialité d'intégration des alliages à mémoire de forme en film mince dans les microsystèmes (Lille I); 2001
- [21] S. LIE BUS, Thèse de doctorat (Limoges); 2003
- [22] Alain PRONER: Revêtements par projection thermique (pages 6, 7 et □ année: 1999