



République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère De L'Enseignement Supérieure Et De La Recherche  
Scientifique

Université ABBES LAGHROURE-KHENCHELA

Faculté des Sciences et technologie

Département de sciences de la matière



## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

FILIERE : Physique des matériaux

## Thème

*Influence de proportions de phases dans le  
domaine de température (700-1000) °C sur le  
revêtement de Chrome.*

Présenté par :

<sup>lle</sup> M GHODBANE Chahinez

&

<sup>lle</sup> M KEZIZ Hassena

Jury de soutenance :

**Président** : Pr. BOUZID. Nouredine

Univ. Khenchela

**Promotrice** : Dr. AISSANI. Linda

Univ. Khenchela

**Examinatrice** : Dr. ROGUAI. Sabrina

Univ. Khenchela

Promotion : 2019/2020

*Laboratoires où le travail a été réalisé : LASMIS, Université de Technologie de Troyes, CNRS,  
Antenne de Nogent, Pôle Technologique Sud Champagne, 26 Rue Lavoisier, 52800 Nogent, France.*

## **Remerciements**

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons également à remercier «Dr. Linda AISSANI» Maitre de conférences à l'université de Khenchela pour la qualité du sujet, son support et les orientations durant toute la réalisation de ce mémoire par ses conseils qui m'ont appris la patience.*

*À «Dr. RADJEHI Lamia» de bien vouloir présider ce jury et d'examiner ce travail.*

*À «Dr. ROGVAI Sabrina» d'avoir accepté examiner et juger ce travail.*

*Un grand merci à toute l'équipe du Laboratoire (LASMIS, Université de Technologie de Troyes de France).*

*Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

# *DEDICACE*

*A mes très chers parents,*

*Nul mot ne pourra exprimer mes sentiments et ma gratitude envers vous, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*Que Dieu vous préserve une longue vie heureuse.*

*A mes frères, **Hicham** et **Manssour**, et A mes sœurs,*

***Kamilia, Nadia.***

*A mes amis proches **Amina Azizi** et **Fedwa Boudjellal**.*

*Je vous souhaite beaucoup de bonheur et de réussite.*

*À tous mes collègues de promotion avec qui j'ai partagé les joies et les difficultés durant ces années.*

*A tous ceux que j'aime, Je dédie le fruit de mon projet de fin d'études.*

***Chahinez***

# Dédicace

Je dédie ce travail

À **mon père**, le compatissant ... mon modèle dans la vie; C'est lui qui m'a appris à vivre avec dignité et honneur.

À ma **tendre mère** ..... Je ne trouve pas de mots qui lui donnent raison, car c'est l'épopée de l'amour et de la joie de vivre, et un exemple de dévouement et de don.

À mes frères **Ilyasse, Ayemen, Sami, Zidane et Charafe Addin** ; Je vais me soutenir et partager mes joies et mes peines.

À toute ma famille les soutienne tout au long de ma carrière universitaire et surtout mon cher oncle **Meftah Yassine** pour son soutien et ses encouragements dans mon parcours éducatif en mathématiques

À ma chère tante **Meftah .W** pour ses encouragements et son soutien moral.

À mes meilleur amies **Soumia, Malika, Chahinez, Zineb** et madame **Assaini Linda et Salhi Faiza**.

Merci d'être toujours dans ma vie et d'être là pour moi.

**Kezziz Hassena**

## Table des matières

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicace</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
Introduction générale	01
<b>Revue bibliographique</b>	
<b>CHAPITRE I: généralité sur les couches minces</b>	
I.1 Introduction	03
I.2 Définition des couches minces	03
I.3 Types de couches minces	04
I.3.1 Monocouche	04
I.3.2 Multicouches	05
I.3.3 Multiphases	05
I.4 Application des couches minces	05
I.5 Mécanisme de croissance des couches minces	07
I.5.1 la Nucléation	07
I.5.2 la Coalescence	07
I.5.3 la Croissance	08
I.6 Formation des couches minces	10
I.6.1 la source	10
I.6.2 le transport	11
I.7 Méthodes de dépôts des couches minces	11
I.7.1 Processus chimique (sous vide)	14
I.7.1.1 dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	14
I.7.2 Processus physique (sous vide)	15
I.7.2.1 Dépôt physique en phase vapeur (CVD)	15
I.7.2.1.1 Evaporation thermique	15
I.7.2.1.2 Pulvérisation cathodique	16

a) Système à diode à courant continu(DC)	18
b) Système à courant alternatif ou à radio fréquence (RF)	18
c) Système à magnétron	19
I.7.2.1.3 Ablation laser	19
I.7.2.1.4 Epitaxie	20
I.7.3 Processus chimique (sans vide)	20
I.7.3.1 procédé Sol-gel	20
I.7.3.2 Dépôt par bain chimique	22
I.7.3.3 Dépôt par spray pyrolyse	22
I.7.3.4 L'électrodéposition	23
I.8. Les revêtements métalliques à base de Chrome	24
I.8.1. Le Chrome	26
I.8.2. Les carbures de Chrome	27
<b>Méthodes Expérimentales</b>	
<b>CHAPITRE II : Méthodes de caractérisation des couches minces</b>	
II.1.Introduction	30
II.2. Diffraction des rayons X (DRX)	30
II.2.1. Historique	30
II.2.2. Production des rayons X	30
II.2.3.la loi de Bragg	31
II.2.4. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X	32
II.2.5. Principes de base de la mesure	32
II.2.5.1. Méthodes des poudres	32
II.2.5.2.Diffractomètre Bragg-Brentano	33
II.2.5.2. A. Le dispositif expérimental	34
II.2.5.2 B. Principe de fonctionnement	35
II.2.6. Exploitation des résultats	36
II.3.Caractérisation morphologique	38
II.3.1. Microscopie électronique à balayage	38

II.3.2. Principe de MEB	39
II.3.3. Description du procédé d'analyse	40
II.3.3.A. Les électrons rétrodiffusés	41
II.3.3. B. Les électrons secondaires	41
II.3.3.C. Les rayons X (ou l'émission d'un photon X)	41
II.3.4. Utilisation de MEB	42
II.4.La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie	43
II.4.1 Type d'analyse EDS	44
II.4.1.A. Analyse quantitative	44
II.4.1.B.Analyse qualitative	44
II.4.2. Principe d'analyse avec EDS	44
II.4.3 La caractérisation par le détecteur EDS associé au MEB	45
II.5.L'analyse dispersive en longueur d'onde	45
II.5.1.Type d'analyse WDS	46
II.5.1. A. Analyse qualitative	46
II.5.1. B. Analyse quantitative	46
II.6. Caractérisation des couches minces par la nano indentation	47
II.6.1. Historique de l'essai	47
II.6.2. Technique de l'indentation instrumentée	47
II.6.3. L'analyse des courbes charge-décharge	49
II.6.4. Détermination de la dureté et du module d'élasticité	50
II.6.4.1. La dureté	50
II.6.4.2. Module d'Young	51
II.7. Le traitement thermique	51
II.7.1. Recuit thermique	52
II.7.2. Cycle thermique de recuit des couches minces	52
<b>Résultats et discussion</b>	

<b>CHAPITRE III : Etude du comportement structural, et mécanique des couches minces de chrome (Formation de carbures de Chrome)</b>	
III.1. Elaboration des couches de Chrome	53
III.1.1. Caractérisations structurales	54
III. 1.2. Caractérisations structurales Après recuit : Formation de carbures de Chrome.	56
III.1.3. La taille des grains et paramètre de maille	58
III.1.4. Caractérisations mécaniques	59
III.1.5. Conclusion	61
Conclusion general	62
<b>Résumé</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>ملخص</b>	<b>III</b>

Liste des abréviations

%	Pourcentage
At. %	Pourcentage atomique
m.%	Pourcentage massique
A	Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration
Ar	Argon
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxydes d'Aluminium
C	Carbone
Cr	Chrome
C.B.D	Dépôt en bain chimique
C.V.D	Dépôt chimique en phase vapeur
CrN	Nitride de chrome
Cr-C	
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Les carbures de Chrome
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ,Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
D.C	Courant continu
DRX	Diffraction des rayons X
d <sub>hkl</sub>	Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs
E <sub>r</sub>	Fonction des modules d'Young réduit,
E <sub>id</sub>	Modules d'Young
E	
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
Fe	Fer
Fe <sub>α</sub>	Structure appelée ferrite dans l'acier
Fe <sub>γ</sub>	Structure appelée ou austénite dans l'acier
Fe <sub>3</sub> C	(cémentite)
H	La dureté
h	constante de Planck ≈ 6,626 070 040 × 10 <sup>-34</sup> J s, ≈ 4,135 667 662 × 10 <sup>-15</sup> eV s.
h <sub>f</sub>	Profondeur
h, k, l	Indices de Miller
k	Facteur de correction de forme (pour le système cubique, k = 0.94)
L.E.D	Lampe à diode électroluminescente
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
MEB	Microscopie électronique à balayage
N	Azote

n	Nombre entier. numéro d'ordre (= 1 en général)
Ni	Nickel
O	Oxygène
P	Phosphore
$P_{\max}$	Force maximale appliquée par l'indenteur
P.V.D	Dépôt physique en phase vapeur
R.F	Radio fréquence
S	La raideur
S	Soufre
Si	Silicium
Si(100)	Silicium dirigé vers le plan (100)
Ti	Titane
TiC	Carbure de Titane
$\nu_{\text{film}}$	Coefficient de Poisson du film,
$\nu_{\text{id}}$	Coefficient de Poisson e ceux de l'indenteur
WC	Carbure de Tungstène
XC100	Acier qui contient 1% de Carbone
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
Z	Numéro atomique

**Symboles**

$\theta$ (°) :	Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire
$\lambda$ (nm):	Longueur d'onde des rayons X incidents
$\nu$	Fréquence

## Liste des Figures

Figures	Titres	Pages
<b>CHAPITRE I</b>		
I.1	Représentation du système: couche mince/substrat	04
I.2	Différentes type couches minces : a) monocouche b) multicouche c) multi-phase	05
I.3	Mécanisme de formation des couches minces : <b>a)</b> l'arrivée des atomes sur un substrat, <b>b)</b> la morphologie du substrat, <b>c)</b> la coalescence des couches mince, <b>d)</b> étape après coalescence, <b>e)</b> la croissance	08
I.4	les étapes de nucléation et de croissance d'îlots : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber. Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer. Mode de croissance Stranski-Krastanov	09
I.5	Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces	10
I.6	Techniques et procédés de dépôt de couches minces	13
I.7	schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD	14
I.8	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique : principe de l'évaporation par effet Joule, <b>(b)</b> principe de l'évaporation par bombardement électronique	16
I.9	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	17
I.10	Système diode à courant continu	18
I.11	Système diode à courant alternatif	18
I.12	Système à magnétron	19
I.13	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	20
I.14	Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel	21
I.15	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique	22

I.16	Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	23
I.17	Schéma représentant le principe de l'électrodéposition	24
I.18	Exemples de structures de revêtement	25
I.19	Diagramme de phases du système <b>Cr-C</b>	28
<b>CHAPITRE II</b>		
II. 1	Schéma simplifié d'un tube à rayons X	31
II. 2	Schéma de diffraction de rayons X	31
II.3	Diffraction X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle $2\theta$ de déviation	32
II.4	Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano	34
II.5	Montage $\theta$ - $\theta$ et $\theta$ - $2\theta$	34
II.6	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre	35
II.7	Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre	
II.8	Diffraction X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle $2\theta$ de déviation	36
II.9	Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir d'une raie de diffraction des rayons	37
II.10	Fiche d'une phase : signature caractéristique	37
II.11	microscope électronique à balayage	38
II.12	Principe du microscope électronique à balayage	39
II.13	Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB	40
II.14	<b>A)</b> Image MEB d'un polymère nanostructure, <b>B)</b> image d'une coupe transversale d'une couche mince de TiN	42
II.15	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, analyse EDS	43
II.16	Spectre d'analyse EDS obtenu sur la poudre Y 2	45

	BaCuO <sub>5</sub>	
II.17	Comparaison entre des spectres obtenus par WDS et par EDS.	46
II.18	Appareil d'indentation instrumenté	47
II.19	Différentes géométries des indenteurs utilisées couramment en indentation instrumentée	48
II.20	Représentation schématique du dispositif expérimental de nano indentation et Impact rémanent à la surface d'un échantillon.	49
II.21	Exemple d'une courbe charge-déplacement	50
II.22	Cycle thermique de recuit des couches minces	52
<b>CHAPITRE III</b>		
III. 1	La morphologie de substrat XC100 non recuit	54
III. 2	Spectre EDS d'un échantillon de Cr/Si(100)	55
III. 3	Images MEB pour respectivement : a) la section transversale et b) la surface Cr/XC100	55
III. 4	Profile des éléments Cr, Fe, C et O analyser par EDS de Cr/XC100 après recuit	56
III. 5	Spectre DRX de l'échantillon de Cr/XC100 obtenus après recuit a) 700, b) 900 et c) 1000° C.	57
III. 6	Image de MEB la surface Cr/XC100 obtenus après recuit à 1000°C.	58
III. 7	Evolution de la raie Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (202) avec la température de recuit de film de Cr.	58
III. 8	Evolution de :a) paramètre d, b) la taille des cristallites avec la température de recuit	59
III. 9	Evolution de: a) la dureté, b) module de Young en fonction de la température de recuit des couches de Cr.	60

## Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
<b>CHAPITRE I</b>		
I.1	Domaines d'applications des couches minces.	06
I.2	Les différents types de vide.	12
I.3	Les différentes propriétés physico-chimiques du Chrome.	26
I.4	Caractéristiques et propriétés physiques des carbures de Chrome.	29
<b>CHAPITRE II</b>		
II.1	Différentes géométries d'indenteurs	48
II.2	Les principaux traitements dans la masse	51
<b>CHAPITRE III</b>		
III.1	Conditions opératoires des dépôts de Chrome	53
III.2	Composition chimique de l'acier XC100	54

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

La dégradation des surfaces par usure est l'un des phénomènes industriels les plus courants, en dehors de la fatigue et de la corrosion, qui entraînent le remplacement des pièces dans l'industrie mécanique. Ce phénomène est rarement catastrophique, mais il se traduit par une augmentation des pertes par une dégradation de la surface des pièces antagonistes [1].

L'une des solutions les plus remarquables proposées pour assurer la protection de la surface des outils est la fabrication de matériaux revêtus de films minces. Les propriétés d'un film déposé, par exemple sur une pièce métallique, peuvent être très différentes de celles du substrat pour répondre aux spécificités d'usage du couple *revêtement - substrat*.

L'application d'un revêtement permet d'apporter des solutions aussi variés que l'augmentation de la durée de vie des outils de coupe, l'amélioration de la résistance à l'usure ou à la corrosion en milieux agressifs ou à haute température ou l'amélioration du comportement au frottement, tout en maintenant les propriétés de base requises de la pièce massive [2].

Il existe plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces. Ces méthodes peuvent être divisées en deux grands principaux groupes distincts : Processus chimique, Processus physique [3].

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser des couches minces de carbures de chrome déposées par la méthode de pulvérisation cathodique sur des substrats en acier XC100 contenant 1% (en masse) de carbone.

Dans cette étude, les échantillons ont été recuits sous vide dans un intervalle de température compris en 700°C et 1000 °C. Il se forme donc des carbures binaires et ternaires de chrome.

L'intérêt de l'étude du comportement mécanique de ces couches minces de Chrome sur ce type d'acier dans le domaine de températures (700-1000°C) est dû en particulier, au fait que la dureté et le module de Young.

Le présent travail s'articule autour de trois chapitres :

**Le premier chapitre :** est consacré à une étude bibliographique. Généralités sur les couches minces et une attention particulière nous l'avons réservée aux carbures de chrome.

**Le deuxième chapitre :** nous avons présenté les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation, qui s'avèrent nécessaire pour préciser les possibilités et les limites de ces dernières. Nous avons enchainé ensuite avec la présentation des matériaux utilisés comme substrat et ceux utilisés comme revêtements tout en précisant leurs propriétés principales.

**Le troisième chapitre :** est consacré à l'étude du comportement structural et mécanique des couches minces (formation des carbures), nous avons déterminé la nature et la composition des carbures présents dans les couches minces déposées.

Et enfin, nous terminerons notre travail avec une conclusion générale.

*Références  
Bibliographiques*

## Références Bibliographiques

- [1] B. Tlili. Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés.. Matériaux. Arts et Métiers ParisTech, Français. NNT : 2010ENAM0059. pastel-00573968. (2010).
  
- [2] M. M. ŞOVAR. Du tri-isopropoxy de aux oxydes d'aluminium par dépôt Chimique en phase vapeur : procédé, composition et Propriétés des revêtements obtenus. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse (2006).
  
- [3] H. Berkane «Elaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N » .mémoire de magister en physique. Univ. Mentouri de Constantine.

**CHAPITRE I**  
*Généralités sur les couches  
minces*

## I.1. Introduction

Les couches minces sont devenues omniprésentes dans plusieurs domaines que l'optique, l'électronique et les plus répandues sont les applications de l'industrie mécanique. De nombreuses méthodes sont exploitées pour étaler de telles couches et il convient de caractériser leurs différentes propriétés pour situer leur niveau de performance. Ces couches minces issues de matériaux convenablement choisis pour leur qualité physique, chimique ou mécanique permettent d'améliorer les performances d'une pièce vis-à-vis d'une application donnée telle que la résistance à la corrosion et à l'usure, l'adhérence ...

Les matériaux susceptibles d'être utilisés comme revêtements durs sont : les matériaux à caractère métallique qui offrent une ténacité importante, une dureté superficielle, et une bonne adhérence (couche-substrat) tels que les carbures, les oxydes et les nitrures de métaux de transition (**Cr, Mo, Ti, Zr...**)[\[1,2\]](#).

Nous porterons, dans ce chapitre, un grand intérêt aux couches minces (leurs définition, leur types, domaines d'applications mécanismes de croissance et les techniques de dépôt...).

## I.2. Définition des couches minces

Une couche mince d'un matériau donnée est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur), Cette faible distance entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [\[3\]](#).

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif (des particules d'une taille supérieure à cent micromètres) et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont primordiales.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain

seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [4].

La morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat ce qui forme toujours une couche mince solidaire quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication (Figure. I.1).

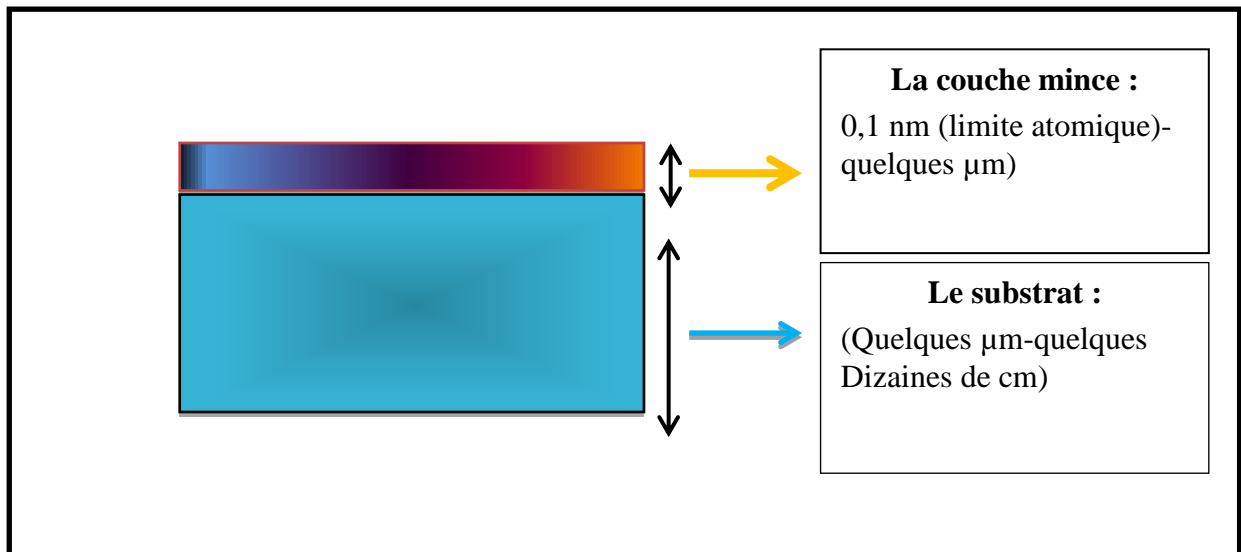


Figure. I. 1 : Représentation du système: couche mince/substrat [5].

### I.3. Types de couches minces

Les couches minces peuvent être classés de différentes manières selon le nombre des couches qui les constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre des composés ou des phases (multiphasés), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non [6]:

#### I.3.1. Monocouche

Une monocouche est un dépôt constituée d'une couche unique de composition bien définie et continue qui couvre la surface d'un matériau quelconque (métallique, polymère, verre) afin d'avoir une homogénéisation parfaite. Ce type de couches a été étudié de manière rigoureuse dans les années 1970 déposés par des procédés sous vide (Figure I. 2. a).

### I.3.2. Multicouches

Les multicouches sont des empilements de deux matériaux (ou plus) de composition chimique différente répétés successivement selon l'axe de croissance. Le dépôt multicouche est une nouvelle structure mise en forme à partir des monocouches qui ont superposées et parallèles et qui combine les caractéristiques attractives de chaque monocouche, Elles permettent de mettre en évidence de nouvelles propriétés physiques et chimiques (Figure I. 2. b).

### I.3.3. Multiphases

Dans le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, multi phases est un mélange plus ou moins intime de deux phases distinctes(Figure I. 2. c) [7].

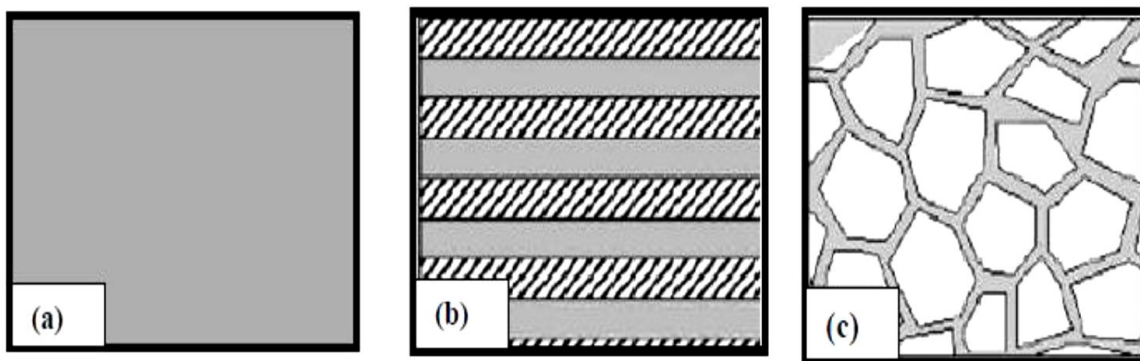


Figure I. 2: Différents type couches minces : a) monocouche b) multicouche c) multi-phase [1].

## I.4. Applications des couches minces

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications, une évolution qui provient essentiellement du [8] :

- besoin de la miniaturisation des dispositifs ;
- l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques ;
- la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, Peu coûteuse).

Ainsi, le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, explique la variété de la nature des matériaux produits en couches minces, leurs applications s'étendant sur plusieurs sorties: microélectronique, optique, mécanique, chimie, biomédical...Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans de Nombreux domaines sont décrits dans le tableau ci-dessous [9]:

**Tableau I. 1 :** Domaines d'applications des couches minces [5, 9].

<b>Domaines d'applications</b>	<b>Exemples</b>
<b>Optiques</b>	<p><u><i>Optique classique :</i></u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-optiques pour lasers (réflexion et transmission).</li> <li>-couches sur verres pour immeubles.</li> <li>-miroirs et antireflets.</li> </ul> <p><u><i>Optique intégrée :</i></u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-guide d'onde passif ou actif.</li> <li>-parois guidant de faible indice.</li> </ul>
<b>Electroniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-couches conductrices.</li> <li>-couches de contact en technologie microélectronique.</li> <li>-couches semi-conductrices dopées pour la fabrication de circuits intégrés.</li> <li>-couches diélectriques et isolantes.</li> </ul>
<b>Mécaniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-couches lubrifiantes antifricition.</li> <li>-couches résistantes à l'érosion ou à l'usure.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>-couches résistants à la corrosion.</li> </ul>

<b>Chimiques</b>	-dépôts sur pièces de motrices barrières à la diffusion.
<b>Biomédicales</b>	-protection d'implants dans le corps humain.
<b>Décoratives</b>	-bijouterie.  -lunetterie.  -horlogerie.

## I.5. Mécanisme de formation des couches minces

Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumé en disant que, c'est une suite statistique de nucléation de coalescence et de croissance (**Figure I. 3**).

### I.5.1. Nucléation

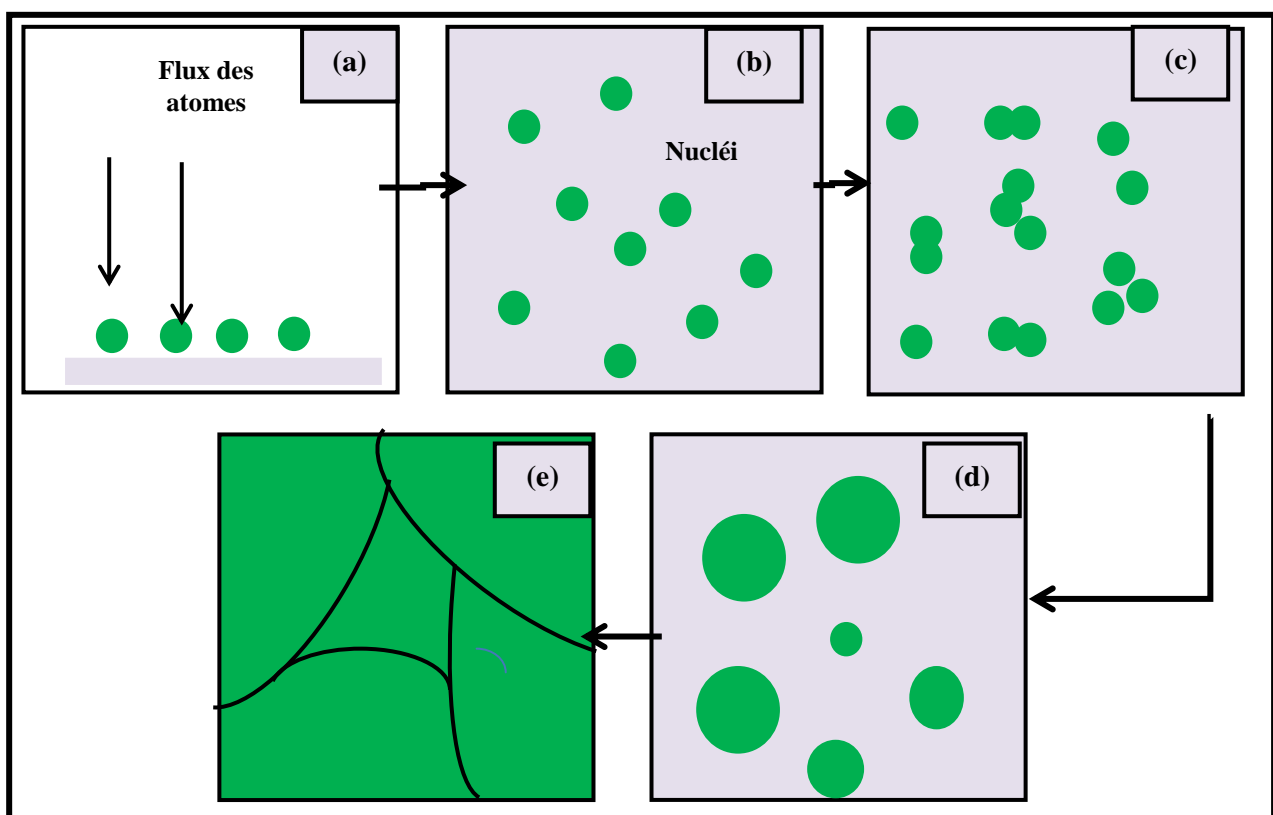
Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales et leur vitesse et physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de (clusters) ou appelés également nucléide. Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms qui deviennent thermodynamiquement stables. C'est la nucléation.

### I.5.2. Coalescence

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. Les îlots continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu la couche continue à se former lorsque les trous et les canaux se remplissent. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant.

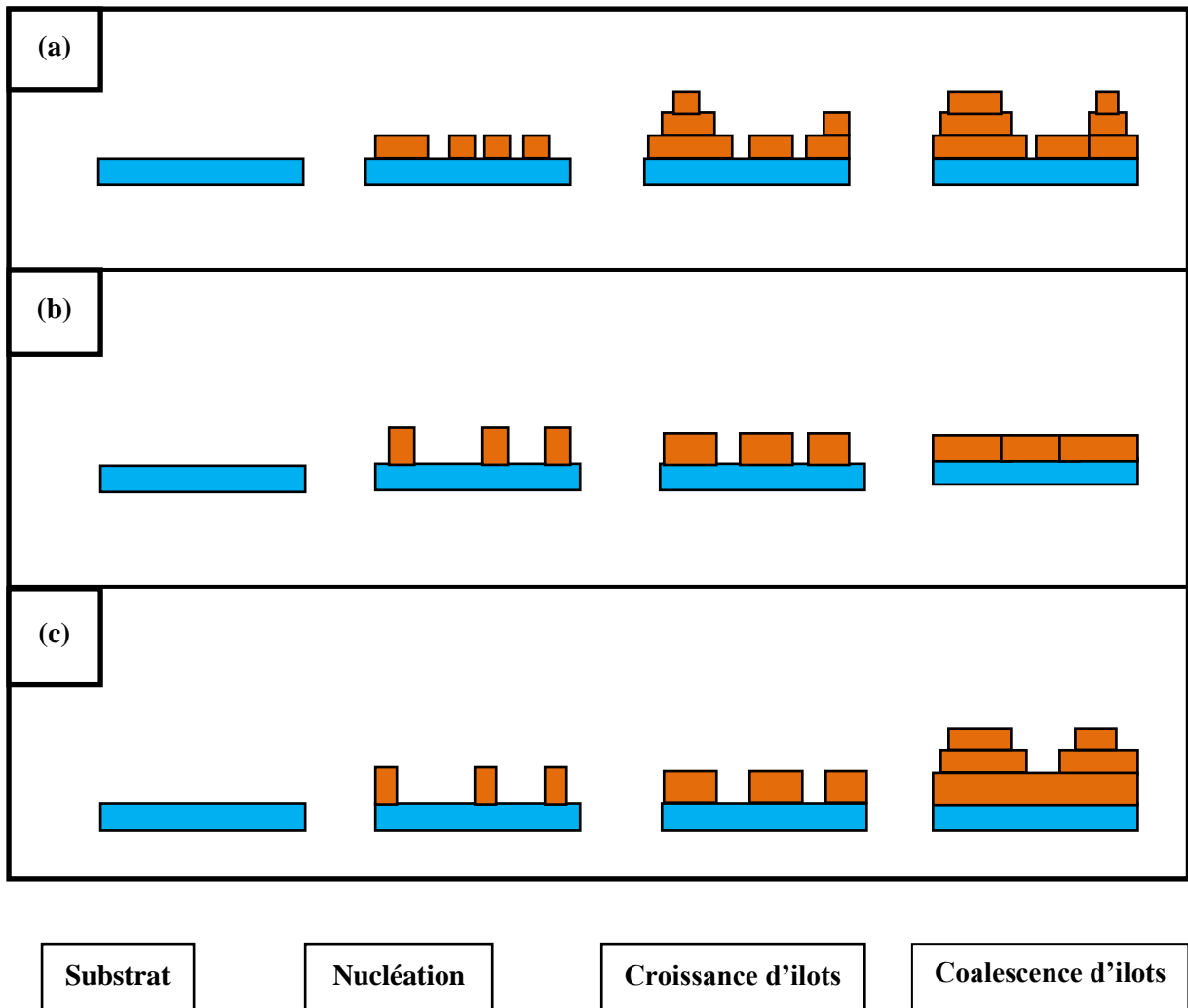
## I.5.3. Croissance

Dans la dernière étape dans le procédé de formation d'une couche mince, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérations afin de former d'îles de plus grandes dimensions. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat [10].



**Figure. I. 3:** Mécanisme de formation des couches minces : **a)** l'arrivée des atomes sur un substrat, **b)** morphologie du substrat, **c)** coalescence des couches minces, **d)** étape après coalescence, **e)** croissance [10].

Les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :



**Figure. I. 4:** les étapes de nucléation et de croissance d'îlots : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber. Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer. Mode de croissance Stranski-Krastanov [11].

## I.6. Formation des couches minces

Tous les procédés de formation d'une couche mince contiennent quatre étapes successives, comme le montre la (Figure I. 5).

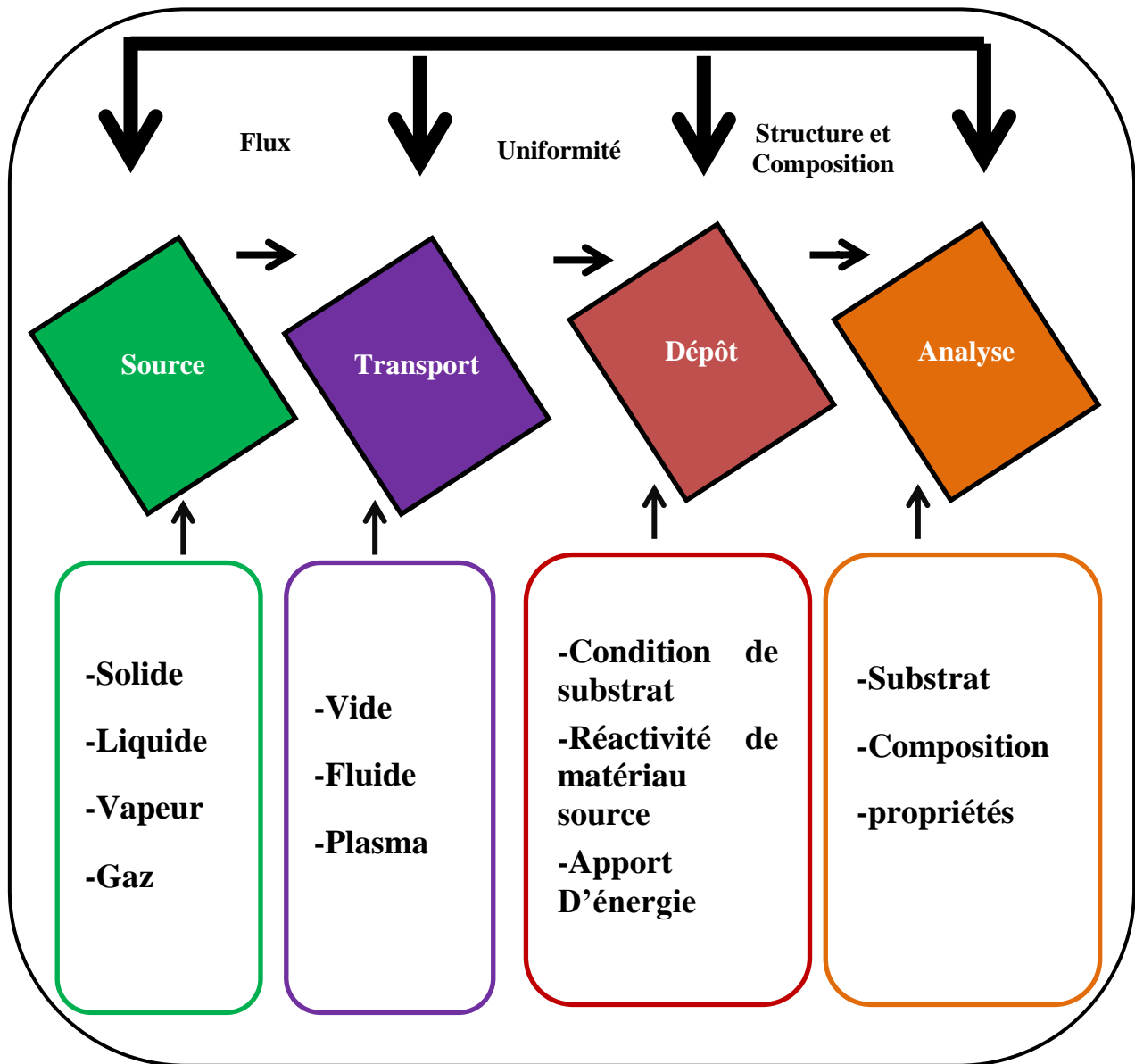


Figure. I. 5: Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces [12].

### I.6.1. La source

La source constitue le matériau de base du film mince à élaborer sous forme solide, liquide, vapeur ou gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par l'évaporation. Qui peut être réalisé par méthodes appelées

dépôt physique en phase vapeur « **PVD** *physical vapour deposition* ». Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent dans ce cas-là sont des méthodes chimiques en phase vapeur, " **CVD** *chemical vapour deposition* ".

### I.6.2. Le transport

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu (un vide poussé ou fluide ou plasma) dans lequel s'effectue le transport. Dans le cas d'un vide poussé, les molécules provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites. Tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports, l'uniformité dans ce cas est déterminée par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

## I.7. Méthodes de dépôts couches minces

Il existe plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces. Ces méthodes peuvent être divisées en deux grands principaux groupes distincts selon la présence ou l'absence de vide (**Figure. I.6**) [13] :

➤ **Processus sous vide:** une couche mince va être déposée sur un substrat dans un environnement de vide bien poussé. Il existe deux grandes familles de moyen de production de vide : celle qui conduit au vide dit « classique » et celle qui génère un ultravide, encore appelé vide « propre ». Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes, une étape dite primaire qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa et une étape secondaire utilisant des pompes nécessitant un pré-vidage pour fonctionner et amenant l'enceinte associée à de très basses pressions ( $10^{-5}$  Pa jusqu'à  $10^{-10}$  Pa) [14].

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sous vide sont très nombreuses. On distingue deux grandes procédés : Les méthodes physiques, telles que la pulvérisation, l'évaporation thermique,

l'épitaxie, et l'ablation laser, et les méthodes chimiques, comme la **CVD** (*chemical vapor deposition*).

Le tableau suivant classe les différents domaines de vide selon la norme internationale IS :

**Tableau I. 2:** Les différents types de vide ( $10^5$  pascals = 1 atmosphère = 760 Torr = 100 mbar) [15].

Domaine de vide	Type de vide	Nom et sigle en anglais	Pression en mbar
<b>Vide primaire</b>	Vide Grossier	Low (rough) vacuum	De 1000 à 50
	Vide Moyen	Medium (fine) vacuum	De 50 à $10^{-3}$
<b>Vide secondaire</b>	Vide poussé	High vacuum (HV)	De $10^{-3}$ à $10^{-7}$
	Ultra –vide	Ultra-High vacuum (UHV)	$< 10^{-7}$

➤ **Processus sans vide:** Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sans vide sont : les procédés chimiques, telles que la méthode de Sol-gel, dépôt par bain chimique, dépôt par spray pyrolyse et l'électrodéposition.

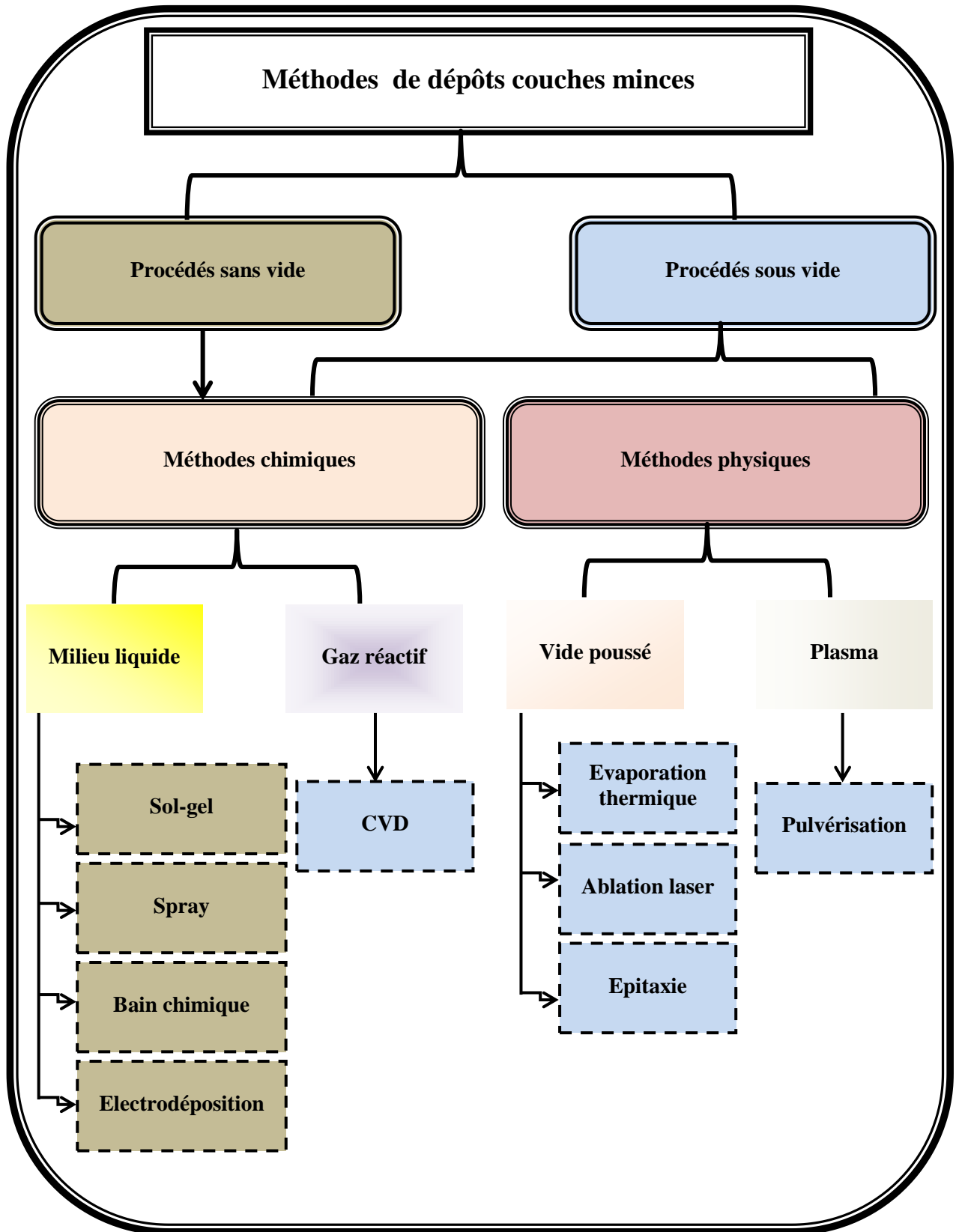
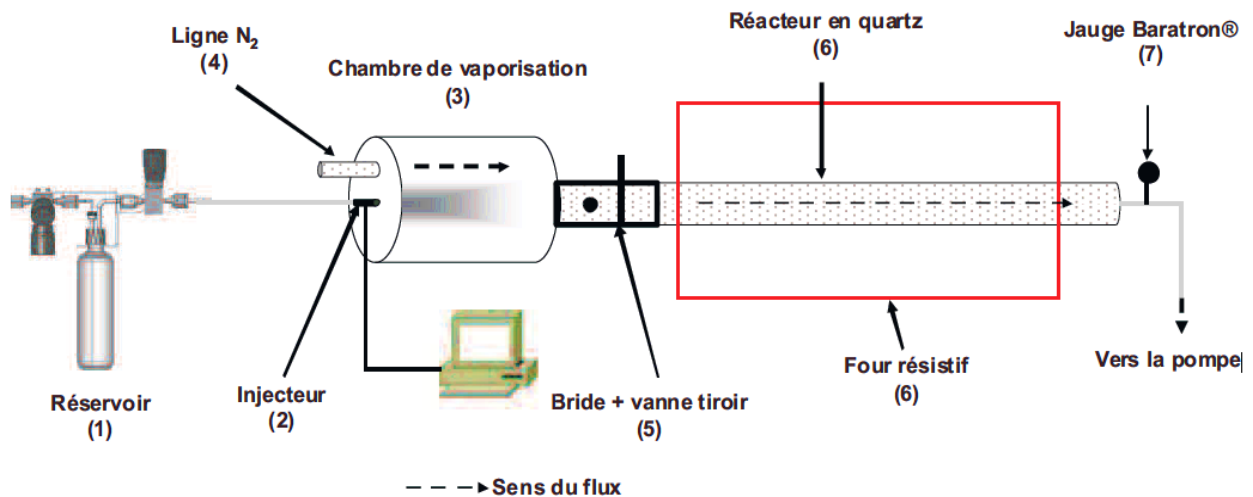


Figure I. 6: Techniques et procédés de dépôt de couches minces [16].

### I.7.1. Processus chimique (sous vide)

#### I.7.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (**Figure I.7**), (**CVD** pour *Chemical Vapor Deposition*) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (Dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) [17]. Le principe consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [18]. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C-1000 °C.



**Figure I. 7:** schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD [19].

L'un des inconvénients majeurs de la **CVD** est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat [17]. Cependant ces techniques ont l'avantage de permettre la cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Il existe plusieurs formes de **CVD**. Ces procédés diffèrent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé:

- **(A.P.C.V.D) Atmospheric pressure C.V.D**: C.V.D réalisée à pression atmosphérique.
- **(L.P.C.V.D) Low-pressure C.V.D**: C.V.D réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats.
- **(U.H.V.C.V.D) Ultrahigh vacuum C.V.D**: C.V.D réalisée à pression très basse, typiquement sous  $10^{-6}$  Pa.
- **(P.E.C.V.D) Plasma-Enhanced C.V.D**: dans lequel un plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles (la température étant souvent un point bloquant).
- **(R.P.E.C.V.D) Remote plasma-enhanced C.V.D**: Similaire au P.E.C.V.D, sauf que le substrat n'est pas directement dans la région de la décharge plasma. Cela permet des traitements à température ambiante.
- **(A.L.C.V.D) Atomic layer C.V.D**: Dépôt de couches successives de différentes.
- **(M.O.C.V.D) Metalorganic chemical vapor deposition**: procédés C.V.D utilisant des précurseurs métallo-organiques.
- **H.P.C.V.D) Hybrid Physical-Chemical vapor Deposition**: procédé de dépôt en phase vapeur qui implique à la fois la décomposition chimique d'un précurseur gazeux et la vaporisation d'un solide [20].

## I.7.2. Processus physique

### I.7.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (CVD)

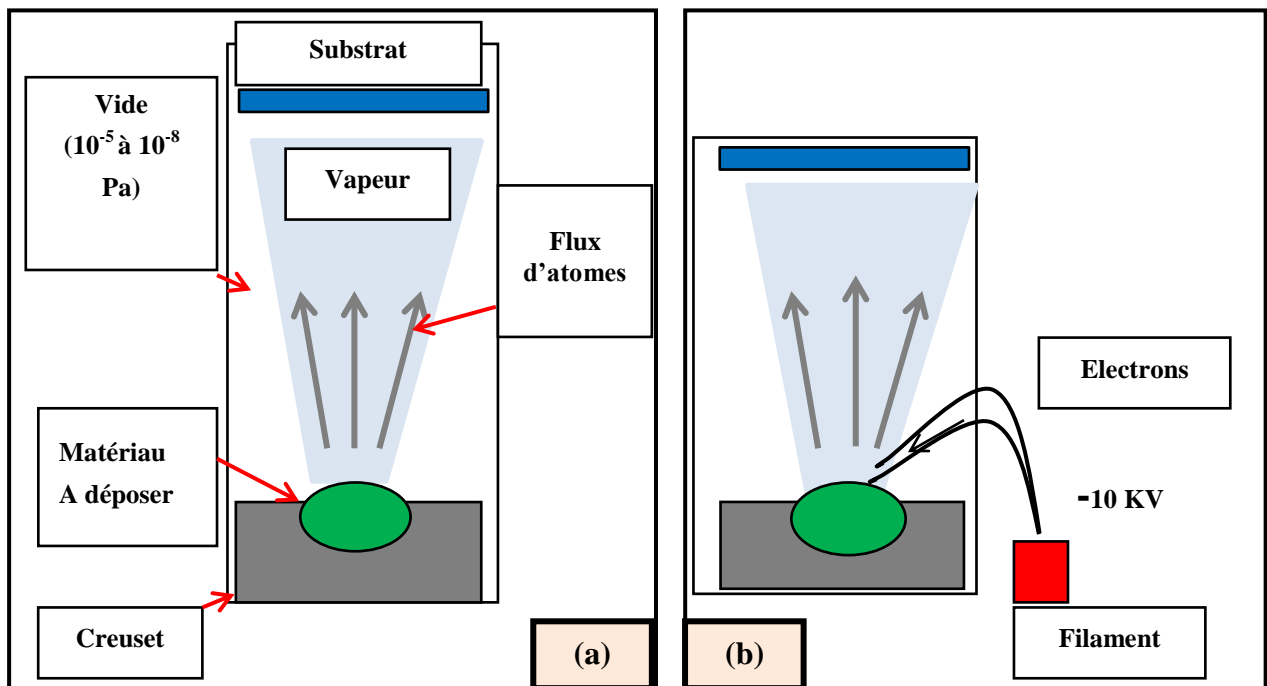
#### I.7.2.1.1. Évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique ou la sublimation consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température. Le dépôt se

fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) dans le but d'augmenter la vitesse du dépôt.

Le chauffage dans l'évaporation s'effectue par plusieurs méthodes les quelles [21]:

- *chauffage résistif*: évaporation par effet Joule (**Figure I.8.a**).
- *chauffage par faisceau d'électron*: bombardement électronique (**Figure I.8.b**).
- *chauffage par faisceau laser*: appelé évaporation par ablation laser.



**Figure I. 8:** Schéma conventionnel d'une évaporation thermique : principe de l'évaporation par effet Joule, (b) principe de l'évaporation par bombardement électronique [21].

#### I.7.2.1.2. Pulvérisation Cathodique

La pulvérisation cathodique (sputtering) a été mise en évidence par Grove en 1852. C'est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à basse pression. Le principe de fonctionnement

de la pulvérisation cathodique repose sur la création d'un plasma localisé autour de la cible du matériau à déposer par une série d'aimants (dans le cas de la pulvérisation magnétron). Les ions du plasma ainsi créés et accélérés viennent bombarder la matière polarisée négativement et la pulvériser la faisant passer en phase vapeur. Une fois vaporisée, cette dernière vient alors se condenser à la surface de la pièce à revêtir.

Les gaz utilisés lors de ce type de procédé sont des gaz plasmagènes inertes (en général de l'Argon). Une fois le gaz injecté à très faible pression au sein de l'enceinte, la cible (cathode) est polarisée négativement permettant ainsi la circulation d'un champ électrique entre cette dernière et l'anode reliée à la masse. Ceci provoque alors l'ionisation de l'argon et par conséquent la création d'un plasma froid constitué d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces neutres. Les ions ainsi créés sont attirés et accélérés vers la cible dans la gaine cathodique acquérant de l'énergie cinétique qu'ils libèrent en impactant la surface de la cathode qui est alors pulvérisée (processus purement mécanique de transfert d'énergie cinétique). La matière ainsi éjectée vient alors se déposer sur le substrat en vis-à-vis selon une trajectoire unidirectionnelle liée au libre parcours moyen des espèces [22].

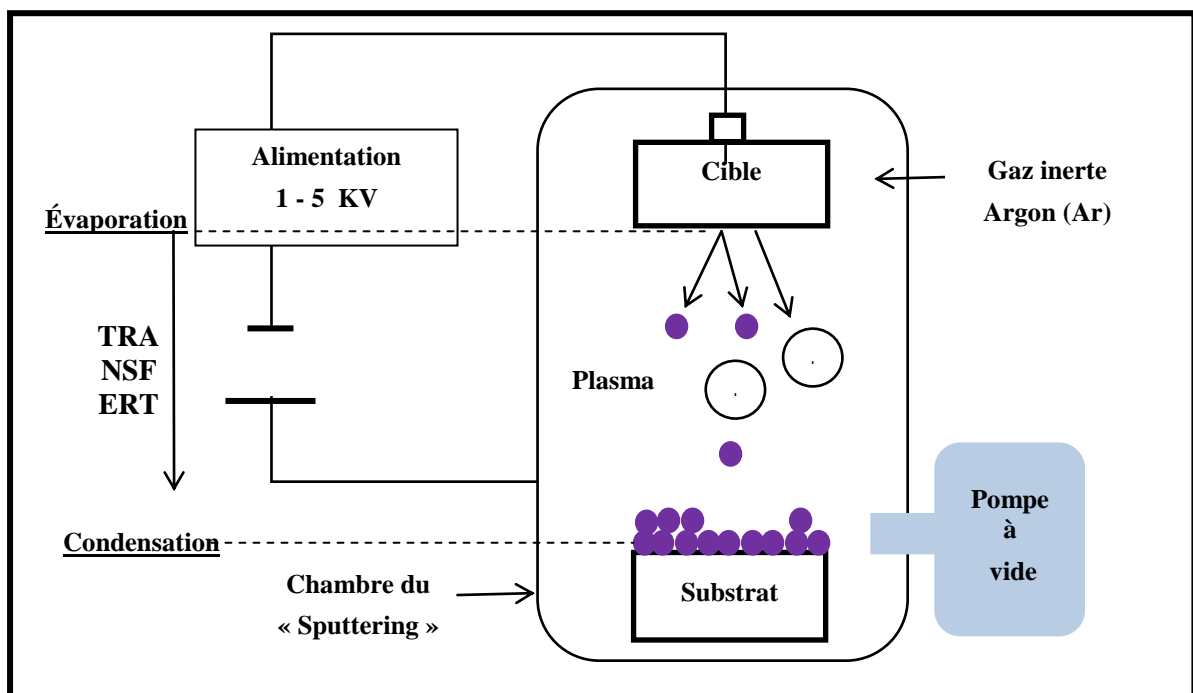


Figure I.9 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [1].

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la configuration géométrique on distingue les modes suivants:

- a) *Système à diode à courant continu (Direct Current (DC))*: C'est le système le plus simple de pulvérisation cathodique. La cathode est la cible et l'anode est mise au potentiel de la terre. la vitesse de dépôt dans ce système est plus faible.

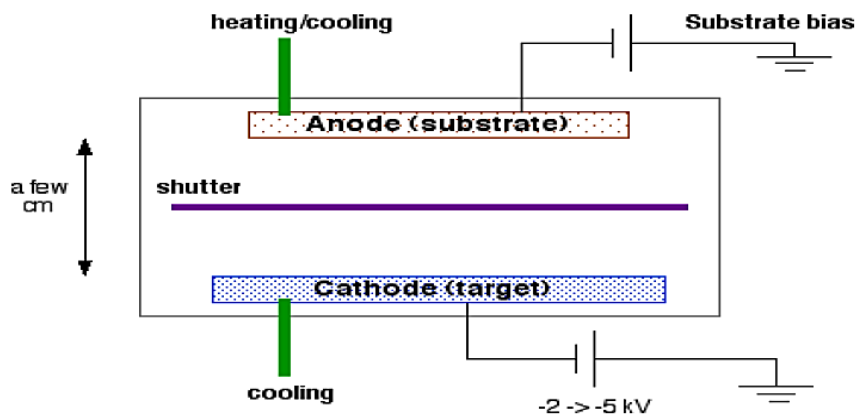


Figure I.10 : Système diode à courant continu [1].

- b) *Système à courant alternatif ou à radio fréquence (Radio Frequency (RF))*: le procédé de base ne permet pas la pulvérisation de cible faite d'un matériau isolant électrique; elle se polarise et repousse les ions qui ne peuvent plus atteindre sa surface. Pour pallier cet effet, il faut appliquer une tension radiofréquence (13 ou 27 MHz) pour la dépolariiser. C'est un système adapté aux couches diélectriques [23].

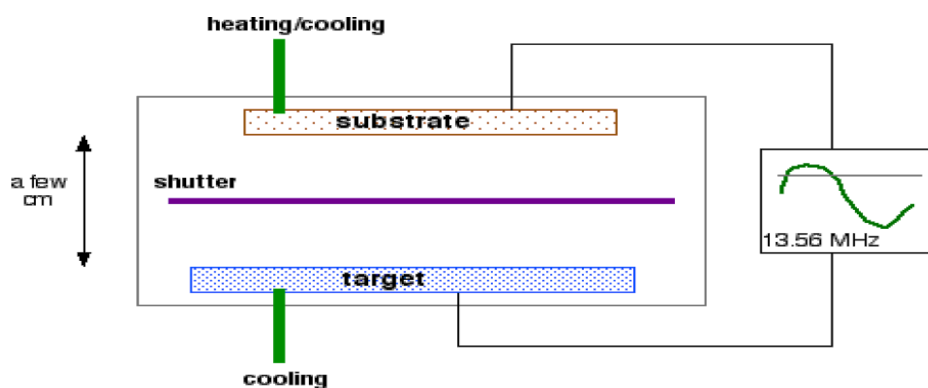


Figure I.11 : Système diode à courant alternatif [1].

- c) *Système à magnétron* : Un champ magnétique vient se superposer perpendiculairement au champ électrique créé par la cathode et permet de prolonger les trajectoires des électrons qui effectuent un mouvement circulaire autour des lignes de champ. Par la suite, ces électrons sont capables d'ioniser plus d'atomes et d'augmenter la concentration des ions dans le plasma [23].

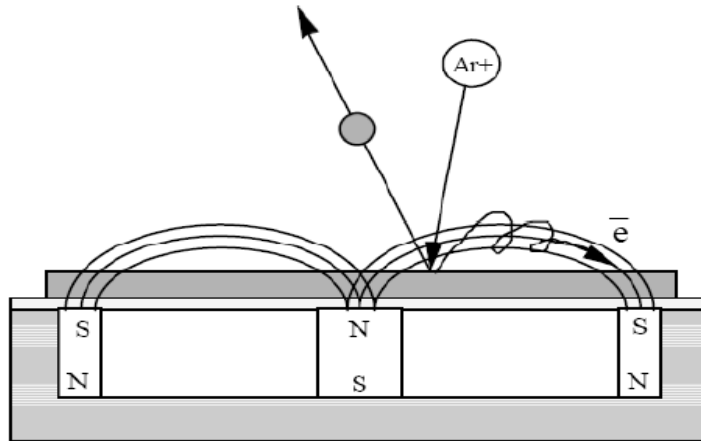


Figure I.12 : Système à magnétron [1].

### I.7.2.1.3. L'ablation laser

Le principe de l'ablation laser pulsée (*Pulsed Laser Deposition PLD*) consiste à irradier la surface du matériau à évaporer placé dans un creuset, par un faisceau laser impulsionnel focalisé sur le matériau cible. Lors du processus résultant par l'irradiation laser d'une cible, des particules éjectées restent d'abord confinées près de la surface de la cible dans une couche appelée couche de Knudsen. Qui est principalement composée d'ions et d'électrons et également des atomes neutres, des particules diatomiques, et des gouttelettes de matériau de fusion. Cette couche possède une forte densité de particule, ce qui favorise les collisions entre les différentes particules et engendre une élévation de température au niveau du matériau cible [24].

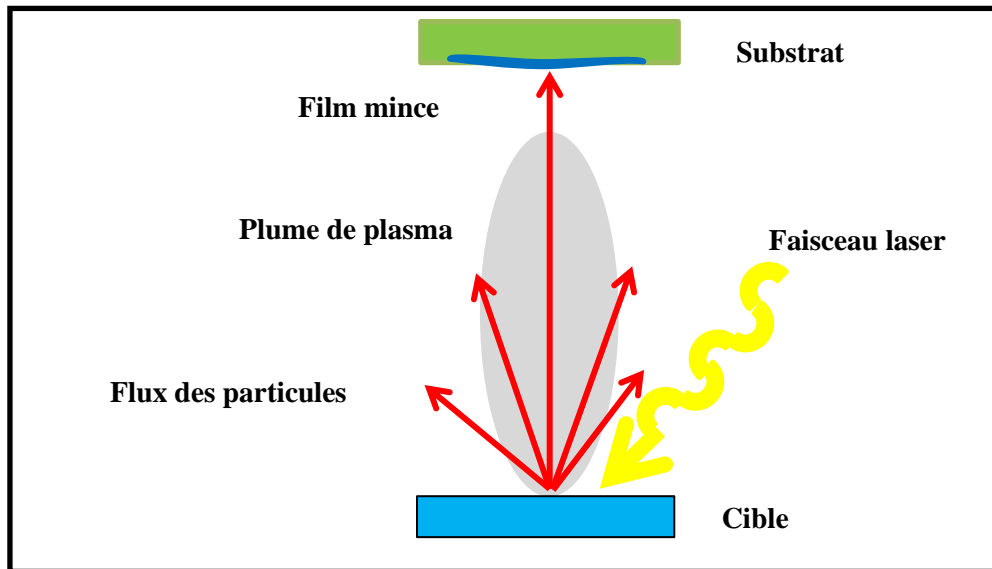


Figure I. 13 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [25].

#### I.7.2.1.4. Epitaxie

Etymologiquement, « *épi* » signifie « *sur* » et « *taxis* », « *arrangement* ». L'épitaxie est une technique de croissance orientée, d'un cristal sur un autre cristal de nature chimique identique c'est le cas de l'homo-épitaxie, ou les deux cristaux sont de natures chimiques différentes c'est le cas de l'hétéro-épitaxie.

Il existe plusieurs techniques d'épitaxie :

- *Épitaxie en phase solide.*
- *Épitaxie en phase liquide.*
- *Épitaxie par jet moléculaire.*

L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces, de quelques nanomètres d'épaisseur. Pour cela des atomes sont déposés sur la surface parfaitement polie d'un monocristal. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal qui souhaite être obtenue [26].

### I.7.3. Processus chimique (sans vide)

#### I.7.3.1. Méthode de sol-gel

Sol-gel correspondant à l'abréviation de « **solution-gélification** », Le principe de ce procédé consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol)

à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [27].

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- *Spin-coating ou centrifugation*: consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée.
- *Dip-coating ou trempé*: moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

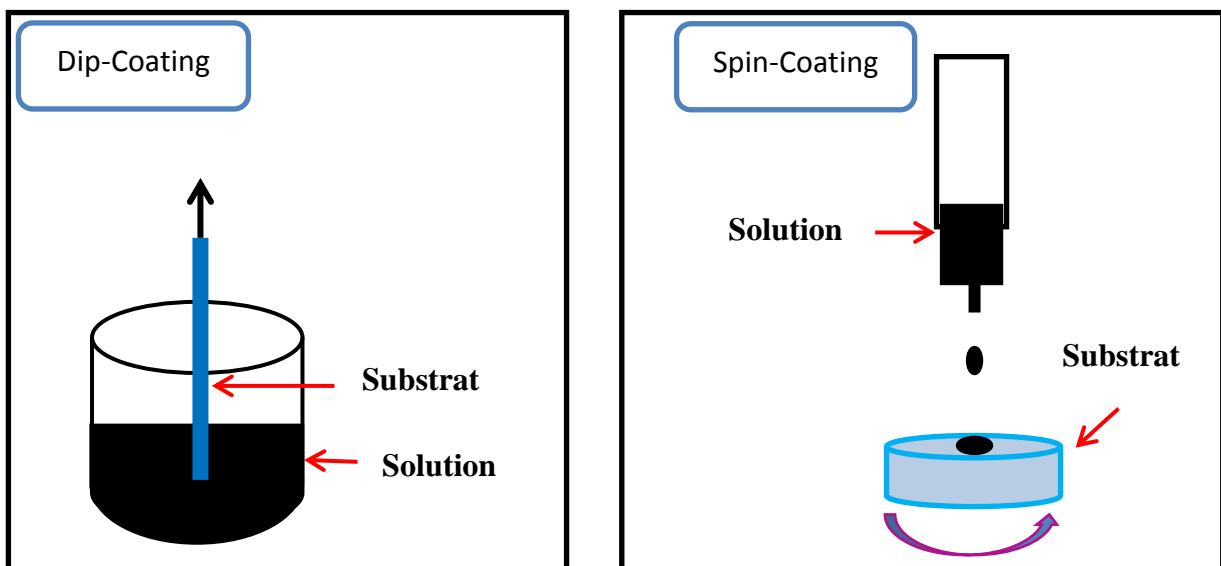
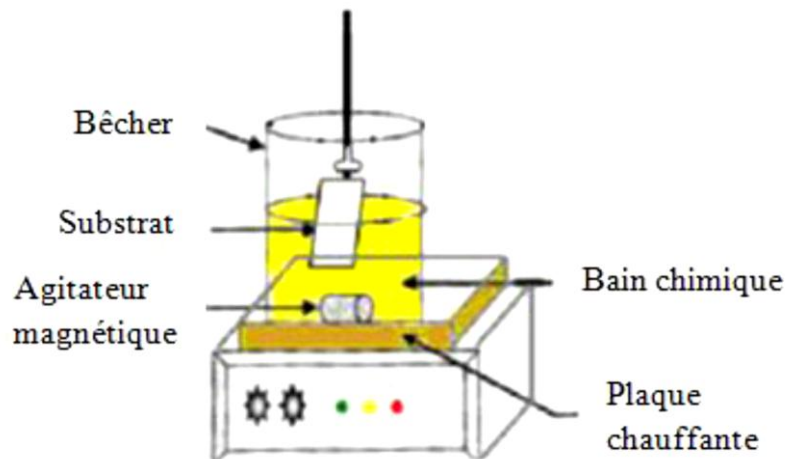


Figure I. 14 : Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel [28].

### I.7.3.2. Dépôt par Bain chimique (CBD)

Le dépôt par bain chimique « **CBD**; *Chemical Bath Deposition* » se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [29].



**Figure I.15:** Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [29].

### I.7.3.3. Dépôt par spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple qui n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse.

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (**Figure I.**

16). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [29].

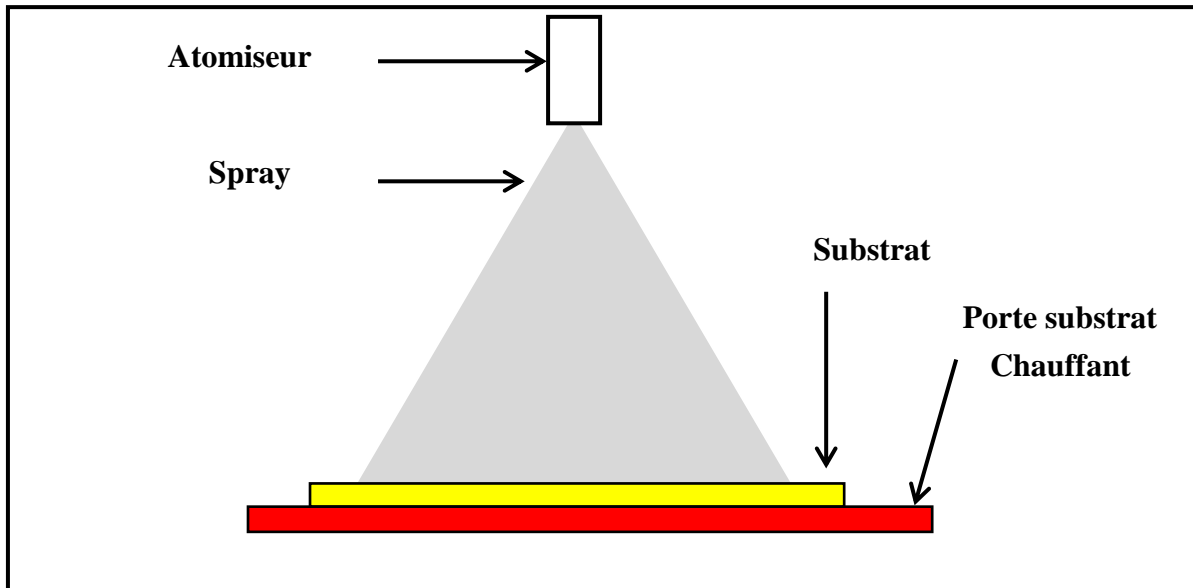


Figure I. 16: Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [22].

#### I.7.3.4. L'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électrodéposition d'ions métalliques en solution. Elle dépend de nombreux paramètres que : la nature du substrat et son état de surface, le bain d'électrodéposition (solvant, espèces et concentrations, pH, complexant, électrolyte support). Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées.

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (Figure I.17) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre.

Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métallique. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat [30].

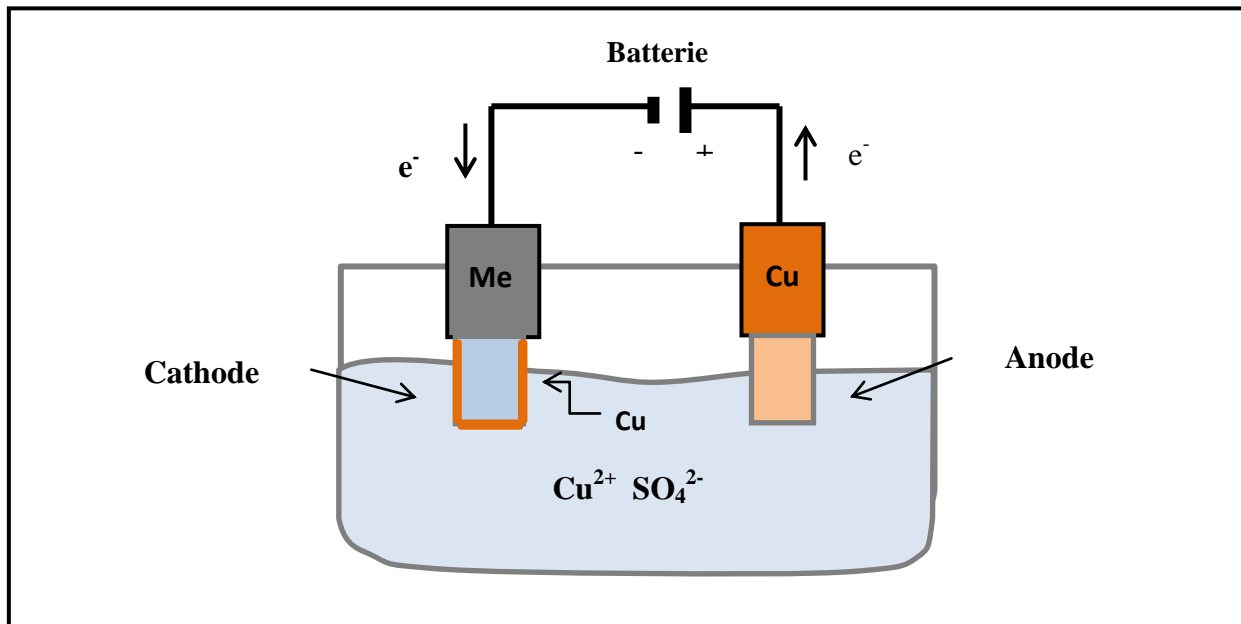


Figure I. 17: Schéma représentant le principe de l'électrodéposition [30].

### I.8. Les revêtements métalliques à base de Chrome

L'ajout d'un revêtement sur une pièce permet de la fonctionnaliser, c'est-à-dire de lui apporter une fonction supplémentaire qui lui ferait défaut ou bien d'en renforcer significativement une. Voici quelques fonctions apportées par certains revêtements avec des exemples de matériaux les composants [31] :

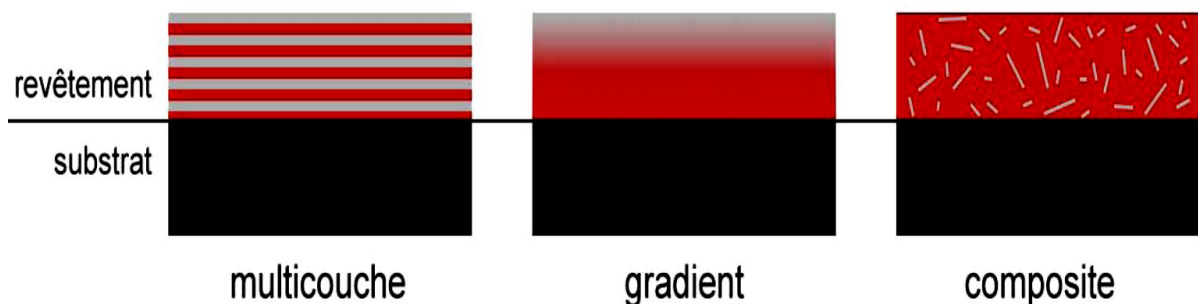
- ✓ *Résistance à l'oxydation : chrome, alumine.*
- ✓ *Résistance à l'usure : carbures de silicium, nitrures de titane.*
- ✓ *Conductivité thermique : cuivre, aluminium.*
- ✓ *Isolation électrique : alumine, silice.*
- ✓ *Conductivité électrique : cuivre, argent, or.*

Les nouveaux challenges et marchés s'ouvrant aux industries de la mécanique entraînent progressivement le remplacement de revêtements durs épais (comme le chrome dur électrolytique d'épaisseur  $>100 \mu\text{m}$ ) par des revêtements durs à structure complexe. Actuellement, trois grands types de structure sont fréquemment rencontrés dans les revêtements durs employés en production (**Figure I .18**) [32].

La plupart des revêtements commerciaux sont des céramiques de type monocouches à base de nitrure ou carbure de métaux de transition du groupe **IVb**, **Vb** et **VIb** du tableau périodique tels que : (**Ti, Cr, V, Zr, Ta, Mo, W, Nb, Hf**) avec le nitrogène, carbone, bore et oxygène (acquis des gaz réactifs, vapeurs ou par des réactions chimiques).

D'autres applications de pointe demandent des revêtements à propriétés encore plus performantes. D'où l'intérêt suscité par les revêtements duplex constitués de revêtements de nature différente et donc combinant les propriétés de chaque revêtement pris séparément. Ces revêtements résultent de l'empilement de couches de structure cristallographique différente. Ils peuvent être constitués de couches alternées, respectivement de nature métallique et à base de nitrures de métaux de transition: **Ti/TiN, W/WN, Hf/HfN, CrN/Cr, CrC/Cr, TiN/TaN, TiN/CrN, TiN/ZrN, TiN/MoN, TiN/AlN, TiN/Cr<sub>2</sub>N** ou **CrN/AlN**.

Enfin, Les revêtements à plusieurs composés sont principalement basés sur la formation d'une structure multiphases permettant une meilleure stabilité thermique et mécanique, la précipitation de phases dures et la formation d'une couche externe (généralement protectrice contre l'oxydation) qui résulte d'une réaction secondaire[32].



**Figure I.18:** Exemples de structures de revêtement [31].

### I.8.1. Chrome

Le chrome est un métal d'origine naturelle très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{FeO}$ ),  $\text{PbCrO}_4$  et  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Il a été découvert par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin dans le minerai de plomb appelé crocoïte ou chromate de plomb  $\text{PbCrO}_4$  en Sibérie (Russie), son étymologie vient du grec « Chroma » signifiant couleur et qui lui a été alors attribué pour la grande diversité des couleurs éclatantes de ses composés. Le Chrome fait partie de la série des métaux de transition, Il existe sous deux formes : trivalent ou  $\text{Cr(III)}$  et hexavalent ou  $\text{Cr(VI)}$  .c'est l'un des métaux le plus utilisé dans l'industrie pour sa résistance à la corrosion et au ternissement [33].

**Tableau I.3 :** Les différentes propriétés physico-chimiques du Chrome [34].

Propriétés physiques	
Symbole	Cr
Couleur	Gris acier-argenté
Masse atomique	51.996
Densité volumique ( $\text{g /cm}^3$ )	7.19
Point de fusion ( $^\circ\text{K}$ )	2130
Rayon atomique ( $\text{Å}$ )	1.29
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	4.5
Conductivité thermique ( $\text{wm}^{-1} \text{ k}^{-1}$ )	93.7
Propriétés chimiques	
Nombre atomique	24
Configuration électronique	$3d^5 4s^1$
Structure cristalline	CC
Degrés d'oxydation	(0) à (+5)
Les formes stables	Trivalent Cr (III) Hexa valent Cr (VI)

Le chrome métallique, de par son aspect brillant est très prisé pour des applications décoratives liées à leur éclat miroir, et par son aspect brillant bleuté, il permet d'augmenter la durée de vie des pièces qu'il recouvre grâce à ses bonnes résistances à la corrosion et à l'usure [31]. Les revêtements de chrome métallique sont issus pour la majeure partie de procédés d'électrodéposition en bain : il s'agit du chrome dur électrolytique. De plus, ils existent autres procédés de dépôt permettent l'obtention des revêtements métalliques de Chrome avec des sursaturations excessives en éléments métalloïdes comme le Carbone ou l'Azote. Ces revêtements présentent souvent des propriétés accrues en dureté et en corrosion comparées à celles du Chrome dur électrolytique [32].

Des films métalliques de Chrome obtenus avec des sursaturations en Azote et Carbone localisés dans les sites interstitiels du réseau métallique, ont montré de bons comportements en usure [32]. Le Chrome ne peut pas contenir plus de 4.36% at. d'Azote entre 1100 et 1880 °C [35]. En dessous de cette température, il est en équilibre avec CrN. De même pour le Carbone, entre 1350 et 1750°C, le Chrome n'en incorpore pas plus de 1.3 at.% de Carbone [36]. Ces solutions solides métalliques sursaturées en C ou N sont uniquement obtenues par des procédés favorisant des conditions d'obtention hors équilibre comme des techniques **PVD** ou **CVD** opérant à basse température.

### **I.8.2. Carbures de Chrome**

Les carbures de chrome servent pour des applications tribologiques comme la protection des outils de coupe et peuvent servir à revêtir les moules en plasturgie. La présence de Carbone dans le réseau du métal augmente la dureté, et la tenue à l'usure par son effet lubrifiant. En combinant ces deux propriétés sont conservées même lors de l'échauffement que subissent les outils lors de ces applications [31,32].

Selon le diagramme binaire d'équilibre du système Cr-C, on distingue la présence de trois carbures stables, qui sont:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Figure. I. 19).

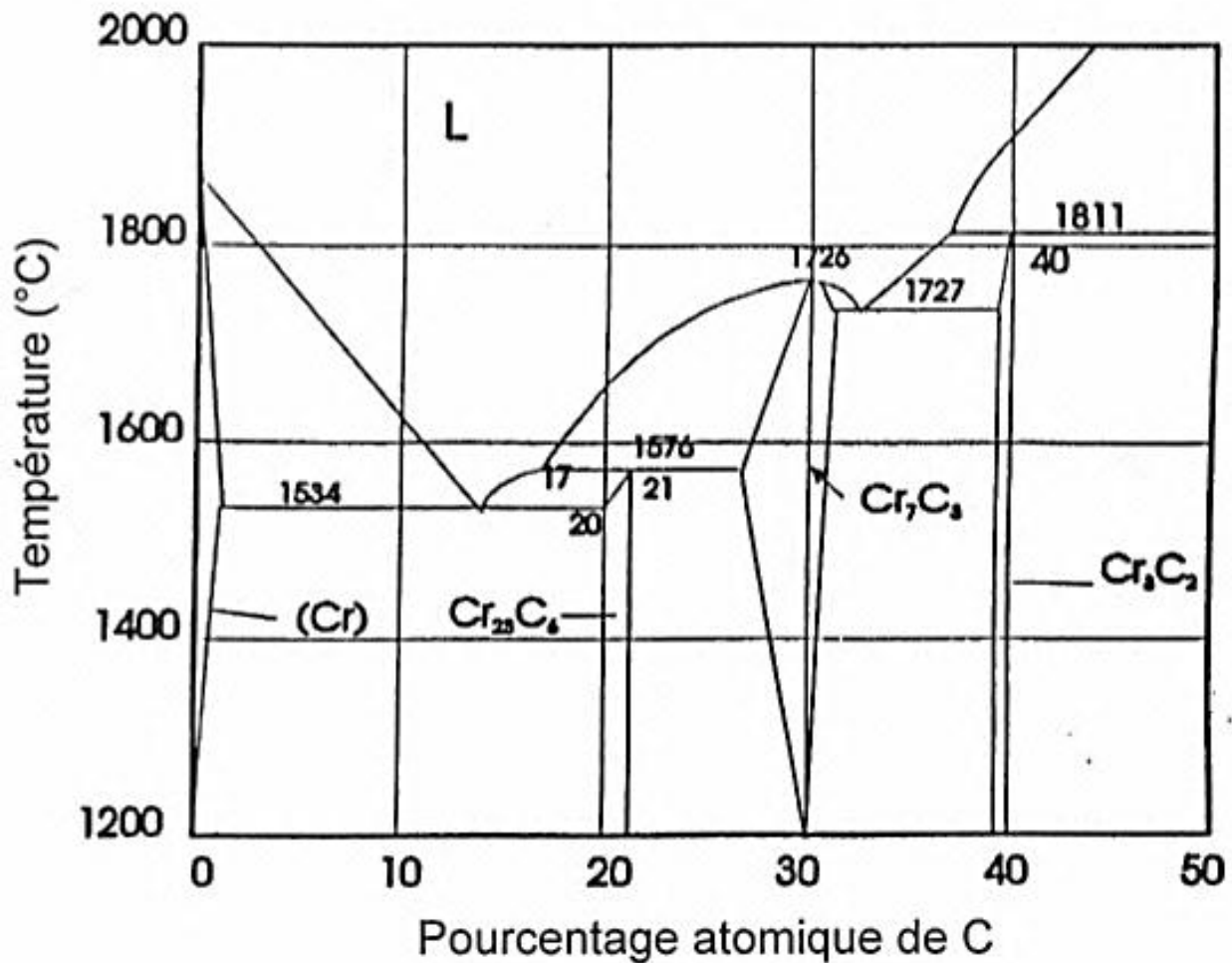


Figure I. 19 : Diagramme de phases du système Cr-C [37].

Les carbures de Chrome sont considérés comme réfractaires puisque leur température de fusion est supérieure à  $1800^\circ\text{C}$  [37]. De plus, ils présentent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Ceci se traduit par une dureté élevée (entre 10 et 18 GPa) alliée à un grand module d'élasticité (344 - 400 GPa) [37].

Les couches minces des carbures de Chrome ont également une grande résistance à la corrosion grâce à leur forte teneur en Chrome et donc elles peuvent être utilisées dans des milieux agressifs. Les films minces de carbure de Chrome possèdent, de plus, une excellente résistance à l'oxydation [38]. Ils restent pratiquement non affectés jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ .

Tableau I. 4 : Caractéristiques et propriétés physiques des carbures de Chrome [37].

<b>Carbures de Chrome</b>	<b>Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub></b>
<b>Couleur</b>	Grise
<b>Densité</b>	6,68
<b>Point de fusion (°C)</b>	1810
<b>Dureté Vickers (GPa)</b>	10-18
<b>Module d'élasticité (GPa)</b>	344-400
<b>Résistance transversale à la rupture (MPa)</b>	49
<b>Conductivité thermique à 20°C (W/m.K)</b>	19
<b>Coefficient d'expansion thermique à 20°C (*10<sup>-6</sup>/°C)</b>	10,4
<b>Résistivité électrique à 20°C (μΩ.cm)</b>	75
<b>Chaleur spécifique Cp (J/mole.K)</b>	32,7
<b>Résistance à l'oxydation</b>	Oxydation dans l'air à partir de 1000°C

*Références  
Bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] A. Zairi, « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et Tribologiques ». Thèse de Doctorat Paris Tech No. 00996656, (2013).
- [2] C. Nouveau, « Etude de revêtements durs (Cr<sub>x</sub>Ny) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Application à l'usinage du bois», Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, n° 21-(2001).
- [3] M. Bensaleh « Mesures Optiques pour la Caractérisation des Films Minces KTN » Rapport de Stage pour l'Obtention du Diplôme de Master II, UniversitéValentienne (2005).
- [4] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [5] [https://www.nae.fr/wp-content/uploads/2018/04/TechHour-Couches-minces\\_2018-04-24](https://www.nae.fr/wp-content/uploads/2018/04/TechHour-Couches-minces_2018-04-24)
- [6]B.Tlili « Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés » Matériaux. Arts et Métiers Paris Tech,, Français. NNT : 2010ENAM0059. pastel-00573968 (2010).
- [7] N. Bouhssira. « Élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par Pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés ».Thèse doctorat. Université Constantine (2013).
- [8][http://electronmonamour.free.fr/physique/couche/chap\\_ac1.htm](http://electronmonamour.free.fr/physique/couche/chap_ac1.htm)
- [9]<https://www.industrie-techno.com/article/les-couches-minces-multiplient-leurs-applications.1109>
- [10] S.Abed «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse » thèse de magister, Université de Constantine (2005).
- [11] A. Marty, S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. Journal de Physique IV Colloque, 06 (C7), pp.C7-3-C7-11. 10.1051/jp4:1996701. jpa-00254489. (1996),
- [12] N. Attaf, Etudes énergétique d'une décharge lumineuse utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si : H, Thèse Doctorat d'état, Université de Constantine, (2003).

- [13] H.Berkane «Elaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N ».Mémoire de magister en physique. Univ. Mentouri de Constantine.
- [14] D. M. Mattox, «Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing – FilmFormation, Adhésion, Surface Préparation and Contamination Control». Noyes Publications.p 917, (1998).
- [15] <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:3529:-1:ed-2:v1:en>
- [16] A. Mennad « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications », UDES. CDER, Vol 18 N°4 713 – 719(2015).
- [17] S.Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les Propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister univ-Mentouri-Constantine, (2010).
- [18] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications, (1999).
- [19] G.Boisselier, « Dépôt chimique en phase vapeur de carbures de chrome, de silicium et d'hafnium assisté par injection liquide pulsée »,thèse de doctorat, université de Toulouse(INP Toulouse) (2013).
- [20] M. Magdalena. ŞOVAR, « du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus », Thèse doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse et de l'université poli technique de Bucarest(2006).
- [21] H.Abelkader, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique » Mémoire de Magister, Mentouri-Constantine, (2007).
- [22] Viet-Phong PHAN « Etude et développement de couches minces de type Si<sub>1-x</sub>G<sub>x</sub> pour une utilisation comme électrode négative dans des micros batteries Li-ion » Thèse doctorat. Université de Bordeaux 1. (2010).
- [23] A. Marty, S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. Journal de Physique IV Colloque, 106 (C7), pp.C7-3-C7-11. 10.1051/jp4:1996701. jpa-00254489.(1996).
- [24] [http://www.uccs.univ-artois.fr/ablation\\_laser.htm](http://www.uccs.univ-artois.fr/ablation_laser.htm)
- [25] M. Khechba, « Caractérisation de la réaction inter faciale entre une couche mince deTungstène et un substrat d'acier », mémoire de magister en physique, univ-Mentouri-Constantine, (2008).

- [26] <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89pitaxie>
- [27] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [28] M. BUFFIERE, « Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn (O, S) pour Application au sein des cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> ». Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [29] H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, (2010).
- [30] F. MECHEHOUD « Croissance par voie électrochimique et propriétés Magnétiques et topographiques de couches minces de Co sur Si(111) », Thèse de doctorat, Université d'Oran, (2016).
- [31] M. Alexandre Michau, « Dépôts chimiques en phase vapeur de revêtements à base de chrome sur surfaces complexes pour environnements extrêmes: expérimental et simulation », thèse de doctora, Université de ToulouseN (2016).
- [32] A. Douard, « dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructures á base de chrome sous pression atmosphérique par DLI-MOCVD nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques », thèse de doctora, Université de Toulouse(2006).
- [33] D. Begriche , « Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent », thèse de doctora , Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [34] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome>
- [35] V. G. Ivanchenko, T.V. Mel'nichehko, « Phase equilibria and thermodynamics of chromium-nitrogen system », Metallofizika 13(2) 23-30(1991).
- [36] E. Rudy, « Part V: Compendium of phase diagram Data in Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon- Silicon Systems », Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio p. 1-689(1969).
- [37] H.O. Pierson, « Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications » Noyes Publications, New Jersey, USA, (1996) .

- [38] M. Cekada, P. Panjan, M. Macek, P. Smid, *Surface and Coatings Technology*, 151-152 31-35(2002).

*Chapitre II*  
*Méthodes de caractérisations*

## II.1. Introduction

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, c'est pour cela que nous allons se limiter à la description de principe de la technique et de l'appareillage utilisé pour la caractérisation des couches minces utilisés dans cette étude, qui reposent sur différents principes physiques de base: les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique dans le but de clarifier la manière d'où nous avons pu avoir les résultats qui seront présentés et discutés dans le dernier chapitre [1].

## II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

### II.2.1. Historique

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie .Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques .Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915, pour leurs contributions à « *l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X* » [2].

### II.2.2. Production des rayons X

Les sources les plus courantes pour produire les rayons X sont les tubes à rayons X dans lesquels le rayonnement est produit sous l'effet du bombardement d'une cible métallique par des électrons (**Figure II. 1**) [3].



**Figure II. 1** simplifié d'un tube à rayons X [4].

### II.2.3. Loi de Bragg

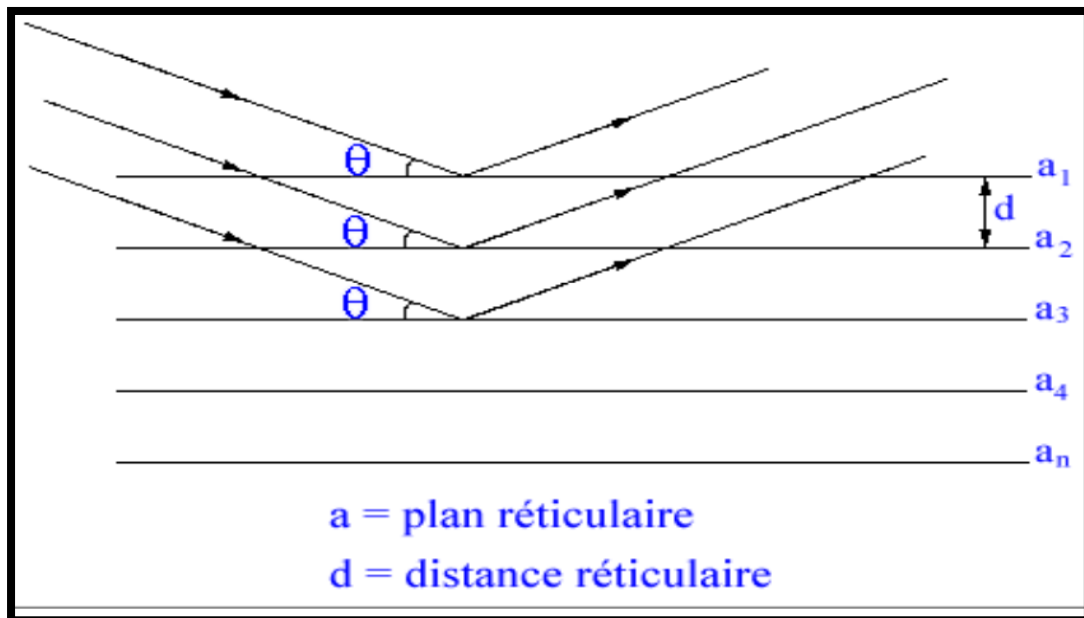
Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation (II.1) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X.

$n$  : ordre de diffraction ( $n=1, 2, 3\dots$ ) [5].



**Figure II. 2:** Schéma de diffraction de rayons X [6].

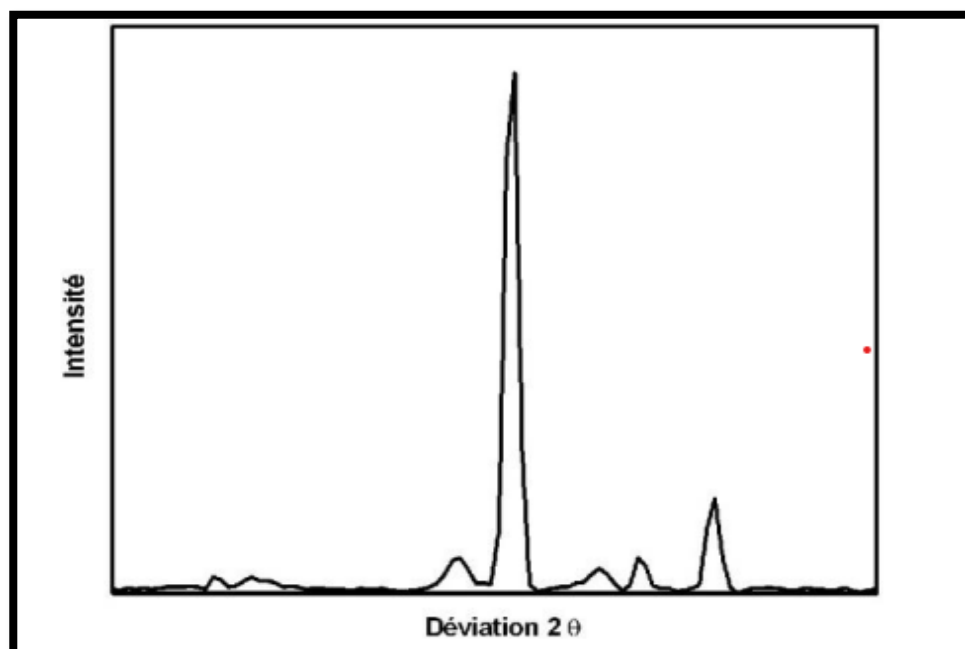
## II. 2. 4. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables,  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (**hkl**), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :  $\theta$  fixe,  $\lambda$  variable: méthode de Laue,  $\lambda$  fixe,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres [7].

### II.2.5. Principes de base de la mesure

#### II.2.5.1. Méthodes des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « *diffraction* ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  ("deux-thêta") du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le « **diffracto-gramme** » :



**Figure II. 3 :** Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation [11].

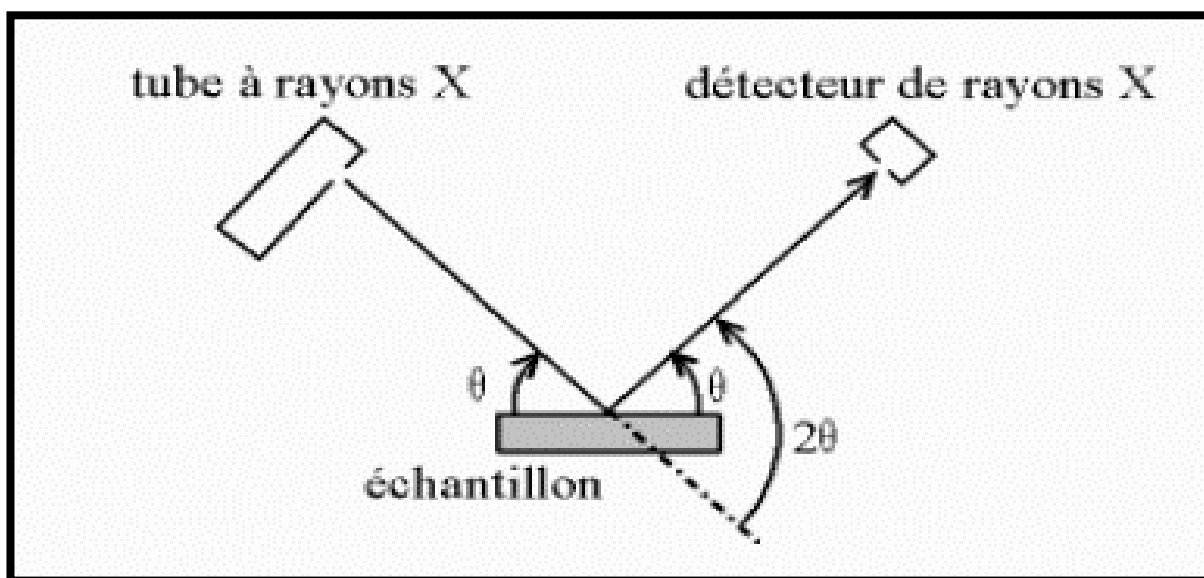
L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de « méthode des poudres » (on verra plus loin que l'on fait aussi de la diffraction sur monocristaux). La source de rayons X est un tube sous vide, ou « tube de Coolidge », muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur); on travaille en monochromatique. Plusieurs montages différents permettent la mesure [8].

### II .2.5.2. Diffractomètre Bragg-Brentano

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette, cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement.

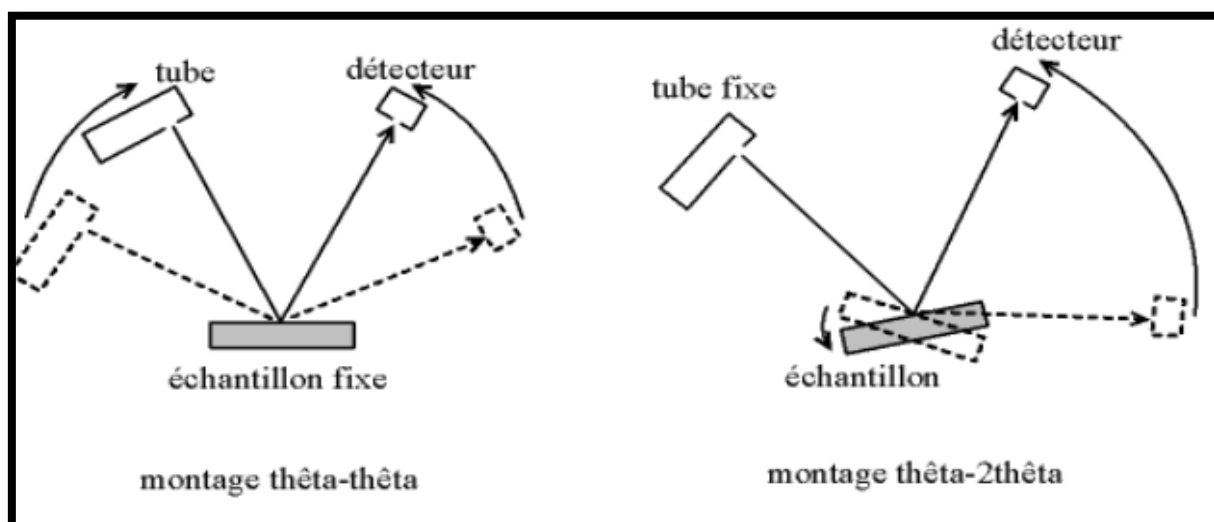
Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit «  $\theta$ - $2\theta$  » ("thêta-deux thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau (**Figure II.4**) [10].



**Figure II. 4:** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [8].

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit «  $\theta$ - $2\theta$  » ("thêta-deux thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau (**Figure II.4**) [10].



**Figure II. 5:** Montage  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$  [8].

### II.2.5.2. A. Le dispositif expérimental

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- Un détecteur relié à un amplificateur [11].

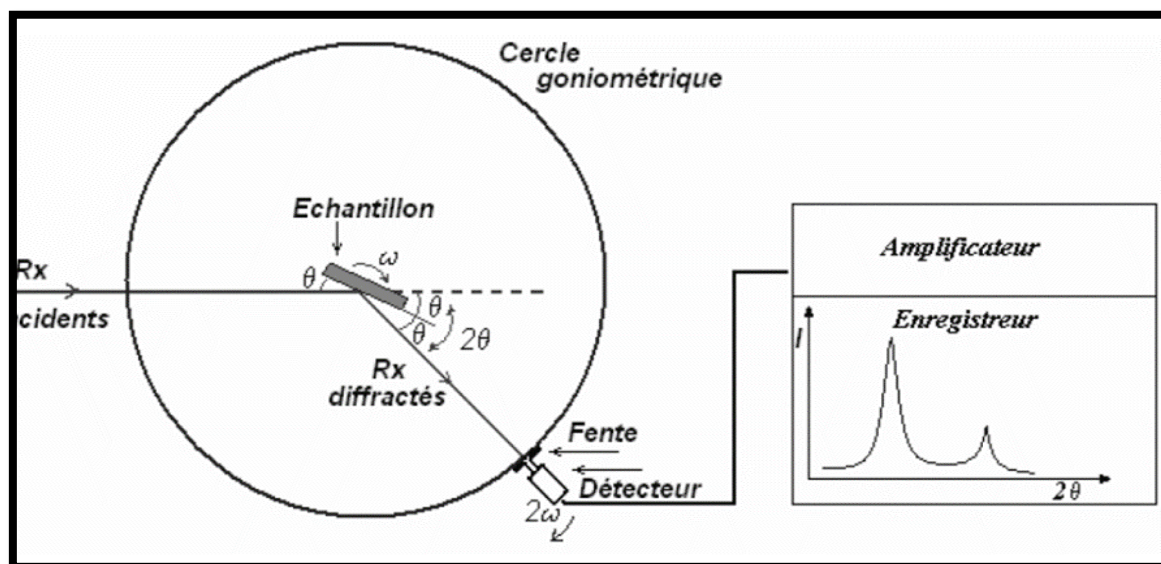
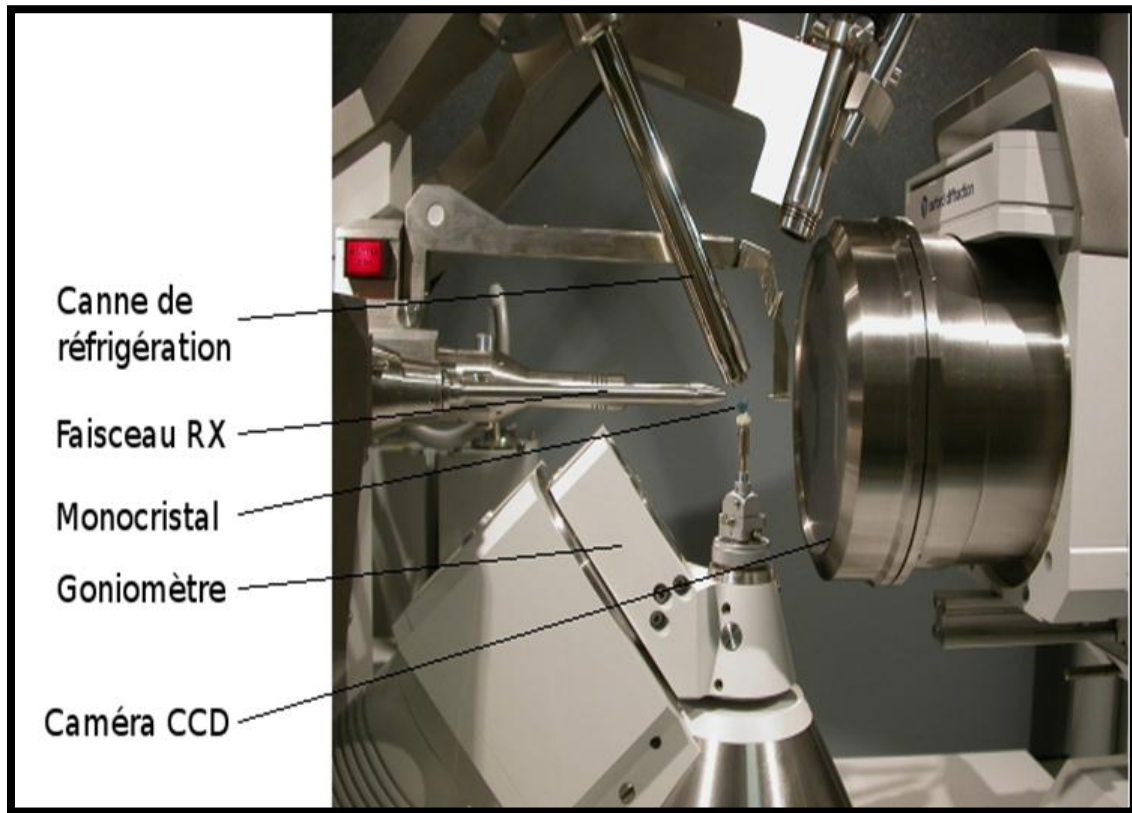


Figure II. 6: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre [8].

### II.2.5.2 B. Principe de fonctionnement

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso, soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle  $\theta$ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (Figure II. 7).

Le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [12,13].



**Figure II. 7:** Monocrystal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre[12].

### II.2.6. Exploitation des résultats

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction ; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ces paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux. Le calcul de la taille des grains se fait grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites :

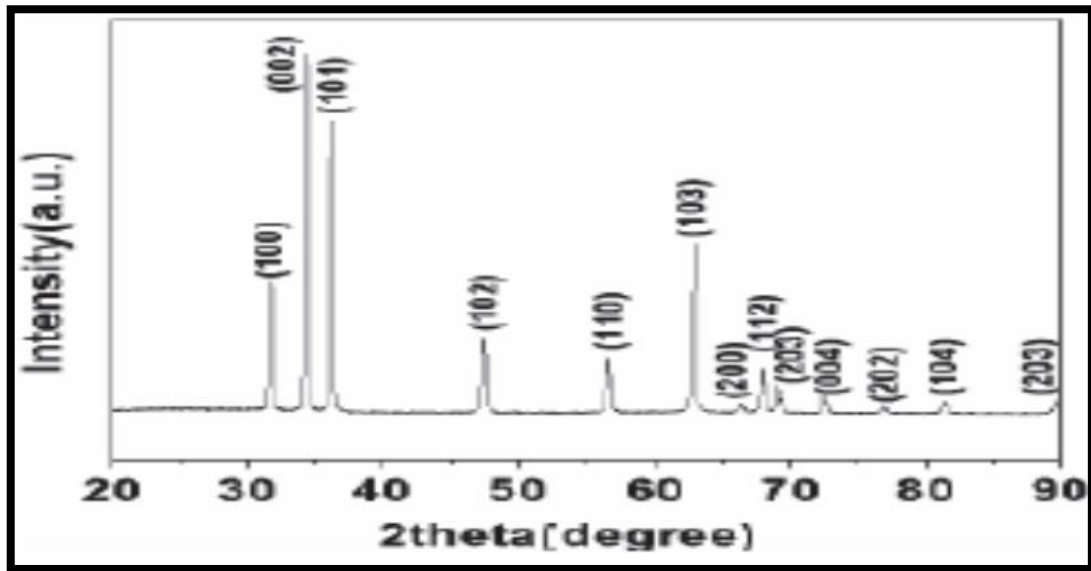
La taille des grains des différents échantillons a été déterminé à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille moyenne  $D$  des cristallites est estimée en utilisant la formule de Debye Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

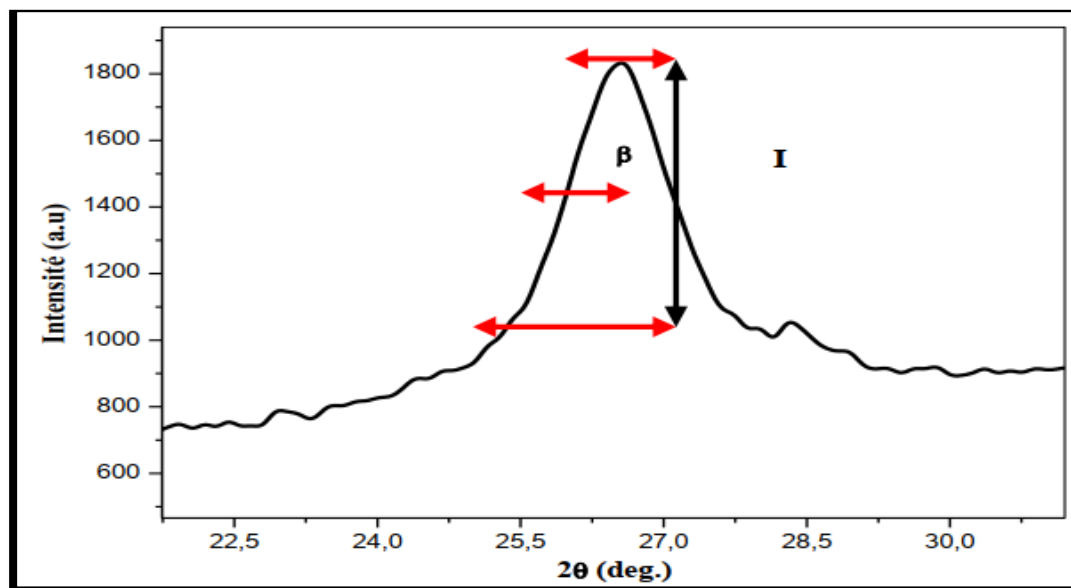
$D$  : est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

$\Delta(2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction,

$\theta$ : est la position du pic de diffraction considérée. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian [14].



**Figure II. 8:** Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation [15].



**Figure. II. 9:** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir d'une raie de diffraction des rayons [14].

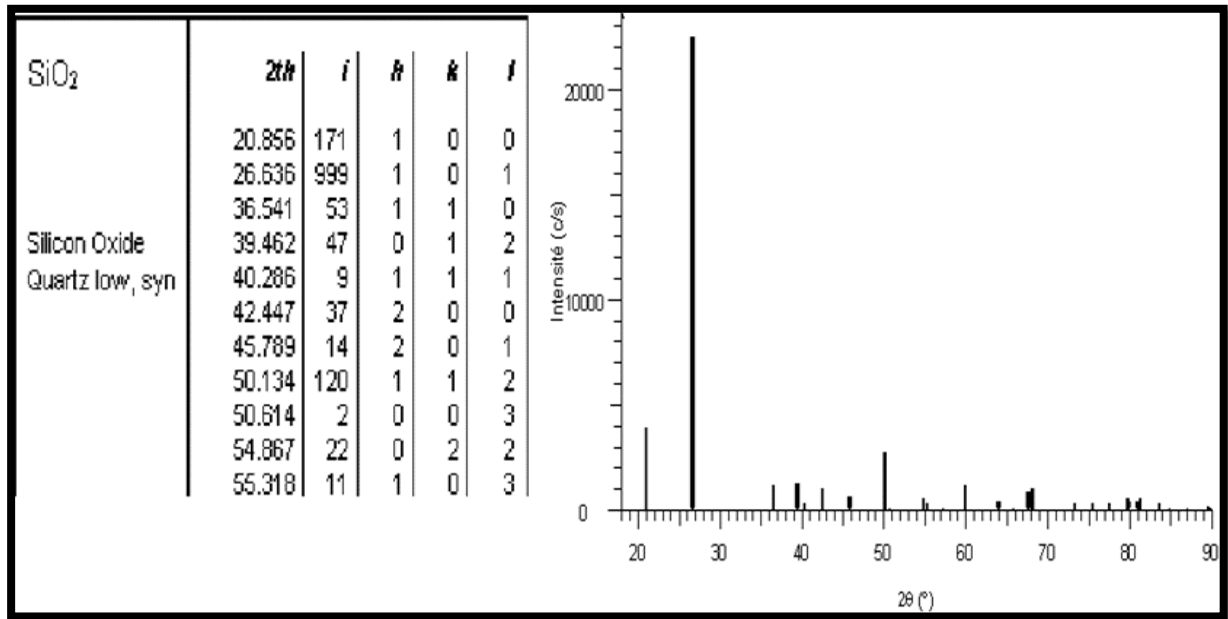


Figure II. 10: Fiche d'une phase : signature caractéristique [16].

### II.3. Caractérisation morphologique

#### II.3.1. Microscopie électronique à balayage

Le Microscopie électronique à balayage « **MEB** ou **SEM** ; *Scanning Electron Microscopy* » est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [17].

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon morphologique par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement avec celui du faisceau incident [18].

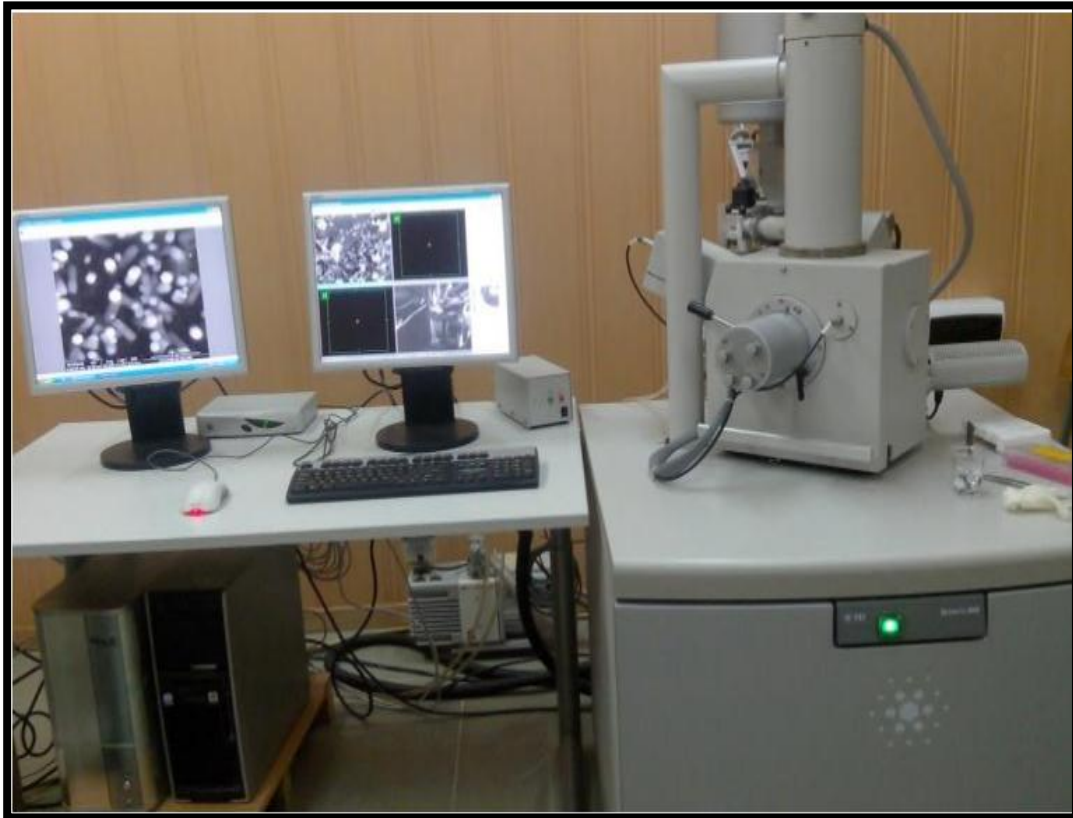


Figure II. 11: Microscopie électronique à balayage [19].

### II. 3.2. Principe de MEB

- Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène accélérés sous l'effet d'une haute tension allant Jusqu'à 40 KV.
- Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons,
- A l'intérieur de la chambre de **MEB** pompée sous vide, les électrons vont subi des collisions avec la surface d l'échantillon conduisant à l'émission des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif,
- Chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons X [20].

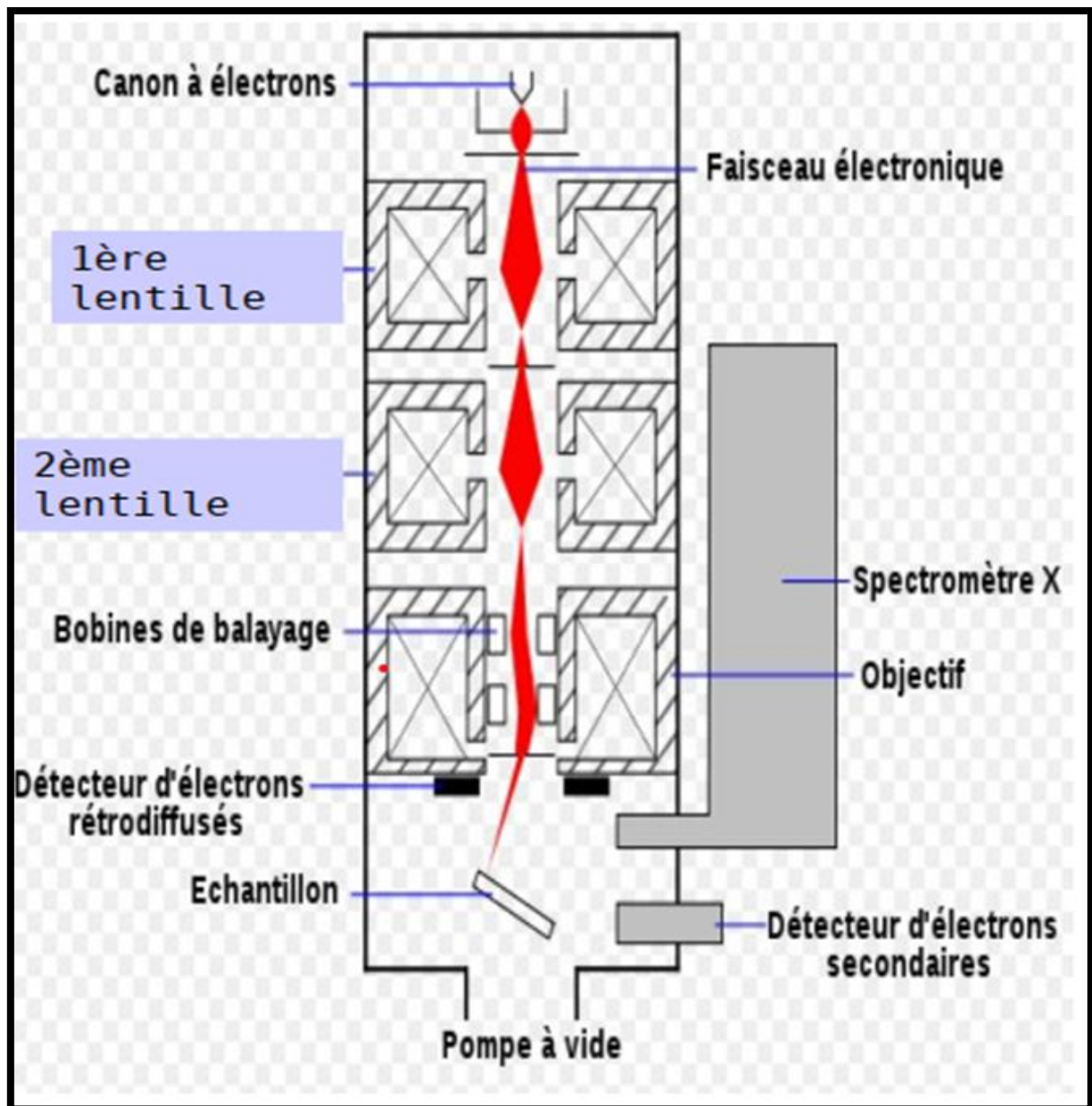


Figure II. 12: Principe du microscope électronique à balayage [21].

### II.3.3. Description du procédé d'analyse

Un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électron secondaire, un d'électron rétrodiffusé et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre. Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente deux pics:

- un pic de faible énergie ( $< 50$  eV) : C'est le pic des électrons secondaires.
- un pic de forte énergie ( $> 50$  eV) : c'est le pic des rétrodiffusés [2].

### II.3.3.A. Electrons rétrodiffusés

Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec les noyaux d'atomes de l'échantillon. Du fait de leur forte énergie, ils peuvent pénétrer à une plus grande profondeur avec une faible perte d'énergie. Ce qui donne des images contrasté (les éléments les plus lourds vont paraître en blanc, et pour les éléments légers vont apparaître en noir). Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieur et qu'ils possèdent une résolution de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$ .

### II.3.3. B. Electrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome, L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Son énergie cinétique est inférieure à 50 eV. Grâce à cette faible énergie, il est facile de les dévier avec une faible différence de potentiel pour les collectés. Les électrons secondaires donnent une idée sur le relief de l'échantillon analysé (renseigne sur la morphologie de la surface de l'échantillon analysé) [22].

### II.3.3. C. Rayons X (ou l'émission d'un photon X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube [2].

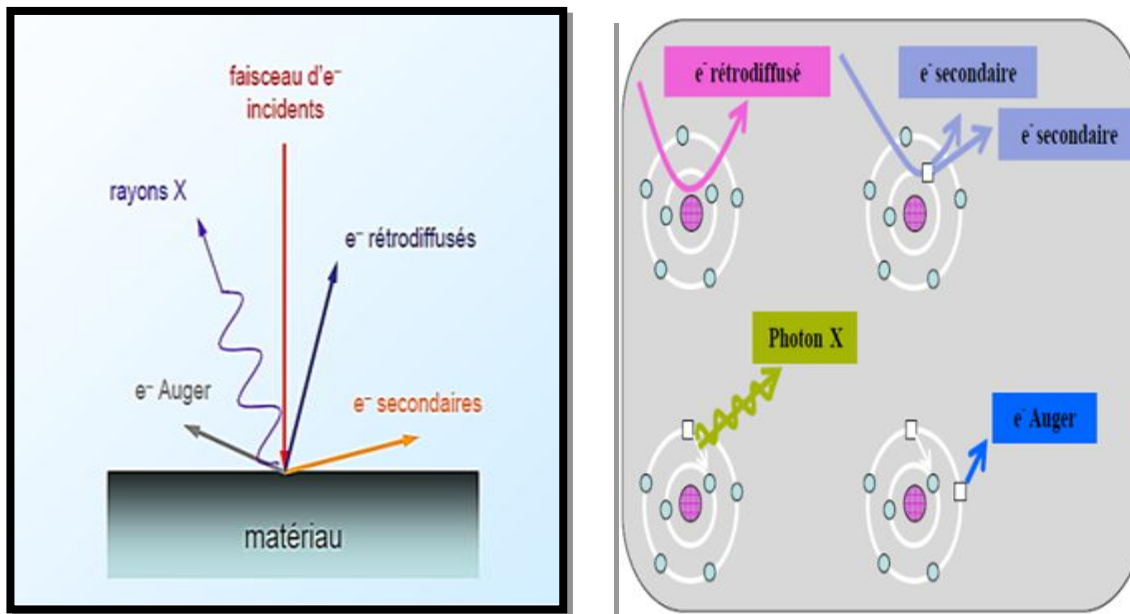


Figure II. 13: Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB [23].

### II.3.4. Utilisation de MEB

La microscopie Electronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces et pour mesurer leur épaisseur en coupe transversale obtenue après clivage du substrat de silicium. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ [24].

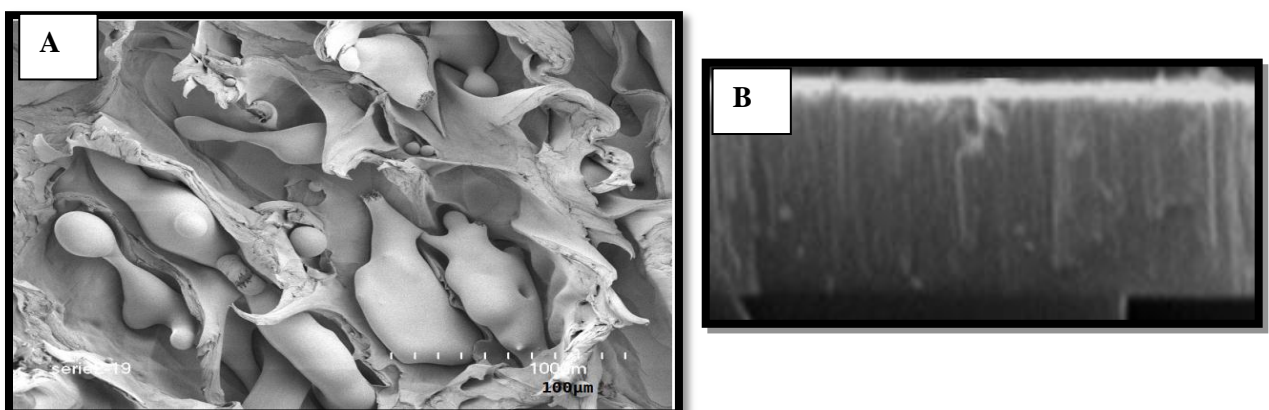


Figure II. 14: A) Image MEB d'un polymère nanostructure, B) la coupe transversale d'une couche mince de TiN [25].

## II.4. La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (**EDS** ou **EDX**) ou microanalyse aux rayons X à dispersion d'énergie: est une technique analytique utilisée pour l'analyse élémentaire ou chimique caractérisation d'un échantillon. Il repose sur l'interaction d'une source d'excitation aux rayons X et d'un échantillon. Ses capacités de caractérisation sont dues en grande partie au principe fondamental que chaque élément a une structure atomique unique permettant un ensemble unique de pics sur son spectre d'émission électromagnétique [26].



**Figure. II. 15:** Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, analyse EDS [27].

Le détecteur **EDS**, est souvent associé au **MEB**, permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives.

Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électron, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E = h\nu = E_k - E_i \quad (\text{II. 3})$$

La nature de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau [6, 24].

### II.4.1 Type d'analyse EDS

#### II.4.1.A. Analyse quantitative

Les systèmes de microanalyse sont équipés de logiciels qui permettent d'identifier les pics enregistrés. Des marqueurs **K**, **L** et **M** se positionnent aux niveaux d'énergie correspondants pour chaque élément. A partir de l'intensité des pics identifiés, il est possible de déterminer la composition de l'échantillon. Cette analyse nécessite l'utilisation d'étalons et des corrections « **ZAF** » :

**Z** : Correction de numéro atomique.

**A** : Correction d'absorption.

**F** : Correction de fluorescence [6, 28].

#### II.4.1.B. Analyse qualitative

Pour l'analyse ponctuelle, le faisceau d'électrons est focalisé sur un point précis de l'échantillon. Le comptage des photons émis est effectué pendant un temps suffisant pour obtenir un spectre bien défini, en précisant que l'intensité du pic est le nombre de photons [6].

### II.4.2. Principe d'analyse avec EDS

L'excitation par faisceau de rayons X est utilisée dans les spectromètres à fluorescence X (**XRF**). Un détecteur est utilisé pour convertir l'énergie des rayons X en signaux de tension; ces informations sont envoyées à un processeur impulsions, qui mesure les signaux et les transmet à un analyseur pour l'affichage et l'analyse des données [26].

Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques. Ainsi avec cette analyse, la stœchiométrie des films a peut-être obtenu [24].

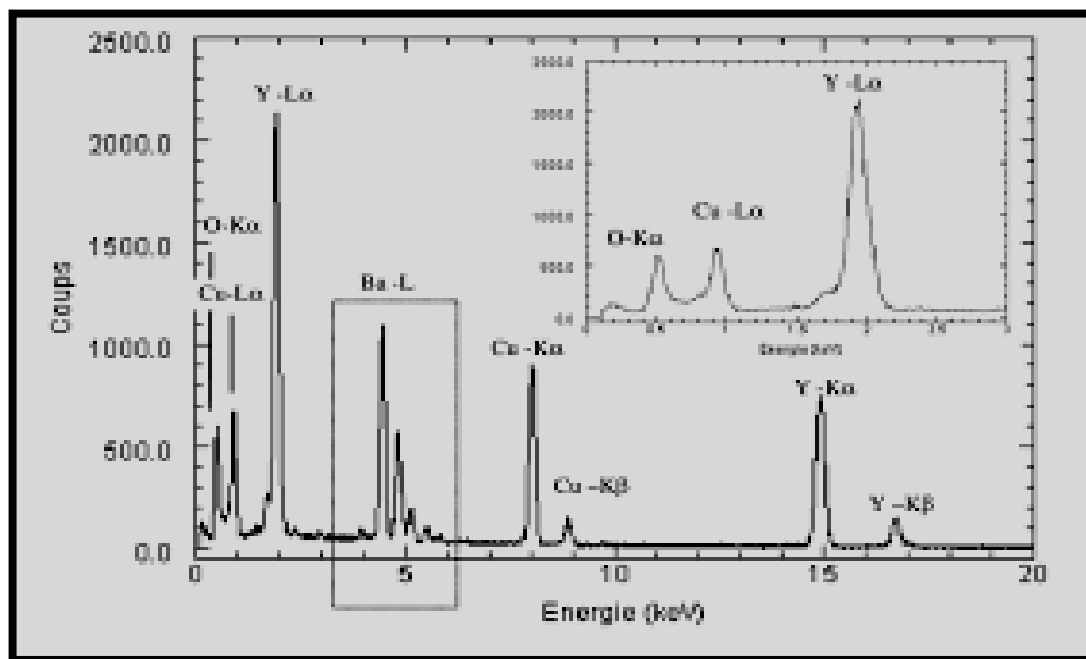


Figure II. 16: Spectre d'analyse EDS obtenu sur la poudre Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> [29].

#### II.4.3. La caractérisation par le détecteur EDS associé au MEB

Le détecteur **EDS** *energy dispersive spectrometry*, associé au **MEB** a été utilisée pour analyser la composition chimique des couches minces déposées. Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon et toutes impuretés ou particules existants peut être obtenue comme complément des images **MEB** Lorsque les particules du matériau analysé sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (fluorescence) d'énergies spécifiques caractéristiques des éléments chimiques présents dans le matériau le spectre ainsi obtenu décrit sa composition chimique [30, 31].

#### II.5. L'analyse dispersive en longueur d'onde

Est couramment appelée **WDS** « *Wavelength dispersive spectrometry* ». On sélectionne les photons X d'une seule longueur d'onde par diffraction de Bragg sur un monocristal, en aval duquel on dispose un détecteur de photons qui peut être un compteur proportionnel à gaz ou un scintillateur. C'est l'angle entre la trajectoire du rayonnement secondaire et la surface du cristal qui détermine la longueur d'onde

réfléchi. Du principe de base, la sélection d'une seule longueur d'onde, découle un avantage et un inconvénient. L'avantage est de ne présenter sur le détecteur que le pic d'intérêt, ce qui est spécialement intéressant pour la mesure d'éléments trace dont le rayonnement X n'est alors pas parasité par le rayonnement caractéristique d'un élément de la matrice, qui peut être un million de fois plus intense que celui de l'élément trace [32].

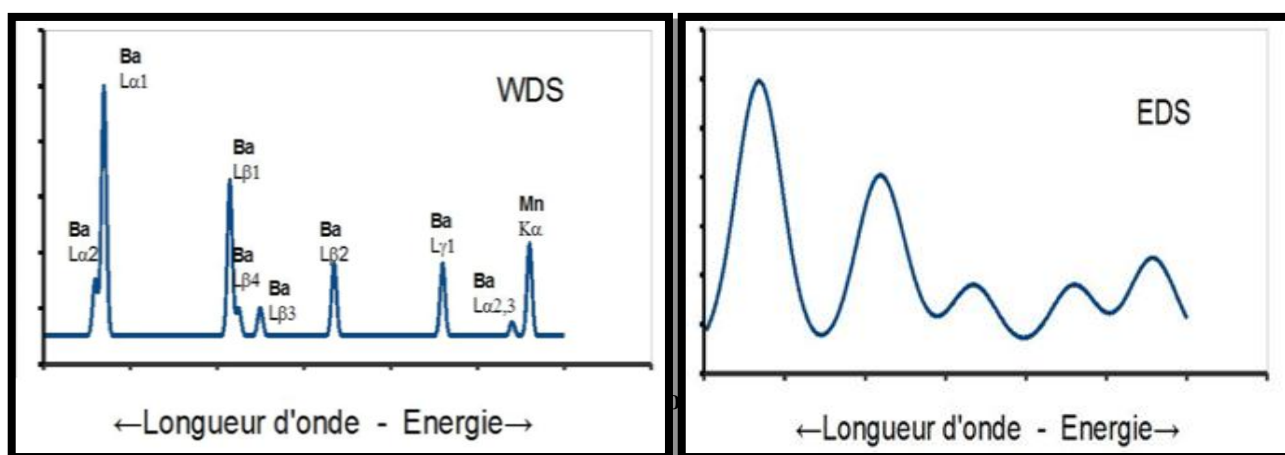
### II.5.1. Type d'analyse WDS

#### II.5.1. A. Analyse qualitative

La mesure d'un spectre permet de préciser la nature des éléments en présence. L'intensité des raies donne une estimation de la concentration. Dans les cas simples, cette estimation sera de l'ordre de 20%. Dans les cas complexes, par exemple les éléments légers ne peuvent que donner un ordre de grandeur.

#### II.5.1. B. Analyse quantitative

Nécessite des conditions de préparation d'échantillon, et des conditions opératoires draconiennes des échantillons massifs. Il est possible également de quantifier en concentration et en épaisseur les différentes couches d'un échantillon composé de couches de matériaux différents. La profondeur maximale analysée sera de l'ordre d'une dizaine de microns. Des couches d'une épaisseur monoatomique peuvent être quantifiées en concentration et en épaisseur [33].



**Figure II. 17 :** Comparaison entre des spectres obtenus par WDS et par EDS. La figure représente une partie d'un spectre obtenu par microsonde sur un verre contenant notamment 35 % de BaO et 5 % de MnO<sub>2</sub>[34].

## II.6. Caractérisation des couches minces par nano indentation

### II.6.1. Historique de l'essai

La nano indentation est un essai mécanique dérivé de l'essai de dureté classique (Tabor 1951) consistant à enfoncer une pointe dure dans un matériau afin d'en mesurer certaines propriétés mécaniques. La nano indentation (encore appelée indentation instrumentée) est une technique de caractérisation mécanique des matériaux.

Cette technique suscite un intérêt considérable dans le domaine des films minces et des micro-objets. L'essai de dureté ou d'indentation normale « macroscopique » a été inventé par Johan August Brinell en 1900[35, 36].



Figure II. 18: Appareil d'indentation instrumenté [37].

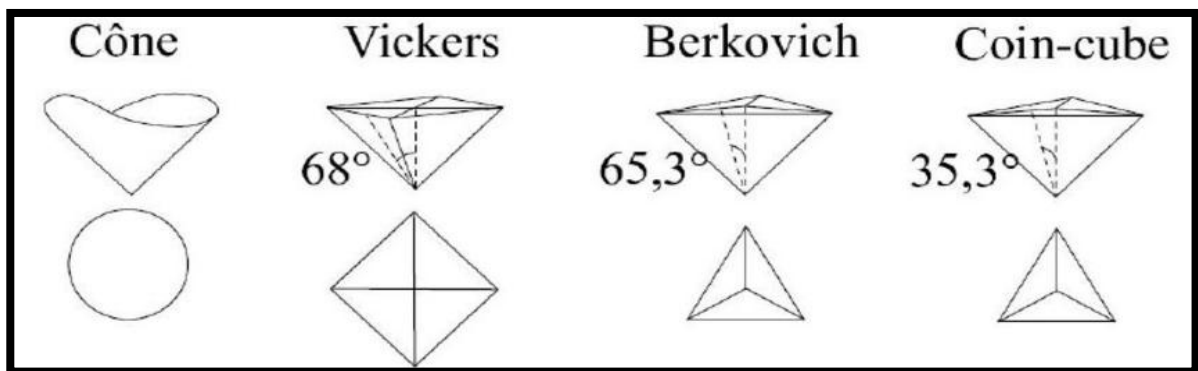
### II.6.2. Technique de l'indentation instrumentée

L'essai de l'indentation instrumentée est basé sur l'application d'une charge par l'intermédiaire d'un pénétrateur sur la surface du matériau à tester. Le

pénétrateur ou l'indenteur, peut présenter différentes formes géométriques simples : sphère, cône ou encore pyramide.

**Tableau II.1.** Différentes géométries d'indenteurs.

Indenteur	Géométrie	Angle entre les faces	Aire de contact projeté
<b>Berkovich</b>	Pyramide triangulaire	142.3°	$24.494h_c^2$
<b>Coin cube</b>	Pyramide triangulaire	90°	$2.598h_c^2$
<b>Conique</b>	Conique	90°	$3.142h_c^2$
<b>Vickers</b>	Pyramide à base carré	60°	$24.504h_c^2$
<b>Knoop</b>	Pyramide à base losange	60°	$65.438h_c^2$



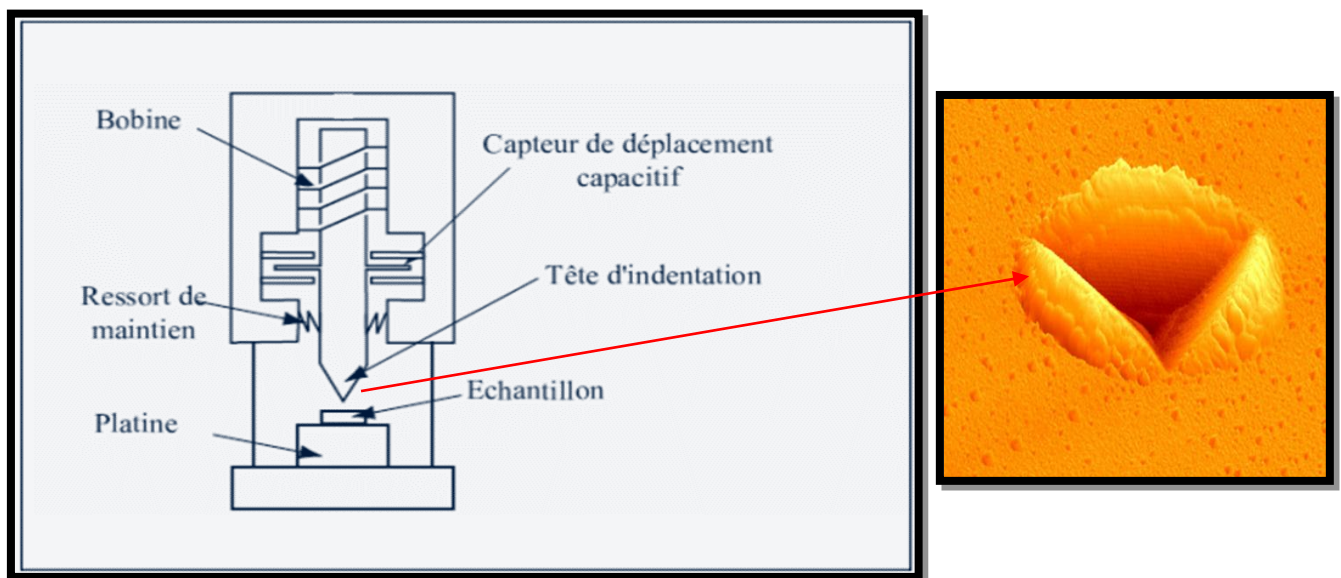
**Figure II. 19:** Différentes géométries des indenteurs utilisées couramment en indentation instrumentée [38].

Lorsque l'indenteur est soumis à une charge donnée, il pénètre dans le matériau d'autant plus facilement que celui-ci est mou. Lors du retrait, il subsiste dans le matériau une empreinte résiduelle de forme similaire à celle de l'indenteur entourée d'une zone locale déformée plastiquement. En général, on utilise un indenteur approprié qui dépend de l'application. Le plus utilisé est de type pyramidal qui est réservé aux matériaux durs et fragiles et aux couches minces dures. La longueur et le type de fissures obtenues sont fonction des facteurs suivants :

- ❖ *Vitesse d'application de la charge*
- ❖ *Valeur de la charge appliquée*
- ❖ *Forme de l'indenteur et le type de réseau de fissures induit.*

Selon la forme de l'indenteur on distingue : le pénétrateur sphérique et les pénétrateurs pointus[39]. La nano indentation permet de pallier cette limitation en appliquant des charges de l'ordre de dizaine de micro newtons ( $\mu\text{n}$ ) pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres (nm) et quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ).

La nano indentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux : dureté, module de Young, fluage, adhérence, etc. La dureté et le module de Young sont les propriétés les plus étudiées [40].



**Figure II. 20:** Représentation schématique du dispositif expérimental de nanoindentation et Impact rémanent à la surface d'un échantillon [41, 42].

### II.6.3. L'analyse des courbes charge-décharge

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 ( $h_{\text{max}}$ ), 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 [43].

La pente  $S$  de la tangente en début de décharge est donnée par la relation suivante :

$$S = dp/dh \text{ (II. 4)}$$

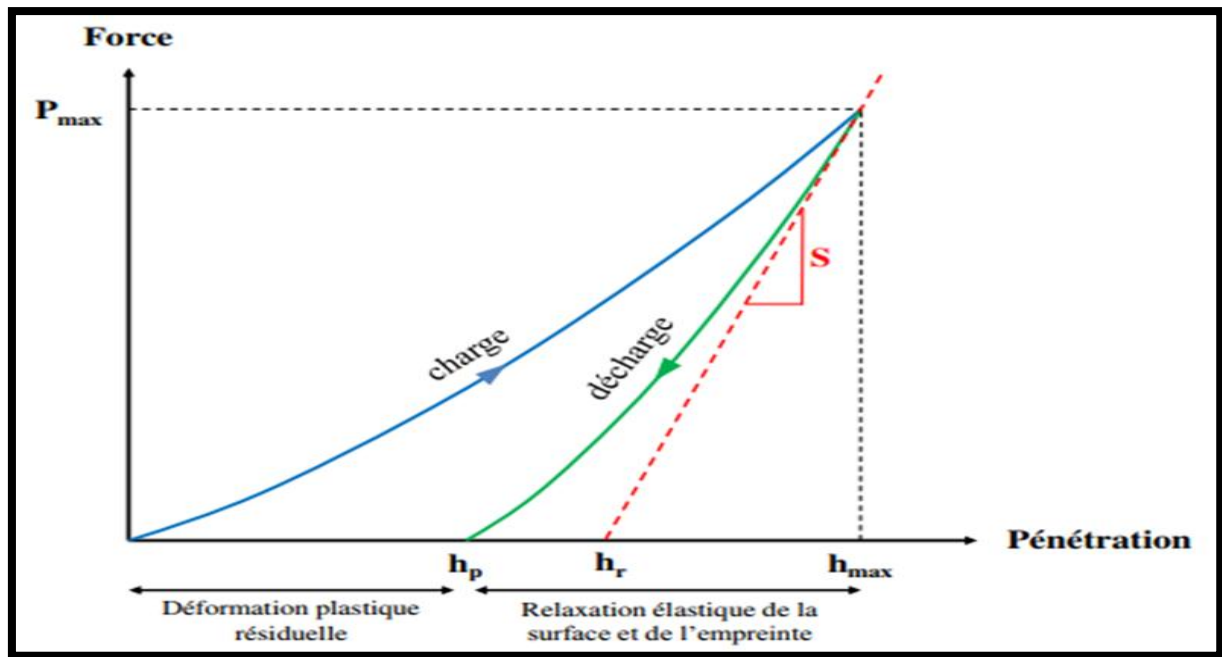


Figure II. 21: Exemple d'une courbe charge-déplacement [44].

## II.6.4. Détermination de la dureté et du module d'élasticité

### II.6.4.1. La dureté

La détermination des propriétés mécaniques par indentation était le point d'intérêt de plusieurs chercheurs pendant des décennies. 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. Oliver et Pharr ont établi un modèle analytique qu'on détaillera dans le paragraphe 4.2 pour la mesure de dureté par l'indentation instrumentée en exploitant cette grandeur.

Ils définissent donc la dureté par l'équation suivante :

$$H = \frac{P_{MAX}}{A_c} \quad (II. 5)$$

Avec :  $A_c$ : Aire de contact projetée,  $P_{max}$  : Charge maximum appliquée [43].

#### II.6.4.2. Module d'Young

Afin d'obtenir le module d'Young du matériau, une analyse de la courbe de charge/décharge s'impose. Sur la (Figure II.20) le phénomène d'Hystérésis entre la charge et la décharge est très visible :

$$S = 2a \frac{E}{1-\nu^2} \quad (II. 6)$$

Avec :  $\nu$  le coefficient de poisson du matériau indenté et  $a$  le rayon de contact entre l'indenteur et le matériau , calculé à :  $P = P_{Max}$  [41].

### II.7. Le traitement thermique

Le traitement thermique implique l'utilisation du chauffage et/ou du refroidissement, normalement des températures extrêmes, pour obtenir le résultat souhaité [45].

**Tableau II.2.** Les principaux traitements dans la masse [46].

Traitement	Évolution de l'état d'équilibre thermodynamique	Procédé
<b><u>Recuit</u></b>	Évolution vers l'état d'équilibre le plus stable	Chauffage suivi d'un refroidissement lent
<b><u>Trempe</u></b>	Évolution vers un état hors d'équilibre, instable ou métastable	Refroidissement rapide
<b><u>Revenu</u></b>	Évolution à partir d'un état hors d'équilibre comportant des phases métastables, vers un état d'équilibre plus ou moins complet	Chauffage lent suivi d'un refroidissement lent

### II .7.1. Recuit thermique

En métallurgie les traitements thermiques sont en général, des opérations de chauffage jusqu'à une certaine température, de maintien à cette température et suivies d'un refroidissement à une vitesse plus ou moins accélérée en vue de donner au métal des propriétés appropriées [47].

Le recuit thermique est utilisé pour :

- l'obtention d'une structure cristalline régulière et homogène,
- Soulever le degré de dureté de la surface,
- Augmentation de la pureté [9].

Le traitement thermique ne modifie pas la composition chimique, mais apporte des modifications du point de vue :

- Constitution, - structure (taille du grain),- Etat de contrainte [48].

### II.7.2. Cycle thermique de recuit des couches minces

Le cycle thermique comporte trois phases successives :

- ❖ Un chauffage jusqu'à une température dite température de recuit,
- ❖ Un maintien isotherme à cette température, de durée variable, ou des oscillations autour de cette température.
- ❖ Un refroidissement généralement lent ; le refroidissement doit être moins rapide que le refroidissement critique de recuit.

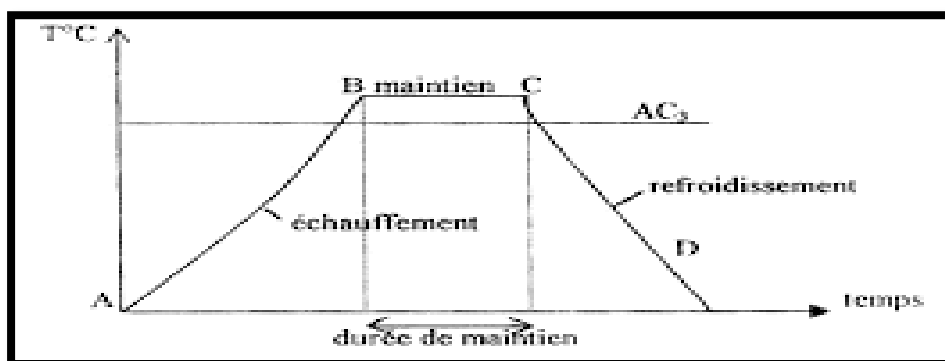


Figure II. 22: Cycle thermique de recuit des couches minces[49].

*Références  
Bibliographiques*

## Références bibliographiques

[1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Caract%C3%A9rization\\_d%27un\\_mat%C3%A9riau\\_ladern](https://fr.wikipedia.org/wiki/Caract%C3%A9rization_d%27un_mat%C3%A9riau_ladern)

ère modification de cette page a été faite le 31 janvier 2020 à 00 :21.

[2] L. GHALMI,. Etude des différentes techniques de caractérisation. 2018. Thèse de doctorat. 03-07-2018.

[3] BOUZNIT, Yazid. Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane. Pour obtenir le diplôme « Ingénieur d'état », université de Jijel-Algérie, 2007.

[4] [https://www.cphr.fr/wp-content/uploads/2015/03/w-Tube-de-coolidge\\_2012-170.jpg](https://www.cphr.fr/wp-content/uploads/2015/03/w-Tube-de-coolidge_2012-170.jpg)

[5] MARTIN, Jean-Luc et GEORGE, Amand. Caractérisation expérimentale des matériaux. PPUR presses polytechniques, 1998.

[6] S. KARTOUT, propriétés physiques des composé ternaires élaboré par dépôt séquentiels des éléments (Cu\Ga\Se), mémoire de master, UNIVERSITE 20 AOUT 1955-SKIKDA, 2008

[7] Jean-Pierre Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux (1997). Eberhart, Jean-Pierre. Analyse

[8] F. MECHERI. Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> Effets des conditions préparatoires. 2014. Thèse de doctorat

[9] A. W. Hull, Autobiography [archive], "Fifty Years of X-Ray Diffraction", IUCr. Structurale et chimique des matériaux. 1997.

[10] P. Scherrer, Personal Reminiscences [archive], "Fifty Years of X-Ray" Diffraction

[11] CHELOUCHE, Salim. Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS. 2018. Thèse de doctorat. Ces à base de CIGS, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF, mémoire de master, 2012

[12] MOUHLLI, K. et TARAFT, K. élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : Al par le procédé sol gel, mémoire DEA. 2010.

[13] Benelmadjat, Hanane. Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. Dis. Thèse de doctorat, université Constantine, 2011.

[14] S. GUITOUNI, NATTAF. Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques. 2017. Thèse de doctorat, université Constantine.

[15] YANG, J. H., ZHENG, J. H., ZHAI, H. J., et al. Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil. Crystal Research

- and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 2009, vol. 44, no 6, p. 619-623.
- [16]<http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx3.html>
- [17]D. Samake, Thèse de doctorat, Université de Bamako, (2009).
- [18] N. Labjar, Université Mohammed V-Agdal-Rabat, Maroc, (2010)
- [19]TEBANI, HANA. "ELABORATION ET CARACTERISATION D'ALLIAGES Ni-Fe PAR ELECTRODEPOSITION." (2019).
- [20] S. ZOUAOUI, Z. I. N. E. Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde  $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x=0, 0.2, 0.3$ ).
- [21]Kenza. Elaboration et caractérisations physicochimiques des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain. 2013. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [22]FELTANE Silia, ROUMILI Mohamed Akli «Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique» mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Béjaia, 2016
- [23] F. Aoudjit, Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6 , thèse magister, Univ Boumerdes (2008)
- [24]I. RAHIL, ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVÊTEMENTS DURS Mo-Cr et Mo-Cr-N, mémoire de master, Université Mentouri de Constantine, 2008.
- [25] [https://www.clym.fr/contenu/teaching\\_FR.html](https://www.clym.fr/contenu/teaching_FR.html), 04 avril 2020.
- [26][https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy), *Le dernière mise à jouer* 7 avril 2020.
- [27]<https://www.eaglabs.fr/cm/eds.html>.
- [28][https://www.researchgate.net/figure/Principes-de-la-fluorescence-X\\_fig17\\_317008708](https://www.researchgate.net/figure/Principes-de-la-fluorescence-X_fig17_317008708).
- [29][https://www.researchgate.net/figure/Spectre-danalyse-EDS-obtenu-sur-la-poudre-Y-2-BaCuO-5\\_fig5\\_274068989](https://www.researchgate.net/figure/Spectre-danalyse-EDS-obtenu-sur-la-poudre-Y-2-BaCuO-5_fig5_274068989)
- [30] DOUAYAR, Abdeslam. Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme). 2013.
- [31]S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda.

- [32] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_de\\_fluorescence\\_des\\_rayons\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X), La dernière modification de cette page a été faite le 28 mars 2020 à 15:19
- [33] <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip/IMG/pdf/EPMA.pdf>
- [34] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_de\\_fluorescence\\_des\\_rayons\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X)
- [35] ROY, Sébastien. Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation : application à la microélectronique et au biomédical. 2008. Thèse de doctorat.
- [36] <https://fr.wikipedia.org/wiki/nanoindentation>
- [37] <https://www.anton-paar.com/fr-fr/produits/groupe/appareil-dindentation-instrumentee/>
- [38] [https://www.researchgate.net/figure/Differentes-geometries-dindenteurs-utilisees-couramment-en-indentation-instrumentee\\_fig3\\_27610860](https://www.researchgate.net/figure/Differentes-geometries-dindenteurs-utilisees-couramment-en-indentation-instrumentee_fig3_27610860)
- [39] F. DOUDOU, Étude du renforcement du verre par le double échange ionique. 2017. Thèse de doctorat.
- [40] <https://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-descouches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>
- [41] PERRIOT, Antoine. Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice. 2005. Thèse de doctorat.
- [42] GOURBEYRE, Christophe. Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystèmes en environnements sévères. 2000. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [43] <https://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>
- [44] FIZANNE, Cécile. Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme. 2014. Thèse de doctorat
- [45] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Traitement\\_thermique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Traitement_thermique)
- [46] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Traitement\\_thermique\\_dans\\_la\\_masse](https://fr.wikipedia.org/wiki/Traitement_thermique_dans_la_masse).
- [47] FINSTAD, TG Etude d'un marqueur Xe de la transformation de Ni<sub>2</sub>Si en NiSi en couches minces. Physicstatussolidi (a), 1981, vol. 63, no 1, p. 223-228.
- [48] BOUDHRIFA, Ouassila. Mécanisme de formation de couches minces de Fer-Nickel obtenues par PVD. 2014. Mémoire de master. Université Ferhat Abbas-Sétif 1.

[49] [https://www.google.com/search?q=le+sch%C3%A9mas+de+cycle+de+recuit&sxsrf=ALeKk03Kfu\\_MpUhQcFvkYGb7BX4JryXJBw:1597514960980&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKE](https://www.google.com/search?q=le+sch%C3%A9mas+de+cycle+de+recuit&sxsrf=ALeKk03Kfu_MpUhQcFvkYGb7BX4JryXJBw:1597514960980&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKE)

# *Chapitre III*

*Etude du comportement structural,  
et mécanique des couches minces  
de chrome (formation de carbures de  
Chrome)*

Dans ce chapitre, notre étude est axée sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements métalliques à base de Chrome avec et de mettre en évidence l'effet de l'addition de carbone sur ces propriétés.

### III.1. Elaboration des couches de Chrome

Les couches de Chrome ont été élaborées par pulvérisation magnétron R.F à une température de dépôt estimée à 150°C. Le plasma est obtenu en introduisant de l'Argon pur à une pression de 0.4 Pa.

Nous avons représenté dans le **tableau III.1** Les conditions expérimentales des dépôts de Chrome sur des substrats (Si(100) et XC100) par pulvérisation magnétron R.F,

**Tableau III. 1:** Conditions opératoires des dépôts de Chrome

<b>Pourcentage d'Argon</b>	<b>100%</b>
<b>Pression de travail</b>	0.4 Pa
<b>Tension appliquée à la cible de Chrome</b>	-900 V
<b>Distance cible-substrat</b>	80 nm
<b>Temps de dépôt (mn)</b>	120 min
<b>Substrats</b>	Si (100), XC100
<b>Décapage cible et substrat</b>	5 min

- Des échantillons de Si(100) de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , polis miroir en deux faces, ont été découpés à partir des substrats monocristallins (d'épaisseur de  $370 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ ).  
L'utilisation de ce type de substrats est requise pour:
  - Composition chimiques.
  - L'observation morphologique de la surface et de la section efficace des couches minces par le MEB.
- Des substrats en aciers XC100 (d'après la norme d'AFNOR) avec des concentrations d'environ : 1 en masse de Carbone. la composition chimique de ces aciers est mentionnée dans le **tableau III. 2**.

Tableau III. 2: Composition chimique de l'acier XC100 [2]

C %( masse)	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	S	P
Nuance								
<b>XC100</b>	<b>1.00</b>	/	<b>0.55</b>	/	/	<b>0.25</b>	/	/

Ces aciers sont tronçonnés en petits échantillons en forme de disques de diamètre (12.5mm) et d'épaisseur (2 mm). Ces échantillons ont été aussi utilisés pour :

- l'analyse des couches minces par diffraction des rayons X
- mesure de la composition chimique.
- étude de la stabilité thermique des films-
- mesure de la dureté.

Sur la (figure III. 1), nous constatons que le substrat présente une structure ferrito-perlitique très fine avec disparition des joints de grains.

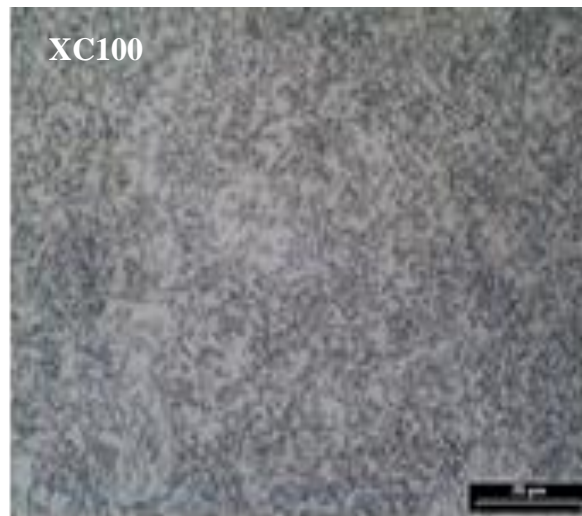
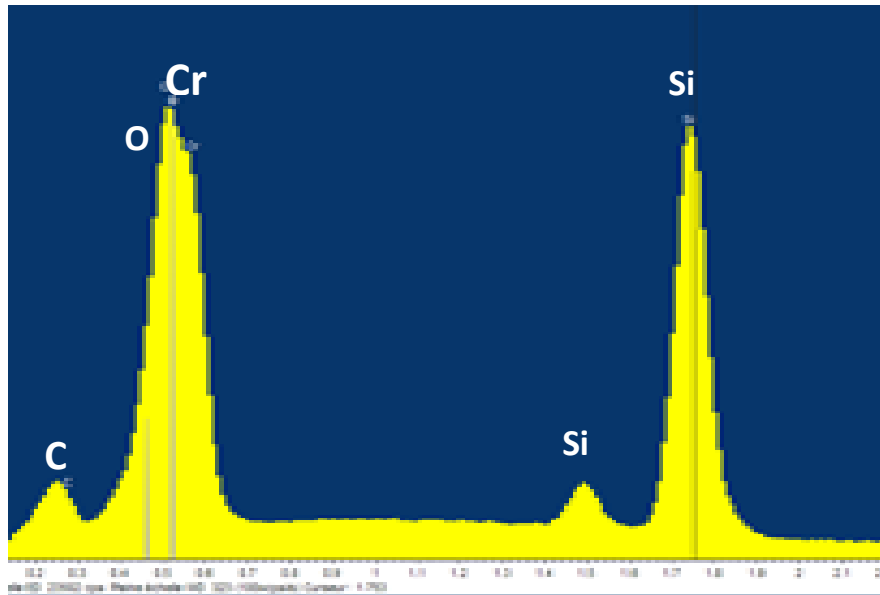


Figure III. 1 : La morphologie de substrat XC100 non recuit.

### III.1.1. Caractérisations structurales

- **Avant recuit**

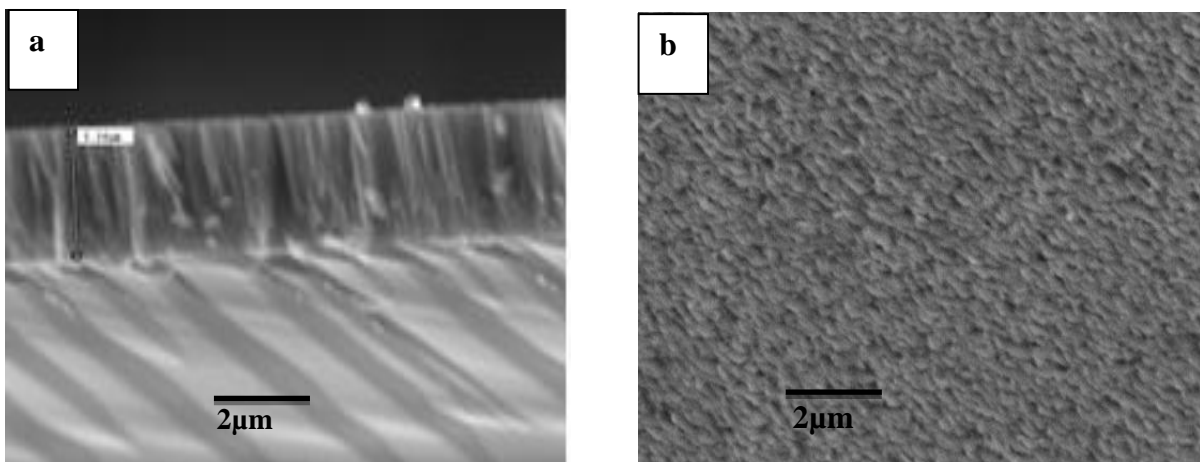
Nous avons présenté sur la (figure III. 2) les spectres obtenus par l'analyse surfacique (EDS) des échantillons de Cr/Si(100). Ce spectre montre la présence du Chrome avec une faible contamination (traces de l'Oxygène et de Carbone).



**Figure III. 2:** Spectre EDS d'un échantillon de Cr/Si(100)

Nous avons présentées observations micrographiques(MEB) de la coupe transversale (après clivage) des revêtements déposés sur des substrats en Silicium permettent de vérifier l'es épaisseur de la couche indiquées sur la(**figure III. 3**), ainsi que son mode de croissance et sa morphologie. Nous remarquons que la couche de Cr pur présente une structure colonnaire avec une épaisseur de  $2.64\mu\text{m}$ .

Sur la **figure III. (3. a, b)** lamicrographie montre une morphologie caractéristique de surface de film qui est composé de grains colonnaires allongés selon la direction de croissance.



**Figure III. 3:** Images MEB pour respectivement : a) la section transversale et b) la surface Cr/XC100.

### III. 1.2. Caractérisations structurales Après recuit : *Formation de carbures de Chrome*

Pour avoir l'effet de la température de recuit sur la formation des carbures de Chrome, nous proposons de caractériser le comportement structural et mécanique des couches minces de Chrome déposées sur des substrats de type XC100 ( $2.64\mu\text{m}$ ) dans le domaine de températures 700-1000°C. Les courbes de variation de la concentration massiques des divers éléments constituant les échantillons Cr/XC100 en fonction de la température de recuit sont regroupés sur la (figure III. 4).

Nous constatons que l'allure des courbes d'évolution de la teneur en C et en Fe est similaire, mais avec des concentrations de Fe plus élevées que celles de C. L'évolution de la teneur en C et Fe commence à croître qu'à partir de 800°C avec une vitesse de croissance plus rapide entre 900°C et 1000°C. Par ailleurs, la courbe de la teneur en Cr décroît progressivement au fur et à mesure que la température de recuit s'élève. Nous pouvons dire qu'il y a donc une diffusion rapide de Cr dans le substrat et migration de (Fe) et de (C) dans le film de Cr, c'est-à-dire vers la surface libre des échantillons. L'allure des courbes obtenues par une étude antérieure menée par Ghariani [4] sur des couches de Cr déposées sur des substrats en acier 100C6, est similaire à l'allure de nos courbes de concentrations.

Quant à la teneur en Oxygène, nous constatons qu'elle décroît progressivement de (15 à 10 % at.) pour des températures s'échelonnant de (20 à 800°C) suivie d'une chute importante à partir de cette température jusqu'à 1000°C.

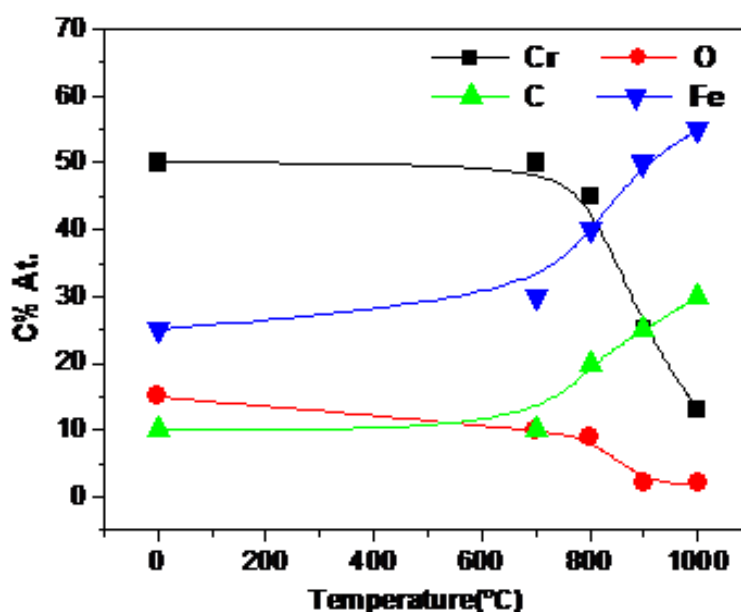


Figure III. 4: Profil des éléments Cr, Fe, C et O analysés par EDS de Cr/XC100 après recuit.

Nous avons constaté que les spectres de diffraction X enregistrés avant et après recuit aux températures 700 et 800°C pendant une heure sont pratiquement semblables, et aucune nouvelle phase n'est apparente sauf des pics du substrat et une augmentation légère dans l'intensité des pics  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ce qui confirme une oxydation partielle des couches superficielles des revêtements à ces températures.

En revanche, le recuit des échantillons à une température supérieure ou égale à 900°C favorise la réaction entre les couches minces de Chrome et le substrat, et par conséquent la formation des carbures binaires et ternaires de Chrome.

Sur (la figure III. 6) (recuit à 900 °C et 1000 °C), nous constatons la présence des pics de  $\text{Fe}_\alpha$  et des traces de pics de  $\text{Fe}_\gamma$  non transformés durant le refroidissement. À la température 900°C, des pics de carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  apparaissent. Quand la température de recuit atteint 1000°C, nous observons une évolution croissante des pics de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  en intensité et en nombre ce qui témoigne de leur croissance à cette température avec une transformation partielle du carbure binaire  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  en carbure ternaire  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . Donc les atomes de fer occupant des sites de substitution dans le réseau de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , encouragent la réaction de ce dernier avec les atomes de Cr, ce qui va le transformer en carbure ternaire  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ .

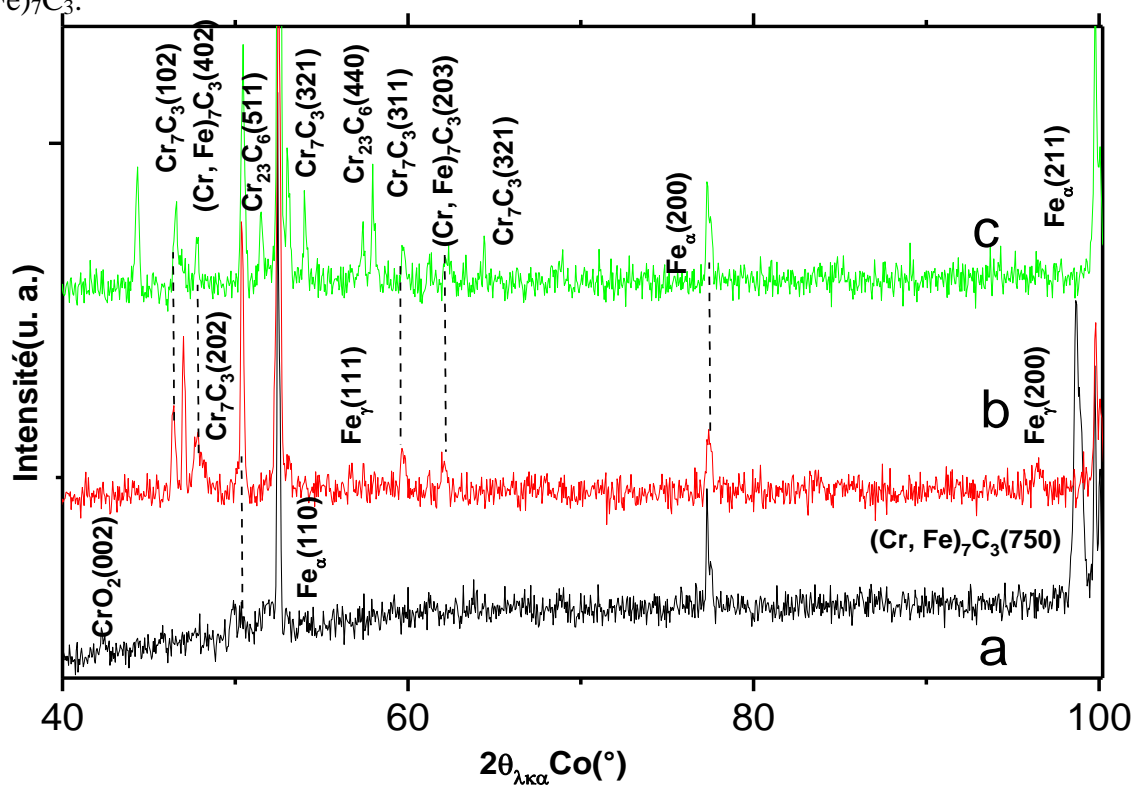
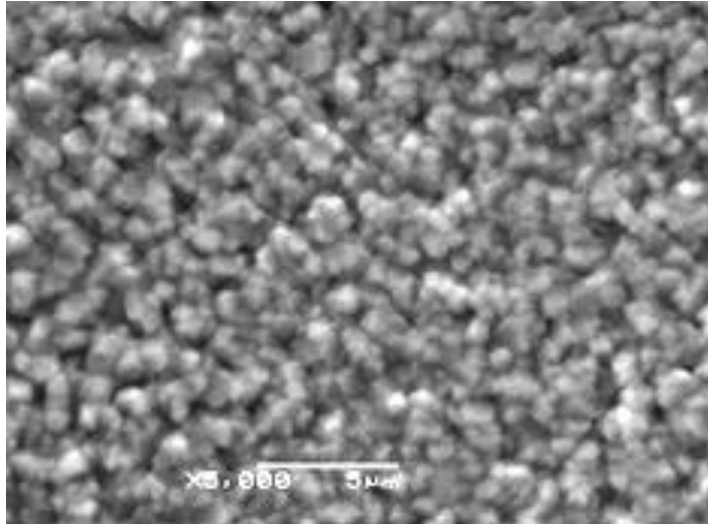


Figure III. 5: Spectre DRX de l'échantillon de Cr/XC100 obtenu après recuit a) 700, b) 900 et c) 1000°C.

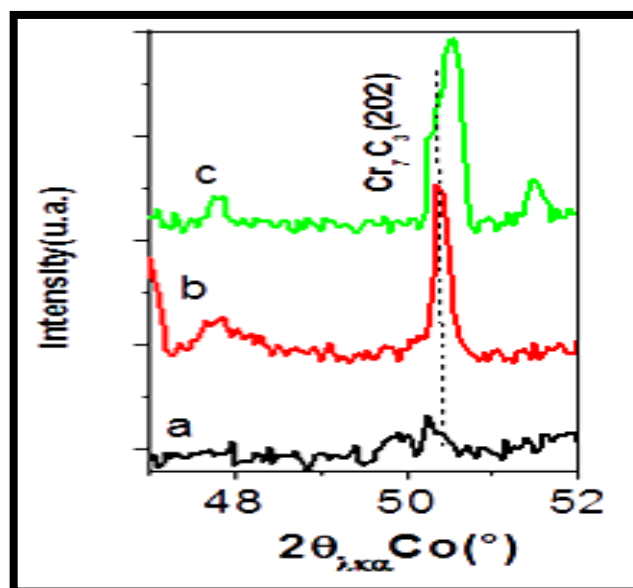
Sur la **figure III. 6**, nous avons présenté la morphologie de la surface des couches de Cr obtenues après recuit à 1000°C. L'observation micrographique au M.E.B, révèle une morphologie dense, constituée de grains de quelques nanomètres sous forme globulaires. En effet, aucune apparition de fissure ou micropore n'est observée sur le film, ce qui montre que ce film reste thermiquement stable à cette haute température.



**Figure III. 6:** Image de MEB la surface Cr/XC100 obtenus après recuit à 1000°C.

### III.1.3. La taille des grains et paramètre de maille

Quant au pic(202)du carbure $\text{Cr}_7\text{C}_3$ (JCPDS 006 0683), nous avons observé qu'au fur et à mesure que la température de recuit augmente ce pic devient plus intense, s'élargie et se déplace vers les grands angles jusqu'à atteindre la position  $2\theta=50.60^\circ$  (**Figure III. 7**).

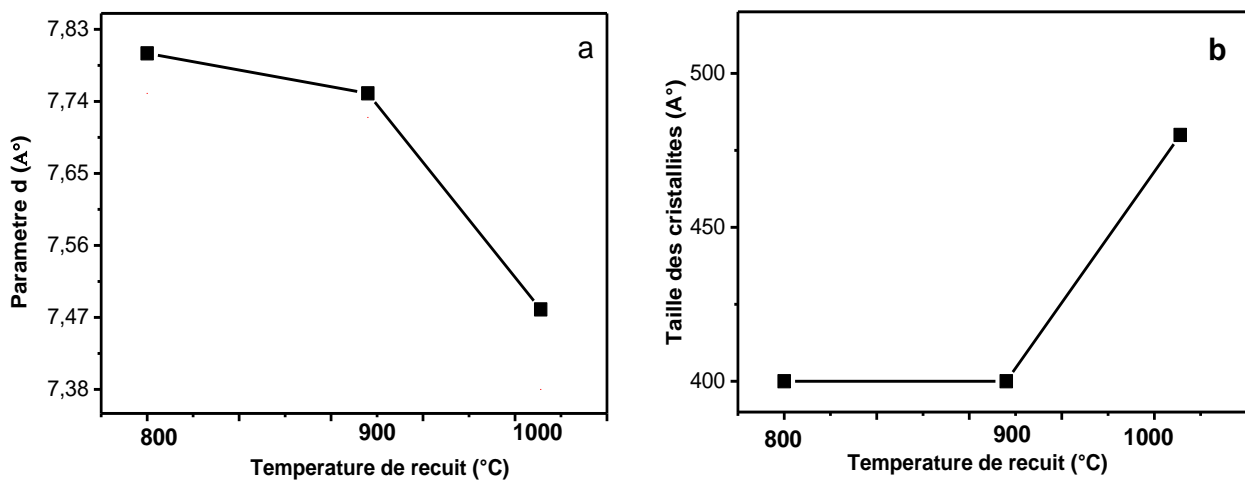


**Figure III. 7:** Evolution de la raie  $\text{Cr}_7\text{C}_3(202)$  avec la température de recuit de film de de Cr.

Nous avons ensuite calculé le paramètre  $d$  (la distance inter-réticulaire) apparent, d'après la loi de Bragg à partir de la position angulaire de la raie (202) du  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  en fonction de la température de recuit (**Figure III. 8**).

Nous constatons que ce paramètre diminue avec la température de recuit et atteint la valeur proche à celle du carbure massif  $\text{Cr}_7\text{C}_3(202)$  ( $7.38 \text{ \AA}$ ) après un recuit de  $1000^\circ\text{C}$ , ce qui témoigne d'une amélioration de la microstructure des films de Cr quand on élève la température de recuit et la stœchiométrie des films à cette température. Cette amélioration se traduit par l'homogénéité de la morphologie des films et la diminution des défauts à cause du grossissement des grains (**Figure III. 8. a**).

La taille des cristallites croît graduellement avec l'augmentation de la température de recuit. La diminution du paramètre  $d$  et de l'accroissement de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de recuit dans les films de Cr permettent de dire que le recuit thermique à haute température offre l'énergie nécessaire aux atomes de Cr et de C pour se réarranger dans les réseaux cristallins et se placer dans des sites normaux.



**Figure III. 8:** Evolution de :a) paramètre  $d$ , b) la taille des cristallites avec la température de recuit

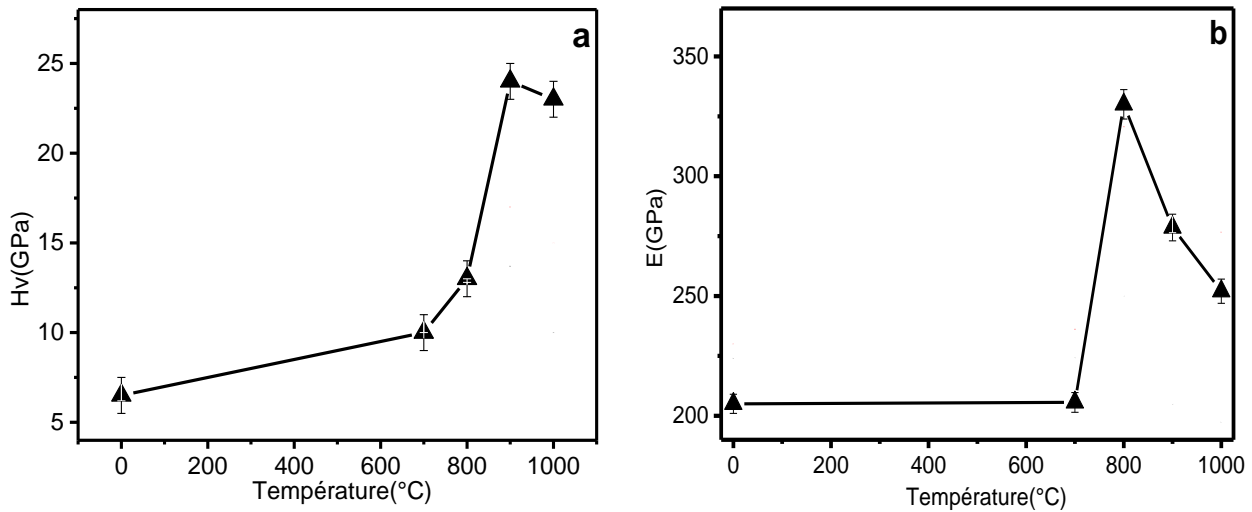
#### III.1.4. Caractérisations mécaniques

L'évolution des courbes de dureté des revêtements de Cr en fonction de la température de recuit est présente dans (**la Figure III. 9. a**). L'évolution de la courbe de dureté commence par une légère croissance, suivie d'une augmentation brutale entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  (qui peut atteindre une valeur maximale de l'ordre de  $25 \text{ GPa}$ , et d'une faible décroissance entre ( $900$  et  $1000^\circ\text{C}$ )).

La faible augmentation de la dureté entre 700- 800°C (6GPa correspondant au Chrome massif avant recuit et 8 GPa) à est due probablement à la formation de l'oxyde de Chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui se stabilise principalement à 800°C.

L'évolution brutale de la dureté entre 800 et 900°C, s'explique par la formation des carbures binaires de Chrome, en particulier  $\text{Cr}_7\text{C}_3$

Quant à la diminution de la dureté entre 900 et 1000°C, elle est due probablement à la présence d'un excès de C, et suite à la diffusion du Fe et la formation de carbures binaires  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et des carbures ternaires  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  qui sont moins durs que le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .



**Figure III. 9:** Evolution de: a) la dureté, b) module de Young en fonction de la température de recuit des couches de Cr.

### III.1.5. Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que le substrat d'acier XC100 à l'état brut est constitué de ferrite et de perlite.

Nous avons établi que les films de Chrome sont constitués de phases poly cristallines avec des grains fins de l'ordre nanométrique.

- Nous avons constaté, après traitements thermiques, que les comportements : structural et mécanique s'améliorent avec l'augmentation de température de recuit.
- Suite à la diffusion de Carbone des substrats dans la couches de Chrome sous l'effet thermique, il se forme le carbure binaire  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  à  $800^\circ\text{C}$ , qui se transforme à  $1000^\circ\text{C}$  en carbures ternaire  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ , grâce à la diffusion du Fer et le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  apparait seulement à  $T \geq 900^\circ\text{C}$ .
- La dureté mesurée par nano indentation, croit avec l'élévation de la température en passant de 12 GPa (à  $800^\circ\text{C}$ ) à son maximum 25GPa (à  $900^\circ\text{C}$ ) et puis décroît suite à la diffusion du Fe et la formation de  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  à  $1000^\circ\text{C}$ .
- Le module de Young mesuré est en bon accord avec les résultats obtenus enduré, et nous pouvons alors dire que l'élasticité dépend fortement des états structuraux des films de Chrome.

*Références  
Bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] C. Nouveau « Etude de revêtements durs (Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage de bois ». Thèse de doctorat n°21-2001, ENSAM de Cluny, pp. 6,40-42, 68-70, 87, 119-122.
  
- [2] I. Rahil. « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron. » Thèse de doctorat -ENAM-0051. 2013.
  
- [3] A. Javier. « Élaboration du carbures, du nitrure de titane par procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation et microstructure. » Thèse de doctorat de l'université de bordeaux I N° 2582- 2002.
  
- [4] R. Gheriani. « Influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C–1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers ». These de doctorat, Constantine, 2005.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le comportement mécanique et structurel de fines couches de chrome déposées sur des substrats (Si (100) et XC100) dans le domaine de température 700 ° C - 1000 ° C. Les couches minces ont été obtenues par la pulvérisation magnétron R.F.

Nous avons mis en évidence l'influence favorable de la diffusion du carbone du substrat d'Aciers de riche en carbone de type XC100) sur les propriétés des couches minces de Cr.

Les résultats obtenus montrent que les spectres de diffraction des rayons X illustrent la formation et la croissance des carbures de chrome ( $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$ ), ainsi que les transformations de phase au niveau du substrat en fonction de la température de recuit.

À travers de ces courbes, on constate qu'à 900 °C les pics de carbure  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  apparaissent. Lorsque la température de recuit atteint 1000 °C, on observe une diminution des pics de  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  en intensité et en nombre indiquant leur transformation à cette température, ce qui explique la formation de  $Cr_7C_3$  à 900 °C, qui se transforme à 1000 °C en carbure ternaire  $(Cr, Fe)_7C_3$ , avec la diffusion du fer et le carbure  $Cr_{23}C_6$  n'apparaissent qu'à 900 ° C.

Le carbure  $Cr_7C_3$  est formé dans les premières étapes de la réaction, de sorte que le carbure  $Cr_{23}C_6$  ne peut être détecté qu'à des températures élevées. Malgré cela, le carbure  $Cr_3C_2$  a moins d'énergie de formation que le  $Cr_{23}C_6$ , mais il n'est pas détecté dans les spectres de diffraction des rayons X. C'est peut-être parce qu'il se forme en petites quantités et qui n'est pas détecté par les rayons X.

L'analyse par micro-analyse X montre une diminution progressive de l'intensité des signaux de chrome en fonction de la température de recuit, d'autre part une augmentation de l'intensité des signaux de carbone.

Une observation microscopique M.E.B et la loi de Bragg révèle une morphologie dense, constituée de granules sphériques de quelques nanomètres. En

fait, aucune microfissure ni pores n'ont été observés sur le film, indiquant que ce film reste thermiquement stable à haute température.

Les mesures obtenues à partir de la nano indentation montrent que l'augmentation de la dureté est attribuée à la formation de carbures de Cr qui sont plus durs. Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation des oxydes dans les températures de recuit les plus élevés.

L'interprétation de nos résultats est très sensible car les paramètres de fonctionnement déterminent de manière complexe le comportement des couches minces lors du traitement thermique dans la plage de température de 700 à 1000 °C.

Evolution de ces paramètres dans ce domaine de température reflète l'interaction de nombreux phénomènes métalliques dans les Substrats: la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ ; Divers mécanismes d'adoucissement (restauration et Recristallisation...).

## Résumé

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications : Dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique. Les couches minces thermoélectriques sont utilisées dans plusieurs applications (comme des capteurs de flux de chaleur, les capteurs de radiation, les capteurs de pression, capteurs de puissance électrique, les thermocouples). Cette vaste utilisation est due que les capteurs en couches minces donnent des nombreuses avantages par rapport aux capteurs massifs.

Ce travail a pour objet d'élaborer et de caractériser des couches minces de carbures de chrome, par dépôt des couches de Cr pur avec la méthode de PVD sur des substrats en acier. Dans cette étude, les échantillons passent par un recuit sous vide dans un intervalle de température compris entre 700°C et 1000°C. L'intérêt croît de l'étude du comportement mécanique des couches minces de Cr sur des aciers est dû en particulier, au fait que la dureté et l'adhérence obtenues dans ce domaine de température sont très importantes. L'augmentation de la dureté est attribuée à la formation de carbures de Cr qui sont plus durs. Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation des oxydes dans les températures de recuit les plus élevés.

**Mots clés:** Couches minces, Carbures de chrome, PVD, Dureté, Recuit.

---

## **Abstract**

Thin film technology has seen an accelerated development of its applications: In microelectronics, protection against oxidation and corrosion, cutting tools, solar cells, thermal insulation. Thermoelectric thin films are used in several applications (such as heat flow sensors, radiation sensors, pressure sensors, electric power sensors, thermocouples) that give many advantages over massive sensors.

The purpose of this work is to develop and characterize thin films of chromium carbides deposited from pure Cr target by the PVD method on XC100 steel substrates. In this study, the samples are annealed under vacuum in a temperature range between 700 and 1000°C. The growing interest in the study of the mechanical behaviour of thin Cr films on steels is due in particular to the fact that the hardness and adhesion obtained in this temperature range are very important. The increase in hardness is attributed to the formation of harder binary Cr carbides. However, its decrease was associated with the diffusion of iron and the formation of oxides and the transformation of binary chromium carbides to ternary carbides at higher annealing temperatures.

***Key words:*** *Thin films, Chromium carbides, PVD, Hardness, Annealing.*

---

## المخلص

شهدت تكنولوجيا الشرائح الرقيقة تطوراً متسارعاً في تطبيقاتها: في الإلكترونيات الدقيقة ، الحماية من الأكسدة والتآكل ، أدوات القطع ، الخلايا الشمسية ، العزل الحراري. تستخدم الأغشية الرقيقة الكهرو حرارية في العديد من التطبيقات (مثل مستشعرات تدفق الحرارة ، وأجهزة استشعار الإشعاع ، وأجهزة استشعار الضغط ، وأجهزة استشعار الطاقة الكهربائية ، والمزدوجات الحرارية) يرجع هذا الاستخدام الواسع إلى حقيقة أن مستشعرات الشرائح الرقيقة توفر العديد من المزايا مقارنة بالمستشعرات الضخمة.

يهدف هذا العمل إلى تطوير وتمييز طبقات رقيقة من كربيدات الكروم ، عن طريق ترسيب طبقات الكروم النقية باستخدام طريقة الرداد المغناطيسي على ركائز فولاذية. في هذه الدراسة ، تتعرض العينات بالتلدين في مجال درجة حرارة من 700 درجة مئوية إلى 1000 درجة مئوية.

يرجع الاهتمام المتزايد بدراسة السلوك الميكانيكي لطبقات الكروم الرقيقة على الفولاذ بشكل خاص إلى الصلادة العالية والالتصاق المتين الذي تم الحصول عليهما في نطاق درجات الحرارة هذا و المهمان للغاية. ويرجع الزيادة في الصلادة إلى تكوين كربيدات الكروم الأكثر صلابة. ومع ذلك ، يرتبط انخفاضه بانتشار الحديد وتكون الأكاسيد في أعلى درجات حرارة التلدين.

**الكلمات المفتاحية :** الشرائح الرقيقة ، كربيدات الكروم ، PVD ، التلدين ، الصلادة.

---

**Master Académique**

**Option : Physique des matériaux**

**Présenté par :**

*Ghodbane Chahinez*

*Kezziz Hassena*

**Thème :**

## ***Influence de proportions de phases dans le domaine de température (700-1000) °C sur le revêtement de Chrome.***

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications : Dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique. Les couches minces thermoélectriques sont utilisées dans plusieurs applications (comme des capteurs de flux de chaleur, les capteurs de radiation, les capteurs de pression, capteurs de puissance électrique, les thermocouples). Cette vaste utilisation est due que les capteurs en couches minces donnent des nombreuses avantages par rapport aux capteurs massifs.

Ce travail a pour objet d'élaborer et de caractériser des couches minces de carbures de chrome, par dépôt des couches de Cr pur avec la méthode de PVD sur des substrats en acier. Dans cette étude, les échantillons passent par un recuit sous vide dans un intervalle de température compris entre 700°C et 1000°C. L'intérêt croît de l'étude du comportement mécanique des couches minces de Cr sur des aciers est dû en particulier, au fait que la dureté et l'adhérence obtenues dans ce domaine de température sont très importantes. L'augmentation de la dureté est attribuée à la formation de carbures de Cr qui sont plus durs. Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation des oxydes dans les températures de recuit les plus élevés.

**Mots clés** : *Couches minces, Carbures de chrome, PVD, Dureté, Recuit.*

**Jury d'évaluation :**

**Président : Pr. BOUZID. Nouredine.**

**Promotrice : Dr. AISSANI. Linda.**

**Examinatrice : Dr. ROGUAL. Sabrina.**

**Lieu de travail :** *LASMIS, Université de Technologie de Troyes, CNRS, Antenne de Nogent, Pôle Technologique Sud Champagne, 26 Rue Lavoisier, 52800 Nogent, France.*

**Année Universitaire 2019-2020**

