

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

***Etude de l'interaction entre une couche mince
de tungstène et un substrat d'acier***

Par :

LABED Fouzia

Soutenu le : 15 / 10 / 2009

Devant le jury :

Président : A. BOUABELLOU Prof. Univ. Mentouri -Constantine

Rapporteur : R. HALIMI Prof. Univ. Mentouri -Constantine

Examineurs : N. ATTAFF M.C. Univ. Mentouri -Constantine

M. BOUDISSA M.C. Univ. Ferhat Abbas-Sétif

Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé dans le laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI), Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri-Constantine.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **Rachid Halimi**, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et de m'avoir permis de préparer mon mémoire de Magister dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien et les encouragements qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Mes vifs remerciements à :

Monsieur **A. Bouabellou**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Monsieur **N. Attaf**, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Monsieur **M. Boudissa**, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas-Sétif, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et de juger mon travail.

Enfin, je remercie tous les amis au niveau du bloc des laboratoires de recherche de physique (ex. unité de recherche de physique), qui m'ont soutenu, durant la préparation du mémoire, avec de bons conseils et de forts encouragements notamment: *Fouzia, Meriem, Hadda, Hayat, Asma, Sana*.

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire :

- A ma mère et mon père pour leurs affections et amours,
- A mes soeurs et mes frères pour leurs encouragements et leurs soutiens,
- A Toute ma famille,
- A tous mes amis,

A tous celles et ceux que j' aime de près
comme de loin.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
 Chapitre I : contexte bibliographique et généralités sur les carbures de métaux de transition	
I. Définition des couches minces	3
I.1. Formation d'une couche mince	3
I.1.1. Nucléation et formation d'interface	3
I.1.2. Croissance de la couche	4
I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces.....	5
I.2.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	6
I.2.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)	7
I.2.3. Pulvérisation cathodique	8
I.2.3.1. Historique et applications.....	8
I.2.3.2. Principe de la pulvérisation cathodique.....	8
a). Principe de la pulvérisation cathodique DC	10
b). Principe de la pulvérisation cathodique RF	10
c). Pulvérisation cathodique à effet magnétron	11
I.2.4. Evaporation thermique	12
I.2.5. Les dépôts par laser impulsionnels (PLD : Pulsed Laser Deposition).....	13
II. Généralités sur les carbures des métaux de transition	14
II.1. Introduction.....	14
II.2. Propriétés des carbures des métaux de transition.....	14
II.2.1. Propriétés structurales	14
a). La structure cristalline	14
b). Les liaisons cristallines.....	17
II.2.2. Propriétés physiques et mécaniques	18
a.- La température de fusion	18
b.- La dureté	18
c. - Le module d' Young	20

d.- La dilatation thermique.....	20
e. - La résistivité électrique	20
f. - La réfractérité	21
g. - L'adhérence	21
h.- Contraintes résiduelles	21
II.3. Préparation des carbures	23
II.3.1. Métallurgie des poudres.....	23
II.3.2. Dépôt des couches minces	23
II.4. Carbures de tungstène : Propriétés et Utilisation.....	25
II.4.1. Rôle du tungstène	25
II.4.2. Propriétés structurales des carbures de tungstène	25
II.4.3. Propriétés physiques et mécaniques	28
II.4.4. Utilisations et Propriétés	28

Chapitre II : procédures expérimentales et Méthodes

de caractérisation

II.1. Préparation des échantillons	29
II.1.1. Préparation des substrats	30
a). Découpage des substrats	30
b). Polissage mécanique	30
c). Nettoyage chimique et ionique	31
II.1.2. Préparation du dépôt de tungstène	32
II.1.3. Les traitements thermiques appliqués (recuit)	32
II.2. Les méthodes de caractérisation... ..	33
II.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)	33
II.2.1.1. Introduction	33
II.2.1.2. Le Principe	33
II.2.1.3. Montage Bragg Brentano en θ - 2θ	34
II.2.1.4. Application aux couches minces	36
II.2.1.5. Les conditions opératoires.....	36
II.2.1.6. Détermination de la taille des gains	37
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	37
II.2.2.1. Principe de base du MEB	38

II.2.2.2. Les conditions opératoires	39
II.2.3. La Microscopie à Force Atomique (AFM).....	39
II.2.3.1. Appareillage	39
II.2.3.2. Le Principe	40
II.2.3.3. Choix d'un mode de fonctionnement de l'AFM.....	41
II.2.4. Technique de la nanoindentation	43
II.2.4.1. Introduction	43
II.2.4.2. Le principe d'une nanoindentation	44
II.2.4.3. Exploitation des courbes de nanoindentation	46
II.2.4.4. Evaluation de la dureté	47
II.2.4.5. Détermination du module d'Young	49
II.2.4.6. Influence de substrat dans les mesures par nanoindentation	49

Chapitre III: Résultats et interprétations

III.1. Introduction.....	51
III.2. Etude structurale	51
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	51
III.2.1.1. Analyse des échantillons de référence	51
III.2.1.2. Analyse des échantillons recuits dans l'intervalle [600-900°C]	53
III.2.1.3. Analyse des échantillons recuits à 1000°C pendant différentes durées... ..	56
III.2.2. Comparaison	58
III.3. Etude microstructurale et morphologique.....	60
III.3.1. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
III.3.2. Observation par microscopie à force atomique (AFM).....	63
III.4. Etude de la nano-dureté.....	67
III.4.1. Les courbes de nanoindentation.....	67
III.4.2. Evaluation de la dureté.....	68
III.4.3. Evaluation du module d'Young	68
III.5. Discussion des résultats	72
Conclusion générale	74
Références	76
ANNEXE	81

Introduction générale

Dans les sociétés industrialisées, il y'a une demande croissante pour réduire ou diminuer le frottement et l'usure des outils industriels. L'argument principal derrière cette demande est lié aux aspects économiques et environnementaux, par exemple les besoins de prolonger l'efficacité des machines, d'optimiser la consommation d'énergie, de conserver les ressources matérielles rares et de réduire l'utilisation des lubrifiants dangereux.

Au début du vingtième siècle, ces objectifs ont été réalisés par l'amélioration des matériaux des outils et le raffinage des produits de lubrification. Dans l'industrie, pour qu'un outil puisse résister à l'usure, il doit être d'une grande dureté, d'une haute résistance thermique, et d'une bonne stabilité chimique, et pour réduire le frottement, il faut que le matériau utilisé soit capable de former un composé stable à l'interface de contact. Mais généralement, il est impossible de combiner toutes ces propriétés ensemble dans un matériau simple.

Les carbures et les nitrures réfractaires sont des matériaux utiles avec de nombreuses applications industrielles et technologiques, en plus d'être des matériaux de grand intérêt à la communauté scientifique. Bien que la plupart de leurs applications soient récentes, les carbures et les nitrures réfractaires ont été connus pendant plus de cent années. En 1890, E.G. Acheson a produit le premier carbure de silicium, puis en 1900 le chimiste français Moissan avait synthétisé la plupart des autres carbures réfractaires [1].

Historiquement, les premiers carbures ont été obtenus par Schröter le début des années 20 en Allemagne, en mélangeant les poudres du carbure de tungstène et du cobalt, rendant ce mélange compact, et puis chauffant le système au-dessus du point de fusion de cobalt. Après quelques développements ultérieurs, les métaux durs de base WC-Co, également appelés carbures cimentés, sont devenus les matériaux traditionnels d'outils de coupe. C'est une entrée importante en technologie des métaux durs [2].

Les revêtements de matrice carbure de tungstène / métal (WC-M) sont parmi la plupart des matériaux largement utilisés contre l'usure, dans une variété d'applications industrielles [3].

Le but de ce travail est l'étude de l'interaction entre une coche mince de tungstène (W) et un substrat d'acier. Pour atteindre cet objectif, on se propose d'étudier des échantillons revêtus par des couches minces de tungstène déposées sur un acier de teneur 0,7 % en poids de carbone qui constitue le substrat. Les films de W sont déposés par pulvérisation cathodique, à une température et un temps donnés. Les échantillons (couche mince de W + substrat) ont ensuite subi des traitements thermiques sous vide secondaire à diverses températures et pendant différentes durées (voir technique expérimentale).

Le manuscrit est présenté en trois chapitres et une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Dans le premier chapitre, on présentera les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées en couches minces, puis des généralités sur les carbures de métaux de transition, on donnera leurs propriétés structurales, physiques et mécaniques et leurs méthodes de préparation. On présentera, en fin, le cas particulier des carbures de tungstène.

Dans le deuxième chapitre on présentera les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées. Le processus de formation et de croissance des phases est suivi par diffraction de rayons X (DRX). Les évolutions de la microstructure et la morphologie de la surface, sont suivies par microscopies à force atomique (AFM) et électronique à balayage (MEB). Des mesures de nano-dureté sont réalisées par essais Berkovich.

Une présentation des résultats avec leurs interprétations fera l'objet du troisième chapitre. Puis, on terminera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I

contexte bibliographique et
généralités sur les carbures
de métaux de transition

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées en couches minces, puis des généralités sur les carbures de métaux de transition. On donnera leurs propriétés structurales, physiques et mécaniques et leurs méthodes de préparation. On présentera, en fin, le cas particulier des carbures de tungstène.

I. Définition des couches minces :

Par principe, une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite par rapport à la forme massive. Cette quasi-bidirectionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau, les effets des limites géométriques ne pouvant plus être négligés. Une couche mince est de plus toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est déposée même s'il est possible de les séparer après dépôt [4]. Ce support ayant une grande influence sur les propriétés structurales de la couche. Ces deux éléments (bidimensionnalité et support) imposent à la couche mince une nature anisotrope. On parle de couche mince dans le cas de dépôts d'épaisseur comprise entre quelques angströms et une dizaine de microns, et les moyens de les préparer sont nombreux [5].

I.1. Formation d'une couche mince :

I.1.1. Nucléation et formation d'interface :

La condensation des atomes déposés forme des îlots de nucléation stables, sa densité dépend de l'interaction surface-atome .

Le type de zone interfaciale que l'on crée pendant un dépôt dépend des facteurs suivants :

- Morphologie de surface du substrat.
- Contamination de la surface du substrat.
- Interactions chimiques atomes/surface.
- Energie des atomes déposés.
- Comportement de la nucléation des atomes déposés.

La zone interfaciale peut être qualifiée par divers types d'interface [6] :

- Interface mécanique : Elle est caractérisée par un accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse. La résistance de cette interface dépend des propriétés mécaniques des matériaux.
- Interface abrupte : Cette interface (monocouche à monocouche) se caractérise par un passage abrupt du matériau de la couche au substrat en une distance qui est de l'ordre de la

distance interatomique (2 à 5 Å). Ce type d'interface peut se former quand il n'y a pas de diffusion et réactions chimiques faibles entre les atomes déposés et la surface du substrat.

Dans ce type d'interface, les défauts et les contraintes seront confinés dans une zone planaire étroite.

- Interface composée : Elle est caractérisée par :
 - Une couche de composition constante.
 - Une épaisseur de plusieurs paramètres de maille.
 - Une couche créée par l'interaction chimique des matériaux de la couche et du substrat qui peut être un composé tel qu'un oxyde, donc il y a souvent ségrégation des impuretés aux limites des phases. Egalement, des contraintes internes dues aux différences de mailles, apparaissent.
- Interface diffusée : Elle se caractérise par :
 - Un changement graduel de composition.
 - Un changement graduel de contraintes intrinsèques.
 - Un changement graduel de paramètre de maille au travers de l'interface.

I.1.2.Croissance de la couche :

Lors de la croissance de couches minces, plusieurs processus, ou différents modes, peuvent intervenir, et vont fortement influencer sur la morphologie et la microstructure des films. Il existe diverses approches pour décrire la croissance d'une couche mince, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. Leur nombre diminue pour finalement former une couche complète qui recouvre l'ensemble de la surface du substrat bien que toutes les croissances de couches minces obéissent à ce schéma classique, on distingue trois différents modes de croissance illustrés par (figure I.1) [7] :

* Le mode Volmer-Weber, ou croissance par îlots, est observé lorsque les forces liant les adatoms entre eux sont plus fortes que celles liant ces derniers avec le substrat. L'évolution d'un germe autour d'un site de germination s'effectue donc en 3 dimensions. Les îlots ainsi formés peuvent faire plusieurs dizaines de couches atomiques d'épaisseur avant de coalescer.

* Le mode Frank-Van der Merwe est observé lorsque les adatoms se lient facilement avec le substrat. L'évolution des germes s'effectue exclusivement en 2 dimensions et la coalescence consiste simplement en la formation de la première monocouche atomique. Une nouvelle couche ne sera entamée que lorsque la dernière en cours est achevée.

* Le mode Stranski-Krastanov est une combinaison des modes précédents. Le début de la croissance consiste en la formation de quelques monocouches parfaites, puis la formation d'îlots en 3 dimensions intervient.

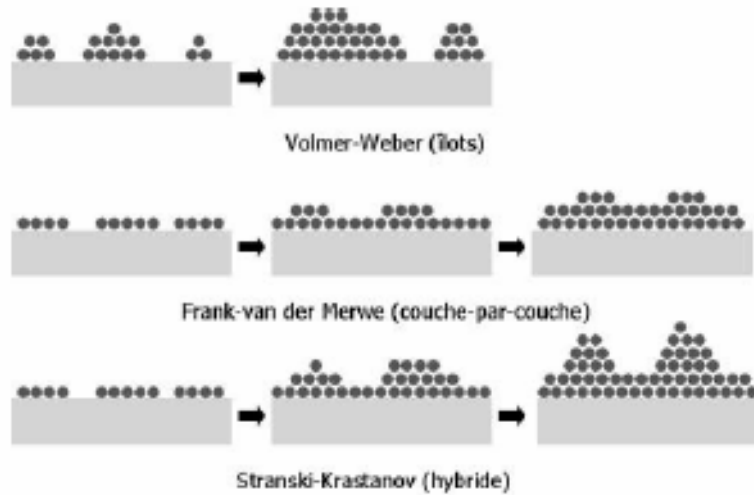


Figure I.1: Les trois modes de croissance possibles [7].

I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces :

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) [8] et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). [9] La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.2. [10].

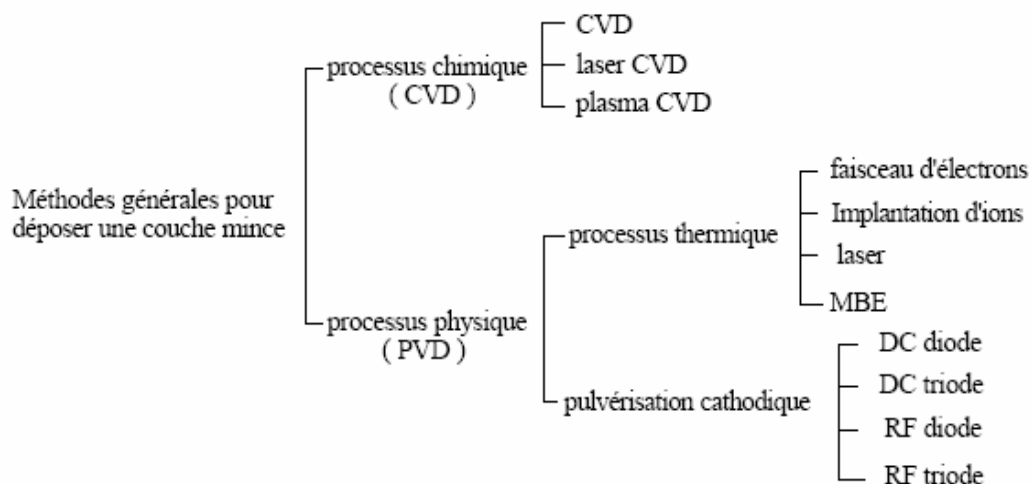


Figure I.2: Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [10].

I.2.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [11].

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [12]). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression, atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.3, dans le cas de la paroi chaude.

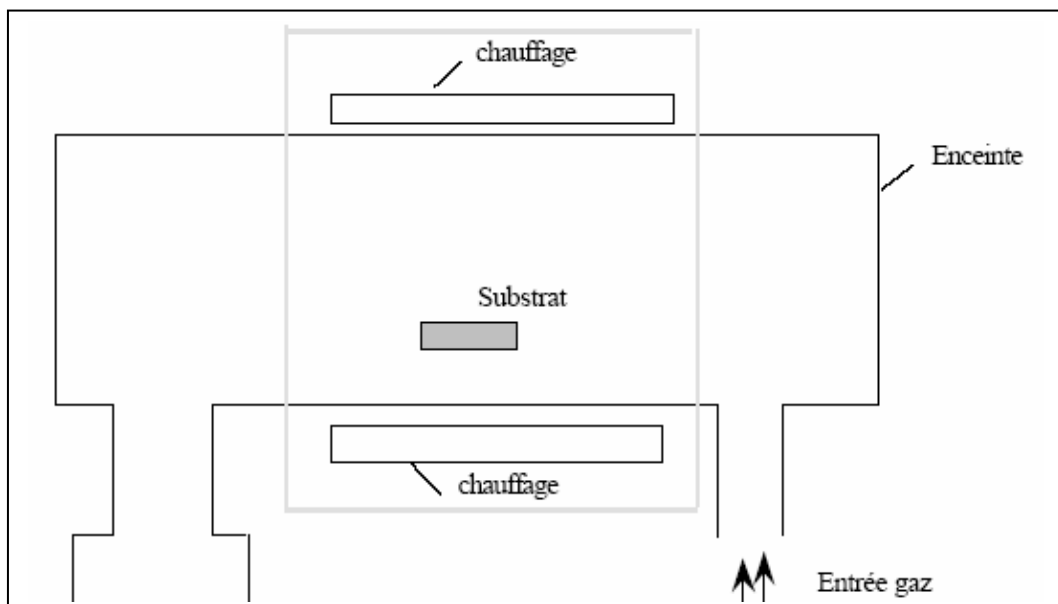
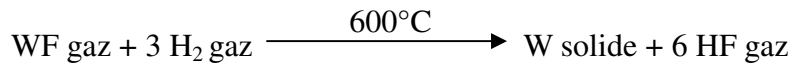


Figure I.3: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation suivante :



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H₂, une couche de tungstène peut être obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques,

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [13].

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants :

Il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [8], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...), tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et le système de dépôt est une mise en oeuvre relativement lourde.

I.2.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [14].

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Sur la base de la taille des espèces constituant le dépôt, les techniques des dépôts physiques peuvent être classées en trois types : atomistiques, granulaires et massifs [15].

Les principales techniques de PVD sont : l'évaporation sous vide, l'ablation laser, le dépôt par faisceau d'ions, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique[16].

Le développement de la technologie de vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide.

Les techniques de base de La **PVD** sont : l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ses formes. Ces techniques de dépôt permettent l'obtention d'une large variété de matériaux à température de dépôt relativement basse (< **500 °C**), par exemple [17].

- Films métalliques (Al, Cu, Ti...etc.) et leurs alliages.
- Films des métaux réfractaires (Mo, Ta, W,...etc.).
- Films d'oxydes (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,...etc.).
- Films de nitrures, de siliciures, de carbures, de borures et de fluorures.

Ces techniques ont été largement utilisées pour l'obtention des revêtements réfractaires résistants à l'érosion et à l'usure [17].

I. 2 .3. Pulvérisation cathodique :

I.2.3.1. Historique et applications:

La pulvérisation cathodique a été découverte en 1852 par Grove et Plücker en observant le fonctionnement de tubes à décharge, le métal constituant la cathode se déposant sur les parois du tube.

En 1877, Whright proposa la pulvérisation pour déposer des films métalliques. Les applications ont été retardées par la faible vitesse de dépôt et les contaminations fréquentes (oxydes, nitrures) dues au mauvais vide. De nombreuses variantes ont été développées depuis pour assouplir le fonctionnement des appareils de pulvérisation, diminuer la pression résiduelle nécessaire, augmenter la vitesse de dépôt et développer leur champ d'application. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique, de la mécanique [18].

I.2.3.2. Principe de la pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celle-ci est bombardée par un flux de particules énergétiques.

Dans le schéma suivant (figure I.4) est présenté le principe de la pulvérisation cathodique simple. Les particules, généralement des ions Ar^+ dans un plasma, sont accélérées dans le champ électrique de la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre

parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelques électrons-volts (eV). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur un support appelée substrat, placé en face de la cible, et sur lequel il forme une couche mince.

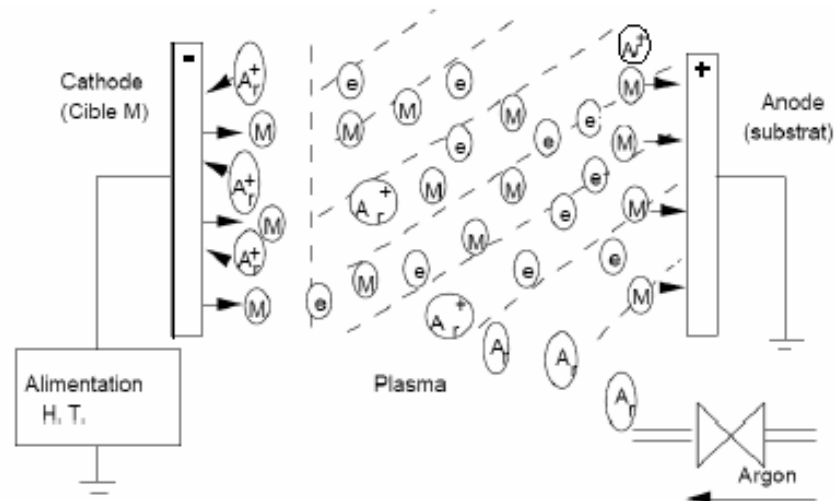


Figure I.4 : Schéma du principe général de la pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Il y a deux types de pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique simple et la pulvérisation cathodique réactive.

Dans le premier cas, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma.

Dans l'autre cas, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 .

Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

La pulvérisation cathodique existe sous différents types : diode à courant continu (DC), triode à courant continu ou haute fréquence [19].

a). Principe de la pulvérisation cathodique DC :

La cible fixée sur une électrode (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres, figure I.5. Après avoir fait le vide et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée (de 10^{-1} à 1Pa), une différence de potentiel (de 100V à 10 kV) est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit alors et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible : les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et entretiennent le plasma. Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince. L'appareil est relativement simple et permet de déposer pratiquement tous les matériaux conducteurs [16].

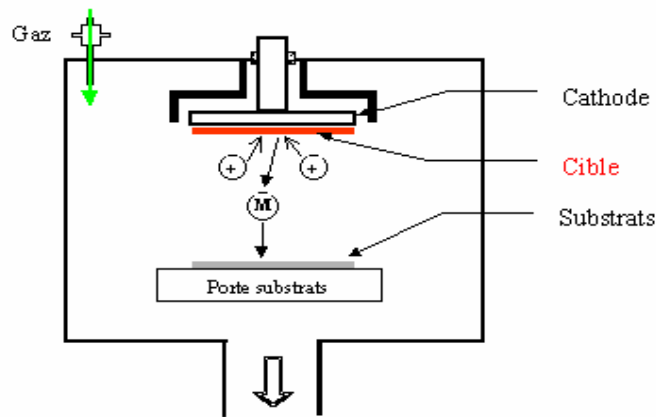


Figure I.5: Principe de la pulvérisation cathodique DC.

b). Principe de la pulvérisation cathodique RF:

Le procédé de pulvérisation cathodique DC ne peut pas être utilisé pour déposer un matériau isolant. En effet, les charges Ar^+ , en s'accumulant à la surface de la cible, entraînent très rapidement l'arrêt de la pulvérisation.

En pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique radiofréquence (13,6 MHz) qui permet de déposer avec un seul appareil des couches minces conductrices, semi-conductrices, isolantes. Dans un champ électronique, les électrons subissent une accélération environ 10^5 fois plus grande que les ions Ar^+ . Cette grande mobilité permet aux des électrons de « suivre » le champ électronique alternatif alors que les ions ne le suivent pas. Les nombres d'électrons arrivant sur la cible pendant l'alternance positive est nettement supérieur au nombre d'ions collectés. Pendant

l'alternance négative, autrement dit, une auto-polarisation négative (valeur moyenne de la tension) se développe sur la surface de la cible. Les ions Ar^+ sont donc attirés par les particules.

c). Pulvérisation cathodique à effet magnétron :

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique. Ce perfectionnement résulte de l'adjonction d'un champ magnétique permanent intense, perpendiculaire au champ électrique, c'est-à-dire parallèle à la cible.

Le schéma suivant (figure.I.6) présente le principe d'une pulvérisation cathodique par magnétron DC. Dans un système diode classique, les électrons qui ne rencontrent pas d'atomes de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et se dirigent vers l'anode où ils sont neutralisés.

Si un champ électrique est superposé à un champ magnétique, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. La probabilité pour les électrons d'ioniser un atome de gaz par collision au voisinage de la cathode augmente, donc considérablement. L'ionisation du gaz par des électrons émis par la cathode est augmentée du fait de l'allongement de leur trajectoire. Les ions formés au voisinage de la cathode sont accélérés vers celle-ci et le flux de particules pulvérisées augmente et par suite la vitesse de dépôt. La mobilité électronique est réduite pour augmenter la fréquence de collision entre les électrons et l'argon. Notons qu'une érosion inhomogène intervient à la surface de la cible, d'où une émission de matière non uniforme. Il convient alors d'avoir une distance cible-Substrat suffisante pour conserver un dépôt uniforme [19]. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [20].

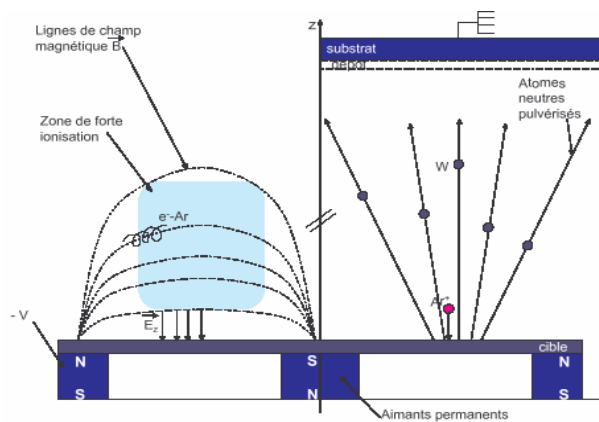


Figure I.6 : Magnétron plan circulaire traditionnel. [19].

I.2.4. Evaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.7). 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 [21]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [21].

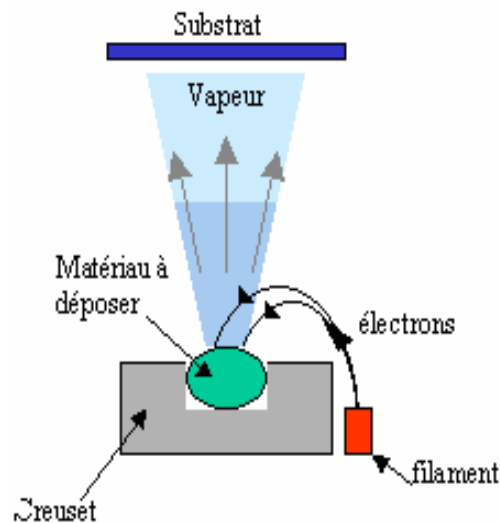


Figure I.7 : Principe de l'évaporation thermique.

Cette méthode est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de films souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

I.2.5. Les dépôts par laser impulsionnels (PLD : Pulsed Laser Deposition) :

Le dépôt de couches minces par ablation laser est une technique relativement récente (en particulier pour les carbones dopés) par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.8, est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

Une des particularités de l'ablation par laser pulsé est la production dans le plasma laser d'espèces chimiques (neutres ou ionisées) de très grande énergie cinétique (100 à 1000 eV ou plus). C'est une technique qui possède de nombreux avantages [22, 23], parmi lesquels : une température de dépôt relativement faible, la possibilité de déposer des films minces directement à partir de cibles solides, la possibilité de réaliser des couches minces mixtes et de contrôler leur stoechiométrie et leur composition grâce une approche de type chimie combinatoire à partir de l'ablation de cibles distinctes placées sur un porte-échantillons multicible dans l'enceinte sous vide.

Le dépôt par ablation laser est généralement conduit avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde (10^{-9} s) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes (10^{-15} s, parfois qualifiées de sub-picosecondes).

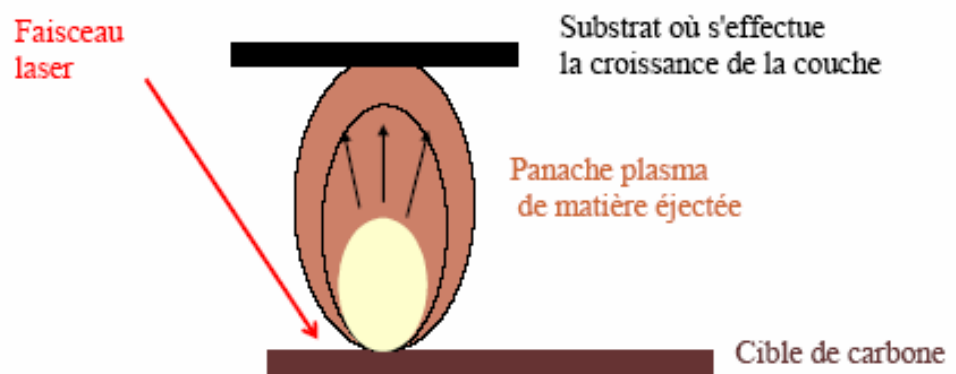


Figure I.8 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

II. Généralités sur les carbures des métaux de transition :

II.1. Introduction :

Les métaux de transition sont les éléments du tableau périodique qui sont caractérisés par le remplissage progressif des couches "d" internes, donc ils sont les éléments des groupes III_B, IV_B, V_B, VI_B, VII_B et VIII_B. Le remplissage progressif des couches "d" donne une grande stabilité chimique [24].

Le carbone forme des composés, appelés carbures, avec tous les métaux de transition [25,26].

II.2. Propriétés des carbures des métaux de transition :

Les carbures des métaux de transition ont une combinaison unique des propriétés par exemple, un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermiques et électrique, une bonne résistance à la corrosion [27]. Mais ils sont très fragiles. Toutes ces propriétés justifient leurs applications technologiques, soit comme matériaux massifs ou comme des couches minces [28].

II.2.1. Propriétés structurales :

a). La structure cristalline :

La plupart des carbures des métaux de transition sont des composants interstitiels puisque les atomes de carbone occupent les sites interstitiels dans le réseau du métal de transition. Ceci est possible à cause de leur rayon petit en comparaison avec le rayon de métal : "**La règle de Hägg**"[29,30].

Règle de Hägg

Pour les composés des métaux de transition (carbures, nitrures, borures ...etc.):

Si le rapport $r=r_X/r_M$ (r_X est le rayon de l'atome non métal et r_M est le rayon de l'atome métallique) est inférieur à 0,59, la structure sera simple de type B1(NaCl) ou hexagonale où les atomes de non métal occupent les sites interstitiels octaédriques. C'est pourquoi ces composés sont connus par les composés interstitiels.

Si r est supérieur à 0,59, l'arrangement métallique est distordu pour accommoder les grands atomes du non métal et pour préserver l'interaction métal-métal. Il en résulte la formation des structures complexes.

Selon la règle de Hägg, si le rapport (r) est inférieur à 0.59, les atomes de carbone s'insèrent dans les positions interstitielles, sans provoquer de distorsions du réseau du métal. Deux types des carbures interstitiels se distinguent selon le type de réseau cristallin des atomes de métal [31].

a. Les carbures sont interstitiels avec un réseau du métal à symétrie cubique à faces centrées par exemple (TiC, ZrC, VC, HfC, TaC), dans ce cas et dans les carbures stœchiométriques, les atomes de carbone s'incorporent dans les sites interstitiels octaédriques.

b. Les carbures sont interstitiels avec un réseau du métal à symétrie hexagonale compacte (par exemple : V_2C , Ta_2C , Mo_2C , W_2C), dans le cas des carbures stœchiométriques les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédriques disponibles.

L'extérieur des intervalles de solubilité, l'excès éventuel d'atomes est présent comme métal ou comme carbone libre mélangé au carbure.

Quand le rapport entre le rayon de l'atome de carbone et celui du métal dépasse 0.59 deux autres types fondamentaux de structures se forment [31,1].

a. Structure avec atomes de carbone isolés ayant une coordination de 8 et une symétrie hexagonale ou rhombique (MoC , WC , Mn_3C).

b. Structure constituée par des chaînes d'atomes de carbone à une symétrie hexagonale (Cr_7C_3 , Mn_7C_3).

On remarque donc que la structure cristalline des carbures et des nitrures présente des variations considérables [29], comme illustrée dans les tableaux I.1 et I.2. Le tableau I. 1 montre les différents carbures stables avec leurs propriétés structurales, et le tableau I. 2 donne les propriétés structurales de certains Nitrures.

La règle de Hägg introduit une géométrie simple pour les structures formées, tant que la structure des carbures se détermine par leurs propriétés électroniques. La structure électronique a un effet considérable sur les changements de la structure cristalline dans les métaux et les carbures [29].

Tableau I.1 : Les propriétés structurales de certains carbures de métaux de transition [29].

Noms	Synonymes formules	Structure	Paramètres du réseau (Å)	Couleur
Carbure de titane	TiC	B1	a = 4,328	gris
Carbure de Zirconium	ZrC	B1	a = 4,698	gris
Carbure d'Hafnium	HfC	B1	a = 4,640	gris
Carbure de Vanadium	VC	B1	a = 4,166	gris
Carbure de Niobium	NbC	B1	a = 4,470	lavande
Carbure de Tantale	TaC	B1	a = 4,456	Or
Carbure de Molybdène	Mo ₂ C	hexagonale	a = 3,00 ; c = 4,74	gris
Carbure de Tungstène	WC	hexagonale	a = 2,906 ; c = 2,837	gris

Tableau I.2 : Les propriétés structurales de certains Nitrures de métaux de transition [32].

Noms	Synonymes formules	Structure	Paramètres du réseau (nm)	Couleur
Nitride de titane	TiN	Cubique	a = 0.4249	jaune
Nitride de Vanadium	VN	Cubique	a = 0.4136	Marron clair
Nitride de chrome	CrN	Cubique	a = 0.4149	noir
Nitride de Zirconium	ZrN	Cubique	a = 0.4577	Jaune clair
Nitride de Niobium	NbN	Cubique	a = 0.4392	Gris clair
Nitride de Molybdène	Mo ₂ N	Cubique	a = 0.4169	Gris foncé
Nitride d'Hafnium	HfN	Cubique	a = 0.4392	Marron clair
Nitride de Tantale	TaN	hexagonale	a = 0.519 a = 0.291	Bleu gris

La caractéristique intéressante de la structure des carbures des métaux de transition est que le réseau adopté par le métal dans le carbure n'est jamais celui du métal de base, c'est-à-dire : Si le métal a un réseau HC, son carbure a le métal sur un réseau CFC, le métal de base CFC occupe un réseau non-cubique dans son carbure, et les métaux de base CC ont des réseaux CFC ou Hcp dans leurs carbures. Ceci a été expliqué en utilisant la théorie d'Engel-Brewer [29]

La théorie d'Engel-Brewer

La progression en structure cristalline dépend du nombre d'électrons de valence sp par atome (e/a)

Lorsque $e/a = 1,0—1,5$ la structure formée est CC.

Lorsque $e/a = 1,7—2,1$ la structure formée est Hcp.

Lorsque $e/a = 2,5—3,0$ la structure formée est CFC.

Pour les carbures qui contiennent plus qu'un métal de transition, ou un métal de transition et un autre élément, les compositions et les structures sont plus variées et compliquées [29]

b). Les liaisons cristallines:

Dans les carbures, il existe trois types de liaisons [31-33]:

* La liaison ionique : on trouve ce type de liaison dans les carbures des métaux alcalins, alcalino-terreux et de l'aluminium.

* La liaison covalente : elle est prépondérante dans les carbures SiC, B₄C.

* La liaison métallique : les carbures des métaux de transition présentent ce type de liaison.

Dans les carbures covalents, les liaisons sont très localisées et directionnelles entre les atomes de carbone et ceux de métal (Si ou B). Il en résulte une haute réfractivité, une dureté extrême, une stabilité chimique supérieure à celle de tous les autres carbures, ainsi qu'une résistance électrique peu élevée [31,33].

Les carbures métalliques sont caractérisés par des bandes électroniques délocalisées étendues sur tout le réseau, y compris des électrons extérieurs de l'atome de carbone. Par conséquent, quelques propriétés de ces carbures, comme par exemple la conductivité électrique, sont spécifiquement métalliques [29].

Tous les carbures sont caractérisés par leur grande dureté et haut point de fusion, les modules d'élasticité sont plus petits pour les carbures ioniques. Les coefficients de dilatation thermique augmentent en partant des carbures covalents, puis métalliques jusqu'à ioniques [33].

II.2.2. Propriétés physiques et mécaniques:

Les propriétés physiques et mécaniques pour certains types des carbures des métaux de transition sont données dans le tableau suivant (tableau I.3), tout en sachant que ces propriétés sont très dépendantes de la technique d'élaboration. Il existe un grand nombre des composés possédant une dureté élevée. Cependant, pour réussir la conception d'un revêtement, il est nécessaire de faire une bonne sélection des matériaux ainsi qu'une bonne sélection de la technique d'élaboration.

Il est remarqué, que les propriétés physiques et mécaniques des carbures et des nitrures ressemblent à celles des céramiques et non pas à celles des métaux [29].

Les caractéristiques qu'on pourrait tirer du tableau I.3, ci-dessus sont les suivantes : [29, 33,34].

a.- La température de fusion :

Pour les métaux, le maximum des points de fusion est observé entre les groupes V_B et VI_B , tandis que pour les carbures il est dans le groupe V_B et pour les nitrures dans le groupe IV_B . [29].

Les températures de fusion des carbures et des nitrures sont très élevées en comparaison avec les métaux purs, elles sont parmi les plus hautes de tous les types de matériaux, et elles sont semblables à celles des matériaux céramiques.

b.- La dureté :

Dans le cas des carbures, la dureté représente une de leurs propriétés les plus significatives [29]. Les valeurs de la dureté des carbures sont très élevées en comparaison avec celles des nitrures. L'augmentation de la dureté des carbures par rapport à celle des nitrures est due principalement aux forces interatomiques [34].

Les valeurs de dureté varient en fonction du mode de préparation du carbure (la température de préparation, la pression, l'épaisseur de couche,...etc.), et la technique de mesure utilisée.

Tableau I.3: Les propriétés physiques et mécaniques des carbures des métaux de transition.

matériaux	Température de fusion (°C)	Dureté (Kg/mm ²)	Module d'Young (GPa)	Résistivité électrique (μΩ.cm)	Coeff. moyen de dilatation thermique
<i>Ti</i>	1660	55	120	42,7	9,3
<i>TiC</i>	3067	3000	470	50	7,4
<i>TiN</i>	2947	2000	--	25	9,4
<i>Zr</i>	1855	100	95	42,4	7,1
<i>ZrC</i>	3445	2800	400	42	6,7
<i>ZrN</i>	2982	1600	--	21	7,2
<i>Hf</i>	2223	85	138	32,1	5,8
<i>HfC</i>	3928	2500	352	--	6,6
<i>HfN</i>	--	1600	--	--	6,2
<i>V</i>	1917	55	130	20,1	10,0
<i>VC</i>	2830	2940	430	59	7,3
<i>VN</i>	2346	1520	--	85	9,2
<i>V₂N</i>	--	1900	--	--	--
<i>Nb</i>	2477	80	101	14,4	8,0
<i>NbC</i>	3613	1950	580	19	6,6
<i>NbN</i>	2204	1420	--	58	10,1
<i>Nb₂N</i>	--	1700	--	--	--
<i>Ta</i>	3017	110	186	13,1	7,0
<i>TaC</i>	3985	1700	560	15	6,3
<i>Ta₂C</i>	--	1300	--	--	--
<i>Ta₂N</i>	--	1200	--	--	--
<i>TaN</i>	--	--	--	--	5
<i>Cr</i>	1857	230	250	12,9	10,8
<i>Cr₃C₂</i>	1895	1300	390	75	10,3
<i>Cr₂N</i>	1740	--	--	--	--
<i>CrN</i>	--	1100	--	64	2,3
<i>Mo</i>	2623	250	320	5,47	6,0
<i>Mo₂C</i>	2520	1650	230	71	4,9//a ; 8,2//c
<i>Mo₂N</i>	1950	1700	--	79	--
<i>W</i>	3422	360	407	5,39	4,45
<i>WC</i>	2776	2200 (0001) 1300 (1010)	720	22	5,0//a ; 4,2//c
<i>WN</i>	600*	--	--	19,89	--
<i>B₄C</i>	2450	2940	450	10 ⁴	--
<i>SiC</i>	2300*	2580	480	10 ³	--
<i>Si₃N₄</i>	1900	1700	210	10 ¹⁶	--
<i>C (diamant)</i>	3800	7600	7600	10 ¹⁸	--

* : décomposition.

Généralement, les métaux les plus durs ont une énergie de cohésion élevée, une courte longueur de liaison et une forte liaison de valence. Donc La liaison ionique et métallique réduit la dureté du cristal.

c.- Le module d' Young :

Le module de Young est une autre propriété mécanique qui représente la rigidité du matériau, ou bien sa résistance à la déformation élastique. Les valeurs de module de Young sont considérablement grandes pour les carbures et les nitrures comparés à celles des métaux purs, et elles sont similaires à celles des matériaux céramiques (le diamant est toujours cas spécial) [29].

d.- La dilatation thermique :

Le coefficient de dilatation thermique (CDT) est une caractéristique très importante dans l'élaboration des couches minces. La différence entre les coefficients de dilatation thermique des substrats et du film est l'origine des contraintes résiduelles [17]. Les coefficients de dilatation thermique augmentent en partant des carbures covalents, puis métalliques jusqu'à ioniques [33].

Lorsque le CDT du substrat est supérieur à celui du film, lors du refroidissement; des contraintes de compression se développent dans le film. En revanche, si le CDT du film est supérieur à celui du Substrat, un grand niveau des contraintes de tension se développe dans le film [17].

La dilatation thermique linéaire peut être définie en fonction de la température par l'équation suivante [35]:

$$\frac{\Delta l}{l} = 1 + \bar{\alpha}(T - 25)$$

avec $\bar{\alpha} = \alpha_0 + \alpha_1(T - 25)$,

$\bar{\alpha}$: Le coefficient moyen de dilatation thermique.

$$\alpha_0 \approx 10^{-5} / ^\circ C$$

$$\alpha_1 \approx 10^{-5} / ^\circ C^2$$

e.- La résistivité électrique:

Les matériaux peuvent être classifiés comme conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Les conducteurs sont caractérisés par une résistivité dans la gamme de $10^{-2} \rightarrow 10^3 \mu\Omega.cm$, les semi-conducteurs approximativement $10^6 \rightarrow 10^{11} \mu\Omega.cm$ et les isolants à peu près $10^{13} \rightarrow 10^{18} \mu\Omega.cm$. Les valeurs de la résistivité électrique des carbures et des nitrures sont peu élevées que celles des métaux purs, mais ils sont encore dans la classe de conducteurs. Par

contre, les matériaux céramiques ont des valeurs extrêmement élevées, donc ils sont des isolants [29].

f.- La réfractérité :

Les carbures des métaux de transition des groupes IV_B et V_B sont caractérisées par la réfractérité, c'est-à-dire ils ont un haut point de fusion [36] (la température de décomposition) (tableau I.3).

g.- L'adhérence :

L'adhérence de revêtement de carbure avec son substrat s'exprime comme la force nécessaire pour rompre l'interface. Plusieurs techniques s'utilisent pour déterminer cette grandeur, parmi ces tests: le test à rayure (scratch test). L'adhérence dépend de la température. Elle varie avec la rugosité de la surface, la dureté du substrat et la nature chimique de l'interface.

h.- Contraintes résiduelles:

La dernière partie de la déformation plastique est compensée par des déformations élastiques irréversibles, car elles subsistent même en l'absence de toutes sollicitations extérieures. On relie donc ces déformations élastiques irréversibles à des contraintes appelées « contraintes résiduelles » [37].

Ces contraintes résiduelles (CR) expriment les tensions ou les compressions internes liées à la présence des discontinuités structurales du matériau. Il s'agit de contraintes multiaxiales statiques qui existent pour un système isolé non soumis à des forces extérieures et en équilibre mécanique et thermique. [38]

Les contraintes résiduelles (CR) dans les revêtements influencent les propriétés mécaniques des couches telles que la dureté et l'adhérence. En général, l'état des CR est influencé par les paramètres des processus de dépôt utilisés pour l'élaboration de tels revêtements ainsi que par la microstructure obtenue [39].

• Origines des contraintes résiduelles :

L'état mécanique d'un matériau est entièrement défini par les sollicitations extérieures auxquelles est ou a été soumise la pièce. On peut distinguer deux mécanismes de création des contraintes résiduelles (CR): [40]

- La sollicitation hétérogène (par exemple une flexion) sur un matériau homogène (par exemple monphasé).
- La sollicitation homogène (par exemple une traction) sur un matériau hétérogène (par exemple polyphasé).

Mais généralement les deux sollicitations surviennent simultanément. Les contraintes induites dans le matériau doivent compenser les forces et les moments extérieurs en respectant les conditions d'équilibre.

En réalité, les matériaux ne sont jamais parfaitement homogènes. Ils présentent toujours des inhomogénéités telles que des joints de grain, des porosités ou des inclusions. A une échelle plus fine, à l'intérieur d'un grain, des discontinuités existent encore : précipités, dislocations, lacunes.

• Les 3 ordres de contraintes résiduelles :

A cause du caractère polycristallin et hétérogène des matériaux, les sources de CR peuvent provenir des déformations aux échelles macroscopiques, mésoscopiques (à l'échelle du grain) et microscopiques.

Une classification des CR en trois ordres, liés à l'échelle à laquelle on considère le matériau, a été proposée il y a quelques années. Ces trois ordres seront définis en s'appuyant sur les suivants: [41].

Les CR macroscopiques - d'ordre I (σ_I) [42]: elles sont homogènes sur un très grand nombre de domaines du matériau (plusieurs grains soit quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres). Les forces internes liées à ces contraintes sont en équilibre dans chaque section, et les moments liés à ces forces sont nuls autour de tout axe. Des variations dimensionnelles macroscopiques résultent toujours d'une modification de l'équilibre des forces et des moments liés à ces contraintes.

Les CR mésoscopiques – d'ordre II (σ_{II}) : elles sont homogènes sur de petits domaines du matériau (un grain ou une phase soit à une échelle de quelques dizaines de micromètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans un assez grand nombre de grains. Des variations dimensionnelles macroscopiques peuvent résulter d'une modification de cet équilibre.

Les CR microscopiques – d’ordre III (σ_{III}) : elles sont inhomogènes sur les plus petits domaines du matériau (quelques distances interatomiques, soit de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans ces très petits domaines. Les modifications d’équilibre n’entraînent aucune variation dimensionnelle macroscopique.

Dans le cas de matériaux réels, l’état de CR résulte de la superposition des contraintes d’ordre I, II et III.

II.3. Préparation des carbures :

Plusieurs techniques sont employées pour la préparation des carbures. On s’intéresse ici à deux seulement : la métallurgie des poudres et la déposition des couches minces.

II.3.1. Métallurgie des poudres :

Le tableau I.4. résume les méthodes utilisées en métallurgie des poudres pour préparer les carbures polycristallins [26,31]. La réaction directe des deux éléments (métal en poudre et carbone) se fait par fusion ou frittage. La consolidation des carbures sous des formes utiles se fait par frittage (puis traitement thermique) ou par compression à chaud.

II.3.2. Déposition des couches minces :

Des couches minces de carbures peuvent être obtenues par dépôt direct des carbures sur des supports, ou par dépôt du métal ou d’un halogénure du métal à travers un gaz organique réactif. Une autre méthode indirecte peut être utilisée pour l’obtention de carbures. Elle consiste à déposer une couche de métal pur sur des substrats en acier riche en carbone puis recuire l’ensemble sous vide à une température suffisante. Ce qui provoque la diffusion du carbone du substrat vers la couche superficielles du métal et par la suite sa liaison avec les atomes métalliques [43].

Des couches minces de carbures peuvent être déposées sur des supports par des techniques différentes [29], sont données dans le tableau suivant (tableau I.5.).

Tableau I.4 : Méthodes de préparation de carbures sous forme de poudre.

Méthodes	Reaction
<i>a)- réaction directe des éléments dans une atmosphère protectrice ou sous vide.</i>	$M+C \rightarrow MC$ $MH+C \rightarrow MC+H_2$
<i>b)- réaction directe de l'oxyde du métal avec le carbone en excès dans une atmosphère protectrice ou réductrice.</i>	$MO + C \rightarrow MC + CO$
<i>c)- réaction du métal avec un gaz organique</i>	$M + C_xH_y \rightarrow MC + H_2$ $M + CO \rightarrow MC + CO_2$
<i>d)- décomposition d'un halogénure du métal en présence d'hydrogène</i>	$MCl_4 + C_xH_y + H_2 \rightarrow MC + HCl + (C_mH_n)$
<i>e)- décomposition du métal carbonyle en présence d'hydrogène.</i>	$M + H_2 \rightarrow MC + (CO, CO_2, H_2, H_2O)$
<i>f)- électrolyse des sels fondus</i>	$Na_2O B_2O_3 + NaCO_3 + LiF + MoO_3 \rightarrow MoC$

Tableau I.5 : Techniques de préparation de carbures sous forme de couches minces.

Les méthodes	Les carbures formés	Exemples
Les méthodes plasma	WC, TiC, VC, TaC, NbC	$e^- + CH_4 \rightarrow C^+ + 2H_2 + 2e^-$
La déposition chimique en phase vapeur (CVD)	TiC, NbC	$TiCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow TiC + 4HCl + H_2$
La déposition Physique en phase vapeur (PVD)	γ - WC _{1-x} , γ - MoC _{1-x} γ Cr ₃ C ₂	$Mo + CH_4 \rightarrow \gamma$ - MoC _{1-x} + ...
La réduction électrochimique	TaC, Ta ₂ C, WC, W ₂ C, Mo ₂ C	$Ta^0 + C \rightarrow TaC$ $Ta^{5+} + 5e^- \rightarrow Ta^0$

II.4. Carbures de tungstène : Propriétés et Utilisations :

Le carbure de tungstène est le produit de la réaction chimique entre une poudre de tungstène métallique et de fines particules de carbone.

Après une centaine d'année de la découverte du tungstène en 1783, Henri Moissan (1852-1907) a pu former le carbure de tungstène W_2C en 1896, au laboratoire de l'école de pharmacie à l'université de Paris, et en 1898, P. Williams a formé le carbure WC, alors que le premier carbure de tungstène fritté a été produit en 1914 [30].

II.4.1. Rôle du tungstène:

Le tungstène (W) est un métal avec un haut pouvoir réfractaire et il possède donc un coefficient de rétrodiffusion des électrons (β) élevé [44]. Nous savons que la croissance du tungstène par pulvérisation est colonnaire, et qu'il est plus ou moins dense selon la pression de dépôt [45, 46]. Le tungstène existe sous deux formes cristallines : la phase α de structure cubique centrée et la phase β de structure cubique de type A_{15} .

La formation de cette dernière phase dépend en partie de la présence d'oxygène dans l'enceinte [47, 49].

Le tungstène est un métal gris [19]. Il possède le plus haut point de fusion : 3422 °C, la plus faible pression de vapeur et la plus grande force de traction de tous les métaux à une température supérieure à 1650 °C. Sa résistance à la corrosion est excellente et il ne peut être que légèrement attaqué par les acides minéraux. Le tungstène métallique forme une couche d'oxyde (WO_2) protecteur lorsqu'il est exposé à l'air. Ajouté en faible quantité aux alliages d'acier, il augmente leur dureté.

II.4.2. Propriétés structurales des carbures de tungstène :

Les carbures de tungstène présentent plusieurs phases telles que WC_{1-x} , WC, W_2C [50]. Bien que la seule phase thermodynamiquement stable à température ambiante soit la phase stoechiométrique WC, les phases observées en couches minces sont les phases métastables WC_{1-x} et W_2C . Le système W-C a été étudié par Rudy [51].

Le diagramme de phase du système W-C en fonction de la température et du pourcentage de carbone est représenté sur la figure I.9 [52] :

Dans le système W-C il y' a trois grandes zones. La première contient la phase W_2C , la deuxième contient la phases WC_{1-x} , et la troisième contient la phase WC.

On distingue trois types de phases selon la symétrie de leurs réseaux cristallins:

- Réseau à symétrie cubique à faces centrées (B1) : Dans ce cas les atomes du carbone occupent tous les sites interstitiels octaédriques du réseau du métal, et donnent lieu à un deuxième réseau CFC inséré dans la premier. Cette structure correspond à la phase WC_{1-x} , et est notée γ [53].
- Réseau à symétrie hexagonale compacte (L'3) : Dans ce cas les atomes du carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédriques disponibles. La structure résultante est la structure du composé W_2C . Cette phase est cristallisée selon trois types cristallographiques PbO_2 , Fe_2N et CdI_2 et sont notés β , β' , β'' respectivement [53].
- Réseau à symétrie hexagonale simple (WC) : Les atomes de carbone occupent les positions $(1/3, 2/3, 1/2)$ et les atomes W occupent les positions $(0,0,0)$ dans la maille unitaire et ses paramètres de maille sont $a = 2.9065 \text{ \AA}$, $c = 2.8366 \text{ \AA}$. Cette phase est notée δ [54].

La première phase W_2C apparaît sous trois formes allotropique [51]: hexagonal commandé entre 1500 et 2450 K, orthorhombique entre 2450 et 2750 K, et Hcp entre 2750 et 3050 K. Cette phase " W_2C " montre relativement un grand intervalle d'homogénéité, de 25,5 jusqu'à 34%.at C à 2715 °C. Cette phase résulte d'une réaction eutectoïde entre W et WC à 1250 °C et fond avec la solution solide de W à 2715 ± 5 °C et avec WC_{1-x} approximativement à 2758°C [55]. Les phases de stœchiométrie W_2C sont obtenues comme des produits intermédiaires pendant la production de WC. La phase WC est la seule phase binaire stable à la température ambiante et n'a aucune solubilité solide jusqu'à 2384 °C. [55]. La figure I.10 montre les positions atomiques de C et W dans les deux phases WC et W_2C [56].

La formation des revêtements durs en WC est un processus très complexe, à cause de l'existence de plusieurs phases avec la dépendance de la structure et la composition de ces phases avec les paramètres du procédé suivi et le type de substrat utilisé [34].

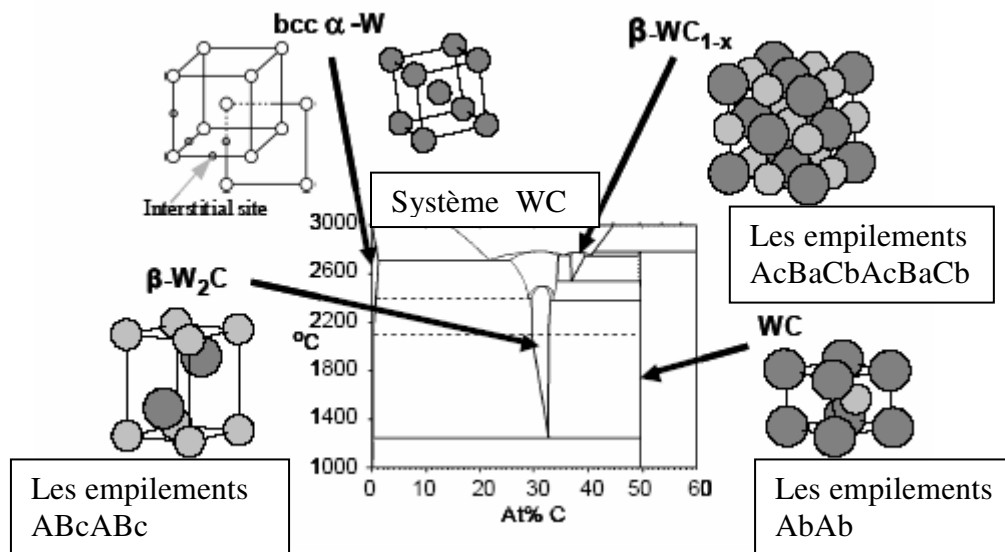


Figure I.9: Le diagramme de phase du système W-C en fonction de la température et du pourcentage de carbone.

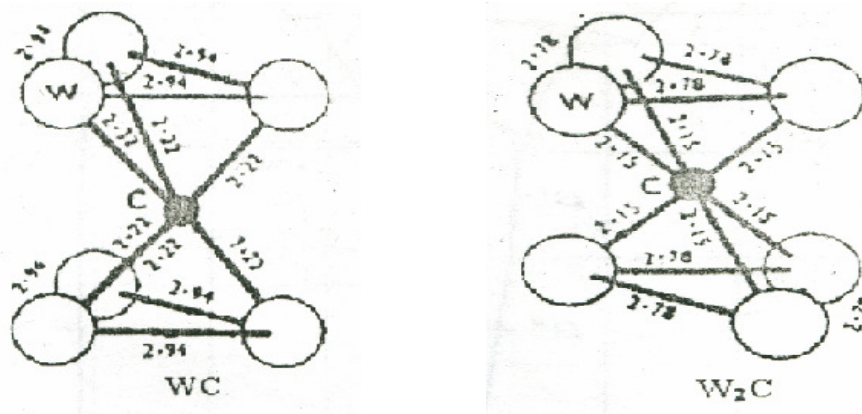


Figure I.10: Les positions atomiques du carbone et du tungstène dans les phases WC et W₂C [56].

II.4.3. Propriétés physiques et mécaniques:

Les carbures de tungstène sont des matériaux durs et très stables à haute température.

Ils sont caractérisés par :

- Une dureté relativement grande atteignant (2200Kg/mm^2 et 3000 Kg/mm^2) pour les deux carbures respectivement (ces composés sont extra durs par rapport au métal de base W (360 Kg/mm^2)).
- Une température de fusion très élevée ($\approx 2800^\circ\text{C}$).
- Une résistivité plus élevée ($22\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$) par rapport au tungstène ($5.39\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Elle lui permet d'être classé parmi les matériaux conducteurs [29].
- Un bas coefficient de dilatation thermique (5.2mm/K).
- Un module d'élasticité extrêmement important.
- Une bonne conductivité thermique.

Ces deux dernières propriétés sont avantageuses dans les outils de coupe. Ces revêtements sont également fortement résistants à la corrosion dans des milieux acides.

II.4.4. Utilisations et Propriétés :

Le carbure de tungstène compte parmi les plus dures substances au monde. Environ 60 % de la production de concentrés de tungstène sont utilisés pour fabriquer des produits en carbure de tungstène fritté, dont des outils et des pièces très résistantes à l'usure. La fabrication de produits en acier et celle de produits en métal, comme les fils, les contacts électriques et le matériel de soudage, constituent chacune 15 % de l'utilisation totale, alors que l'élaboration d'alliages non ferreux, de pigments et de catalyseurs compte pour 5 % de celle-ci. Les 5 % restants servent à diverses autres fins.

La dureté du carbure de tungstène permet de l'utiliser dans une vaste gamme de conditions d'usure et d'abrasion intenses. Il constitue le matériau de choix dans le domaine de l'usinage des métaux, notamment pour la fabrication des arêtes de coupe des machines-outils et celle des surfaces métalliques dans les matrices de formage. Pour les autres utilisations du carbure de tungstène, mentionnons la fabrication de crampons à pneu, de crampons pour chaussures de golf, de projectiles perforants et d'électrodes de soudage.

Chapitre II

procédures expérimentales
et Méthodes de
caractérisations

Dans ce chapitre, nous décrirons les procédures expérimentales suivies durant notre travail, puis nous décrivons les techniques de caractérisations.

II.1. Préparation des échantillons :

Les échantillons ont la forme de petits disques (1cm de \varnothing , et 0,2mm d'épaisseur) constitués d'un substrat en acier sur lequel on dépose une couche de tungstène très pur par pulvérisation cathodique magnétron (RF) à l'aide de bombardement ionique.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des éléments Fe, C, W sont données dans le tableau II.1. [57]:

Tableau II.1 : Caractéristiques des éléments Fe, C, W.

Elément	Fer	Carbone	Tungstène
Symbole	Fe	C	W
Numéro atomique	26	6	74
Masse atomique (g)	55,85	12,11	183,85
Masse volumique (g/cm ³)	7,86	2,25	19,30
Structure électronique	[Ar].3d ⁶ .4s ²	[He].2s ² .2p ²	[Xe].4f ¹⁴ .5d ⁴ .6s ²
Structure cristalline	(183°C) C.C → C.F.C (1663°C) C.F.C → C.C a =2,866	T<2000°C : H.Cp. T>2000°C : diam. a =2,456, c =6,696.	C.C a =3,165
Rayon ionique (Å)	Fe ⁺² : 0,72 Fe ⁺³ : 0,645 Fe ⁺⁴ : 0,585	C ⁺⁴ : 0,16	W ⁺⁶ : 0,68
Point de fusion (°C)	1535,0	3632,0	3680,0
Point d'évaporation (°C)	3023,0	5100,0	5930,0
Conductivité thermique (w.m ⁻¹ .K ⁻¹)	80,2	5,7	174
Coefficient de dilatation Linéaire (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11,9	1,1	4,59
Résistivité électrique (μ.Ω.cm.)	9,71	1375,0	0,0565

L'élaboration des échantillons est l'étape la plus cruciale dans chaque étude expérimentale, en raison de son influence directe sur les propriétés recherchées. Elle se déroule en plusieurs étapes :

- ✚ La préparation des substrats : qui comporte une bonne préparation de l'état de surface des substrats utilisés, ainsi que les différents types de nettoyages qui précèdent chaque dépôt. Le but est d'avoir des surface planes et propres.
- ✚ Le dépôt des couches minces suivant une méthode appropriée.

II.1.1. Préparation des substrats:

Le substrat est un acier de nuance XC70 avec une concentration d'environ 0,7% en masse de carbone (d'après la norme AFNOR).

Le tableau (II. 2) représente la composition chimique de ces substrats. La nature des substrats, ainsi que leur état de surface, influent énormément sur les propriétés physiques de dépôt.

Tableau II. 2 : *La composition chimique des aciers XC70.*

Norme Afnor	C %	Si %	Mn %	S %	P %
XC70	0,65 - 0,73	0,15 -0,35	0,40 – 0,70	0,035	0,035

Les étapes à suivre pour la préparation du substrat sont :

a). Découpage des substrats :

Les substrats sont découpés sous forme de petits disques de diamètre 1cm, d'épaisseur 2 mm, à l'aide d'une tronçonneuse avec un disque en SiC très fin.

b). Polissage mécanique :

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales dans des conditions métallographiques standard (le dégrossissage et le finissage). La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés (en SiC) en rotation à pouvoir abrasif décroissant et en présence d'eau. Le seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des papiers feutres en rotation en présence de l'alumine :

- ✓ **Le dégrossissage** : il se fait avec des papiers abrasifs de grains de plus en plus fins. On a utilisé les papiers de numéro : (100, 240, 500, 800, 1000), montés successivement sur un touret horizontal tournant à une vitesse constante. Le polissage se fait manuellement en tenant l'échantillon perpendiculaire. tout en le remuant dans le sens opposé à la rotation du plateau. Ceci est fait sous coulée d'eau pour éviter l'échauffement du substrat. Ce type de polissage permet d'éliminer qualitativement les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique [58]. Il permet aussi de supprimer éventuellement tout endommagement de la surface. Notons qu'il faut éviter tout au long de cette opération, l'apparition de facettes sur les substrats. L'échantillon est séché par essuyage avec papier absorbant après chaque polissage à papier différent.
- ✓ **Le finissage** : On termine le polissage des substrats par un polissage de précision en les frottant sur un disque de feutre sur lequel on projette soit l'alumine en suspension dans l'eau (l'alumine utilisée est dite 12h, 24h, 48h : la première est la plus grossière et la dernière est la plus fine) soit la patte diamantée.

c). Nettoyage chimique et ionique :

Le polissage mécanique est suivi par un nettoyage de haute qualité dont les étapes sont :

• **Nettoyage chimique :**

Les substrats sont soumis successivement à :

- Rinçage à l'eau courante, puis à l'eau distillée, ensuite séchage à l'air chaud.
- Dégraissage pendant 10 min dans un bain de trichloréthylène activé aux ultrasons (pour débarrasser les couches d'huile ou de graisse provenant des opérations précédentes).
- Lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons.
- Un deuxième Lavage pendant 10 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.
- Séchage et stockage des substrats sous vide.

• **Nettoyage ionique :**

Après ce nettoyage chimique, les substrats sont introduits dans le bâti ultravide, pour un nettoyage par bombardement ionique, par exemple faisceau d'ions d'argon pendant 10 min [59]. Le bombardement est in-situ sous une pression de 1Pa et avec une tension de 1000 V et un courant de 100 mA, pour éliminer tout ce qui résulte du nettoyage chimique (des couches d'oxydes et des contaminations organiques) et donne des surfaces très propres et très lisses.

- On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.1.2. Préparation du dépôt de tungstène :

On a réalisé une série d'échantillons (couche mince de tungstène /substrat d'acier XC70). Les couches minces de tungstène sont déposées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron (RF) dans un vide de 10^{-7} mba, à la température 500°C , la puissance de décharge 2000 W et une vitesse de déposition $335 \text{ \AA}/\text{min}$. Le substrat est placé à 5 cm à peu près de la cible (tungstène), et le dépôt a dure 6 min, ce qui a donné comme épaisseur finale $0,2\mu\text{m}$.

II.1.3. Les traitements thermiques appliqués (recuit) :

Les échantillons (couches minces/substrats) ont subi des recuits thermiques sous vide secondaire, pour éviter l'oxydation. Les conditions de recuit sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Différents recuits thermiques utilisés.

Température de recuit $T_R (^{\circ}\text{C})$	600	700	800	900	1000	1000	1000
Temps de recuit $t_R (\text{min})$	30	30	30	30	30	60	120
Vide utilisé	10^{-7} torr						

Les échantillons sont introduits dans un tube en quartz (figure II.1), raccordé à un système de pompage constitué de deux pompes primaire et secondaire et destiné à évacuer l'air jusqu'à une pression égale à 10^{-7} torr. Ce tube est chauffé à l'aide d'un four de type F21130 (modèle 21100), équipé d'un thermocouple de type platine II, et montant jusqu'à une température maximale de 1200°C .

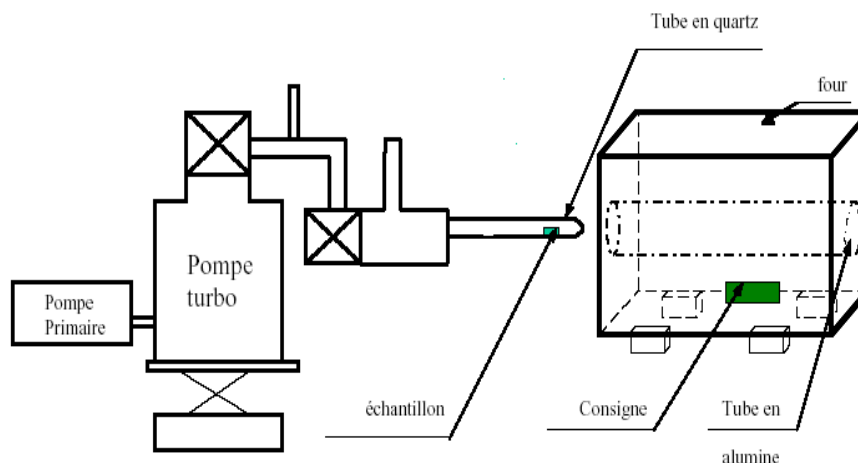


Figure II.1 : Montage expérimental du système de recuit utilisé.

II.2. Les méthodes de caractérisation :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et mécaniques des revêtements en carbures de tungstène formés à partir d'une couche mince de tungstène déposée sur des substrats en acier XC70. Donc pour l'étude de ces revêtements, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence des traitements thermiques sur la formation des carbures de W.

II.2.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

II.2.1.1. Introduction :

La diffraction des rayons X est une technique non destructive d'analyse de la structure cristalline. Elle est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux.

Au début de son introduction (année 1910), la DRX était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux. Maintenant, elle nous permet d'analyser nos échantillons d'une façon qualitative, et d'identifier en quelques minutes les différentes phases qui peuvent être présentes dans l'échantillon, en comparaison automatisée avec un fichier de références (fichier ASTM) réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans ses conditions d'utilisation.

II.2.1.2. Le Principe :

La DRX est une diffusion cohérente des photons X du faisceau incident (photons diffractés de même longueur d'onde que les photons primaires) sur les électrons des atomes du réseau périodique qui composent l'échantillon analysé. Chaque atome du matériau constitue alors une source secondaire de photons X en phase avec les photons primaires. En effet, les pics de diffraction X représentent des figures d'interférence (cônes de diffraction) de ces sources photoniques enregistrées par le détecteur. C'est donc la structure atomique (position relative des atomes) du matériau qui est analysée par cette technique, comme il est illustré à la figure II.2.

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés

ont des relations de phase entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant les directions [60].

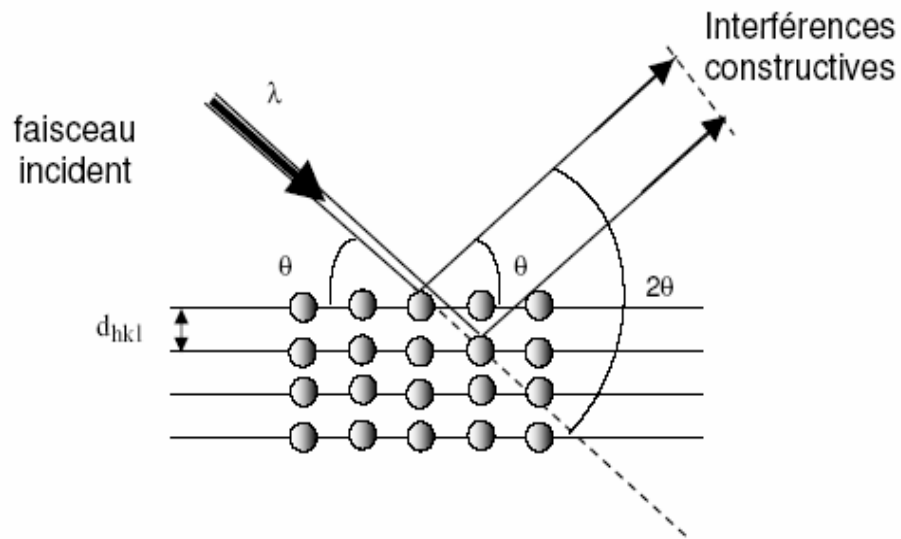


Figure II.2 : Schéma de diffraction de Bragg.

Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés sont définies par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \dots\dots\dots(II.1)$$

Cette équation fournit la condition de réflexion pour la DRX par un réseau cristallin.

Avec :

θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction

II.2.1.3. Montage Bragg Brentano en θ - 2θ :

Ce montage conventionnel (figure II.3) utilise une source fixe, dans notre cas une anticathode de cuivre (longueur d'onde 1,54 Å). L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur, placé en 2θ , enregistre à

tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle θ . Le spectre enregistré ne permet donc de voir que les familles de plans parallèles à la surface. Un diffractogramme, proche en intensité de celui donné par les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), correspondra à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. A l'inverse, un échantillon texturé verra les intensités des pics du diffractogramme modifiées. Dans le cas extrême d'une texture biaxiale, aucun pic n'apparaîtra sauf si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, auquel cas nous observerons un pic unique [61].

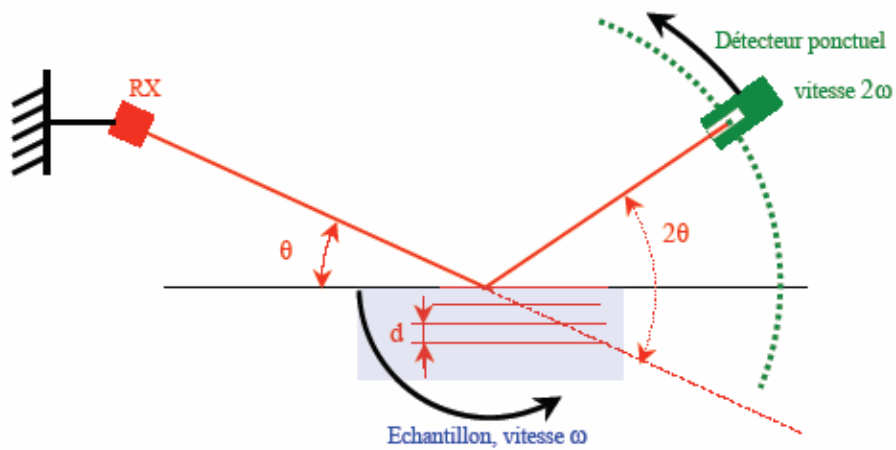


Figure II.3 : Schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ .

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

II.2.1.4. Application aux couches minces :

Pour caractériser les couches minces, on tient compte de plusieurs considérations spéciales :

- Vu la faible quantité de matière analysée (couches minces), le spectre DRX comporte des pics de faible intensité difficile à distinguer par rapport au fond continu. De ce fait, les conditions de polarisation pour le fonctionnement du tube sont généralement choisies assez élevées au risque de détériorer le détecteur. Cependant, cette augmentation des conditions de polarisation a pour conséquence l'augmentation simultanée de l'intensité des petits pics et du fond continu, d'où la nécessité d'accroître la statistique des pics en diminuant la vitesse de balayage (augmentation du temps d'accumulation).
- On sait que les fiches ASTM sont conçues pour les couches massives, cependant pour les minces, suite à la présence des contraintes qui s'exercent sur les couches en surface, il est constaté que les positions des raies obtenues sont légèrement décalées par rapport à celles des couches massives. Ces décalages sont le résultat d'une contraction ou d'une dilatation de la maille selon que ce décalage ait lieu vers les grands angles ou vers les petits angles respectivement. Ce décalage peut ne pas être systématique avec des valeurs de décalage différentes et propres à chaque raie. Ceci correspond à une dilatation ou à une contraction anisotropie de la maille cristalline.
- De même, l'intensité I_{hkl} des orientations préférentielles des raies, correspondante à la couche mince analysée, est différente par rapport à celle des fiches ASTM correspondante aux couches épaisses. Ceci est dû à l'orientation du substrat utilisé et aux conditions de déposition adoptées.

II.2.1.5. Les conditions opératoires:

Dans ce travail, la diffraction des rayons X est employée pour suivre la formation et la croissance des différentes phases pouvant exister dans nos échantillons, lors des divers recuits thermiques. A cet effet, nous avons utilisé un diffractomètre de poudre, automatisé Siemens de type (BRUKER-AXS type D8) opérant en géométrie Bragg-Brentano.

Les conditions utilisées pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont données ci-dessous:

- La source des rayons X est produite par une anticathode cuivre, alimentée par un générateur tension-courant de 35 KV - 30 mA.

- La radiation $\text{Cu}_{k\alpha}$ utilisée est séparée au moyen d'un monochromateur germanium ($\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 1.54056\text{\AA}$).
- L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre.
- Les spectres de DRX des échantillons sont enregistrés pour 2θ compris entre 20° et 100° avec un pas de 0.02° .
- L'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite par comparaison des positions 2θ des pics du fichiers ASTM.

II.2.1.6. Détermination de la taille des grains :

Dans un premier temps, Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de scherrer [62, 63], donnée par la relation suivante :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

D est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

θ est l'angle de diffraction en degrés.

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

Cette relation ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle

technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Cette technique permet de mettre en évidence la morphologie de surface d'un matériau. Les échantillons peuvent être observés en vue de dessus (observation de toute la surface) ou en vue de coté : section transverse (observation sur l'épaisseur de la couche). La figure suivante (figure II.4) présente le schéma du montage.

II.2.2.1. Principe de base du MEB:

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure II.5). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

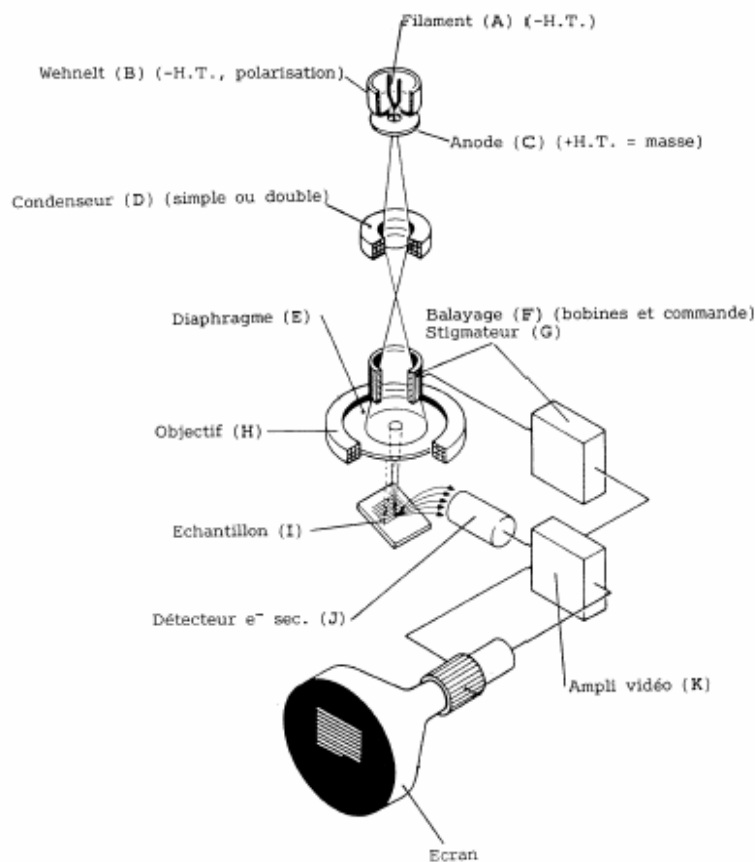


Figure II.4: Schéma de principe du Microscope électronique à balayage.

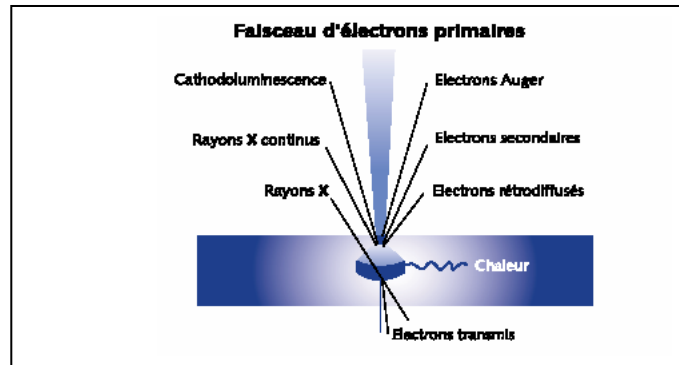


Figure II.5: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

II.2.2.2. Les conditions opératoires:

Dans ce travail, pour étudier la topographie de la surface de nos échantillons et voir leur microstructure avant et après le recuit, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Philips XL 30, opérant avec :

- Une tension d'accélération égale à 20 kV.
- Un grandissement entre 800 à 7000 fois.

II.2.3. La Microscopie à Force Atomique (AFM) :

La Microscopie à Force atomique (AFM) est une technique qui permet d'observer la morphologie d'une surface à l'échelle du nanomètre. Elle nous a ainsi permis d'observer les modifications morphologiques de surface induites par recuit thermique.

II.2.3.1. Appareillage:

Les images AFM ont été réalisées avec un microscope Dimension 3100 et un Multi mode SPM de Digital Instrument, tous deux fonctionnant en mode intermittent. Les leviers utilisés sur ces appareils ont une constante de raideur de 40 N/m et les pointes sont en silicium avec un rayon de courbure de 10 nm. Nous avons travaillé avec une fréquence d'oscillation de l'ordre de 160 kHz. Les échantillons sont maintenus à l'aide de pastilles magnétiques ou par aspiration.

II.2.3.2. Le Principe :

Le principe de la microscopie à force atomique (ou AFM, pour Atomic Force Microscopy) repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat (forces d'origine quantique et électromagnétique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals ...).

Ces forces sont fonctions des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement, et de la distance pointe-échantillon. Dans tous les cas, leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier appelé cantilever. Le mouvement de la pointe est mesuré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes (figure II.6).

La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut être ainsi positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique [64].

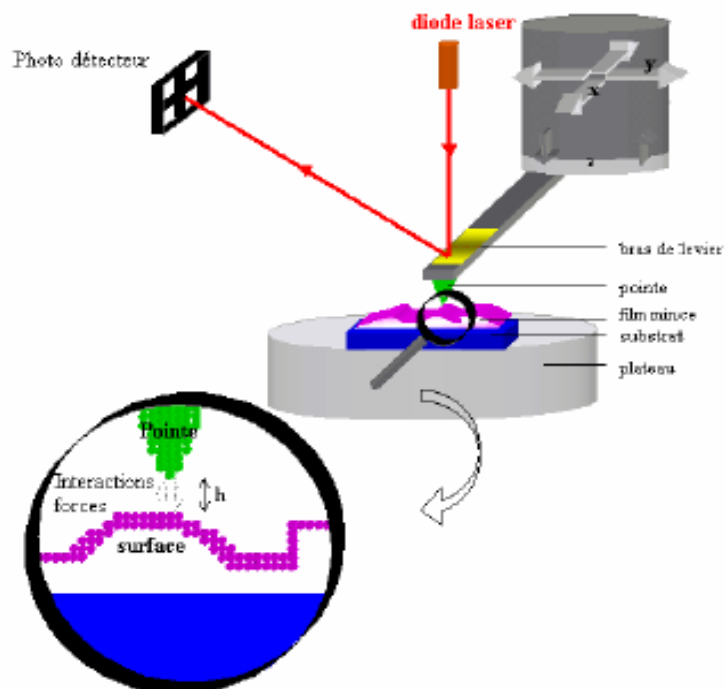


Figure II.6 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

En mode contact, les principales forces en jeu entre la pointe et la surface sont des forces répulsives, à très courte portée (quelques nanomètres au maximum). Deux modes d'imagerie sont possibles :

- Le mode hauteur (force constante) : la déflexion du bras de levier est maintenue constante (spot laser fixe) par une boucle d'asservissement en z qui pilote une céramique piézoélectrique située sur la pointe. Le contraste de l'image est dû aux variations de tension appliquées à la céramique pour asservir le système en z.
- Le mode force (hauteur constante) : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et les mouvements du bras de levier sont enregistrés. L'échantillon doit être très peu rugueux de manière à ce que la pointe puisse suivre la surface sans être endommagée. Le contraste de l'image est dû aux variations locales de forces.

En mode Tapping, la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (~200-400 kHz), au-dessus de l'échantillon et l'endommagement beaucoup moins qu'en mode contact. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Ce mode est utilisé pour sonder la surface d'échantillons fragiles. En effet, la force exercée sur celle-ci n'est que de quelques piconewtons. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais l'échelle moléculaire peut tout de même être parfois obtenue.

II.2.3.3. Choix d'un mode de fonctionnement de l'AFM:

Pour étudier la morphologie d'une surface, il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM : le mode contact, le mode "tapping" (ou mode contact intermittent) et le mode non-contact.

• Mode contact :

En mode contact la pointe supportée par cantilever est placée en contact physique avec la surface de l'échantillon. La force normale d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du cantilever, Z. la force F est donnée par la loi de Hooke : $F = - k Z$

Où k est la raideur du cantilever. $k = 0,01 \pm 1$ N/m pour les leviers fonctionnant en mode contact d'où des forces allant de quelques nN à quelques μ N.

Au cours du balayage horizontal de la pointe, son altitude Z est servie pour maintenir la déflexion du levier et donc la force normale d'interaction pointe-échantillon reste constante.

Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image de 3 D de la topographie de surface.

Avantages:

- Assure de grandes vitesses de balayage ;
- Permet d'atteindre la résolution atomique ;
- Les échantillons rugueux avec de grandes variations en Z peuvent être imagés plus facilement qu'avec les autres modes.

Inconvénients :

- Les forces latérales importantes peuvent générer des artefacts sur l'image ;
- La force normale due à l'interaction pointe-échantillon peut être accentuée considérablement à l'air à cause d'une couche d'eau adsorbée à la surface par capillarité ;
- La combinaison des forces latérales et d'une force normale élevée peut engendrer une dégradation de la résolution spatiale et un endommagement des échantillons.

• Mode Tapping :

Le mode Tapping est un mode dans lequel la pointe vient "toucher" la surface d'un échantillon par intermittence. La pointe, étant solidaire d'un cantilever et étant excité dans ce mode à une fréquence f , s'approche et s'éloigne périodiquement de la surface. Le cantilever oscille avec une fréquence proche de celle de sa résonance (typiquement de l'ordre de quelques dizaines de kHz à quelques centaines de kHz) avec une amplitude typique de 20-100 nm.

Au cours du balayage horizontal de la pointe, dans la plupart des cas, l'amplitude de vibration est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle de contre-réaction, en ajustant l'altitude Z . Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image de 3 D du relief de l'échantillon.

Avantages:

- Permet d'obtenir de hautes résolutions latérales (de 1nm à 5 nm) ;
- Les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages des échantillons;
- Les forces latérales sont éliminées et ne provoquent pas d'usure de la pointe par friction ;

- La pointe passe moins de temps en contact avec la surface ce qui permet de limiter son usure dans le temps.

Inconvénients :

- Ne permet pas de faire des balayages aussi rapide qu'en mode contact.

• Mode non-contact :

Le mode non-contact est un mode dans lequel la pointe, n'étant pas en contact physique avec la surface d'un échantillon, oscille au-dessus d'une couche d'eau adsorbée à la surface.

L'amplitude d'oscillations est de l'ordre de quelques nanomètres (<10 nm). Pareillement au mode " tapping ", l'asservissement se fait sur l'amplitude de vibration : l'altitude Z de la pointe est ajustée pour maintenir l'amplitude de vibration du cantilever constante.

Avantages:

- Il n'y a pas d'influence de la pointe à la surface d'un échantillon.

Inconvénients :

- Généralement utilisé uniquement pour des échantillons très hydrophobes où la couche d'eau adsorbée est très fine ;
- La résolution latérale est très basse à cause de l'absence de contact entre la pointe et la surface ;
- Pour éviter le contact avec une couche d'eau adsorbée qui peut entraîner le « collage » de la pointe à la surface, la vitesse de balayage est très lente par rapport aux modes contact et « tapping ».
- Très peu utilisé en pratique, parce que les forces d'interaction avec des surfaces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit.

II.2.4. Technique de la nanoindentation :

II.2.4.1. Introduction:

Dans certaines applications où les propriétés tribologiques constituent le critère de choix, la dureté d'un matériau est une propriété déterminante pour son utilisation industrielle. Le test de dureté est, ainsi, devenu routinier dans divers domaines de la métallurgie. Ce test est effectué à l'aide d'un indenteur suffisamment dur pour ne pas être déformé de façon irréversible par le matériau à tester. L'indenteur, qui peut avoir différentes géométries, est

enfoncé dans le matériau par l'action d'une charge constante appliquée dans des conditions bien définies. L'empreinte laissée par l'indenteur peut être caractérisée soit par la mesure de son aire, soit par la profondeur de pénétration. La dureté peut être définie comme la mesure de la résistance d'un matériau à la pénétration.

La dureté d'un matériau n'est pas une propriété fondamentale au sens physique du terme. En effet, la valeur attribuée à la dureté d'un matériau dépend de la géométrie de l'indenteur et d'une certaine relation entre la nature du matériau et le mode opératoire. La dureté met en jeu aussi bien les propriétés élastiques que plastiques du matériau. Par ailleurs, la dureté d'un matériau dépend de sa structure cristallographique, de la taille des grains, de la façon dont ces grains sont répartis et des défauts éventuellement présents. Ceci ne signifie nullement que cet essai est inutile bien au contraire puisqu'il traduit une réponse spécifique composée de différentes contributions. Cette pratique utilisée depuis presque un siècle a prouvé son importance dans l'industrie et la recherche.

Le développement des techniques de couches minces et ultra minces a montré les limites du test de dureté pratiqué de façon classique, c'est-à-dire par mesure directe de l'empreinte rémanente. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche est inférieure au micron, il est impératif d'employer des charges très faibles qui laissent des empreintes difficilement observables par microscopie optique, voire électronique. C'est pour répondre à ce problème qu'on a développé la nanoindentation depuis une quinzaine d'années [65,66]. En plus, de la dureté, les appareils conçus pour la nanoindentation permettent d'accéder à une grande variété d'information [67], impossibles à obtenir avec les microduromètres classiques. Finalement, le nanoindenteur est une sonde micromécanique permettant de déterminer très localement les propriétés mécaniques d'un matériau.

L'avantage de l'instrument de nanoindentation est sa capacité à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres. Les indentations, à cette échelle, permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des films minces, sans qu'elles soient influencées par le substrat.

II.2.4.2. Le principe d'une nanoindentation :

Le principe de la nanoindentation consiste à mesurer en continu la charge et la profondeur de pénétration d'une pointe en diamant. Différentes géométries de pointe ont été adoptées. Les plus utilisées sont les géométries Vickers (pyramide à base carrée) et Berkovich

(pyramide à base triangulaire). Les paramètres géométriques de cette dernière sont choisis de telle manière que la relation entre l'aire de l'indent et la profondeur de pénétration soit la même que dans le cas de la pointe Vickers. Le résultat obtenu par un essai de nanoindentation est, typiquement, une courbe constituée de deux branches: l'une représentant la charge et l'autre la décharge en fonction de la profondeur (déplacement), figure II.7.

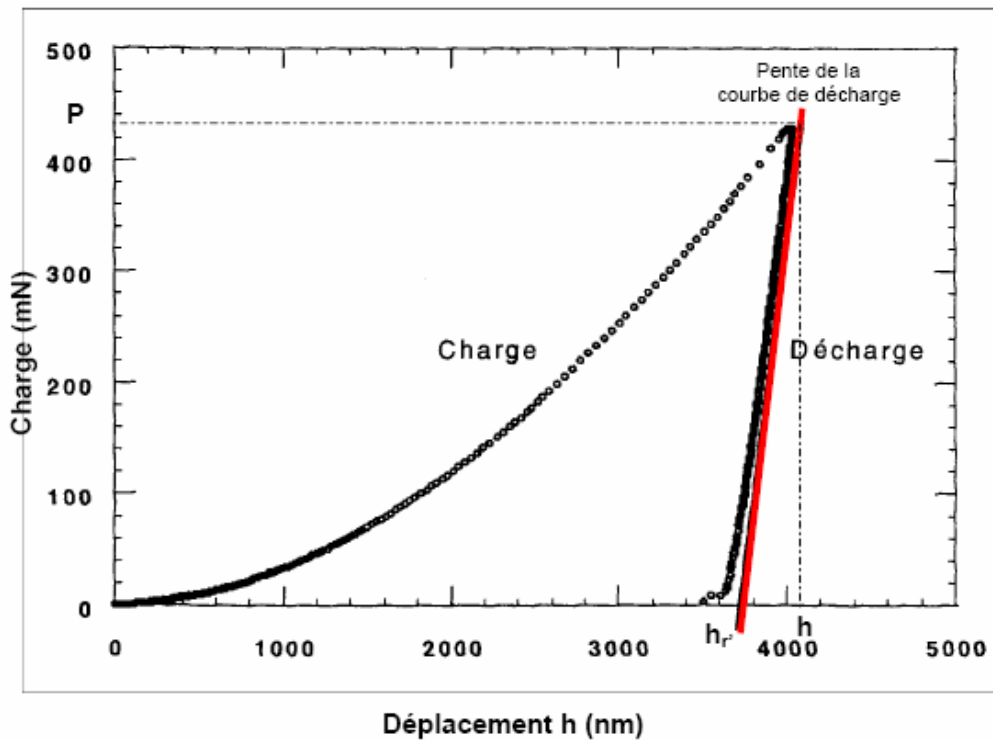


Figure II.7 : Courbe d'indentation obtenue lors d'un essai réalisé en mode statique [68].

L'appareil utilisé dans ce travail est un nano indenteur XP fabriqué par la société Nano-Instruments de l'Ecole Centrale de Lyon.

L'appareillage, représenté sur la figure II.8, fourni par MTS permet donc de réaliser des indentations. Il est équipé d'une tête de mesure de type Berkovich. Il s'agit d'une pointe ayant une géométrie pyramidale à base triangulaire. Le principe réside dans l'application d'une charge réalisée par l'intermédiaire d'une bobine (repérée C) insérée dans un aimant. Une force dans l'axe de la colonne (repérée B) est générée en faisant passer un courant dans la bobine. C'est cette force qui correspond à la charge appliquée. La force créée par la bobine va provoquer le déplacement de la colonne ce qui va se traduire par une variation de la capacité du capteur : $Q = C \times V$

Des ressorts de rappels et de maintien (*D*) servent à assurer le guidage de la colonne. Ils maintiennent la colonne perpendiculairement à la surface des échantillons, leur raideur est de 100 N/m. La mesure de déplacement se fait par l'intermédiaire d'un capteur capacitif (*E*). La mesure de la capacité est une mesure différentielle entre les deux plaques entourant la colonne. L'ensemble est monté sur un bâti (*F*) qui possède une rigidité très élevée (7 millions de $N.m^{-1}$) afin de se rapprocher le plus possible des expériences idéales c'est-à-dire à colonne infiniment rigide. Cet appareil est isolé de l'extérieur de façon à éviter toutes les perturbations dues aux bruits et aux variations de température [68].

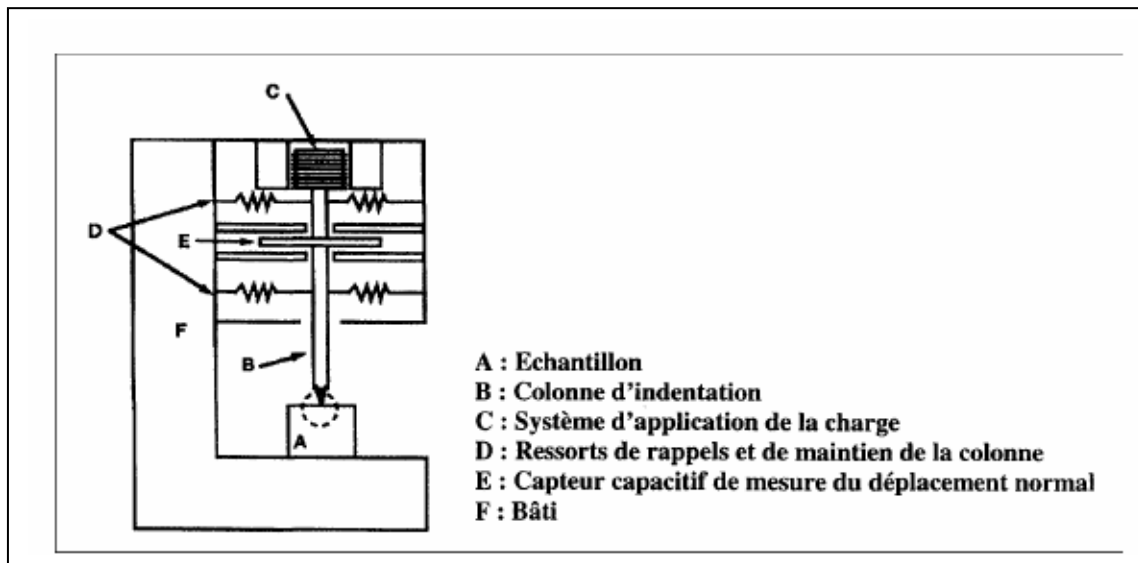


Figure II.8 : Schéma de principe du nano-indenteur XP [68].

Le système utilisé dans nos essais, réalisés en mode statique (sans mouvement continu et sans mouvement oscillant) avec une amplitude de force de 100 mN, a une résolution en force et en déplacement de 0,3 μN et 0,8 nm respectivement. L'essai statique a été le tout premier essai de dureté instrumenté donnant les grandeurs mécaniques d'un matériau. Cette mesure, au point de charge maximale, nous permet de déterminer la raideur de contact *S*, l'aire de contact *A*, la dureté *H* et le module d'élasticité encore appelé module d'Young *E*.

II.2.4.3. Exploitation des courbes de nanoindentation:

Une courbe de nanoindentation traduit une réponse globale du matériau. Ainsi on peut en extraire un certain nombre d'informations relatives aux propriétés élastiques et plastiques, dont les plus importantes sont la dureté et le module d'Young. Dans ce travail, l'exploitation

des courbes de nanoindentation a été effectuée par l'approche de Oliver et Pharr [69], dont je vais rappeler l'essentiel dans les paragraphes suivants.

II.2.4.4. Evaluation de la dureté:

La dureté **H** est définie comme étant le rapport entre la charge maximale appliquée P_{\max} et l'aire de contact projeté **A** correspondant à la profondeur plastique h_r :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

La détermination de la profondeur plastique h_r à partir de la profondeur totale h_t et la profondeur de recouvrement élastique h_e est basée sur l'égalité suivante:

$$h_t = h_r + h_e \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Cette hypothèse signifie qu'on la formation du bourrelet autour de l'empreinte.

La profondeur plastique h_r est définie comme étant le point d'intersection de la tangente à la courbe de décharge pour la charge P_{\max} , avec l'axe des abscisses. L'aire projetée **A** est liée à la profondeur plastique h_p par une relation dépendant de la géométrie de la pointe utilisée. Dans le cas d'une pointe à géométrie Berkovich parfaite, nous avons la relation :

$$A_{\text{indentation}} = 24,5 \cdot h_r^2 \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

Où h_r l'enfoncement plastique sous charge.

Après dépouillement des résultats de l'essai, il est possible d'obtenir des courbes de dureté ou de module d'élasticité en fonction de l'enfoncement plastique sous charge h_r .

Cette méthode présente, cependant, des inconvénients. Elle donne des informations sur le matériau à une seule valeur d'enfoncement. Plusieurs essais à différents enfoncements sont donc à réaliser lorsqu'on désire des informations sur l'homogénéité d'un matériau en fonction de la profondeur. Par ailleurs, il existe des artefacts de mesure dont il faut tenir compte :

* le défaut de pointe est un paramètre qui influence les résultats obtenus. La pointe initialement dite « parfaite » se détériore au fur et à mesure des essais et présente alors un rayon de courbure à son extrémité qui croît, comme représenté sur la figure II.9.

* la dérive thermique qui représente la dilatation ou la contraction thermique de la colonne c'est-à-dire une variation de sa longueur au cours de l'essai. Ce paramètre joue directement sur les mesures de déplacement.

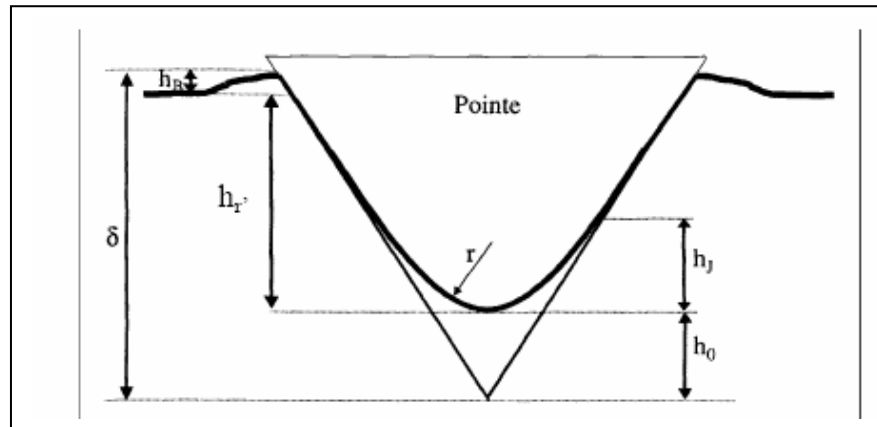


Figure II.9 : Schématisation du défaut de pointe d'un indenteur. La pointe présente un rayon de courbure r à son extrémité. Le terme h_r représente l'enfoncement plastique sous charge, h_0 le défaut de pointe, h_b la hauteur des bourrelets et h_j la longueur de coupure [68].

Afin de tenir compte du défaut de pointe, il peut être montré que la correction à appliquer à l'enfoncement plastique sous charge mesuré consiste à lui ajouter le défaut de pointe pour obtenir l'enfoncement vrai (δ) suivant la relation :

$$\delta = (h_r + h_0) \dots\dots\dots (II.6)$$

Cette relation est valable si on ne tient pas compte des effets des bourrelets autour de l'indenteur. Ici, la mesure est encore incorrecte puisque la ligne de base se situe au niveau de la surface de l'échantillon. Si la ligne de base est prise au niveau des bourrelets, il vient :

$$\delta = (h_r' + h_0 + h_b) \dots\dots\dots (II.7)$$

Si on admet que la hauteur des bourrelets est proportionnelle à l'enfoncement plastique sous charge, on établit la relation suivante :

$$\delta = \alpha \times (h_r + h_0) \dots\dots\dots (II.8)$$

Qui permet ainsi de corriger le défaut de pointe de l'indenteur. Un coefficient α est appliqué de manière à tenir compte des effets du défaut de pointe.

II.2.4.5. Détermination du module d'Young:

En plus de la dureté, la nanoindentation permet une mesure directe du module d'Young. Contrairement à la dureté, le module d'Young est une propriété fondamentale pour un matériau homogène et isotrope. Il traduit indirectement la solidité des liaisons chimiques entre les atomes constituant le matériau et il rend compte de l'aspect élastique. Sur les courbes de nanoindentation, c'est la branche de décharge qui permet de l'évaluer. L'analyse est basée sur la proportionnalité entre la pente S (la raideur de contact) à la courbe de décharge au pointe P_{\max} et le module réduit E' . Ceci se traduit par la relation suivante:

$$S = \frac{P_{\max}}{(h - h_r)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E' \sqrt{A_{\text{indentation}}} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Le module réduit E' tient compte de la déformation élastique de la pointe de l'indenteur et il est défini par la relation:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

Avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du matériau. E_r son module d'élasticité réduit, E_i , ν_i les module d'Young et le coefficient de poisson de la pointe de l'indenteur, la pointe étant de diamant $E_i=1050$ GPa , $\nu_i=0,104$.

II.2.4.6. Influence de substrat dans les mesures par nanoindentation:

Dans les paragraphes précédents on a discuté la manière de déterminer la dureté et le module d'Young à partir des courbes de charge-décharge de matériaux massifs. Nos échantillons étant constitués par la superposition d'une couche dure sur un substrat moins dur, les valeurs mesurées (E et H), à une profondeur donnée, reflètent la réponse des deux matériaux. Si la profondeur à laquelle sont effectuées les mesures est importante, les valeurs obtenues sont pratiquement celles du substrat. Ceci explique l'allure générale des courbes de dureté en fonction de profondeur.

Si l'on considère H_s et H_f les duretés respectives du substrat et de la couche, la dureté H mesurée à une profondeur donnée est:

$$H = H_s + (H_f - H_s) \Phi_H \dots\dots\dots (II.11)$$

Une relation analogue lie les modules d'Young E_s et E_f respectivement du substrat et de la couche à la valeur mesurée pour une profondeur donnée est:

$$E = E_s + (E_f - E_s) \Phi_E \dots\dots\dots (II.12)$$

Φ_H et Φ_E sont des fonctions qui rendent compte de l'influence du substrat sur les mesures de la dureté et le module d'Young. Leurs expressions dépendent des modèles proposés [70].

Dans tout les cas, si la profondeur sondée est faible par rapport à l'épaisseur de la couche, les expressions précédentes peuvent se simplifier; $H \cong H_f$ et $E \cong E_f$.

Chapitre III

Résultats et interprétations

III.1. Introduction :

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail. Nous utilisons dans notre caractérisation des échantillons la DRX, le microscope à force atomique (AFM), le MEB et les essais Berkovich pour la nanodureté. Nous commençons par présenter les résultats de la caractérisation structurale et morphologique des échantillons, puis nous donnons les résultats de mesures de la nanodureté.

III.2. Etude structurale :

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est l'un des moyens le plus adapté pour mettre en évidence les différentes phases qui peuvent exister dans un matériau, car elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin.

Dans les couches minces, l'état structural dépend de plusieurs facteurs notamment le vide, l'état de surface des substrats, la température des substrats, la vitesse de dépôt et l'épaisseur. Ces paramètres jouent un rôle très important dans la détermination de la structure des revêtements formés.

Le dépouillement des spectres enregistrés et l'indexation des pics de diffraction correspondant aux différentes phases constituant nos échantillons, avant et après recuit, sont faits à l'aide des fichiers ASTM (Annexe).

Dans ce contexte, on a obtenu quelques diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur le substrat XC70 et des échantillons (couche mince de tungstène/substrat) de la série d'épaisseur 0,2 μm , recuit et non recuit.

III.2.1.1. Analyse des échantillons de référence:

La figure III.1 présente un spectre typique de diffraction des rayons X enregistré sur des substrats XC70 nus. Il est clair que pour le substrat, il y a une seule phase qui diffracte, c'est la phase Fe_α , avec une absence totale du carbone et de ses alliages.

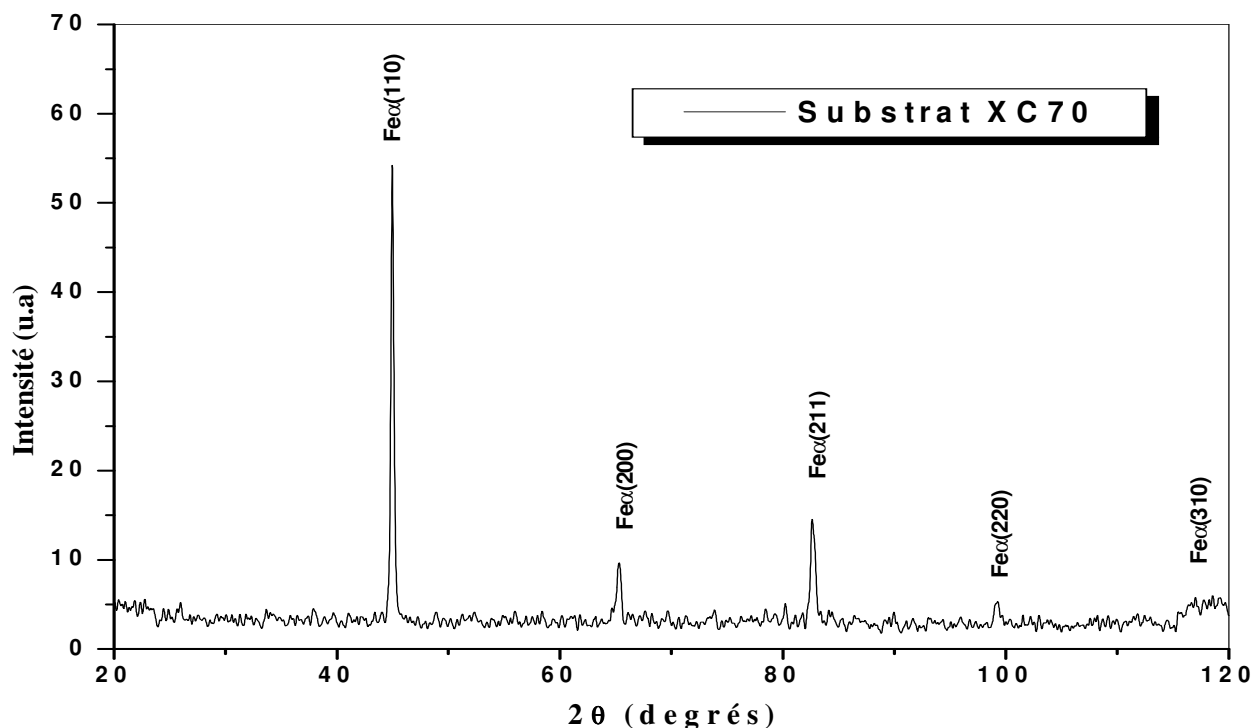


Figure III.1: Spectre de DRX typique des substrats XC70. [71]

Les résultats de l'analyse des substrats revêtus par une couche mince de tungstène, d'épaisseur $0,2\mu\text{m}$, juste après préparation sont illustrés dans la figure III.2. On observe l'existence de quatre nouveaux pics situés à : $39,69^\circ$; $40,38^\circ$; $58,19^\circ$; $73,13^\circ$. Le premier est attribué à la phase W_2C , et correspond à la famille de plans (101). Tandis que les trois autres pics sont attribués à la phase W et correspondent aux familles de plans (110), (200), (211) respectivement.

On remarque en plus de ces pics, l'existence également, des pics du substrat. Ceci est dû, évidemment, à l'épaisseur ($0,2\mu\text{m}$) relativement petite de la couche de tungstène par rapport à la profondeur maximale de pénétration des rayons X utilisés (le coefficient d'absorption linéaire de W pour $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu})=1,5406 \text{ \AA}$ est $\mu=0,33 \mu\text{m}^{-1}$ [72]).

La formation du carbure W_2C résulte d'une réaction entre le carbone du substrat et le tungstène du revêtement (le carbone étant l'élément diffusant le plus rapide dans notre système), et éventuellement du carbone adsorbé à la surface des substrats avant dépôt de W.

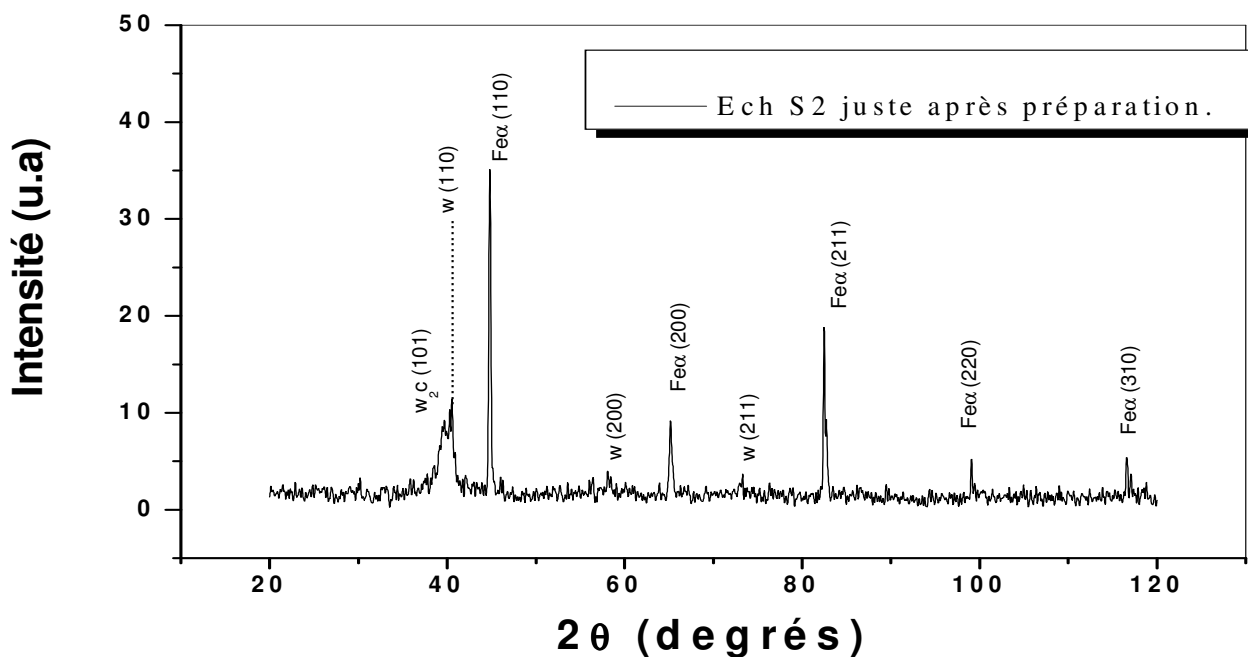


Figure III.2: Spectre de DRX de l'échantillon $[W (0,2 \mu m)/XC70]$ juste après préparation.

III.2.1.2. Analyse des échantillons recuits dans l'intervalle $[600-900^\circ C]$:

L'analyse du spectre de DRX de l'échantillon recuit à la température $600^\circ C$ pendant 30 minutes, ne montre aucun changement structural notable par rapport à l'état des échantillons juste après préparation (figure III.3).

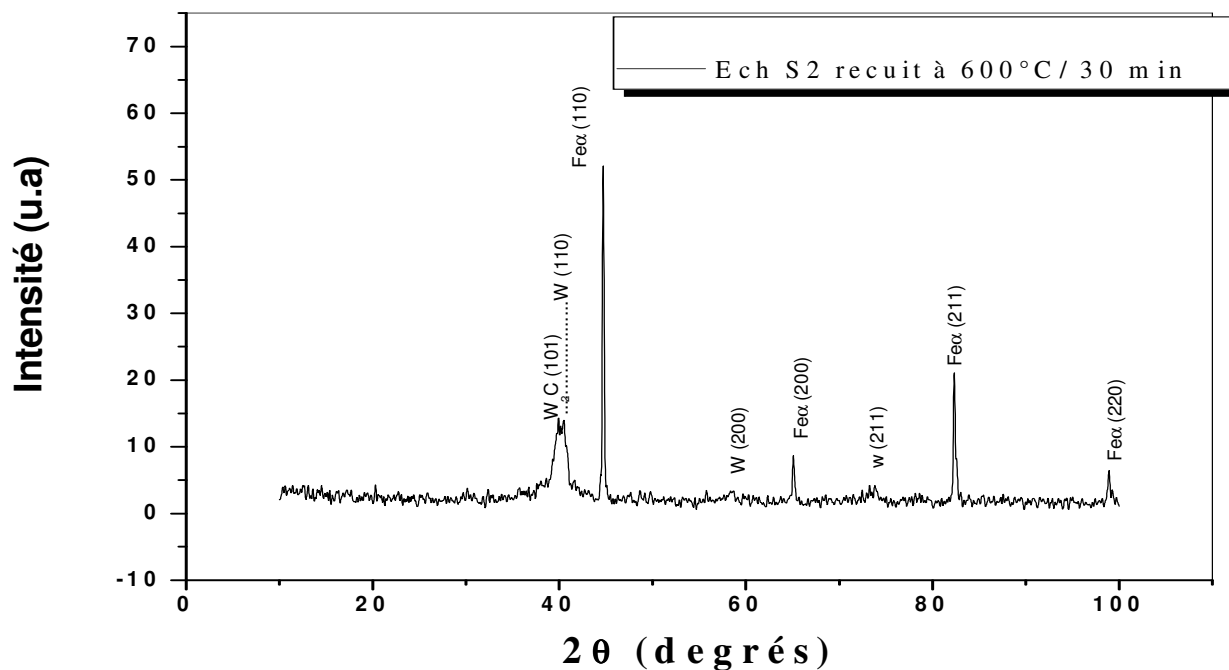


Figure III.3: Spectre de DRX de l'échantillon $[W (0,2 \mu m)/XC70]$ recuit à la température $600^\circ C$ pendant 30 minutes.

L'analyse du spectre de DRX de l'échantillon recuit à 700° C pendant 30 minutes, est montré sur la figure III.4. Il est intéressant de souligner l'apparition de nouveaux pics autres que ceux mentionnés plus haut. Ces pics sont identifiés comme étant du carbure binaire W_2C et ternaire Fe_3W_3C . Les pics situés à : 34,56°; 38,04°; 39,61°; 52,33°; 61,82°, correspondent aux familles de plans (100), (002), (101), (102), (110), respectivement de la phase W_2C . Cependant ceux situés à : 32,29°; 35,17°; 42,40°; 46,32°; 72,14°; 98,85°, sont attribués à la phase Fe_3W_3C et correspondent aux familles de plans (400), (331),(511), (440), (822) et (1042), respectivement.

On remarque aussi la disparition des pics de W ce qui témoigne de la réaction entre le substrat et la couche de tungstène. Donc, à cette température la réaction conduit à la consommation totale de la couche de W (disparition de ses pics), et provoque la croissance de W_2C et Fe_3W_3C (augmentation en nombre et intensité de leurs pics).

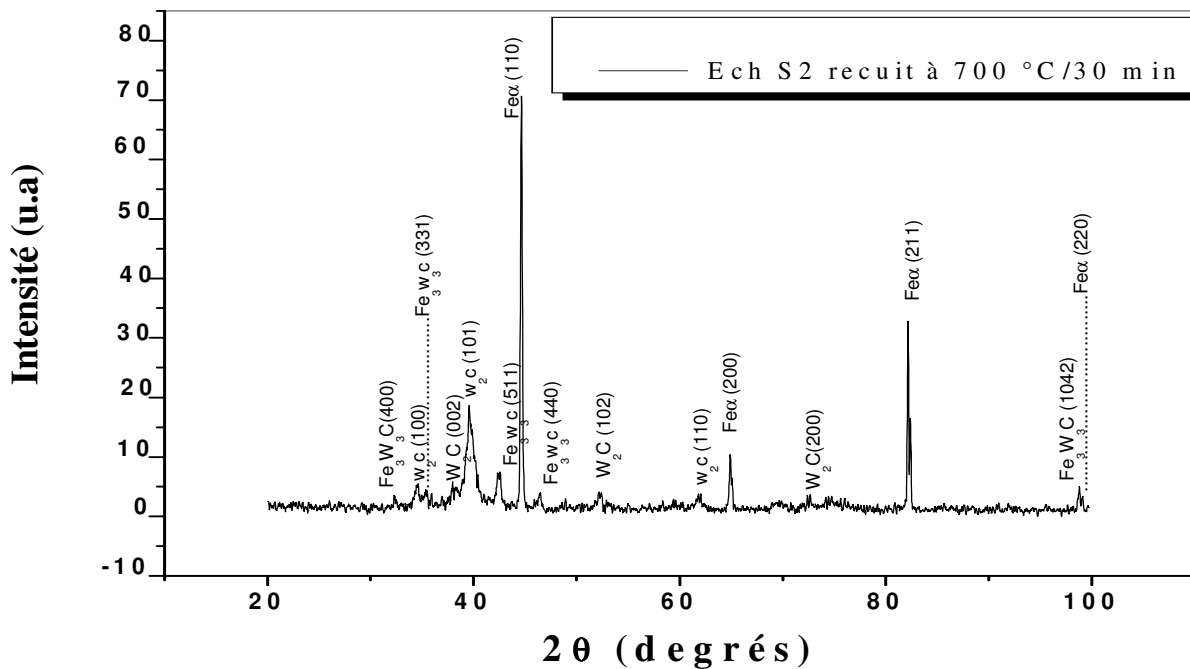


Figure III.4: Spectre de DRX de l'échantillon $[W(0,2 \mu m)/XC70]$ recuit à 700° C pendant 30 minutes.

La figure III.5 montre le spectre de DRX de l'échantillon recuit à la température 800°C pendant 30 minutes. Les points manquants de cette figure sont les suivants :

- Pour le carbure ternaire, on observe l'apparition des cinq nouveaux pics situés à : 22,71°; 51,98°; 59,47°; 69,23°; 87,26°, et correspondant aux familles de plans (220), (620), (551),

(733), et (771), respectivement. De plus, les pics de cette phase sont plus intenses et bien résolus par rapport à la figure III.4.

- En ce qui concerne le carbure W_2C , on remarque la disposition de trois pics qui étaient situés à : 52,30; 61,86, et 72,83 et qui correspondaient aux familles de plans (102), (110), et (200) respectivement. Là aussi, les pics restant de W_2C sont plus intenses et mieux résolus. Ce fait traduit, probablement, une amélioration de structure cristalline des phases et la croissance du carbure ternaire Fe_3W_3C .

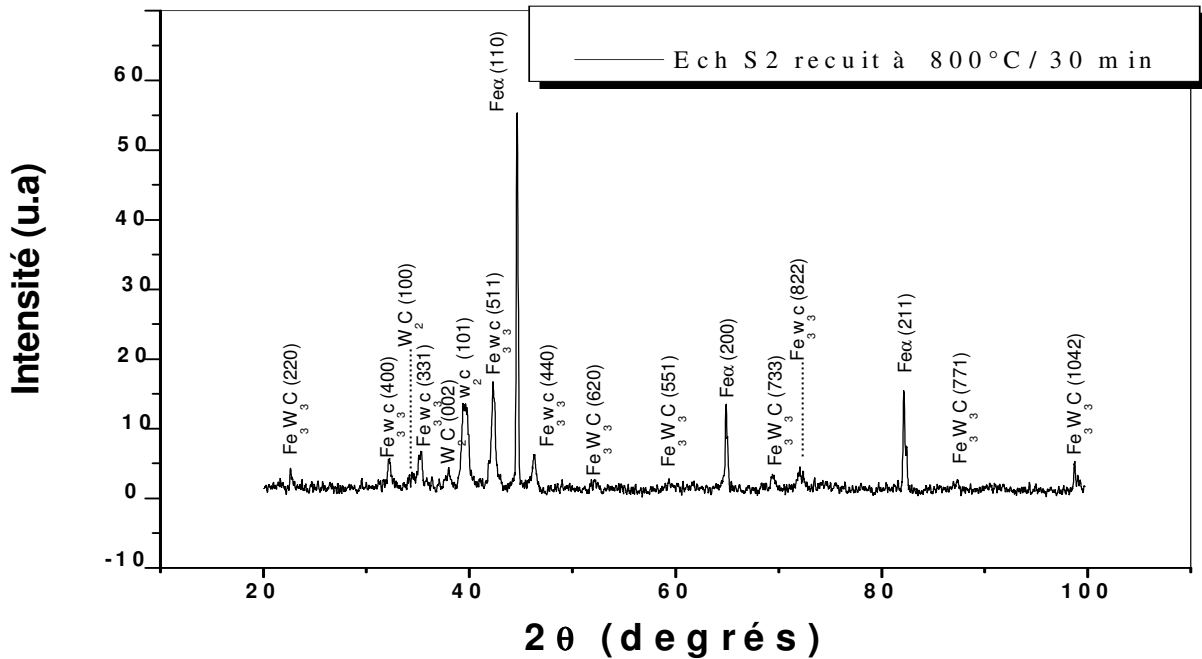


Figure III.5: Spectre de DRX de l'échantillon $[W (0,2 \mu m)/XC70]$ recuit à $800^\circ C$ pendant 30 minutes.

Le spectre de DRX de l'échantillon recuit à $900^\circ C$ pendant 30 minutes, est présenté sur la figure III.6. Il est à souligner l'appariation encore de nouveaux pics attribués à la phase Fe_3W_3C . Ils sont situés à : $39,70^\circ$; $49,11^\circ$; $54,59^\circ$; $64,39^\circ$; $73,85^\circ$; $90,05^\circ$; $91,62^\circ$, et correspondent aux familles de plans (422), (442), (622), (553), (555), (1020) et (951), respectivement. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer qu'à cette température il apparaît un nouveau pic à $31,34^\circ$ qu'on assigne au plan (001) du monocarbure de tungstène WC.

A cette température, la diffusion du carbone et du fer du substrat devient importante telle que le carbure W_2C se transforme complètement et laisse le carbure ternaire croître avec la formation de WC.

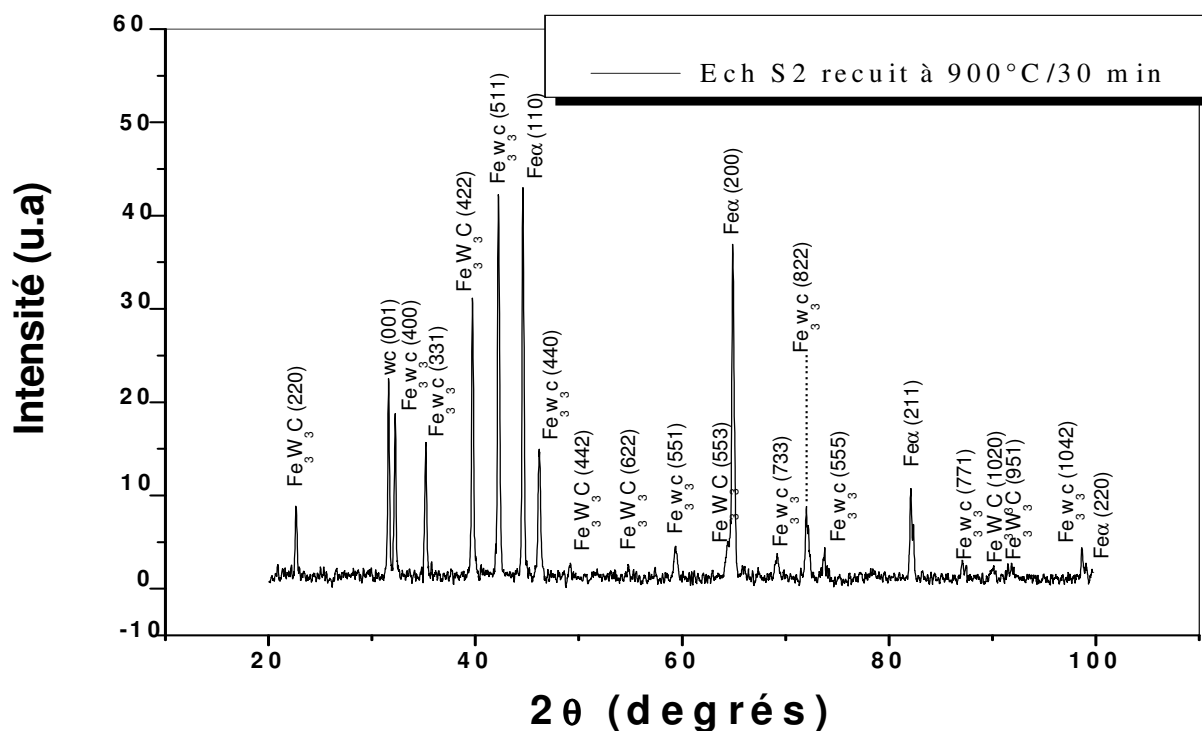


Figure III.6: Spectre de DRX de l'échantillon $[W(0,2 \mu m)/XC70]$ recuit à $900^\circ C$ pendant 30 minutes.

III.2.1.3. Analyse des échantillons recuits à $1000^\circ C$ pendant différentes durées:

Le recuit des échantillons à $1000^\circ C$ pendant différentes durées montre la stabilité des composés Fe_3W_3C et WC (Fig. III.7 et III.8). Dans ce cas la réaction devient plus forte encore et permet au monocarbure de croître d'avantage (apparition de trois pics situés à : $31,51^\circ$; $35,72^\circ$; $48,37^\circ$, et correspondant aux familles de plans (001), (100) et (101), respectivement).

Le pic (001) est le plus intense dans notre cas et indique l'existence d'une orientation privilégiée suivant cette direction; les deux pics les plus intenses pour WC d'après les tableaux ASTM étant (100) et (101) voir Annexe.

De même, on note que le pic (511) de la phase Fe_3W_3C présente l'intensité la plus grande, ce qui pourrait indiquer l'existence d'une "texture" suivant cette direction.

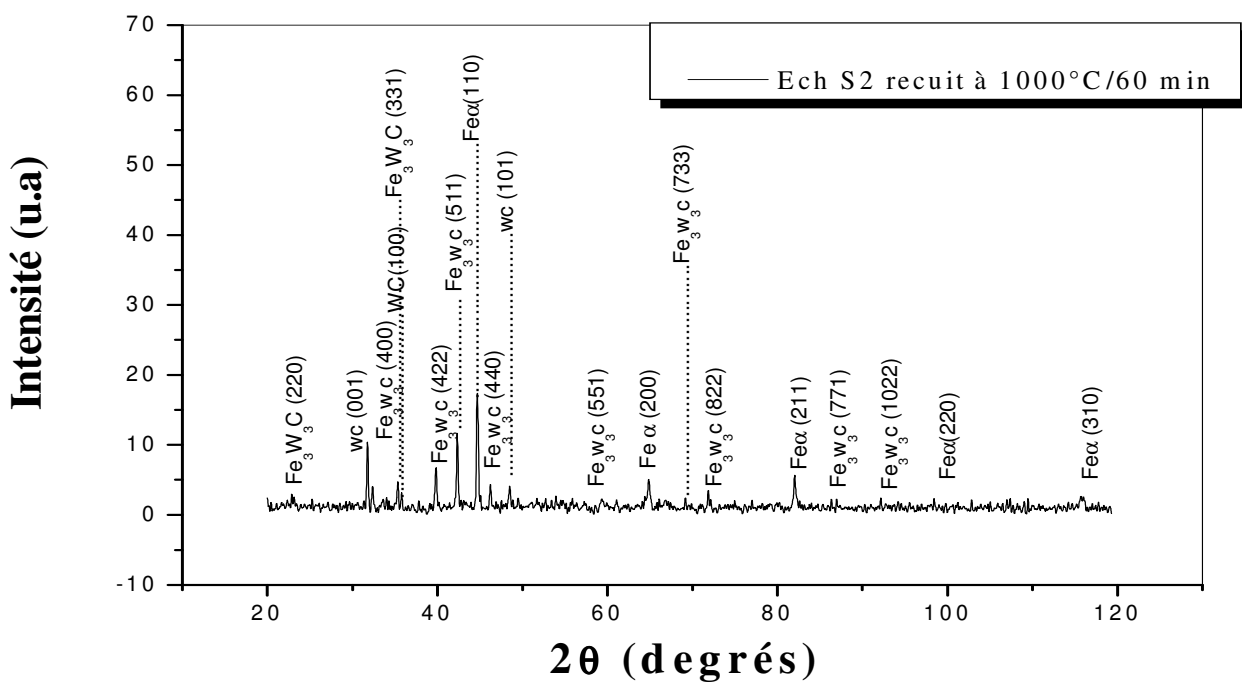


Figure III.7: Spectre de DRX de l'échantillon $[W (0,2 \mu m)/XC70]$ recuit à 1000°C pendant 60 minutes.

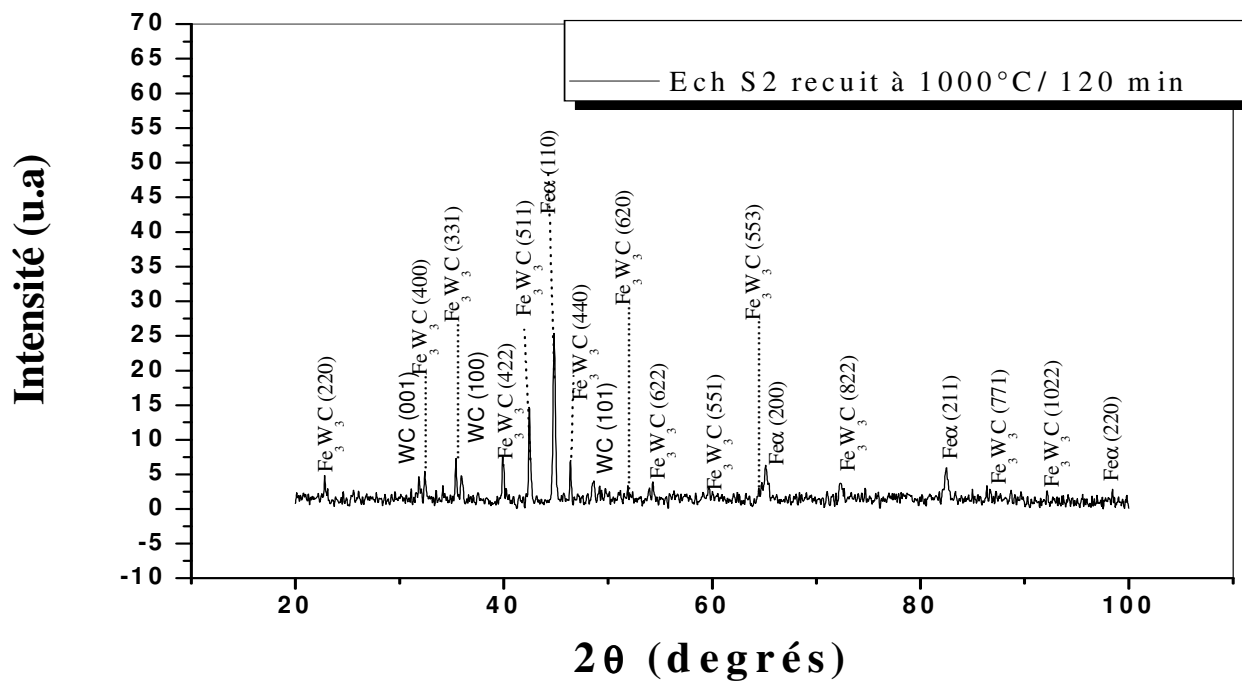


Figure III.8: Spectre de DRX de l'échantillon $[W (0,2 \mu m)/XC70]$ recuit à 1000°C pendant 120 minutes.

III.2.2. Comparaison :

En comparant les figures de cette section, nous pouvons résumer la réaction, entre le carbone et le fer des substrats et le tungstène du film, pour former les carbures par les tableaux récapitulatifs suivants (III.1 et III.2).

Tableau III.1 : Récapitulatif des produits de la réaction dans les échantillons

[W (0,2 μ m)/ XC70] avant et après recuits.

Tr (°C)/ tr (min)	La phase W	La phase Fe _{α}	La phase W ₂ C	La phase Fe ₃ W ₃ C	La phase WC
500 °C (les échantillons juste après préparation)	+	+	+	-	-
600°C/ 30 min	+	+	+	-	-
700°C / 30 min	-	+	+	+	-
800°C / 30 min	-	+	+	+	-
900°C / 30 min	-	+	-	+	+
1000°C/ 30 min	-	+	-	+	+
1000°C/ 60 min	-	+	-	+	+
1000°C/ 120 min	-	+	-	+	+

Tableau III.2: Plans (hkl) des différentes phases formées en fonction de la température de recuit des échantillons [*W* (0,2 μ m)/XC70].

La phase (hkl) Tr (°C) tr (min)	W	Fe α	W ₂ C	Fe ₃ W ₃ C	WC
500 °C	(110) (200) (211)	(110) (200) (211) (220)	(101)	-	-
600°C / 30 min	(110) (200) (211)	(110) (200) (211) (220)	(101)	-	-
700°C / 30 min	-	(110) (200) (211) (220)	(100) (002) (101) (102) (110)	(400) (331) (511) (440) (1042) (822)	-
800°C / 30 min	-	(110) (200) (211) (220)	(100) (002) (101)	(220) (400) (331) (511) (440) (620) (551) (733) (822) (771) (1042)	-
900°C / 30 min	-	(110) (200) (211) (220)	-	(220) (400) (331) (422) (511) (440) (442) (622) (551) (553) (733) (822) (555) (771) (1020) (951)	(001)
1000°C / 30 min	-	(110) (200) (211) (220)	-	(220) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (442) (551) (553) (733) (822) (555) (771) (1020) (951) (953)	(001)
1000°C / 60 min	-	(110) (200) (211) (220)	-	(220) (400) (331) (422) (511) (440) (551) (553) (733) (822) (771) (1022)	(001) (100) (101)
1000°C / 120 min	-	(110) (200) (211) (220)	-	(220) (400) (331) (422) (511) (440) (620) (622) (551) (822) (553) (771) (1022)	(001) (100) (101)

Il ressort de cette comparaison que les échantillons juste après préparation sont constitués de tungstène pur sans oxydes et sans carbures. Ils sont en plus polycristallins, le recuit à 600 °C conduit à la formation du carbure W_2C , carbure plus riche en tungstène. Cependant, le recuit entre 700 et 800 °C consolide la croissance de W_2C et la formation du carbure ternaire Fe_3W_3C . Aux températures supérieures ou égales à 900 °C le carbure W_2C se transforme complètement et laisse place au carbure ternaire Fe_3W_3C et au monocarbure WC.

III.3. Etude microstructurale et morphologique :

III.3.1. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse par microscopie électronique à balayage des échantillons juste après préparation montre qu'ils ont une surface libre lisse, avec des crevasses et des trous, surtout, aux joints des grains du substrat (figure III.9.a).

La morphologie de la surface des échantillons recuits à 700°C pendant 30 minutes (figure III.9.b), est tout à fait différente de celle des échantillons non recuits. La surface devient rugueuse avec une matrice grisâtre constituée de particules sous forme d'étoile sans orientation particulière et de taille $\sim 0,1 \mu m$. Sur la matrice culminent des particules blanches plus grosses et toujours sous forme d'étoile. La taille de ces particules (ou étoiles) est plus grande ($0,33 \mu m$) que celle des petites étoiles de la matrice. La densité de ces particules est de $14.10^7 / cm^2$. Par ailleurs, de petites taches sombres, semblables à des trous se laissent voir sur le fond de la matrice.

Le recuit des échantillons à 800°C (Fig.III.10) provoque des changements notables ; la couche de revêtement (matrice) devient comme " spongieuse " avec plein de " trous " de forme circulaire et répartis uniformément sur toute la surface. Lorsque ces trous, en certains endroits coalescent, ils forment des fissures dans les revêtements. En outre, les particules blanches étoilées que l'on a observées à 700°C, perdent leur forme d'étoile et s'arrondissement; leur concentration étant pratiquement la même. La rugosité de la matrice semble diminuer.

A 900°C, la structure devient granulaire et plus compacte. La répartition des grains est homogène sur toute la surface et leur taille moyenne est de l'ordre de $0,2 \mu m$. La rugosité à cette température, paraît-il plus grande qu'à 800°C.

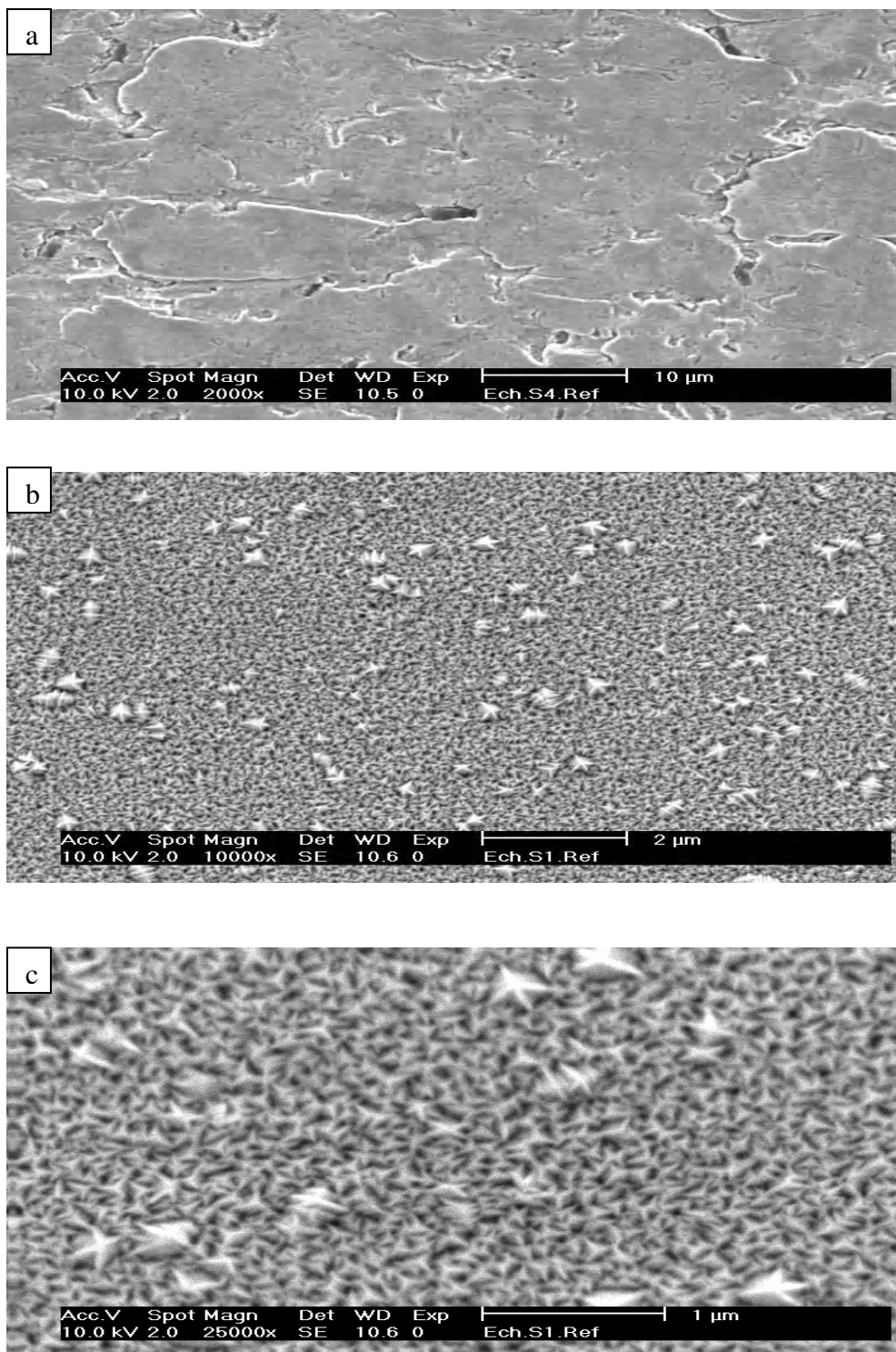


Figure III.9 : *Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des échantillons [W(0,2 μm)/ XC70]:*

a) juste après préparation (X 2000) ; b) recuit à 700°C pendant 30 min (X 10000) ;

c) recuit à 700°C pendant 30 min (X 25000).

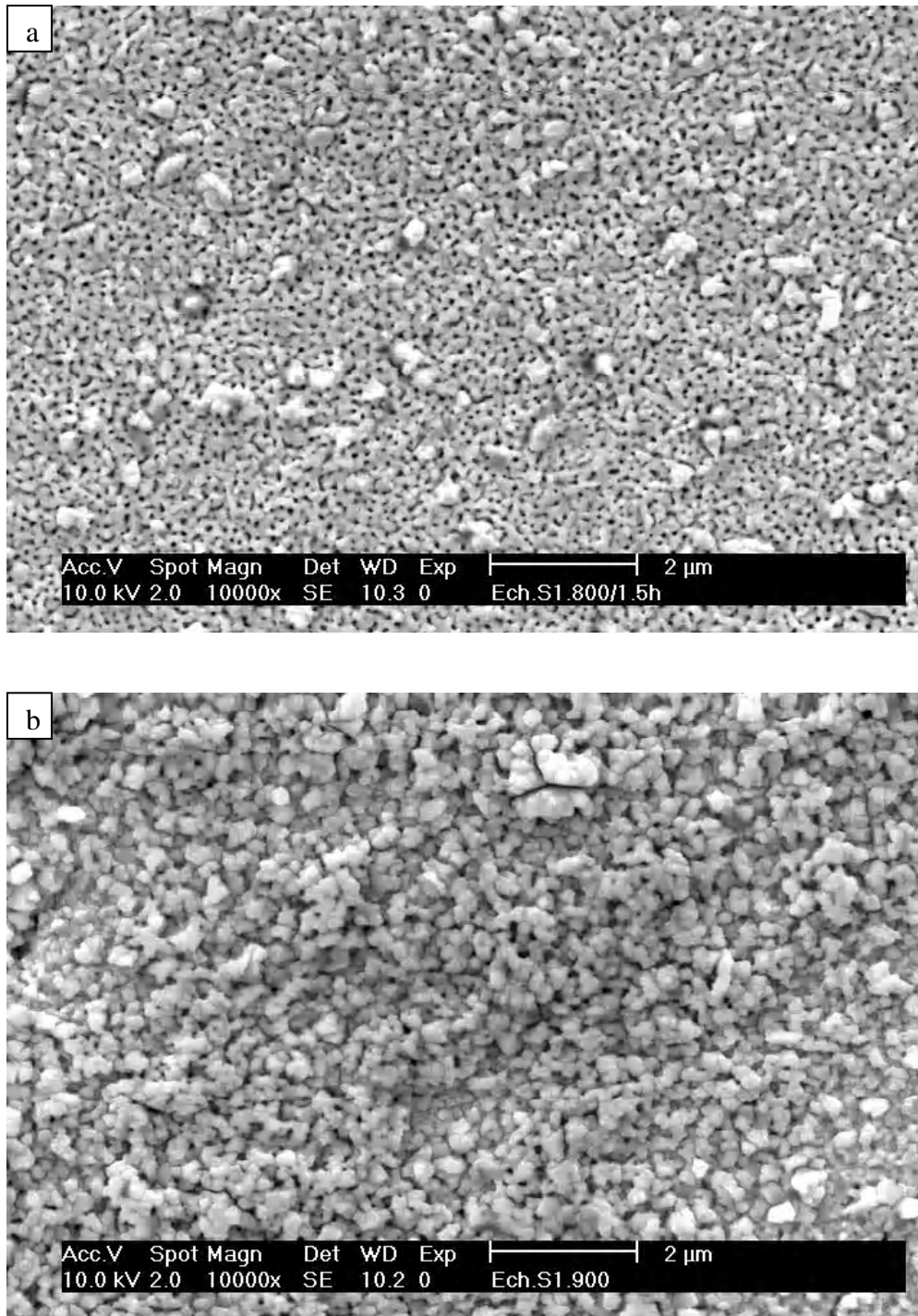


Figure III.10 : *Micrographies MEB des échantillons [W (0,2 μm)/XC70]:*

a) recuit à 800°C pendant 30 min (X 10000) ; b) recuit à 900°C pendant 30 min (X 10000).

III.3.2. Observation par microscopie à force atomique (AFM) :

Pour suivre les changements éventuels de la morphologie des échantillons, avec un peu plus de détails, on a utilisé la microscopie à force atomique. Les figures III.11, III.12 et III.13 illustrent des images de la surface des échantillons [*W* (0,2 μm)/ *XC70*] obtenues par AFM en 3D. Comme pour les observations au microscope électronique à balayage, la morphologie de la surface des échantillons change avec la température et le temps de recuits.

Les valeurs de la rugosité de surface sont calculées à partir des images AFM en utilisant le logiciel " Gwyddion 2 ", et sont présentées sur le tableau III.3. Ces valeurs montrent que la rugosité Rms des revêtements varie entre 0,18 μm et 0,27 μm . Ces valeurs sont très cohérentes avec celles déterminées par MEB. Le recuit induit une augmentation de la rugosité jusqu'à 700°C, puis une stabilisation jusqu'à 1000°C, pour reprendre à croître à nouveau pour les " longues " durées.

Tableau III.3 : Valeurs de la rugosité de surface des échantillons avant et après recuit.

Temperature de recuit	Rugosité
(°C)	Rms (μm)
Avant recuit	0,24
700°C / 30 min	0,27
800°C / 30 min	0,18
900°C / 30 min	0,22
1000°C / 60 min	0,19
1000°C / 120 min	0,25

La rugosité de la surface Ra est définie comme le rapport de la surface réelle S_R sur la surface géométrique S_G .

La rugosité est alors donnée par : $Ra = \frac{S_R}{S_G}$

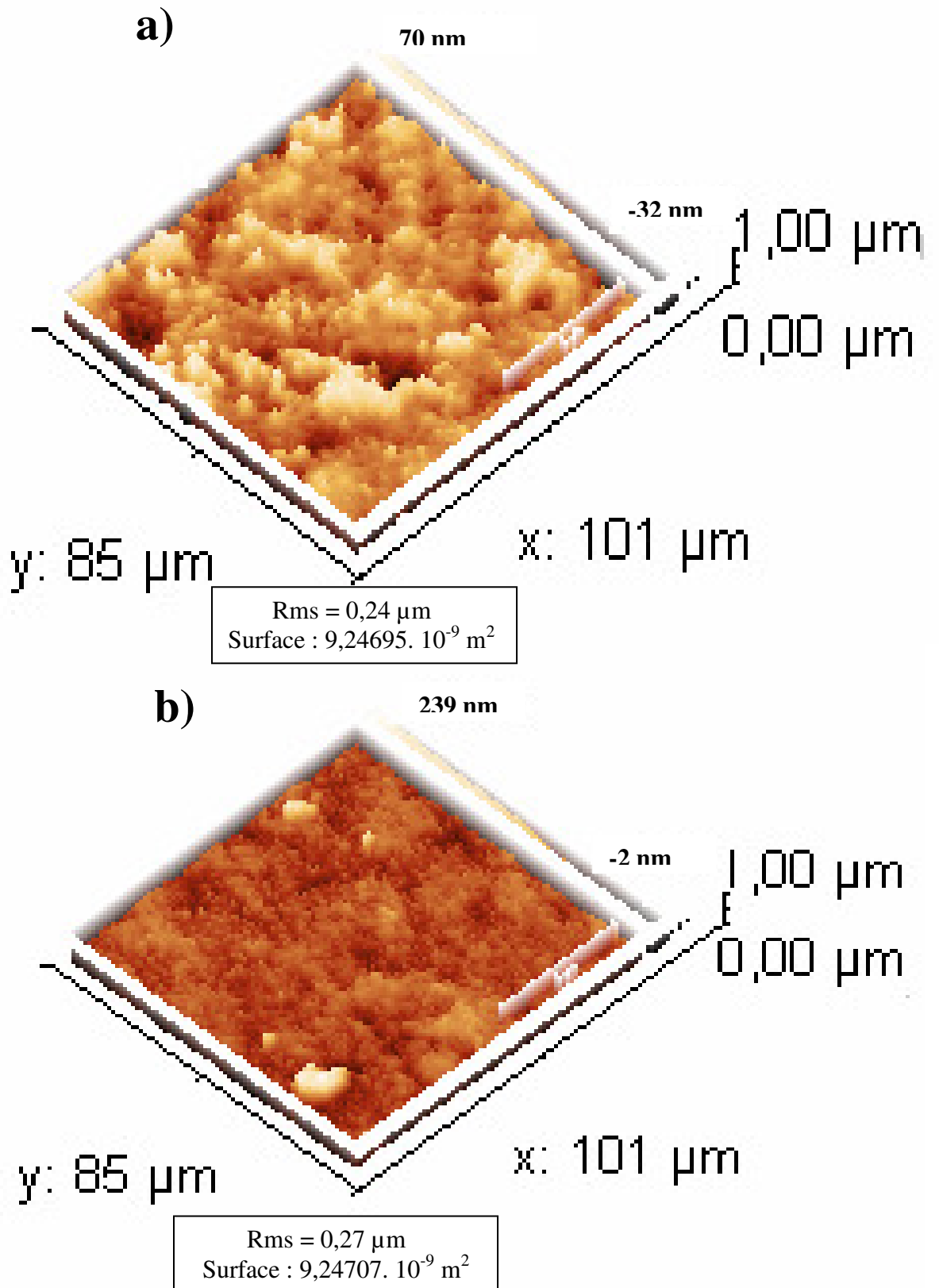


Figure III.11: Micrographies AFM en 3D des échantillons [W (0,2 μm)/XC70]:

a)- juste après préparation; b)- recuit à 700°C pendant 30 min.

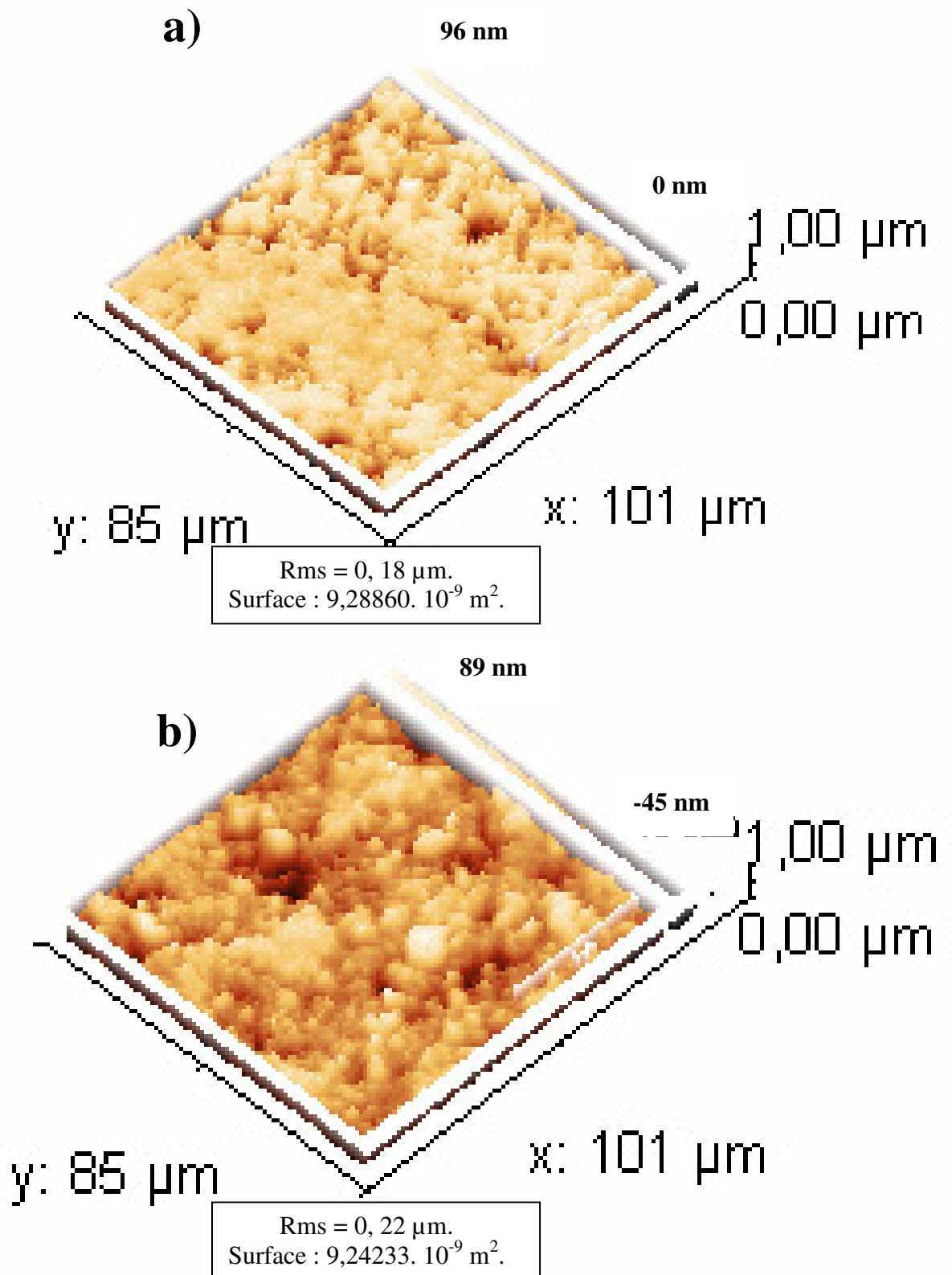


Figure III.12: Micrographies AFM en 3D des échantillons [W (0,2 μm)/XC70]:
a)- recuit à 800°C pendant 30 min ; b)- recuit à 900°C pendant 30 min.

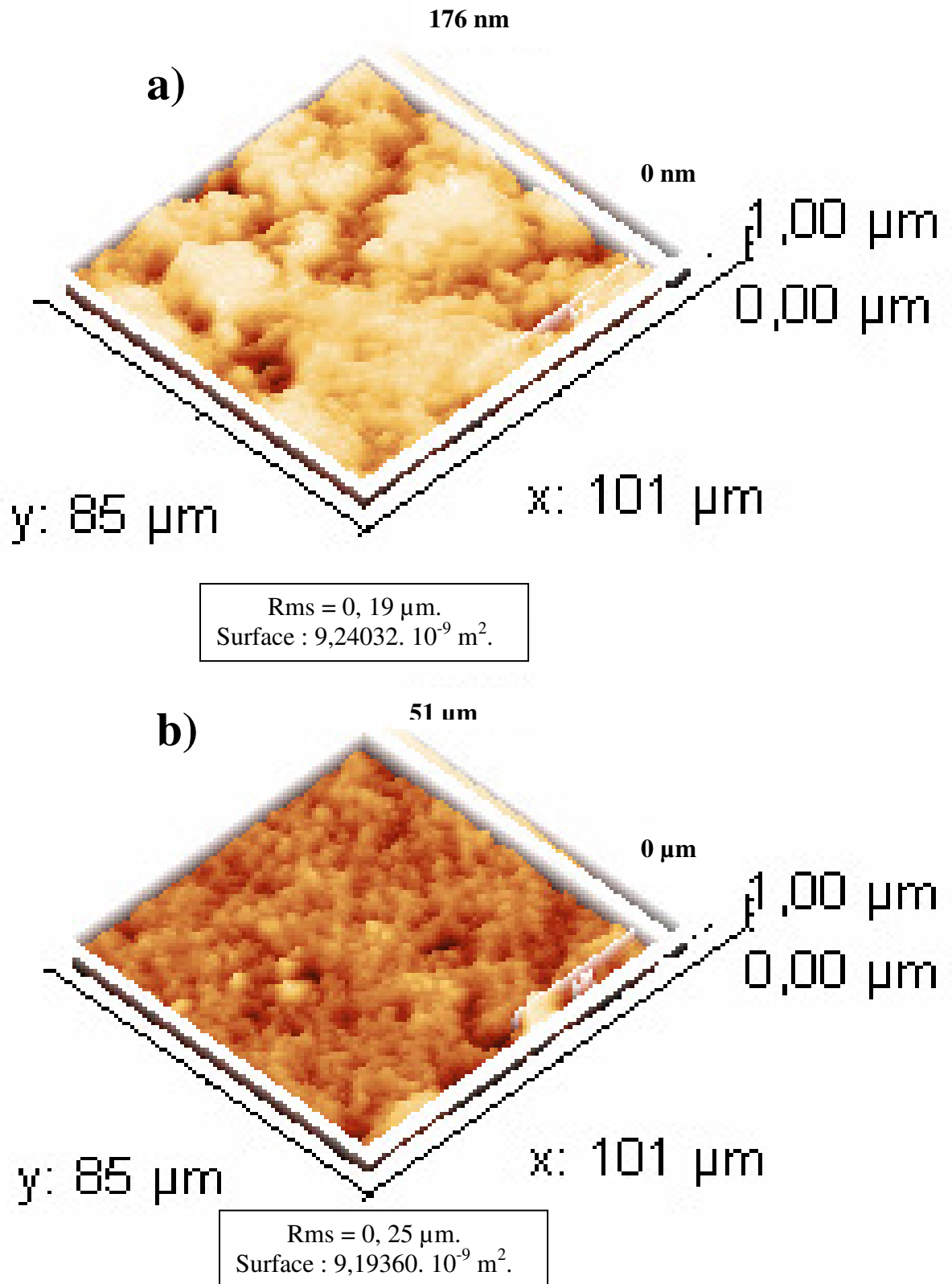


Figure III.13: Micrographies AFM en 3D des échantillons [W (0,2 μm)/XC70]:

a)- recuit à 1000°C pendant 60 min ; b)- recuit à 1000°C pendant 120 min.

III.4. Etude de la nano-dureté:

III.4.1. Les courbes de nanoindentation :

Les courbes de nanoindentation relatives aux échantillons recuits et juste après préparation sont présentées sur la figure III.14.

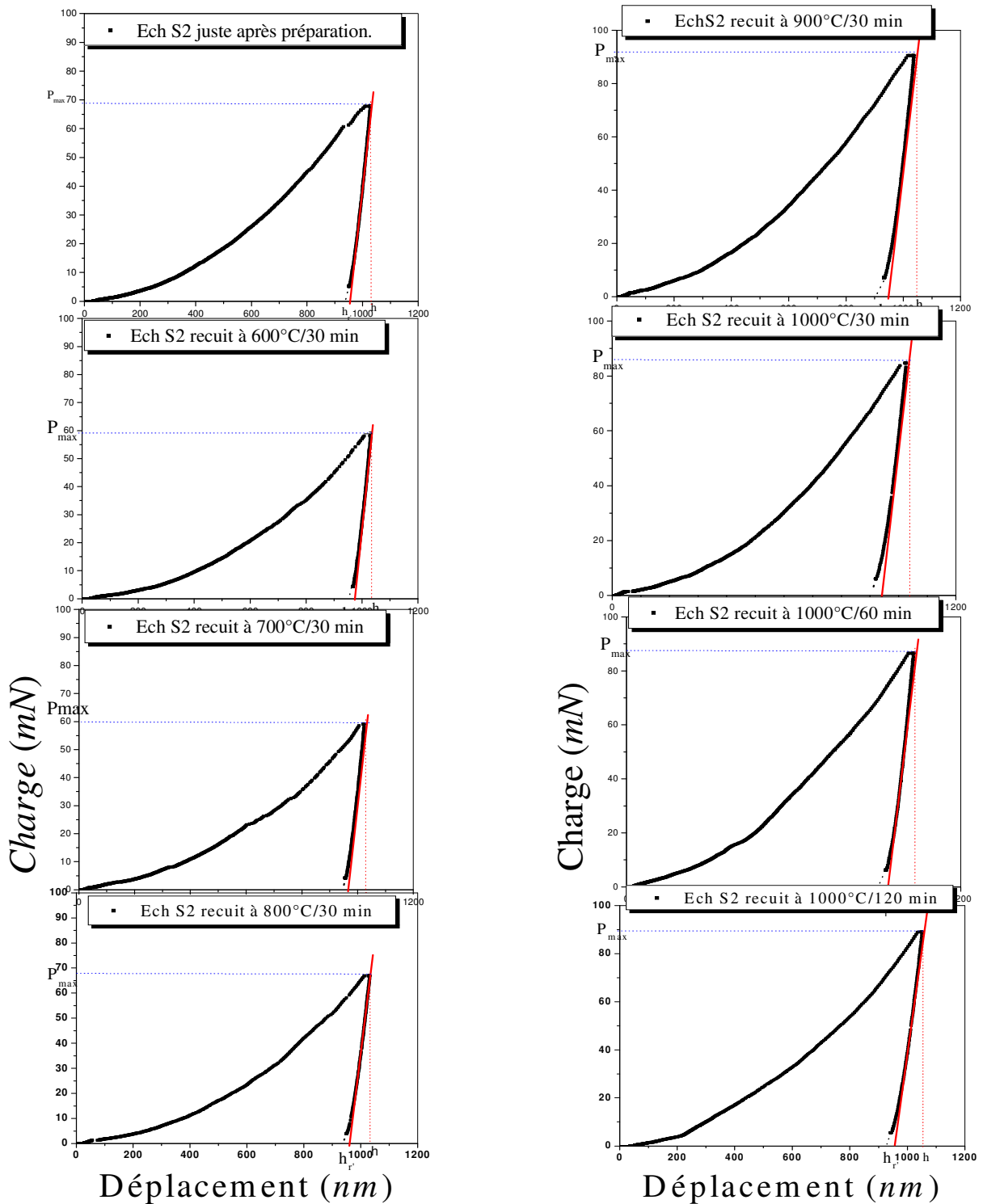


Figure III.14: Variations de la charge des échantillons [W (0,2 μm)/ XC70] en fonction du déplacement de la pointe.

On remarque que la variation des courbes charge–décharge sont typiquement élastoplastiques, avec un comportement globalement ductile, c'est-à-dire qu'il y'a une dominance de la composante plastique.

III.4.2. Evaluation de la dureté:

Les variations de la dureté des échantillons en fonction du déplacement de la pointe, sont présentées sur la figure III-15. On voit que les courbes ont presque la même allure générale, une augmentation rapide jusqu'à des valeurs maximales puis décroissance jusqu'à certaines valeurs, où les courbes présentent des paliers avec des valeurs presque constantes, puis une diminution dépendant de la température de recuit. Cette diminution prend deux vitesses différentes: premièrement, elle est rapide jusqu'à un certain déplacement que l'on peut nommer déplacement critique, et deuxièmement après ce déplacement, elle devient très lente avec des valeurs très proches. On remarque aussi que les valeurs de la dureté à toutes les températures de recuit sont inférieures à celles des carbures massifs WC (~2200 kg/mm²) et W₂C (~3000 kg/mm²) [29]. La croissance de la dureté des revêtements, surtout à 900°C est due, certainement, à la formation de WC et la croissance du carbure Fe₃W₃C. Néanmoins les valeurs obtenues et qui sont inférieures à celles des carbures massifs trouvent leur explication dans le réseau des fissures et dans le quasidécollement du revêtement.

III.4.3. Evaluation du module d'Young :

Les variations du module d'Young des échantillons en fonction du déplacement de la pointe, sont présentées sur la figure III-16. On voit que les courbes ont presque la même allure générale, comme la dureté: une augmentation rapide jusqu'à des valeurs maximales puis décroissance jusqu'à certaines valeurs, où les courbes présentent des paliers avec des valeurs presque constantes. La valeur maximale du module d'Young de l'échantillon juste après préparation est égale 200 GPa (valeur comparable à celle du Fer massif ~ 196 GPa). Cependant, après recuit les valeurs du module d'Young sont distinctes : par exemple: le recuit des échantillons à 900°C pendant 30 minutes augmente le module d'Young jusqu'à 425 GPa (valeur supérieure à celle du tungstène massif ~ 407 GPa). A 1000°C / 30min le module d'Young devient maximal et prend la valeur 450 GPa. Néanmoins les valeurs obtenues et inférieures à celles des carbures massifs ($E_{WC} = 720$ GPa).

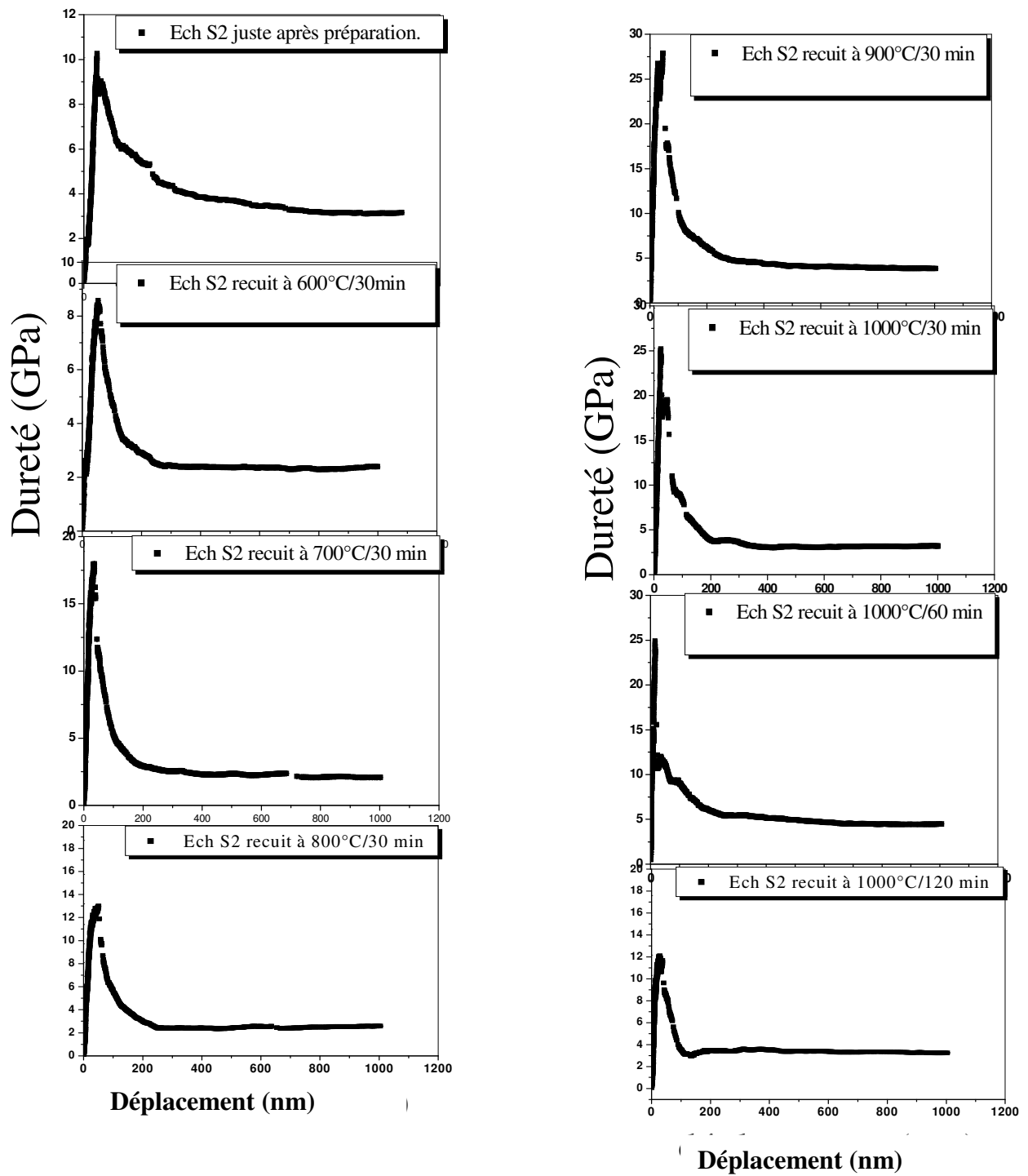


Figure III.15: Variations de la dureté des échantillons [W (0,2 μm)/ XC70] en fonction du déplacement de la pointe.

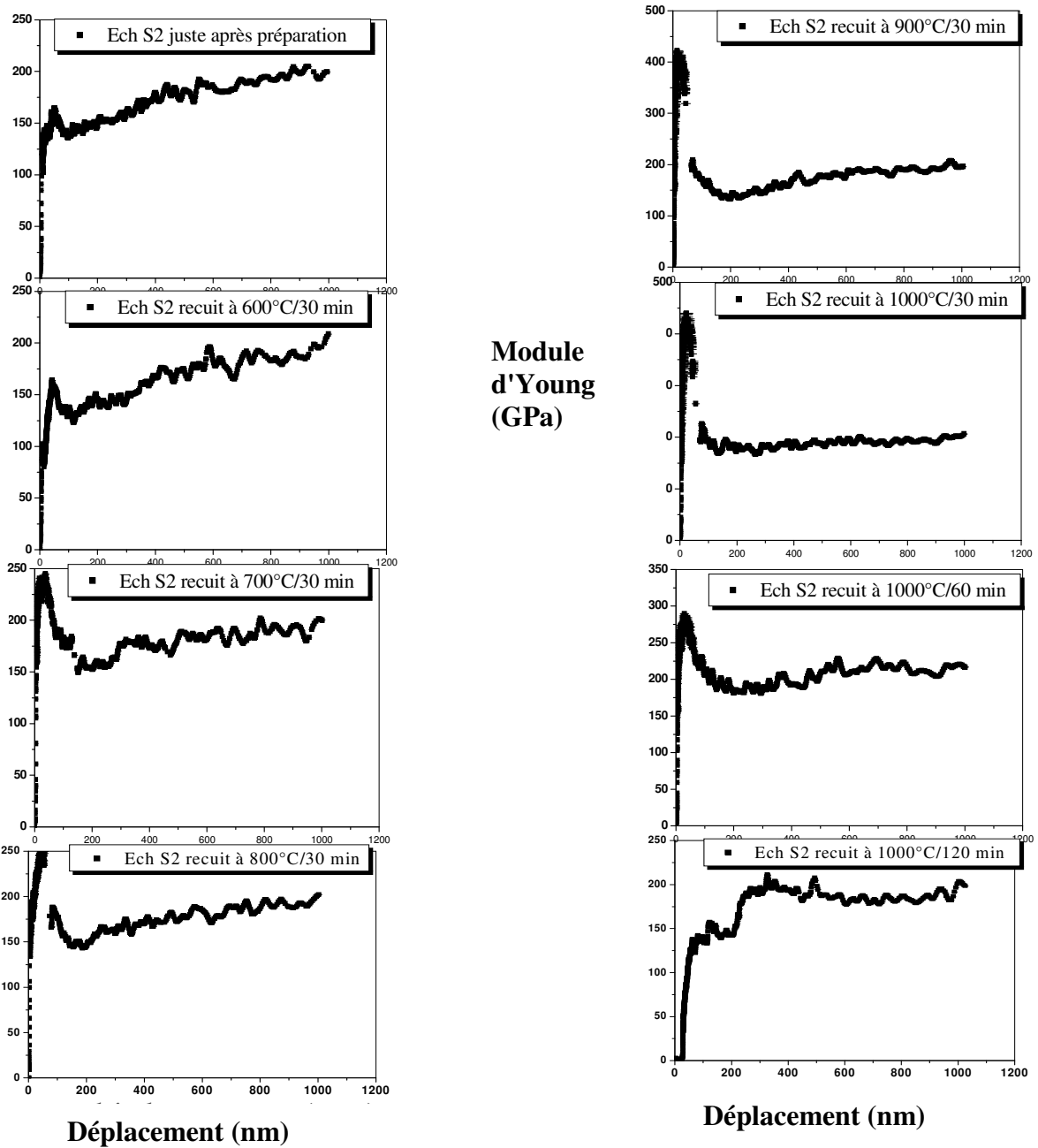


Figure III.16: Variations du module d'Young des échantillons [W (0,2 μm)/XC70] en fonction du déplacement de la pointe.

On résume les résultats obtenus dans le tableau III.4 suivant.

Tableau III.4: *Variations de la dureté et module d'Young des échantillons [W (0,2 μ m)/XC70] juste après préparation et recuits en fonction de la température et le temps de recuit.*

T (°C) H, E (GPa)	Les échantillons juste après préparation	600°C 30 min	700°C 30 min	800°C 30 min	900°C 30 min	1000°C 30 min	1000°C 60 min	1000°C 120 min
H _{moy} (GPa)	2,57	2,26	2,10	2,72	3,21	3,36	3,68	3,69
E _{moy} (GPa)	202,90	195,14	196,45	203,60	197,86	201,12	212,46	201,472
Pmax	69	59	60	68	92	87	88	90
H (GPa)	3,05	2,55	2,60	2,93	4,16	4,02	4,06	3,99
E' (GPa)	160,82	155,54	158,17	177,94	173,34	184,04	186,19	167,81

On utilise les relations: (II.3); (II.5); (II.9); (II.10) pour calculée H, et E'.

H_{moy}: le résultat de la dureté moyenne de 9 indentations à différents endroits de film.

E_{moy} : le résultat du module d'Young moyen de 9 indentations à différents endroits de film.

III.5. Discussion des résultats :

La formation des carbures de tungstène et leur transformation avec le temps de recuit sont basées sur la quantité de carbone contenu dans le substrat (0,7 % en masse) et fourni par diffusion thermique de ces derniers vers la couche mince de tungstène. L'agitation thermique, fournit l'énergie nécessaire pour vaincre les potentiels cristallins de Fe et W et permettre aux atomes de se réarranger pour former des carbures. Le transport des atomes de carbone dans la couche de tungstène est assuré, probablement, par diffusion à travers les joints de grains et les interstices ; les substrats étant riches en carbone et les composés formés étant des composés interstitiels. Il est, par ailleurs, établi que en plus de la teneur en carbone dans le substrat, l'épaisseur de la couche mince de tungstène a un effet non négligeable sur la vitesse de germination et de formation des carbures de tungstène [57]. En outre, comme la transformation de W en carbures se fait graduellement lors du recuit thermique, on pourrait penser que la germination des carbures de tungstène se produit à l'interface substrat/couche et que la croissance se passe progressivement dans la couche du tungstène.

Nous avons, donc, établi par DRX, que les recuits thermiques des échantillons à des températures différentes, provoquent des transformations de phases dans le revêtement. En effet :

- à la température 600°C et un maintien de 30 min, on observe l'apparition du carbure W_2C qui est caractérisé par un large intervalle d'homogénéité, de 25,5 jusqu'à 34% at. en C, d'après le chapitre I et le diagramme des phases du système W-C. Il est obtenu comme une phase intermédiaire pendant la formation de WC qui représente la seule phase binaire stable à la température ambiante.
- à la température 700°C et un maintien de 30 min, on remarque l'apparition du carbure ternaire Fe_3W_3C , qui est du type M_6C dans lequel la composition peut devenir Fe_3W_3C ou Fe_4W_2C . Cette phase admet une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de réseau égal à 11,04 Å. Elle résulte de l'introduction du fer dans la réaction entre le tungstène et le carbone.
- à la température 900°C et un maintien de 30 min, on observe pour la première fois le monocarbure WC, mais avec une petite quantité. Par contre la quantité est grande à un recuit 1000°C/ 60 min et 120 min.

Il est légitime de penser que lorsque le carbone du substrat diffuse dans la couche de tungstène (revêtement), l'interdiffusion provoque dans l'autre côté la diffusion du tungstène

dans le substrat. La diffusion du tungstène dans le substrat réduit l'épaisseur du revêtement. Cette diminution est fonction du temps et de la température de recuit.

Par ailleurs, les mesures de la nano-dureté en fonction du déplacement de l'indenteur montrent que l'épaisseur du revêtement a un effet important. On remarque que la nanodureté prend des valeurs importantes avec la diminution du déplacement de l'indenteur.

Enfin, d'après les images obtenues par les microscopies à force atomique et électronique à balayage, on peut dire que la morphologie de la surface des échantillons change avec la température et le temps de recuits.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail a fait l'objet d'une étude des propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements en carbures de tungstène formés à partir d'une couche mince de tungstène déposée, par pulvérisation cathodique RF à la température 500°C, sur des substrats en acier de type XC70 contenant 0.7 % en poids de carbone (d'après la norme AFNOR).

Après traitements thermiques des échantillons, ces derniers ont été caractérisés par DRX, MEB, AFM et par nanoindentation. Une attention particulière est accordée à l'effet du recuit thermique sur les propriétés des revêtements.

Les principaux résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

L'analyse par DRX montre que les échantillons juste après préparation sont constitués de tungstène pur sans oxydes et sans carbures. Ils sont en plus polycristallins. Le recuit à 600 °C conduit à la formation du carbure W_2C , carbure plus riche en tungstène. Cependant, le recuit à 700 °C et à 800°C consolide la croissance de W_2C et la formation du carbure ternaire Fe_3W_3C . Aux températures supérieures ou égales à 900 °C, le carbure W_2C se transforme complètement et laisse place au carbure ternaire Fe_3W_3C et au monocarbure WC.

L'analyse par microscopie électronique à balayage des échantillons non recuits montre qu'ils ont une surface libre lisse, avec des crevasses et des trous, surtout, aux joints des grains du substrat. A 700°C, la surface devient rugueuse avec une matrice grisâtre constituée de particules sous forme d'étoile sans orientation particulière et de taille $\sim 0,1 \mu m$. Sur la matrice culminent des particules blanches plus grosses et toujours sous forme d'étoile. La taille de ces particules (ou étoiles) est plus grande ($0,33 \mu m$) que celle des petites étoiles de la matrice. La densité de ces particules est de $14.10^7 / cm^2$. Par ailleurs, de petites taches sombres, semblables à des trous se laissent voir sur le fond de la matrice.

Le recuit des échantillons à 800°C provoque des changements notables ; la couche de revêtement (matrice) devient comme " spongieuse " avec plein de " trous " de forme circulaire et répartis uniformément sur toute la surface. Lorsque ces trous, en certains endroits coalescent, ils forment des fissures dans le revêtement. En outre, les particules blanches étoilées que l'on a observées à 700°C, perdent leur forme d'étoile et s'arrondissement; leur concentration étant pratiquement la même. La rugosité de la matrice semble diminuer.

A 900°C, la structure devient granulaire et plus compacte. La répartition des grains est homogène sur toute la surface et leur taille moyenne est de l'ordre de 0,2 μm . La rugosité à cette température, paraît-elle plus grande qu'à 800°C.

L'observation par AFM en 3D montre que la rugosité, R_{ms} , des revêtements varie entre 0,18 μm et 0,27 μm . ces valeurs sont très cohérentes avec celles déterminées par MEB. Le recuit induit une augmentation de la rugosité jusqu'à 700°C, puis une stabilisation jusqu'à 1000°C, pour reprendre à croître à nouveau pour les " longues " durées.

Il est à remarquer que la variation des courbes charge-décharge sont typiquement élastoplastiques, avec un comportement globalement ductile, c'est-à-dire qu'il y'a une dominance de la composante plastique.

Références

- [1]. H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides, Properties, Characteristics, processing and applications*. Noyes Publications, New Jersey, U.S.A. 1996. p.14, 101-106.
- [2]. Sergey Dudiyd, *Microscopic Theory of Wetting and Adhesion in Metal-Carbonitride Systems*. Thesis for the degree of doctor of philosophy, department of Applied Physics, Chalmers university of technology göteborg, Sweden, 2002.
- [3]. Christian Verdon, *Microstructure et résistance à liérosion de revêtements WC-M déposés par projection thermique HVOF*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Vernier (GE), 1995.
- [4]. R.A. Roy, K.F. Etzold et J.J. Cuomo, *Ferroelectric film synthesis, past and present: a select review*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 200, pp.141-152, 1990.
- [5]. N. Staviski, V. Lyahovitskaya, J. Nair, I. Zon, R. Popovitz-Biro et al, *Substrate-free crystallization of distorted hexagonal barium titanate thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 81 (22), p.4177-4179, 2002.
- [6]. M. Baatouche, *Etude structurale des interfaces d'une couche mince en YBa Cu₃O_{7-δ} déposée sur différents substrats*, Thèse de magister, Université de Batna, 2005.
- [7]. J. Villain, A. Pinpinelli, *Physique de la croissance Cristalline*, Ed. Eyrolles, Paris, 1995.
- [8]. Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 135, p.980, 1988.
- [9]. B. Grolleau, *Le vide, les couches minces*, 204, 1980.
- [10]. T. Matsushima, thèse de doctorat, Université d'Osaka, Japon, 1991, p.49.
- [11]. J.L. Vossen et W. Kern, *Thin film processes*, Ed. Academic Press, New York, 1978.
- [12]. D. Bouchier, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1985, p.122.
- [13]. J. Lu, Z. Ye, J.H. huang, L. Wang, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 207, p.295, 2003.
- [14]. Yan-mei JIANG, *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1992.
- [15]. H. Hervé, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une Post-décharge micro-onde*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.

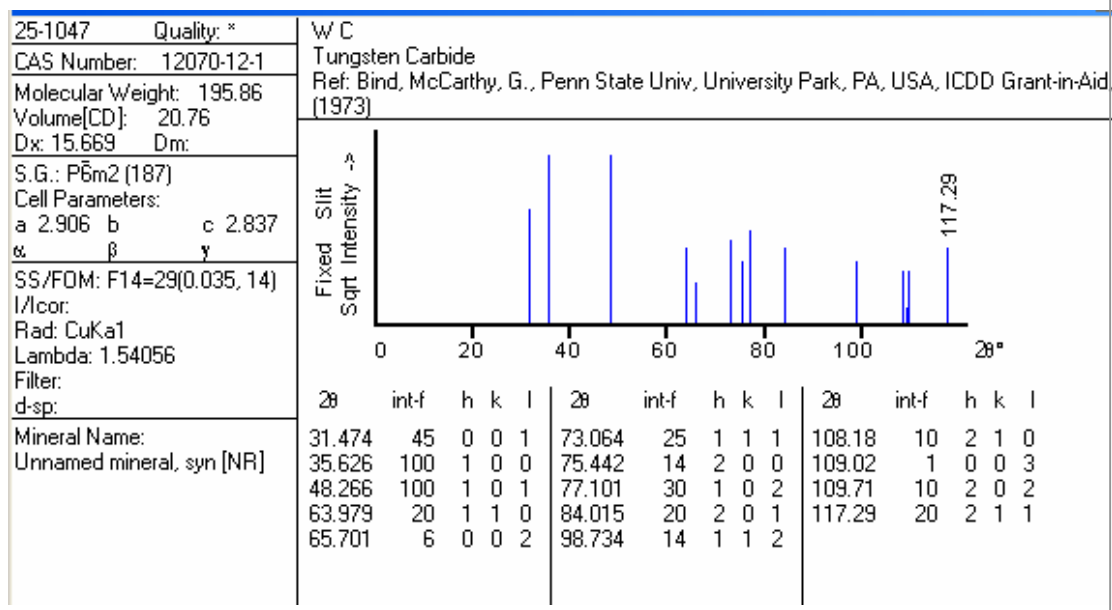
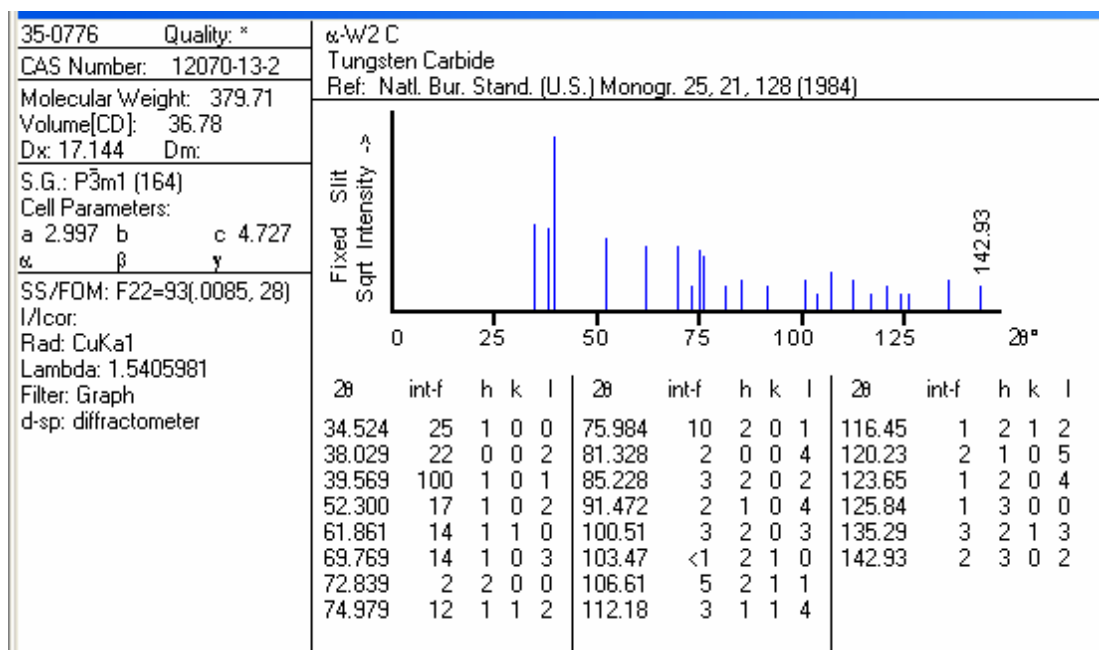
- [16]. Géraldine Huertas, *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des micro batteries au lithium*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2006.
- [17]. J.A. M. Deoca-Valero, *Elaboration du carbure et nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*, thèse de doctorat, E.D.S.C –Université Bordeaux- France, 2002.
- [18]. Vincent Reymond, *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃: optimisation des propriétés diélectriques*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2004.
- [19]. Pascale Plantin, *Dépôts multicouche Fe/W sur substrat de Fe par pulvérisation magnétron D.C.* Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2006.
- [20]. S. Ido, M. Kashiwagi, M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, p.445, 1999.
- [21]. L. Tomasini, *Les traitements de surface sous vide*, SOLLAC, Groupe Usinor, La Revue de Métallurgie – CIT, Avril 2001.
- [22]. A.A. Voevodin and M.S. Donley, *Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review*, *Surf. Coat, Technol.*, 82, p.199 – 213, 1996.
- [23]. Nadia Sbai benchikh, *Couches minces nanostructurées de carbone dopées ou alliées: Elaboration par ablation laser femtoseconde et caractérisations.* Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2005.
- [24]. Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, *Éléments de métallurgie physique (T.II, INSTN/CEA, 1987)*, p.371-389.
- [25]. M. Ruda, D. Farkas, *Scripta Materialia*, 46, p.349-355, 2002.
- [26]. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [27]. O. Eriksson, L. Nordstrom, *J. Appl. Phys.*, 86, p.3758-3767, 1999.
- [28]. H.W. Hugosson, O. Eriksson, *Phys. Rev.B*, 63, p.1341, 2001.
- [29]. S.T. Oyama, *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*, Chapman & Hall, New York, 1996, p.2.
- [30]. H.W. Hugosson, *A theoretical treatise on the Electronic Structure of designer Hard Materials*, thèse de doctorat, Uppsala University-Suède, 2001.
- [31]. G. Aligrandi, *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques N éléments de Ceramurgie et de Technologie*, Septima, Paris, p.521-526, 1996.

- [32]. A. W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman & Hall, London, 1997.
- [33]. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, p.2661-2669, 1986.
- [34]. J. E. Sundgren, H.T.G. Huntzell, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, p.2259-2279, 1986.
- [35]. B. Ghodbane, *Viellissement de revêtement de carbure de tantale, sous forme de couches minces, à l'air et à la température ambiante*, thèse de magister, université de Batna, 2002.
- [36]. Eruim Pink, Ralf Eck, *Refractory metals and their alloys, Materials Science and Technology*, vol.10, New-York, 1994, p.593.
- [37]. G. Maeder, J.L. Lebrun, J.M. Sprauel, *Détermination par Diffraction des Rayons X des Contraintes Internes: Aspects Macro et Microscopiques. Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux 2*, Ensam Paris, pp.142-155, 1993.
- [38]. M. François, J.M. Sprauel, C.F. Déhan, M.R. James, F. Convert, J. Lu, J.L. Lebrun, V. Ji, R.W. Hendricks. X-Ray Diffraction Method: Chapter 5 - Handbook of measurement of residual stresses, Ed. Jian Lu, The Fairmont Press Inc. Lilburn, U.S.A, pp.71-131, 1996.
- [39]. G. Abadias, Y.Y. Tse, *Determination of intrinsic stresses in textured and epitaxial TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering*, *Surface and Coatings Technology*, 180-181, pp.33-40, 2004.
- [40]. Laboratoire LM3/MET-X ENSAM, Paris, *Détermination des contraintes résiduelles par diffractions des rayons X. Première Partie : Cas Général*, 2000.
- [41]. G. Meader, *Les traitements de précontraintes des couches minces superficielles des matériaux métalliques*, collection ENSAM, Ed. Communications actives, Paris, 61, 1985.
- [42]. Gourbesville Olivier, *Caractérisation par DRX de la microstructure d'alliages à base de nickel et à base de Titane forgés : prévision des propriétés mécaniques*, Thèse de doctorat, Ensam Paris, 2000.
- [43]. C.Harkati, *Elaboration et étude des propriétés structurales et mécaniques de revêtement durs de carbures de chrome*, thèse de Magister, Université de Constantine, 1998.
- [44]. W. Bolse, *Ion-beam induced atomic transport through bi-layer interfaces of low- and medium-Z metals and their nitrides*, *Mater. Sc. Eng. Reports*, 12(2), pp.53-122, 1994.

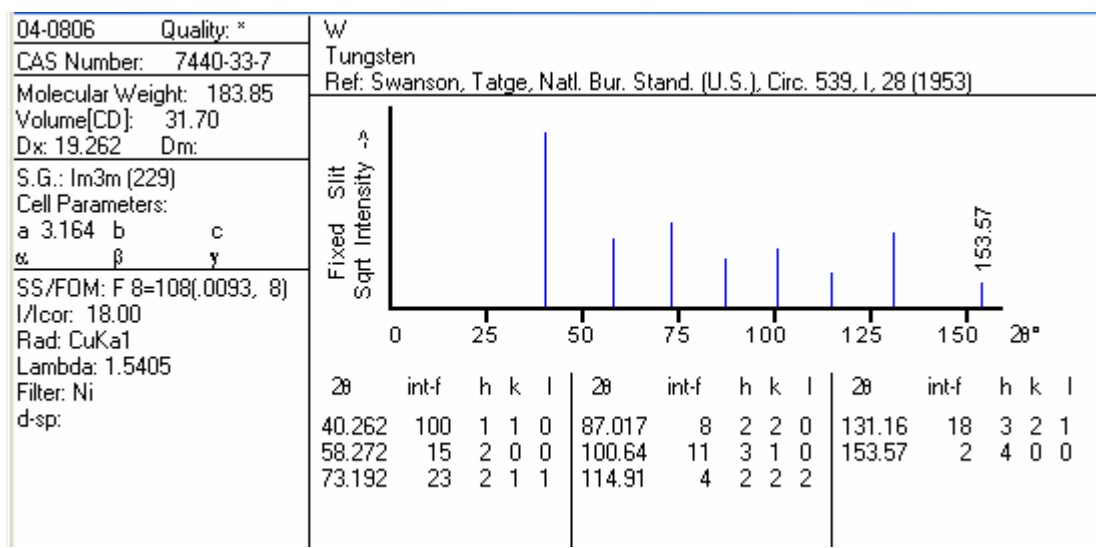
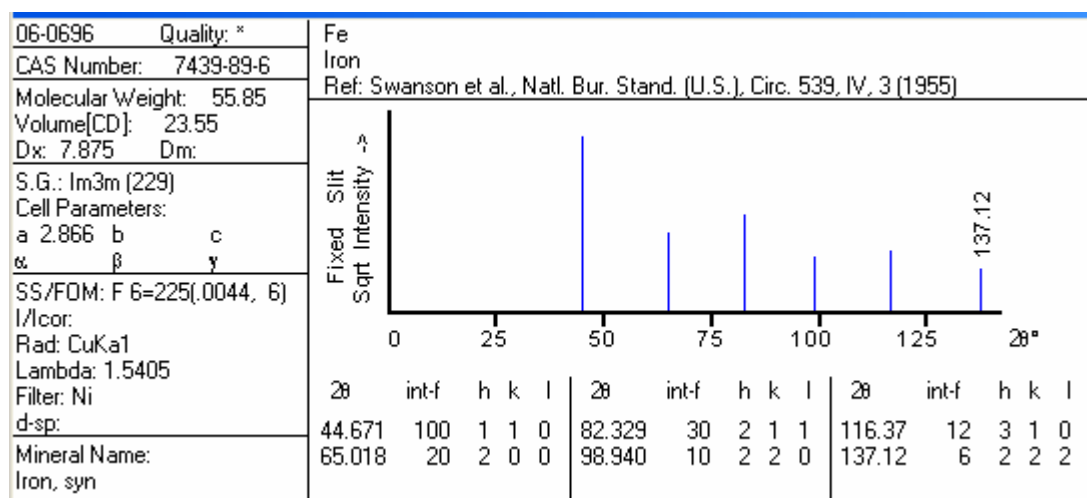
- [45]. C. Wang, P. Brault, C. Zaepffel, J. Thibault, A. Pineau, and Th. Sauvage. *Deposition and structure of W-Cu multilayer coatings by magnetron sputtering*. J. Phys. D: Appl. Phys., 36(3), p.2709–2713, 2003.
- [46]. A. G. Dirks, R. A. M. Wolters, and A. E. M. De Veirman, *Columnar microstructures in magnetron-sputtered refractory metal thin films of W, Mo and W-Ti-N*. Thin Solid Films, 208(2), pp.181–188, 1992.
- [47]. W. R. Morcom, W. L. Worrell, H. G. Sell, and H. I. Kaplan. "The preparation and Characterization of b-W, a metastable tungsten phase". Metallurgical Transactions, pp.155–161, 1974.
- [48]. P. Villain, P. Goudeau, J. Ligot, S. Benayoun, K.F. Badawi, and J.-J. Hantzpergue, *X-ray diffraction study of residual stresses and microstructure in W thin films sputter deposited on polyimide*. J. Vac. Sci. Technol. A, 21, pp.967–972, 2003.
- [49]. C. Wang, P. Brault, A. Pineau, P. Plantin, and A.-L. Thomann, *X-ray diffraction study of effect of deposition conditions on α - β phase transition and stress evolution in sputter-deposited W coatings*. Chin. Phys., 15, pp.432–436, 2006.
- [50]. E. Rudy, *J.Am. Ceram. Soc.* 1967, p.50, 272.
- [51]. E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH. Rep. No. AFML-TR-65-2, Part V, 1969, pp. 192-197.
- [52]. *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Massalski, Materials Park : ASM International, Ohio, 1990.
- [53]. K. Bjorklund, *Microfabrication of tungsten, molybdenum and tungsten carbide rods by laser-Assisted CVD*, Thèse de doctorat, Uppsala university – Suède, 2001.
- [54]. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York, 1965.
- [55]. J.P. Palmquist, *Carbide and MAX-phase engineering by thin film synthesis*, Thèse de doctorat, Uppsala University – Suède, 2004.
- [56]. W.H. Rothery, R.E. Smallman, *The Structure of metals and Alloys*, 5ed, The Metals and Metallurgy Trust, 1969, p.262-273.
- [57]. F. Khalfallah, *Elaboration et étude de carbures de tungstène en couches minces*, Thèse de Magister, Université de Constantine, 2005.
- [58]. M.Bourahli, Thèse de magister, UFA de sétif, 1999.

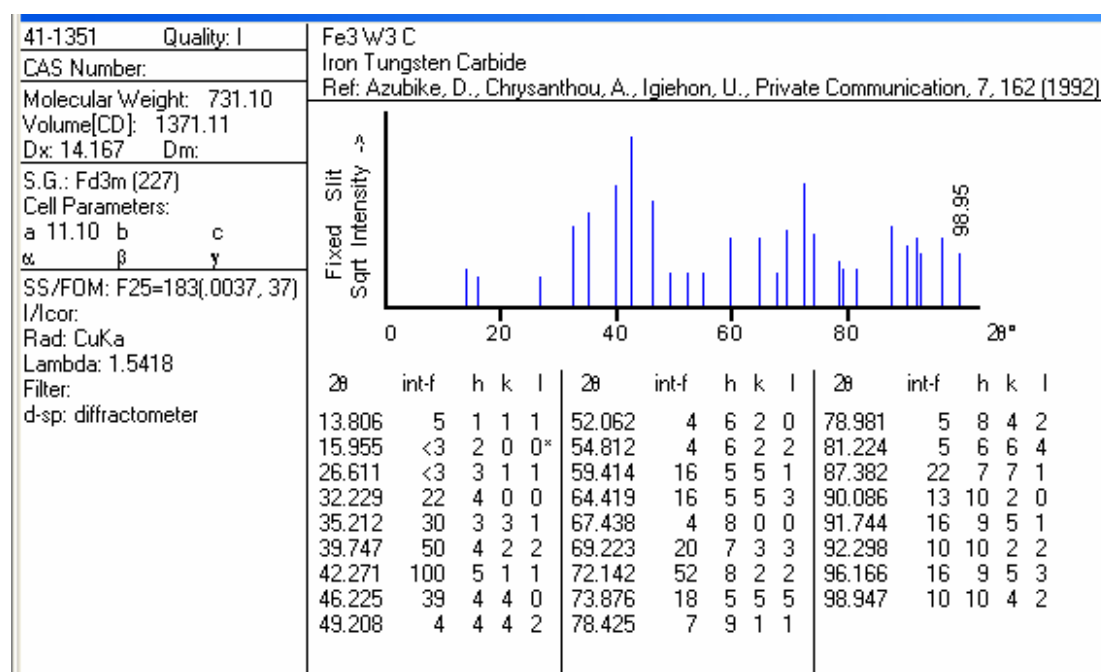
- [59]. Tomasz. Liœkiewicz MSc, *hard coatings durability under variable fretting wear conditions*, Thèse de doctorat en Cotutelle Ecole Centrale de Lyon - Université Polytechnique de Lodz, spécialité matériaux, 2004.
- [60]. Bruno Berini, *Elaboration de couches minces de Sm Fe O₃ et La Ni O₃, de structure perovskite par dépôt laser pulsé: Etudes associées des transitions de phase à haute température par ellipsométrie spectroscopique in situ*, thèse de doctorat, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 2007.
- [61]. Antoine Girard, *Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteur à haute température critique*, thèse de doctorat, Université de Savoie, 2006.
- [62]. L. A. Goodman, RCA Rev., 35: 613 (1974).
- [63]. C. M. Lampert. Sol. Energy Mater., 6-11 (1981).
- [64]. Christophe Cibert, *Films minces d'oxyde et de nitrure d'Aluminium pour applications Hyperfréquences : synthèse par PLD et PECVD et caractérisations*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [65]. D.Newey, M.A. Wilkins and H.M. Pollock, J. Phys. E: Sci. Instrum., 15 (1982)119.
- [66]. J.B. Pethica and W.C. Oliver, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 130, p.13, 1989.
- [67]. Page and S.V. Hainsworth, Surf. Coat. Technol., 61, p.201, 1993.
- [68]. A. Sophie Loir, *Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*, Thèse de doctorat, Université de Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004.
- [69]. W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res., 7, p.1564, 1992.
- [70]. M. Wittling, A. Bendavid, P.J. Martin and M.W. Swain, *Thin Solid Film*, 270, p.283, 1995.
- [71]. M. Khechba, *Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et substrat d'acier*, Thèse de Magister, Université de Constantine, 2008.
- [72]. E. Lassner, W-D. Schubert, *Tungsten properties, Chemistry, Technology of the element, Alloys, and Chemical compounds*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999, p.1-10.

Annexe



1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v.1.30.





1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v.1.30.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة آلية تفاعل شرائح رقيقة من التنغستين (ذو سمك $0,2 \mu\text{m}$) تم وضعها وفق تقنية الرش المصطبي المغناطيسي عند درجة حرارة 500°C مع مساند من الفولاذ ذات الصيغة XC70 (وفق AFNOR) تحتوي على 0.7% وزنا من الكربون.

خضعت هذه العينات (شريحة رقيقة من التنغستين + مسند) لمعالجات حرارية في الفراغ , عند درجات حرارة مختلفة (500°C - 1000°C) و خلال فترات زمنية مختلفة. و اعتمد في تحديد مميزات و خواص الأطوار الناتجة على التقنيات التجريبية التالية : انعراج الأشعة السينية (DRX), المجهز ذو القوة الدرية (AFM) , المجهز الإلكتروني الماسع (MEB) و طريقة الغرز النانومتري لقياس الصلادة المجهزية. و قد تم تلخيص أهم النتائج فيما يلي:

- تحليل العينات بواسطة DRX بعد الترسيب مباشرة يبين أنها متعددة البلورات و متكونة من التنغستين فقط (لم يظهر الأوكسيد و لا الكربيد) . التلدين عند درجة حرارة تساوي 600°C يؤدي إلى ظهور الكربيد W_2C . إلا أن التلدين الحراري عند 700°C و 800°C يعزز نمو W_2C ويتكون الكربيد الثلاثي Fe_3W_3C . عند $T \leq 900^\circ\text{C}$ الكربيد الثنائي W_2C يتحول كلياً و يترك مكانه للكربيدات Fe_3W_3C و WC .
- تحليل العينات بواسطة MEB و AFM يبين ان حالة السطح تتعلق بدرجة الحرارة و المدة الزمنية للتلدين .
- الصلادة النانومترية المقاسة من خلال اختبارات Berkovich تتماشى مع درجة الحرارة. زيادة الصلادة H و معامل يونغ E تتعلق بتكون و نمو الكربيدات. الصلادة المجهزية للعينات تتناقص مع زيادة عمق اختراق الشريحة حتى المسند.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة, الرش المصطبي المغناطيسي, الكربيدات, التنغستين.

Abstract

In this work, we study the reaction of tungsten thin layer (0,2 μm thickness) deposited by RF magnetron sputtering technique at 500°C, with a steel XC70 substrate (according to AFNOR) containing 0,7 % of carbon.

The samples (thin layer of tungsten + steel substrate) are submitted to thermal treatments in vacuum, at various temperatures (500°C-1000°C) and during different times. The specimens are characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and nanoindentation measurements.

The main obtained results can be summarized as follows:

- XRD analysis shows that the as prepared samples are polycrystalline and constituted by pure tungsten without no oxides and carbides.
- Annealing at $T \leq 800$ °C for 30 min leads to the formation of W_2C carbide.
- Heat treatment at a temperature greater than or equal to 700 ° C promotes the reaction between the constituents of the samples (W, Fe, C), and hence the formation of ternary carbide $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. The formation of mono-carbide WC takes place after annealing at $T \geq 900$ °C.
- SEM and AFM observations show that the morphology of the surface samples depends on the temperature and duration of thermal annealing.

- The nano-hardness measured by the Berkovich tests, believes with the rise in temperature. The increase in the hardness H and in the Young modulus E is attributed to the formation and growth of carbides. The nano-hardness samples decreases with increasing the depth of penetration until substrate.

Key words: Thin films, coating, magnetron sputtering, Carbides.

Résumé

Dans ce travail, nous étudions la réaction d'une couche mince de tungstène d'épaisseur $\sim 0,2\mu\text{m}$, déposée par la pulvérisation cathodique RF à la température 500°C , avec des substrats en acier de type XC70 (d'après AFNOR) contenant 0.7% en poids de carbone.

Les échantillons (couche mince W + substrat) ont subi des traitements thermiques sous vide, à diverses températures ($500\text{-}1000^\circ\text{C}$) et pendant différentes durées. La caractérisation de ces échantillons est réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM) et la nanoindentation.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

- L'analyse par DRX montre que les échantillons juste après préparation sont polycristallins et constitués de tungstène pur sans oxydes et sans carbures. Le recuit à 600°C conduit à la formation du carbure W_2C . Cependant, le recuit à 700°C et à 800°C consolide la croissance de W_2C et la formation du carbure ternaire $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. A $T \geq 900^\circ\text{C}$, le carbure W_2C se transforme complètement et laisse place au carbure ternaire $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ et au monocarbure WC.
- L'analyse par MEB des échantillons non recuits montre qu'ils ont une surface libre lisse, avec des crevasses et des trous, surtout, aux joints des grains du substrat. A 700°C , la surface devient rugueuse avec une matrice grisâtre constituée de particules sous forme d'étoile sans orientation particulière et de taille $\sim 0,1 \mu\text{m}$. Sur la matrice culminent des particules blanches plus grosses ($0,33 \mu\text{m}$) et toujours sous forme d'étoile. A 800°C , la couche de revêtement devient comme "spongieuse" avec plein de "trous" de forme circulaire et répartis uniformément sur toute la surface. En certains endroits, ces trous coalescent et forment des fissures. En outre, les particules blanches étoilées s'arrondissement et la rugosité de la matrice semble diminuer. A 900°C , la structure devient granulaire (taille moyenne $\sim 0,2 \mu\text{m}$) et plus compacte. La rugosité augmente à nouveau.
- L'observation par AFM en 3D montre que la rugosité R_{ms} des revêtements varie entre $0,18 \mu\text{m}$ et $0,27 \mu\text{m}$. ces valeurs sont très cohérentes avec celles déterminées par MEB.
- La nanodureté et module d'Young croissent à la surface puis diminuent en pénétrant dans le volume.

Mots Clés : *Couche Mince*, pulvérisation cathodique RF, carbure de tungstène.
