

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

*Caractérisation de la réaction interfaciale entre une
couche mince de tungstène et un substrat d'acier*

Par :

KHECHBA Mourad

Soutenu le : / / 2008

Devant le jury :

Président : A. BOUABELLOU *Prof.* Université Mentouri-Constantine

Rapporteur : R. HALIMI *Prof.* Université Mentouri-Constantine

Examineurs : S. CHEKROUD *Prof.* Université Mentouri-Constantine

 M. BENKERRI *M.C.* Université Ferhat ABBAS –Sétif

Remerciements

Remerciements

*Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire des couches minces et interfaces de la faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, sous la direction de monsieur **Rachid HALIMI** professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine et directeur de laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI), je tiens à le remercier vivement d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, et qu'il trouve ici l'expression de ma très cordiale gratitude pour les conseils, le soutien et les encouragements qu'il m'a dispensé au cours de la réalisation de ce travail.*

Mes vifs remerciements à :

*Monsieur **A. BOUABELLOU** Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance,*

*Monsieur **S. CHEKROUD** Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri – Constantin, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail,*

*J'adresse aussi mes remerciements à monsieur **M. BENKERRI** Maître de conférence à l'Université de –SETIF, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Enfin, je remercie tous les amis au niveau de l'unité de recherche, et d'ailleurs, qui m'ont soutenu durant la préparation de la thèse avec de bons conseils et de forts encouragements notamment : **D. DERGHAM, F. HANINI, D. GUITOUM, A. HAFDALLAH et H.LABI**DI.*

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire à :

Ma mère, et mon père qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que mes frères et mes sœurs pour leur soutien financier tout au long de ce travail, à toute ma famille et mes amis.

A eux, je dédie ce mémoire.

Sommaire

| | |
|------------------------------------|----|
| <i>Introduction générale</i> | 01 |
|------------------------------------|----|

Chapitre I : Généralité et contexte bibliographique.

| | | |
|----------|--|----|
| I.1. | Définition d'une couche mince..... | 03 |
| I.2. | Quelques techniques d'élaboration des couches minces..... | 04 |
| I.2.1. | Généralité..... | 04 |
| I.2.2. | Dépôt chimique en phase vapeur (CVD). | 05 |
| I.2.3. | Dépôt physique en phase vapeur (PVD) | 07 |
| I.2.3.1. | Pulvérisation cathodique..... | 07 |
| | a)-Principe de la pulvérisation cathodique DC..... | 08 |
| | b)-Principe de la pulvérisation cathodique RF..... | 09 |
| | c)-Pulvérisation cathodique à effet magnétron..... | 09 |
| I.2.3.2. | Evaporation thermique..... | 10 |
| I.2.3.3. | Ablation laser..... | 11 |
| I.3. | Mécanisme de formation d'une couche mince..... | 12 |
| I.4. | Propriétés spécifiques aux couches minces..... | 13 |
| I.5. | Phénomène de diffusion..... | 14 |
| I.5.1. | Les mécanismes de diffusion atomique..... | 14 |
| I.5.2. | Les équations de diffusion | 16 |
| I.5.2.1. | Première loi de Fick. | 16 |
| I.5.2.2. | Deuxième loi de Fick. | 17 |
| I.5.3. | Expression du coefficient de diffusion en fonction de la température. | 19 |
| I.5.4. | Les divers types de diffusion..... | 20 |

Chapitre II : Généralité sur les carbures des métaux de transition.

| | | |
|---------|--|----|
| II.1. | Carbures des métaux de transition..... | 22 |
| II.2. | Propriétés des carbures des métaux de transition..... | 24 |
| II.2.1. | Propriétés structurales..... | 24 |
| | a)- Structure cristalline..... | 24 |
| | b)- Liaisons cristallines..... | 27 |
| II.2.2. | Propriétés physiques et mécaniques..... | 27 |
| II.3. | Préparation des carbures..... | 33 |
| II.3.1. | Métallurgie des poudres..... | 33 |
| II.3.2. | Déposition des couches minces..... | 33 |
| II.4. | Carbures de tungstène: propriétés et applications..... | 34 |
| II.4.1. | Propriétés structurales..... | 34 |
| II.4.2. | Propriétés physiques et mécaniques..... | 37 |
| II.4.3. | Application des carbures de tungstène..... | 38 |

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation.

| | | |
|-----------|---|----|
| III.1. | Préparation des échantillons..... | 39 |
| III.1.1. | Préparation des substrats..... | 39 |
| | a)- Polissage mécanique..... | 40 |
| | b)- Nettoyage chimique et ionique..... | 40 |
| III.1.2. | Préparation du dépôt de tungstène..... | 41 |
| III.1.3. | Les traitements thermiques appliqués (recuits)..... | 42 |
| III.2. | Les méthodes de caractérisation..... | 43 |
| III.2.1. | La diffraction des rayons X (DRX)..... | 43 |
| III.2.1.1 | Le Principe..... | 44 |
| III.2.1.2 | Les conditions expérimentales..... | 45 |
| III.2.1.3 | Détermination de la taille de grain..... | 46 |
| III.2.2. | La microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 47 |
| III.2.2.1 | Le principe..... | 47 |
| III.2.2.2 | Les conditions expérimentales..... | 49 |

| | | |
|-----------|---|----|
| III.2.3. | Le microscope optique..... | 49 |
| III.2.3.1 | Le principe..... | 49 |
| III.2.3.2 | Les conditions expérimentales..... | 50 |
| III.2.4. | La micro-dureté..... | 50 |
| III.2.4.1 | Principe d'essai Vickers..... | 50 |
| III.2.4.2 | Profondeur de pénétration de l'indenteur dans un essai d'indentation... | 52 |
| III.2.4.3 | Les conditions expérimentales..... | 52 |

Chapitre IV : résultats expérimentaux et interprétation.

| | | |
|-----------|---|----|
| IV.1. | Caractérisation des couches minces de la série S3. | 53 |
| IV.1.1. | Etudes structurale et morphologique..... | 53 |
| IV.1.1.1 | Analyse des échantillons non recuits et recuits entre 600 et 700°C | 53 |
| IV.1.1.2. | Analyse des échantillons recuits entre 900 et 1000°C | 56 |
| IV.1.1.3. | Evolution de la structure de la couche de tungstène avec la température de recuit..... | 57 |
| IV.1.2. | Etudes microstructurale et morphologique..... | 59 |
| | a)- Observation par microscope optique..... | 59 |
| | b)- Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) | 61 |
| IV.1.3 | Mesures de la micro-dureté..... | 63 |
| | a)- Variation de la micro-dureté en fonction de la température | 63 |
| | b)- Variation de la micro-dureté en fonction de la charge appliquée... | 64 |
| | c)- Variation de la micro-dureté en fonction de la profondeur de pénétration..... | 65 |
| IV.2. | Etude comparative entre la série S3 et les deux autres séries S1 et S2..... | 66 |
| IV.2.1. | Études structurale et morphologique | 66 |
| IV.2.2. | Études microstructurale et morphologique | 70 |
| IV.2.3. | Etude de la micro-dureté..... | 71 |
| IV.3. | Discussion..... | 73 |
| | <i>Conclusion générale</i> | 74 |
| | <i>Références</i> | 75 |
| | <i>Annexe</i> | 80 |

Introduction générale :

L'élaboration de matériaux sous la forme de films minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par un film protecteur prévient leur dégradation, qu'elle soit d'origine chimique (corrosion, etc. . .) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, à titre exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe.

Les matériaux élaborés sous la forme de films minces possèdent parfois des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Afin de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du film, l'étude des phénomènes réactionnels conduisant à la formation de l'interface et à la croissance du film est donc essentielle. C'est dans ce but que le travail présenté a été réalisé.

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont fréquemment les plus utilisés grâce à leur réfractérité exceptionnelle et leurs propriétés remarquables : stabilités thermiques, duretés plus élevées et faible résistivité électrique [1-2]. Divers procédés, tels que les dépôts physique en phase vapeur (PVD) et chimique en phase vapeur (CVD), permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou multicouches.

Le but de ce travail est la caractérisation de la réaction interfaciale des couches minces de tungstène déposées par la technique de pulvérisation cathodique RF à la température 500°C pendant 60 min, avec des substrats d'acier d'une nuance XC70 contenant 0,7% en poids de carbone (d'après AFNOR).

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons, dans une première partie, les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées pour la réalisation des couches minces, puis les mécanismes de formation d'une couche mince. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons des définitions simples sur le phénomène de diffusion, puis leurs mécanismes et leurs divers types.

- Dans le deuxième chapitre, nous présentons des généralités sur les carbures des métaux de transition. Deux grandes parties ont été développées : les carbures des métaux de transition, puis les carbures de tungstène.
- le troisième chapitre, est consacré à les procédures expérimentales suivies pour réaliser les couches minces des carbures de tungstène, nous décrivons aussi dans ce chapitre les différentes méthodes de caractérisation utilisées telles que: La diffraction des rayons X (DRX), le microscope optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), et les essais Vickers pour les mesures de la micro-dureté.
- Les résultats expérimentaux concernant les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des couches minces des carbures de tungstène seront exposés et discutés dans le quatrième et dernier chapitre.
- Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus.

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions simples sur les couches minces et leurs applications, puis nous décrivons les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées pour la réalisation des couches minces, les mécanismes de formation d'une couche mince, et enfin le phénomène de diffusion, leurs mécanismes et leurs divers type.

I.1. Définition des couches minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil; l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons : les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [3].

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

I.2. Quelques techniques d'élaboration des couches minces :

I.2.1. Généralité :

Le dépôt des couches minces sur les différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne, il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des matériaux (semi-conducteurs, métaux, isolants, et oxydes,...etc.). Ces méthodes font appel à trois composantes différentes, comme présenté sur la figure I.1:

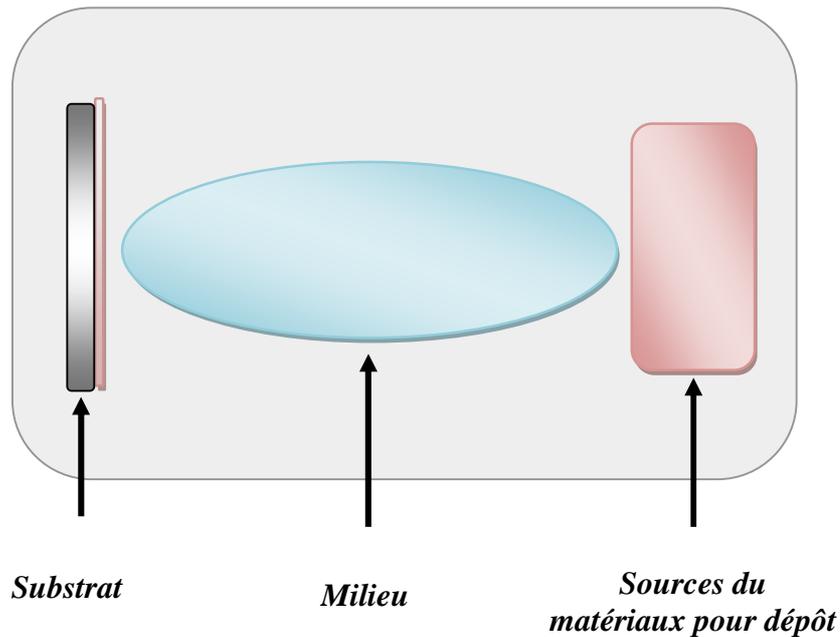


Figure I.1: Le procédé du dépôt des couches minces [4].

- ✚ **Une source** : le matériau à déposer est concentré dans un creuset, plaque métallique ...etc.
- ✚ **Un substrat** : c'est la pièce à revêtir, c'est ici qu'intervient le phénomène de condensation.
- ✚ **Un milieu** : c'est l'espace compris entre la source et le substrat, c'est le siège du phénomène de transfert de la matière, cela peut être le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif [4].

Le dépôt est formé à partir d'espèces constituantes (atome, molécules, particules solides, et particules liquides). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportés vers un substrat à travers un milieu de type :

- Passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique et atmosphère inerte ...).
- Actif (plasma, gaz réactif et liquide...).

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) [5] et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) [6]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.2 [7].

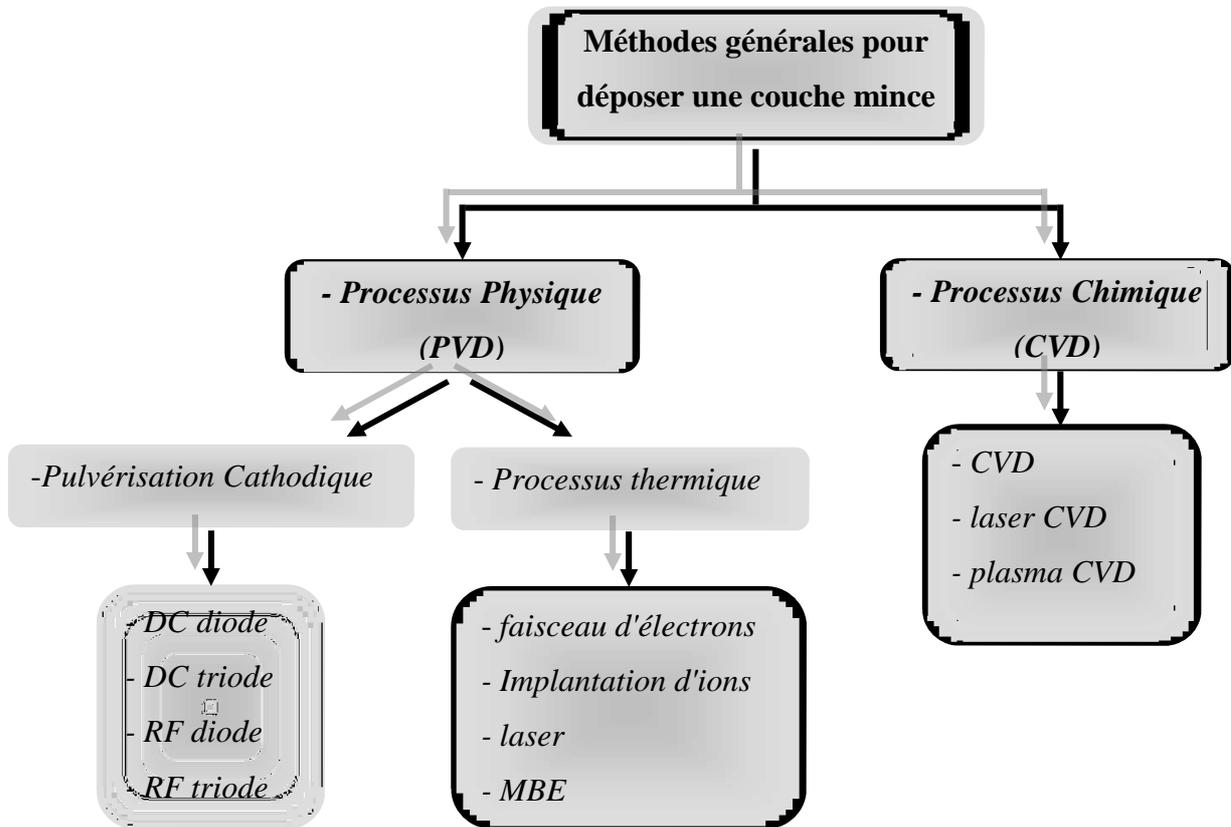


Figure I.2: Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide [7].

I.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même (figure I.3). On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors de réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en rapport avec le matériau déposé [8].

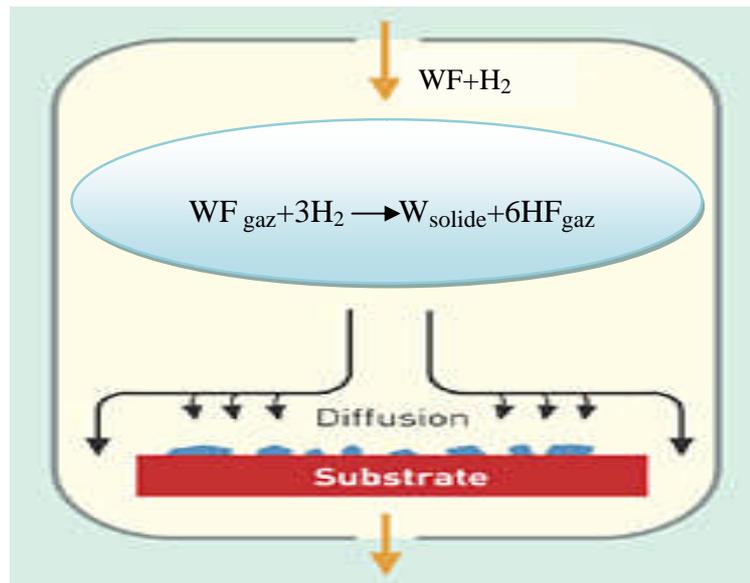
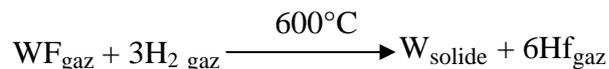


Figure I.3: Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

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 H_2 , une couche mince de tungstène peut être obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques ...etc.

La réaction chimique peut être également 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 des particules énergétiques [9].

La fabrication des 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. En plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [5], 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 œuvre relativement lourde.

I.2.3. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

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 telles que 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 ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), par exemple [10].

- 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, comme par exemple WC [11-12].

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [13].

I.2.3.1. Pulvérisation cathodique :

Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par Grove [14]. Dans un tube à décharge, il observe la création d'un dépôt du métal constituant les électrodes sur les parois du tube. Pour des raisons technologiques, l'utilisation intensive de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces date seulement des années 50.

La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés. Une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat sur lequel croît une couche mince. Dans la technique de pulvérisation cathodique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Le gaz utilisé pour la création du plasma est appelé gaz plasmagène ou gaz de décharge. Généralement c'est un gaz neutre, le plus souvent de l'argon pour les raisons suivantes :

- Faible énergie d'ionisation (facilité d'amorsage du plasma).
- Masse moyenne des atomes d'argon (le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal si les masses des atomes sont proches).
- Très faible réactivité chimique.
- Faible prix.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple 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 le cas de la pulvérisation cathodique réactive 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. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence.

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.4). Après avoir fait le vide et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée (de 10^{-1} à 1 Pa), une différence de potentiel (de 0,1 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 [15].

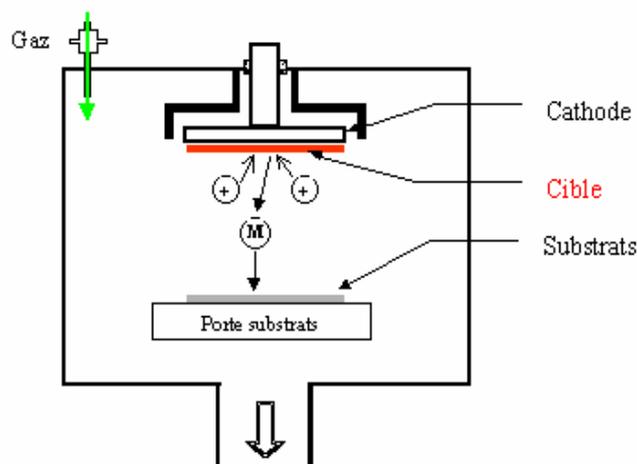


Figure I.4 : Principe de la pulvérisation cathodique DC.

b) Principe de la pulvérisation cathodique RF :

Les méthodes utilisant une tension continue sont limitées dans le cas de matériaux isolants. En effet, il se forme rapidement à la surface de la cible une zone de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Pour pallier ce problème, il est nécessaire d'utiliser une tension radio-fréquence (13,56 MHz). A l'application de la tension haute fréquence, un grand nombre d'électrons apparaît à la cathode au cours de la première alternance positive alors que pendant la seconde alternance, seul un faible nombre d'ions apparaît. Ceci est dû à la différence de masse et donc de mobilité entre les électrons et les ions, les électrons étant beaucoup plus mobiles. On assiste donc à une accumulation de charges électroniques à la cathode. Les courants électroniques et ioniques vont pouvoir se compenser grâce à l'apparition d'une tension continue et négative V_0 à la cathode dite tension d'autopolarisation. C'est elle qui permet l'accélération des ions pour provoquer la pulvérisation de la cible.

Afin d'assurer une transmission efficace de la puissance RF au plasma, des boîtes d'adaptation d'impédance sont installées après la cathode (AI sur la figure I.5). En effet, du point de vue électronique, le plasma, la cathode et la cible se comportent comme un circuit d'impédance complexe. Il faut donc adapter l'impédance du montage pour éviter une perte de puissance due à la réflexion d'une partie de l'onde à l'entrée de la charge (cathode).

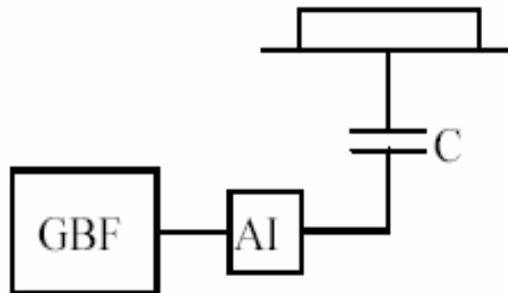


Figure I.5 : Schéma d'une cathode Radio Fréquence.

c) Pulvérisation cathodique à effet magnétron :

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui crée un champ électrique. Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure I.6, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique [16], et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire,

généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon, et augmente son taux d'ionisation [17]. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [18].

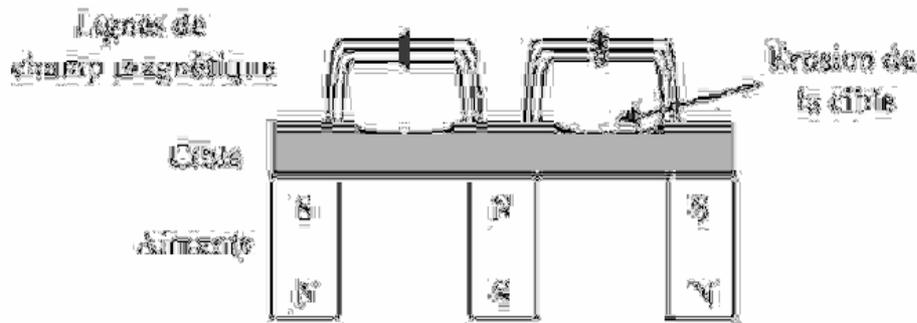


Figure I.6 : Principe de la cathode à effet magnétron.

I.2.3.2. 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 [19]. 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 [19].

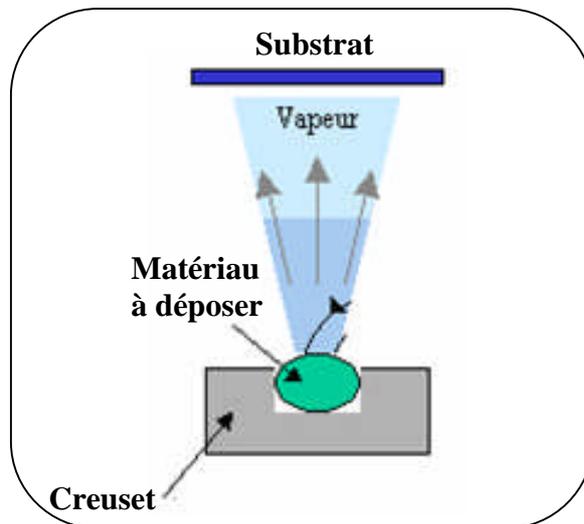


Figure I.7 : Principe de l'évaporation thermique.

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 film 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.2.3.3. Ablation laser :

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide (figure I.8). Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [20-22].

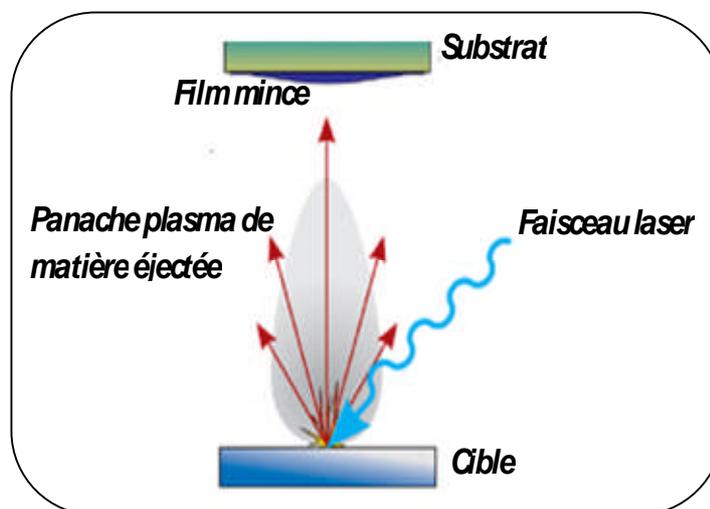


Figure I.8 : Principe de l'ablation laser.

Cette technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs. La pureté des dépôts ne

dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [23].

Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde (10^{-9} s) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes (10^{-15} s, parfois qualifiées de sub-picosecondes).

I.3. Mécanisme de formation d'une couche mince :

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îlots de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îlots. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant [24] :

- Du type îlots (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

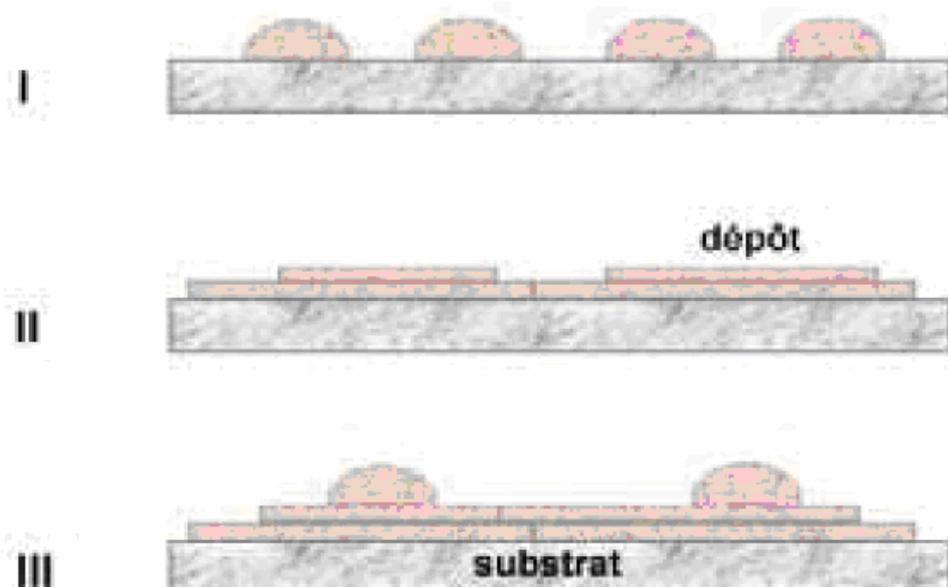


Figure I.9 : Les trois modes de croissance d'une couche mince, I) Volmer-Weber, II) Frank-van der Merwe, III) Stranski-Krastanov [25].

La figure I.9 présente les trois types de formation d'une couche mince. Dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas des conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts (dislocations diverses...) vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [26].

I.4. Propriétés spécifiques aux couches minces :

Les propriétés de la matière en couches minces peuvent être intrinsèquement différentes. Cela peut être lié à la microstructure du matériau, à des effets de surface ou d'interface ou à la géométrie elle-même du composé (effets de taille) [27] :

- **Effets des contraintes** : pour les couches en hétéroépitaxie, si l'épaisseur est suffisamment fine, le film est contraint (de part la différence de paramètre de maille entre le film et le substrat). Il est possible alors d'observer une modification des propriétés liées à la structure cristallographique. Cet effet est d'autant plus vrai pour les oxydes, car le couplage entre la structure et les propriétés physiques est important.

- **effets de taille** : par le terme (effets de taille), on entend les effets physiques liés à la géométrie du matériau. Dans des structures avec au moins une dimension inférieure à une longueur caractéristique (comme le libre parcours moyen des électrons, la distance tunnel ou les longueurs de corrélation magnétique), on observe des effets originaux. Par exemple, les effets de confinement électroniques, observés lorsqu'une (ou plusieurs) des dimensions caractéristiques d'un matériau est inférieure au libre parcours moyen électronique, modifient radicalement les niveaux d'énergie et les propriétés radiatives du matériau. On peut aussi citer le cas des phénomènes de transport dépendant du spin. Ils ne sont observables que lorsqu'une des dimensions de la structure concernée est inférieure au libre parcours moyen électronique. Schématiquement, cela revient à dire qu'un électron de spin donné conserve ce spin pendant la traversée d'une couche non magnétique.

- **effets d'interface ou de surface** : au niveau d'une interface, la structure est souvent différente de la structure dans le massif. La modification de la coordination des atomes, la présence de liaisons pendantes, ainsi que les interactions électrostatiques entre le substrat et le dépôt peuvent influencer la façon dont la matière s'organise. Ainsi, au niveau de l'interface, les propriétés d'un film peuvent être perturbées.

I.5. Phénomène de diffusion :

Le phénomène de diffusion est un phénomène très général dans la nature, qui correspond à la tendance à l'étalement d'espèces particules, atomes ou molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand [28].

A température ambiante, le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, il faudra chauffer le matériau à des températures voisines de 1000 °C

Dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement aux mécanismes de diffusion dans le milieu solide.

I.5.1. Les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique :

La diffusion est la migration d'une espèce sous le seul effet de l'agitation thermique. La migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force, par exemple une force électrostatique dans le cas d'espèces chargées, ou bien une force chimique; dans ce cas, la diffusion se superpose et se combine à cette migration [28].

Les mécanismes de diffusion mis en jeu dans un cristal vont dépendre de la nature du cristal et de la nature de l'espèce diffusante. On peut noter que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser; on parlera alors de mécanisme d'autodiffusion. L'autodiffusion est importante puisqu'elle permet notamment de créer des lacunes dans le réseau cristallin.

Les mécanismes ne seront possibles qu'à la condition que les espèces concernées soient suffisamment excitées (niveau d'énergie suffisant) pour statistiquement franchir les barrières d'énergie que constituent par exemple les barrières de potentiel atomique. Ces barrières de potentiel vont dépendre des mécanismes mis en jeu. Quatre principaux types de mécanisme de diffusion atomique peuvent exister [29].

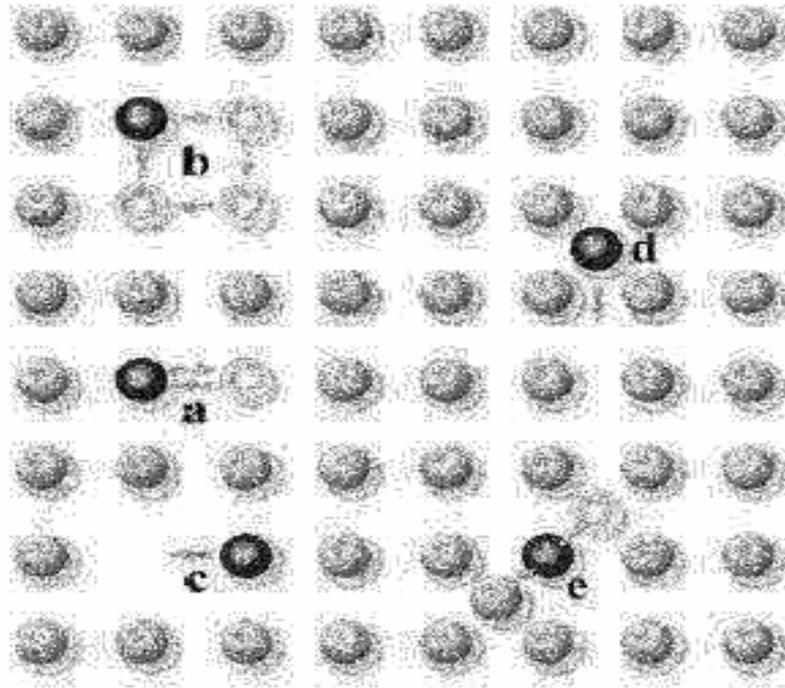


Figure I.10 : Mécanismes de diffusion dans un solide monoatomique :

(a) Echange direct, (b) Echange cyclique, (c) Mécanisme lacunaire, (d) Mécanisme interstitiel direct, (e) Mécanisme interstitiel indirect.

- ✓ **Les mécanismes d'échange** : il s'agit d'un échange simultané de position entre deux atomes voisins (cas a dans la figure I.10). Une variante peut être l'échange « en anneau », trois atomes ou plus s'échangent simultanément de proche en proche en décrivant un anneau (cas b dans la figure I.10).
- ✓ **Les mécanismes interstitiels** : Les atomes peuvent occuper un site interstitiel sans induire une déformation importante du réseau cristallin. Si la taille de l'atome interstitiel est petite comparée à l'espace interstitiel, l'atome peut alors migrer d'un site interstitiel à un autre soit directement, soit en passant par l'intermédiaire d'un site propre de réseau (cas d et e dans figure I.10).
- ✓ **Le mécanisme lacunaire** : correspondant à l'occupation d'une lacune ou vacance laissée par un atome du réseau cristallin qui peut, lui aussi se mouvoir en laissant des lacunes [28], C'est un type de mécanisme de diffusion important, particulièrement dans les métaux (cas c dans figure I.10) [29].

I.5.2. Les équations de diffusion :**I.5.2.1. Première loi de Fick :**

Considérons un élément (A) dissout à l'intérieur d'une matrice cristalline. A basse température le système est figé et l'impureté est immobile. Par contre, Si la température est suffisamment élevée, sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes de A sont mobiles et ils peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice. Ils sont alors soumis au phénomène de diffusion : une non-uniformité des variables thermodynamiques (une variation de la concentration de (A), toutes choses égales par ailleurs, en étant le cas le plus fréquent) entraîne un transport de matière (un déplacement des atomes (A)) à l'intérieur du solide. La diffusion est donc un processus non réversible dont le "moteur" est le gradient de potentiel chimique et qui a pour objectif d'uniformiser ce potentiel chimique. La description phénoménologique générale de ce processus n'est possible qu'à l'aide de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles [30].

Cependant, dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante soumise uniquement à son gradient de concentration, le phénomène se décrit très simplement à l'aide de la première loi de Fick, qui stipule que le flux d'impureté J (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps) est proportionnel au gradient de concentration C de l'impureté [30] :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}(C) \dots\dots\dots (I.1)$$

Le signe "-" de l'équation précédente traduit simplement le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations, ce qui est naturel pour pouvoir homogénéiser les concentrations.

Par définition, le coefficient de proportionnalité D est le coefficient de diffusion. Le flux étant généralement exprimé en atomes par ($cm^{-2}s^{-1}$) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube (cm^{-3}), D s'exprime alors en cm^2s^{-1} .

D dépend fortement de la température; quasi-nul à la température ambiante, ce coefficient est de l'ordre de l'unité en micron carré par heure pour des températures de l'ordre de 1100 °C.

I.5.2.2. Deuxième loi de Fick :

En régime non permanent, le flux de diffusion et la concentration sont fonction du temps et de la position. Afin de pouvoir déterminer le coefficient de diffusion, il est nécessaire de prendre en compte une équation de conservation de la matière. Dans le cas où les particules ne participeraient pas à une réaction (réaction chimique, réaction entre les différents types de sites dans le cristal, etc.), on utilise l'équation de continuité [30,31] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{grad } \vec{j} = 0 \dots\dots\dots (I.2)$$

En combinant les équations (I.1) et (I.2), on obtient la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{grad} (D \text{grad} C) \dots\dots\dots (I.3)$$

Dans le cas de cristaux cubiques ou de systèmes isotropes, le tenseur de diffusion se réduit à un scalaire D et la première loi de Fick s'écrit :

$$\vec{j} = -D \text{grad} C$$

Si de plus la concentration ne varie que dans la direction x , l'équation (I.3) se réduit à:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (I.4)$$

Si enfin, on peut supposer que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, l'équation (I.4) s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (I.5)$$

Du point de vue mathématique, l'équation (I.5) est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites [32]. Ces conditions sont généralement imposées d'un point de vue expérimental afin de pouvoir déterminer les valeurs des coefficients de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et ces lois simples. Nous donnerons en-dessous des solutions pour deux cas pratiques [30-31].

● **Diffusion depuis une couche mince :**

Il s'agit du cas pratique où l'espèce diffusante est déposée à l'instant initial sous forme d'un film mince à la surface ($x = 0$) d'un échantillon très épais. S'il n'y a pas d'évaporation de l'impureté, dès que la profondeur de pénétration est très grande devant l'épaisseur du film initial le profil de concentration suit une loi gaussienne à l'intérieur de l'échantillon :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \dots\dots (I.6)$$

Où Q est la quantité totale d'impureté déposée (et donc dissoute dans le matériau) :

$$Q = \int_0^{\infty} C(x) dx \dots\dots\dots (I.7)$$

● **Diffusion avec une concentration superficielle constante :**

Il s'agit du cas où une source extérieure infinie permet de maintenir à la surface de l'échantillon une concentration constante C_0 (constante par rapport au temps). La solution fait alors appel à une fonction classique des statistiques, la fonction erreur complémentaire:

$$C(x, t) = C_0 = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \dots\dots\dots (I.8)$$

$$\text{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-\eta^2) d\eta \dots\dots\dots (I.9)$$

Des tables donnent les valeurs de la fonction erreur complémentaire. Sa variation en fonction de $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ est donnée sur la figure I.11, en échelle linéaire et semi-logarithmique.

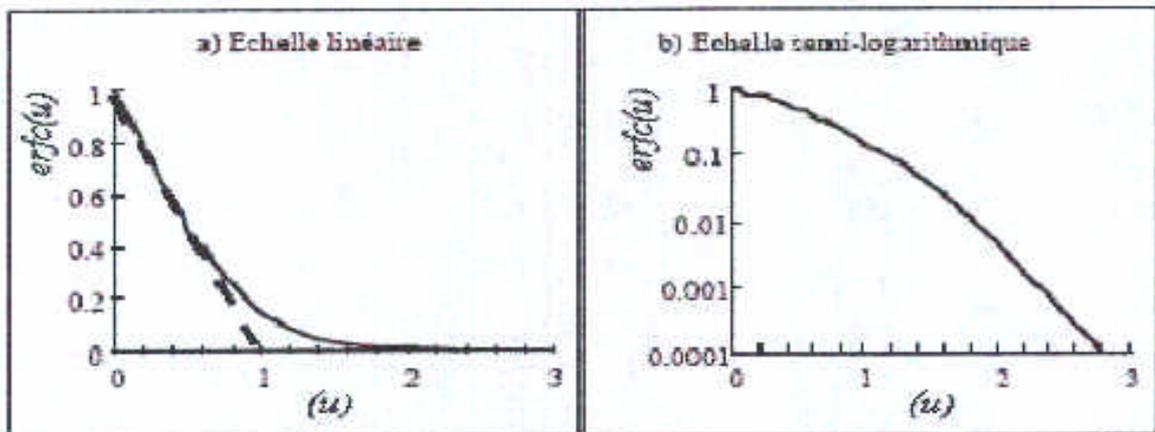


Figure I.11: Fonction erreur complémentaire.

I.5.3. Expression du coefficient de diffusion en fonction de la température :

La température est le paramètre essentiel d'activation de la diffusion. Elle contrôle la concentration et la mobilité des défauts et par ce biais la mobilité des atomes au sein du réseau. Dans un cristal, chaque atome oscille autour de son site qui représente sa position moyenne. A température croissante, les oscillations s'amplifient et augmentent ainsi les chances de saut d'un atome d'un site à l'autre.

En raisonnant à partir d'un mécanisme de diffusion lacunaire (le raisonnement serait identique pour tout autre mécanisme), on peut montrer que la fréquence de sauts Γ de l'atome vers un site lacunaire voisin est égale à la probabilité qu'il y ait une lacune à cette position, multipliée par la fréquence moyenne ω à laquelle l'atome peut sauter dans une lacune :

$$\Gamma = N \times \omega \dots\dots\dots (I.10)$$

Où N : est la fraction atomique de lacunes à l'équilibre, donnée par la formule de Boltzmann [32].

$$N = \exp \left(\frac{-\Delta G_f}{k_\beta T} \right) \dots\dots\dots (I.11)$$

Où ΔG_f est l'enthalpie libre de formation des lacunes (en eV), k la constante de Boltzmann et T la température (en Kelvin).

Pour sauter d'un site à la lacune, l'atome doit franchir une barrière de potentiel caractéristique de la structure du cristal et de la nature des proches voisins. Pour cela, il faut fournir une certaine énergie enthalpie libre de migration ΔG_m . L'agitation thermique fait osciller l'atome autour de sa position d'équilibre à une fréquence γ La probabilité que l'agitation thermique fournisse l'enthalpie libre ΔG_m nécessaire à franchir la barrière est donnée par :

$$p = \exp \left(\frac{-\Delta G_m}{k_\beta T} \right) \dots\dots\dots (I.12)$$

On peut ainsi exprimer la fréquence moyenne de saut ω de l'atome vers une lacune par :

$$\omega = \gamma \exp \left(\frac{-\Delta G_m}{k_\beta T} \right) \dots\dots\dots (I.13)$$

Et donc la fréquence de saut Γ s'écrit :

$$\Gamma = \gamma \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{k_\beta T}\right) \times \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{k_\beta T}\right) \dots\dots\dots (I.14)$$

Le coefficient de diffusion D étant proportionnel à la fréquence de saut de l'atome et à la longueur du saut [32], on peut écrire :

$$D \propto \gamma \exp\left(\frac{-\left(\Delta G_m + \Delta G_f\right)}{k_\beta T}\right) \dots\dots\dots (I.15)$$

Si on décompose l'enthalpie libre ΔG en terme d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS suivant la relation thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

on obtient :

$$D \propto \gamma \exp\left(\frac{-\left(\Delta H_m + \Delta H_f\right)}{k_\beta T} + \frac{-\left(\Delta S_m + \Delta S_f\right)}{k_\beta}\right) \propto \gamma \exp\left(\frac{\Delta S}{k_\beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_\beta T}\right) \dots\dots (I.16)$$

avec:

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m \quad \text{et} \quad \Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$$

On peut écrire, ainsi, le coefficient de diffusion D , quel que soit le mécanisme de diffusion, de la façon suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_\beta T}\right) \dots\dots\dots (I.17)$$

Où D_0 est le coefficient préexponentiel de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ΔH l'enthalpie (ou énergie) d'activation de la diffusion par mole d'atomes (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) et R la constante des gaz parfaits (= $8.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). ΔH correspond aussi à l'énergie minimale nécessaire au processus d'extraction de l'atome de son site et de sa migration et est différente suivant les mécanismes de diffusion mis en jeu. On remarque également que le coefficient de diffusion augmente de manière exponentielle lorsque que la température augmente.

I.5.4. Les divers types de diffusion :

Le cas plus simple de diffusion est la migration d'une espèce chimique dans son propre réseau : diffusion de A dans A . Dans ce cas les sauts sont complètement aléatoires car rien ne distingue la configuration de l'atome avant ou après le saut. On parle d'autodiffusion aléatoire. Pour mesurer ce coefficient de diffusion, l'expérience consiste à faire diffuser un

atome marqué (par exemple un isotope) dilué dans le solide pur : diffusion de A^* dans A . Ce type d'expérience ne donne pas exactement le coefficient d'autodiffusion aléatoire car le traceur est discernable des atomes normaux du réseau. Le coefficient sera modifié par un facteur de corrélation et aussi par un effet isotopique qui traduit la différence de masse entre le traceur et l'atome normal du réseau.

L'hétérodiffusion est la diffusion d'un atome étranger dilué (de telle sorte que la composition du cristal reste pratiquement inchangée) dans le réseau d'un atome en position normale : diffusion de B en faible concentration dans A .

On désigne par interdiffusion ou diffusion chimique, les expériences dans lesquelles apparaissent de forts gradients chimiques : diffusion après mise en contact de deux solides purs A et B . Dans ce cas le coefficient de diffusion n'est a priori plus indépendant de la concentration [33].

Dans ce chapitre, nous donnerons une étude bibliographique sur les carbures des métaux de transition, et en cas particulier les carbures de tungstène.

II.1. Carbures des métaux de transition :

Les carbures sont des combinaisons de carbone avec un autre élément ou plus, du système périodique, qui peut appartenir aux groupes IA, IIA, IIIA et peut être aussi un métal de transition du groupe IV, V, VI [34]. Les éléments métalliques généralement forment des carbures et des nitrures ; ils peuvent être divisés en plusieurs types avec différentes structures et caractéristiques physico-chimiques [35]. Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont des composés contenant deux types d'atomes dont un type est un métal de transition, comme le Ti, le W, ...etc et l'autre est du carbone ou azote. Pour la brièveté, ils sont marqués comme métal, Me = Ti, W..., et le non-métal, par Y = C, N, où Me et Y présentent le types d'atomes, respectivement [36].

Les carbures des métaux de transition sont groupés selon la position du métal de transition dans le tableau périodique (tableau mondéliév). Lorsque l'atome de carbone s'insère dans le réseau, la structure de métal varie (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Les groupes des carbures des métaux de transition [37-39].

| Noms | Synonymes formules | Struct. Cristal. Couleurs | Utilisations |
|----------------------|--------------------------|--|--|
| Carbone | C | amorphe noir | nucléaire |
| Carbure de bore | B ₄ C | rhomboédrique noir | mécanique, nucléaire |
| Carbure d'hafnium | HfC | / | carbure d'insertion |
| Carbure de Niobium | NbC | Cubique | / |
| Carbure de silicium | SiC | hexagonale ou cubique incolore - noir | thermique, thermomécanique, mécanique, électrique, électronique, nucléaire, chimique et militaire. |
| Carbure de Tantale | TaC | cubique noir | carbure d'insertion |
| Carbure de Tungstène | W ₂ C WC | hexagonale hexagonale noir | mécanique |
| Carbure de titane | TiC | Cubique | carbure d'insertion et mécanique |
| Carbure de titane | Ti ₂ C | Hexagonale | / |
| Carbure de Vanadium | VC | Cubique | / |
| Carbure de Vanadium | V ₂ C | Hexagonale | / |
| Carbure de Zirconium | ZrC | Cubique | carbure d'insertion |
| Graphite | C | hexagonale noir | fibres réfractaires |
| Carbure de molybdène | MoC Mo ₂ C | hexagonale hexagonale | / |

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 chimique, une grande dureté, une très bonne conductivité thermique et électrique, et une bonne résistance à la corrosion [40]. Mais ils sont très fragiles. Toutes ces propriétés justifient leurs applications technologiques, soit comme matériaux massifs ou comme des couches minces [41].

II.2.1. Propriétés structurale :

a)- La structure cristalline :

La plupart des carbures des métaux de transition sont des composants interstitiels où les atomes de carbone s'incorporent dans le réseau du métal de transition. La géométrie des sites interstitiels et la liaison entre le carbone et le métal sont des caractéristiques nécessaires pour déterminer la structure cristalline des carbures. La structure des carbures des métaux de transition se détermine selon la règle de Hägg. Cette règle est développée empiriquement les structures des borures, des carbures, des halogénures, et des nitrures en métal de transition [42].

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 atomique de l'élément interstitiel et r_M est le rayon atomique du métal) 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 complexe.

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 distinguent selon le type de réseau cristallin des atomes de métal [43].

Dans le première type 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 octaédrique ou dans le centre du prisme trigonal. Par contre, dans le deuxième type 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.

Dans les deux types de carbures interstitiels, la coordinence du carbone est de 6, et à l'extérieur des intervalles de solubilité, l'excès éventuel d'atomes est présent comme métal ou comme carbone libre mélange 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 [43-44].

- a- Structure avec atomes de carbone isolés ayant une coordinence 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).

Généralement, on distingue trois genres de structure des carbures des métaux de transition (figure II.1) selon le type de réseau de métal :

- ✓ La structure B1 (NaCl), où les sites interstitiels octaédriques de l'élément métallique, de type (CFC), sont totalement occupés par les atomes de carbone. Elle présente le monocarbure stœchiométrique des groupes IV et V. Par exemple TiC, ZrC, HfC, VC, NbC et TaC.
- ✓ la structure L'_3 , où les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédrique du sous-réseau de l'élément métallique, de type hexagonal compact (Hcp) existe dans les composés stœchiométriques de type M_2C . par exemple V_2C , Ta_2C , Mo_2C et W_2C .
- ✓ la structure WC, où les atomes de carbone occupent les sites interstitiels du centre d'un prisme trigonal du sous réseau de l'élément métallique, est hexagonal simple.

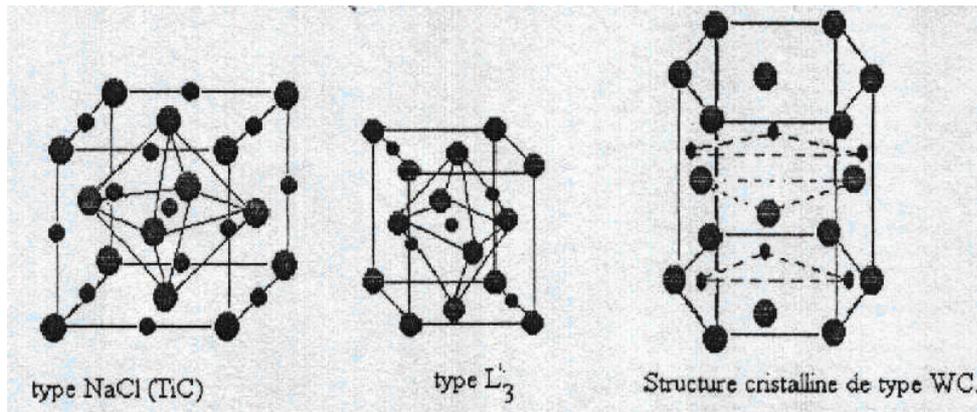


Figure II.1 : Trois genres de structures des carbures des métaux de transition.

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 [42].

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 Hcp, 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 [42].

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.

b)- Les liaisons cristallines :

Les composantes réfractaires et parmi elles les carbures étant connus par la complexité de leurs structures cristalline.

Il y a trois types des liaisons qu'existent dans les carbures [43-45].

- 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 [43,45].

Les carbures métalliques sont caractérisés par des bandes électroniques délocalisées étendues sur tous les réseaux, 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 [42].

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 [45].

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 II.2), tout en sachant que ces propriétés sont très dépendantes de la technique d'élaboration. Il existe un grand nombre des composés possèdent 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.

Tableau II.2: Les propriétés physiques et mécaniques des carbures des métaux de transition.

| matériaux | Température de fusion (°C) | Dureté (Kg/mm ²) | Module d'Yong (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 (10 $\bar{1}$ 0) | 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</i> (diamant) | 3800 | 7600 | 7600 | 10 ¹⁸ | -- |

Les caractéristiques qu'on pourrait tirer du tableau II.2 ci-dessus sont les suivantes : [42, 45,46].

a) - **La température de fusion :**

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.

Pour les métaux, le maximum des points de fusion est observé entre les groupes V et VI, tandis que pour les carbures, il est dans le groupe V et pour les nitrures dans le groupe IV.

b) - **La dureté :**

Dans le cas des carbures, la dureté représente une de leurs propriétés les plus significatives. Les valeurs de la dureté des carbures sont très élevées en comparaison avec les nitrures, et les métaux purs, mais ces valeurs de dureté varient en fonction du mode de préparation du carbure (la température de préparation, la pression, l'épaisseur de la couche et la technique de mesure utilisée,...etc.).

Généralement, les métaux les plus durs ont une énergie de cohésion élevée, une courte longueur de liaison et une forte liaison de valence. Les carbures des métaux de transition ayant des liaisons de type ionique, métallique et covalent. La liaison ionique et métallique réduit la dureté du cristal.

➤ Dans les couches minces des carbures des métaux de transition, le renforcement de la finesse des grains est démontré par la relation de Hall Petch [47]: $H = H_0 + Kd^{1/2}$

avec:

- H : est la dureté de polycristal.
- H_0 : est la dureté intrinsèque pour un monocristal.
- D : est la taille moyenne des grains.
- K : est une constante de matériaux.

Mais ils ont remarqué que cette relation est valable pour les couches monophasées dont la taille de grain est inférieure à 20 nm.

c) - **Le module de 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.

d) - **La résistivité électrique :**

Les matériaux peuvent être classifiés comme conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Les conducteurs 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.

e) - **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 [10]. Les coefficients de dilatation thermique augmentent en partant des carbures covalents, puis métalliques jusqu'à ioniques [45].

La dilatation thermique linéaire peut être définie en fonction de la température par l'équation suivante [48] :

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

$$\text{avec : } \bar{\alpha} = \alpha_0 + \alpha_1(T - 25) \quad / \quad \begin{cases} \alpha_0 \approx 10^{-5} / ^\circ C \\ \alpha_1 \approx 10^{-5} / ^\circ C^2 \end{cases}$$

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

En plus de ces propriétés précédentes, les carbures des métaux de transition sont caractérisés également par :

f) - **La réfractérité :**

Les carbures des métaux de transition des groupes IV et IIV sont caractérisées par la réfractérité, c'est-à-dire ils ont un haut point de fusion (la température de décomposition (tableau II.2)) [49], en plus ils ont une résistance appropriée aux déformations mécaniques à une haute température. D'après la théorie de Branski, la réfractérité des métaux dépend de la configuration électronique des atomes de ces métaux [43].

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.

R.Halimi et al. [50] ont étudié l'adhérence des films minces de carbure de titane en fonction de la température, ils ont rapporté que l'adhérence augmente avec la température de recuit jusqu'à 1000 °C et aucune perte d'adhérence n'a été observée, même pour une charge de 1000 g.

h) - **Les contraintes résiduelles** :

➤ **Notion de contraintes** :

On dit qu'un corps est en état de contrainte quand il est soumis à l'action de forces extérieures ou de façon plus générale quand un de ses éléments exerce une force sur les éléments voisins [51].

Pratiquement toutes les couches minces élaborées par PVD présentent des contraintes internes [52]. Ces contraintes induites par les différentes étapes de dépôt, les traitements thermiques et thermomécaniques (ou de diffusion) sont dites contraintes résiduelles [53-54].

Les contraintes résiduelles sont des contraintes statiques qui existent dans un système isolé soumis à aucune force ni moment extérieur et qui se trouvent en équilibre mécanique [55]. Comme les matériaux ne sont pas jamais parfaitement continus et présentent des hétérogénéités (discontinuité de structure, joints de grains, inclusions, dislocations...). Les sources de contraintes peuvent provenir de déformations aux échelles macro, micro ou submicroscopique.

➤ **Ordres de contraintes** :

Une classification de contraintes en trois ordres a été proposée il y a quelques années [51,55].

- 1- Les contraintes résiduelles du 1^{er} ordre σ' sont homogènes sur plusieurs grains. Elles peuvent atteindre localement des valeurs très importantes, mais elles sont nulles à l'échelle de l'échantillon.
- 2- Les contraintes résiduelles du 2^{ème} ordre σ'' sont homogènes à l'intérieur d'un grain ou d'une phase. Elles sont dues à l'accommodation des déformations résultantes des désorientations cristallines entre grains, le retour élastique de chaque grain étant diffère de celui des autres grains.

- 3- Les contraintes résiduelles du 3^{ème} ordre σ''' sont homogènes sur les petits domaines de deux solide (quelques distances interréticulaires). Ces contraintes sont dues à l'accommodation des déformations par les défauts présents dans le réseau telles que les lacunes, les dislocations, les inclusions...

En réalité l'état de contraintes résiduelles dans un corps solide résulte de la superposition des contraintes d'ordre 1, 2, et 3.

➤ **L'origine des contraintes résiduelles** : on distingue trois origines de contraintes dans le revêtement [56] :

- 1- **Contraintes intrinsèques** : elles résultent de la croissance du revêtement. Plusieurs facteurs engendrent ce type de contrainte, comme le bombardement ionique lors de la déposition de revêtement qui peut introduire des contraintes de compression dans la couche superficielle où l'énergie des atomes qui bombardent est plus grande lorsque la pression est faible. Les impuretés du gaz introduisent aussi des contraintes élevées dans les couches minces, la formation d'oxydes aux joints de grains introduit aussi des contraintes de compression. La coalescence des grains et les transformations de phases influent également sur les contraintes intrinsèques.
- 2- **Contraintes thermiques** : elles résultent de la différence des coefficients de dilatation (expansion) entre le dépôt et le substrat. Pendant la déposition de revêtement, les contraintes intrinsèques décroissent avec la température du substrat (figure II.2).
- 3- **Contraintes externes** : elles sont dues aux déformations des revêtement/substrat.

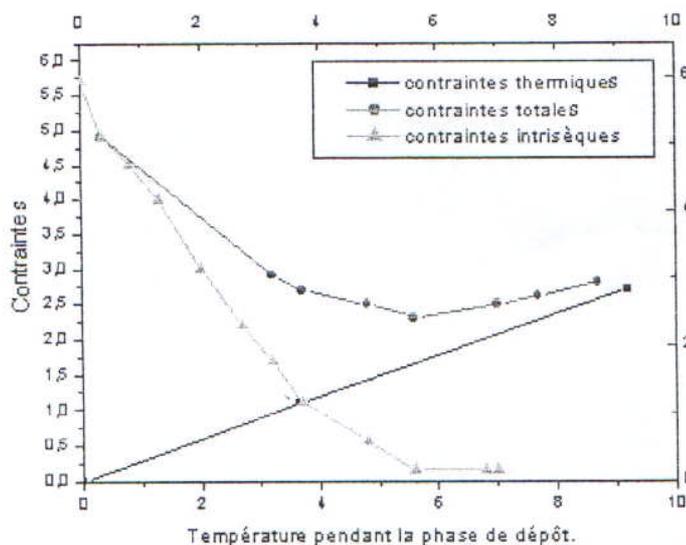


Figure II.2 : Contribution des contraintes thermiques et intrinsèques.

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 II.3 résume les méthodes utilisées en métallurgie des poudres pour préparer les carbures polycristallins [2,43]. 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 chaud.

Tableau II.3 : Méthodes de préparation de carbures.

| Méthodes | Réactions |
|---|---|
| <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> | $Na_2O B_2O_3 + NaCO_3 + LiF + MoO_3 \rightarrow MoC$ |

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 suit sa liaison avec les atomes métalliques [57].

La différence fondamentale entre le procédé de déposition avec introductions de gaz réactifs (N_2 , CH_4 , ...) dans l'enceinte et celui qui fait recours aux recuits réside dans la qualité de l'adhérence des couches au substrat. En effet, la faible adhérence du film à son substrat, l'inhomogénéité de la composition et la présence de gaz explosif (toxique) sont les principaux problèmes posés lors de la déposition directe de carbure ou de nitrure de métaux de transition par PVD ou CVD. Alors que dans le second procédé, l'interface n'existe pratiquement pas, vu l'interdiffusion des éléments du substrat dans le film. On obtient ainsi, une quasi-continuité de la matière du substrat au revêtement et une adhérence très forte des couches au substrat.

II.4. Carbures de tungstène : propriétés et applications

Le tungstène pur est un métal de transition de couleur allant du gris acier au blanc étain. Il a le plus haut point de fusion ($3422\text{ }^\circ\text{C}$) et la plus grande résistance de traction à une température supérieure à $1650\text{ }^\circ\text{C}$. Sa résistance à la corrosion est excellente, et il forme une couche protectrice en oxyde lorsqu'il est exposé à l'air [58]. Le tungstène peut être employé comme un métal pur ou mélangé à d'autres métaux pour faire des alliages [59].

Le carbure de tungstène est l'un de ces alliages, il est composé d'un alliage de tungstène et de carbone qui est obtenu par une suite de réaction chimique. Puisque son point de fusion est d'environ $2800\text{ }^\circ\text{C}$, il est impossible de mettre en forme par fusion [60]. 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 [46].

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 [61].

II.4.1. Propriétés structurale :

Les métaux du groupe VIA forment des carbures de forme M_2C et MC . Le système W-C a été étudié par Rudy [62]. Il comporte deux composés : le WC se cristallise en structure hexagonal simple, et son paramètre de maille est $a = 2.9065\text{ \AA}$, $c = 2.8366\text{ \AA}$; tandis que le W_2C a une structure hexagonal compacte [63].

Le diagramme de phase du système W-C en fonction de la température et du pourcentage de carbone est représenté sur la figure II.3. En consultant ce diagramme, on

constate que le système W-C présente trois grandes zones. La première contient la phase W_2C , la deuxième contient la phase WC_{1-x} , et la troisième contient la phase WC.

La première phase W_2C se cristallise à une structure hexagonale compacte (L_3) (figure II.4-a) où les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédriques disponibles [63]. Cette phase apparaît sous trois formes allotropique [62]: hexagonal commandé entre 1500 et 2450 K, orthorhombique entre 2450 et 2750 K, et Hcp entre 2750 et 3050 K. La deuxième phase WC_{1-x} se cristallise en un réseau cubique à face centrée (B1) (figure II.4-b) où les atomes de carbone occupent tous les sites interstitiels octaédriques du réseau du métal, et donnent lieu à un deuxième réseau CFC inséré dans le premier. Tandis que, la troisième phase WC se cristallise à une structure hexagonale simple (figure II.4-c) où les atomes de carbone prennent les positions $(1/3, 2/3, 1/2)$ dans la maille unitaire.

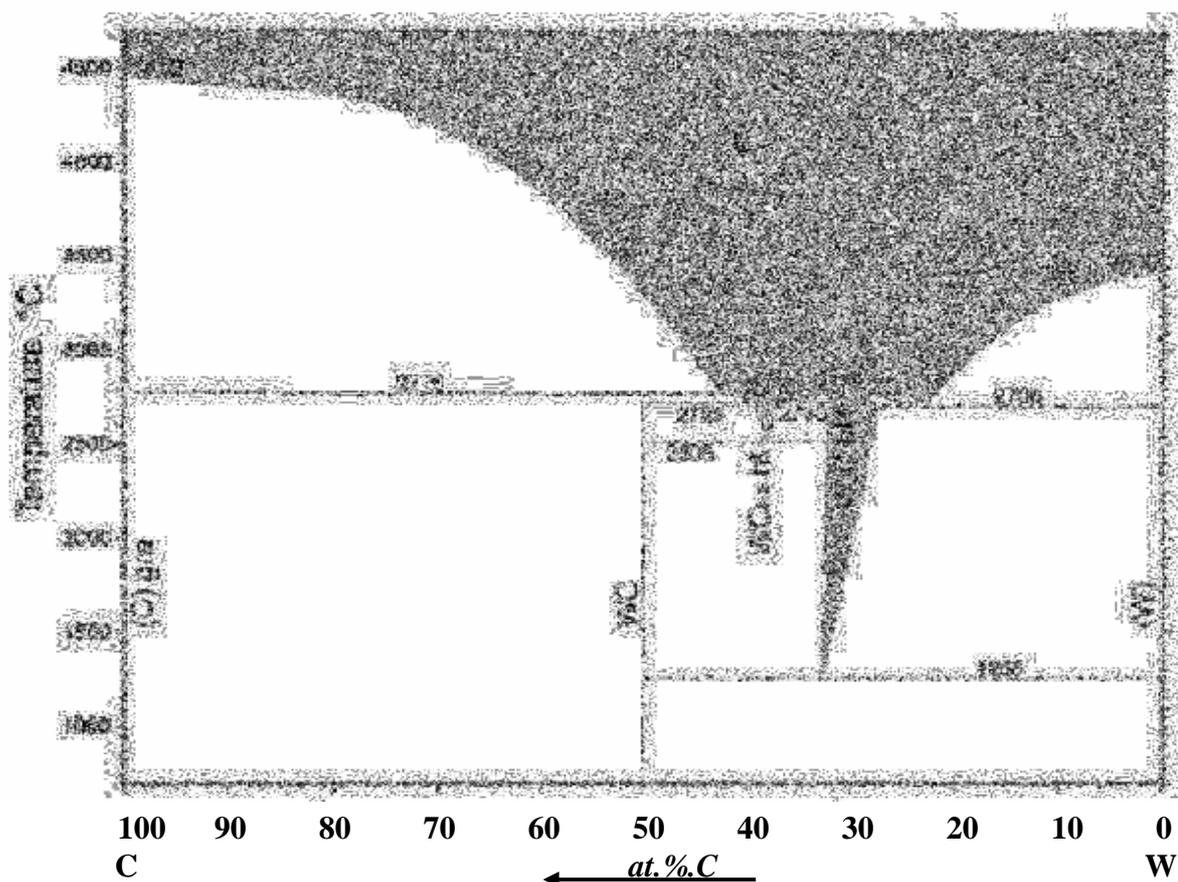


Figure II.3 : Le diagramme de phase du système W-C en fonction de la température et du pourcentage de carbone.

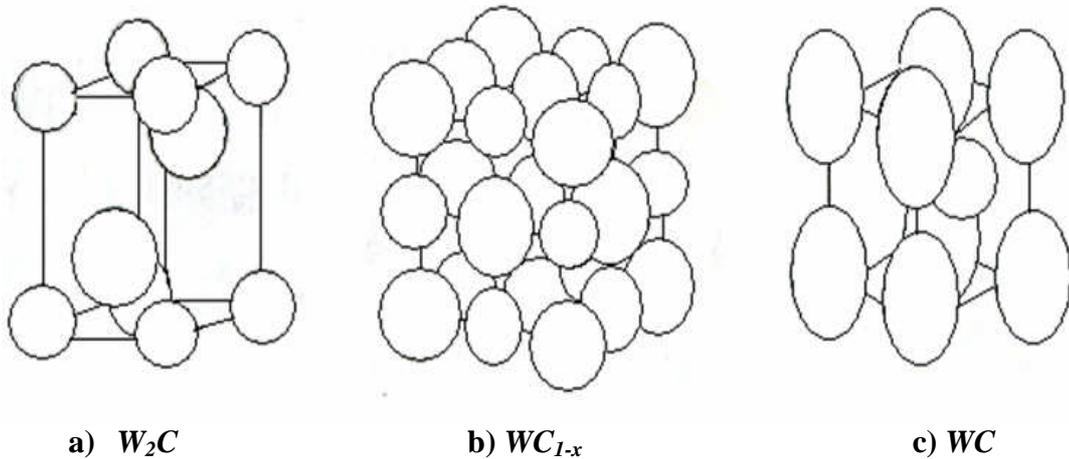


Figure II.4 : Les différentes structures cristallines des carbures de tungstène [64-65].

La 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 [66]. Les phases de stœchiométries 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 [66]. La figure II.5 montre les positions atomiques de C et W dans les deux phases WC et W_2C [67].

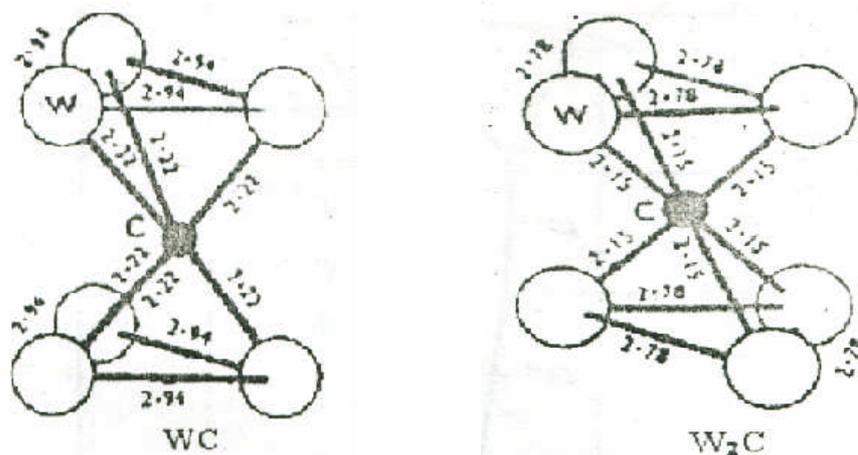


Figure II.5: Les positions atomiques du carbone et de tungstène dans les phases WC et W_2C [67].

II.4.2. 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 (2200 Kg/mm^2 et 3000 Kg/mm^2) est observée pour les deux carbures WC et W_2C 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 ($22 \mu\Omega.\text{cm}$) par rapport au tungstène ($5.39 \mu\Omega.\text{cm}$). Elle lui permet d'être classé parmi les matériaux conducteurs [42], un bas coefficient de dilatation thermique (5.2mm/k), un module d'élasticité extrêmement important et 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. Le tableau II.4 représente les propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène.

Tableau II.4 : Propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène.

| Propriétés | Tungstène | Carbure de tungstène |
|--|---------------------------|------------------------------|
| Formule moléculaire | W | WC |
| Structure cristalline | Cubique Centré | Hexagonale simple |
| Paramètre de maille : $a (\text{Å}) ; c (\text{Å})$ | $a = 3,165$ | $a = 2.9065$ $c = 2.8366$ |
| Dureté (kg/mm^2) | 360 | 2200 |
| Point de fusion ($^\circ\text{C}$) | 3680 | 2870 |
| Module de Young (GPa) | 407 | 720 |
| Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) | 174 | 84.02 |
| Résistivité ($\mu\Omega.\text{cm}$) | 5,39 | 22 |
| coefficient de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1}) | 4,59 | 5.2 |
| Densité (g/cm^3) | 19,3 | 15.8 |
| Couleur | gris acier au blanc étain | gris-noir |
| Résistance à la traction (GPa) | / | 0.3448 |

II.4.3. Application de carbure de tungstène

Grâce à leurs propriétés remarquables, Les revêtements durs en carbure de tungstène sont très importants dans l'industrie et les diverses applications technologiques. Ils sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composants à haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire [37-39]. Les carbures de tungstène utilisés aussi comme des couches résistants à la corrosion, à l'érosion et à rayer pour des bijoux. Ces derniers sont également utilisés dans la fabrication des abrasifs et des roulements. En plus, les carbures de tungstène sont également trouvés comme les métaux nobles tels que Pt, Pd et Ir dans l'industrie de catalyse (comme catalyseurs dans les réactions de synthèse d'hydrogénation, de méthanisation et d'ammonium). En raison de leurs basses résistivités électriques et leurs stabilités chimiques et thermiques, les couches minces des carbures de tungstène sont utilisées comme barrière de diffusion dans l'industrie de microélectronique [68].

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

III.1. Préparation des échantillons :

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 nettoyage qui précèdent chaque dépôt, le but est d'avoir des surfaces planes et propres.
- **Le dépôt des couches minces suivant une méthode appropriée.**

III.1.1.Préparation des substrats :

Les aciers à coup rapide sont caractérisés par une dureté élevée à la température ambiante, comprise entre 60 et 70 HRC et par une résistance à l'adoucissement élevée. Leurs teneurs en carbone sont supérieures ou égales à 0.7 % en masse. Dans le cadre de notre étude on a utilisé des substrats d'acier de nuance XC70 avec une concentration à peu près 0,7 % en masse de carbone (d'après AFNOR).

Les substrats d'acier sont découpés par une tronçonneuse (avec un disque en SiC très fin) sous forme de petites plaquettes rectangulaires (12mm x 10mm) d'épaisseur de 2mm, cette découpe se fait sans échauffement des bords des substrats.

Tableau III.1 : 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 |

Le tableau III.1 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. Pour cela ces substrats ont subi (avant la déposition des couches minces de tungstène) les traitements mécaniques et chimiques suivants:

- Polissage mécanique.
- Nettoyage chimique et ionique.

a)- Polissage mécanique :

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales dans des conditions métallographiques standard (le dégrossissage et le finissage) la première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés (en SiC) en rotation à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des papiers de feutre en rotation en présence d'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 [68]. 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.

b)- Nettoyage chimique et ionique :

Après le polissage mécanique, les substrats subissent un nettoyage (dégraissage) pour éliminer les contaminations organiques (graisse, poussières, etc.). Il s'opère avec des solvants organiques (acétone, alcool, ...) et il faut prévoir un rinçage à l'eau courante, puis à l'eau distillée, ensuite séchage à l'air chaud. Après ça, on fait immerger les substrats dans les bains suivants :

- Dégraissage pendant 10 min dans un bain de trichloréthylène activé aux ultrasons.
- Lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons.
- Lavage pour une deuxième fois pendant 10 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.

Enfin, et juste avant la déposition de la couche de tungstène, on expose les substrats à un faisceau d'ions d'argon par exemple [69] pendant 10 min. Le bombardement est in-situ sous une pression de 1Pa et avec une tension de 1000V et un courant de 100mA, 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.

III.1.2. Préparation du dépôt de tungstène:

On a réalisé 03 séries d'échantillons (couche mince de tungstène / substrat d'acier XC70). Les couches minces de tungstène sont déposées par la technique de pulvérisation cathodique (RF) dans un vide de 10^{-7} mbar. Les conditions du dépôt des couches minces de tungstène pour les trois séries, sont résumées ci-dessous (tableau III.2) : Les températures de dépôts sont identiques. La cible utilisée est de tungstène pur (99.99%) d'un diamètre de quelques centimètres. La puissance de décharge a été maintenue constante à 2000 W, la vitesse de déposition est d'environ 1350 Å/min. La distance entre la cible et les substrats était fixée à 150 mm, on peut noter que le temps total de dépôt dans les trois séries est différent d'une série à l'autre: c'est-à-dire on a élaboré des échantillons de différentes épaisseurs pour les couches minces de tungstène, la première série d'échantillons (d'épaisseur 2µm), la deuxième série (d'épaisseur 4µm) et enfin la troisième série (d'épaisseur 6µm).

Tableau III.2: Les conditions expérimentales de dépôt des couches minces de tungstène.

| | <i>Série 01</i> | <i>Série 02</i> | <i>Série 03</i> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| <i>La cible</i> | Tungstène | Tungstène | Tungstène |
| <i>Vide (mbar)</i> | 10^{-7} | 10^{-7} | 10^{-7} |
| <i>température de dépôt (°C)</i> | 500 | 500 | 500 |
| <i>La puissance de décharge (W)</i> | 2000 | 2000 | 2000 |
| <i>La vitesse de déposition (Å/min)</i> | 1350 | 1350 | 1000 |
| <i>Distance entre la cible et le substrat (mm)</i> | 150 | 150 | 150 |
| <i>temps de dépôt (min)</i> | 15 | 30 | 60 |
| <i>Epaisseur de la couche (µm)</i> | ≈ 2 | ≈ 4 | ≈ 6 |

III.1.3. Les traitements thermiques appliqués (recuits) :

Afin de provoquer la réaction entre les constituants des échantillons (W, Fe, C), et par conséquent la formation des carbures à l'interface substrat/revêtement, les échantillons (couches minces/substrats) ont subis des traitements thermiques (recuits) sous vide secondaire pour éviter l'oxydation. Ces traitements sont effectués à diverses températures et pendant différentes durées comme indiqué dans le tableau III.3 suivant:

Tableau III.3 : Différents recuits thermiques utilisés.

| | | | | | | | |
|----------|---------------------------------|-----------|-----|-----|------|------|------|
| Série 01 | Température de recuit Tr (°C) | 600 | 700 | 800 | 800 | 900 | 1000 |
| | Temps de recuit tr (min) | 30 | 30 | 30 | 60 | 30 | 30 |
| | Vide utilisé (torr) | 10^{-7} | | | | | |
| Série 02 | Température de recuit Tr (°C) | 800 | 800 | 900 | 1000 | | |
| | Temps de recuit tr (min) | 30 | 60 | 30 | 30 | | |
| | Vide utilisé (torr) | 10^{-7} | | | | | |
| Série 03 | Température de recuit Tr (°C) | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | |
| | Temps de recuit tr (min) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| | Vide utilisé (torr) | 10^{-7} | | | | | |

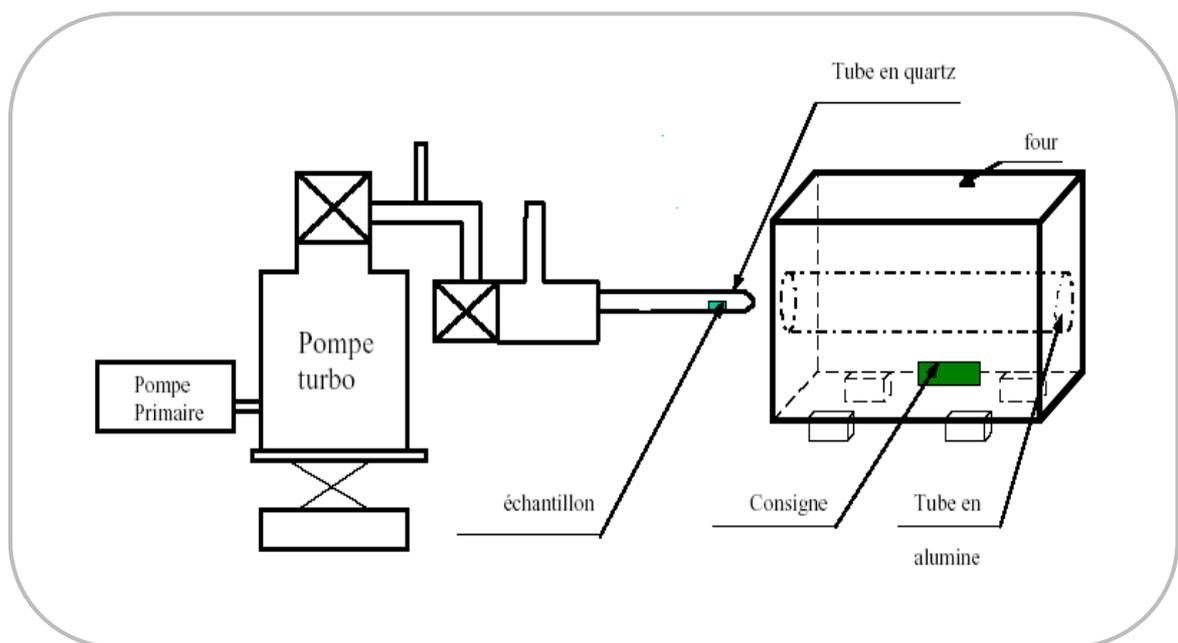


Figure III.1 : Montage expérimental du système de recuit utilisé.

Les traitements thermiques de nos échantillons ont été faits au laboratoire de physique de l'université Farhat Abbas - Sétif. Les échantillons sont introduits dans un tube en quartz (figure III.1) raccordé à un groupe de pompage, constitué de deux pompes primaire et secondaire, destiné à évacuer l'air jusqu'à une pression égale 10^{-7} torr. Ce tube est chauffé à l'aide d'un four de type F21130 (modèle 21100). La figure III.1 montre le montage expérimental du système de recuit utilisé.

III.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, par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Donc pour l'étude de ces revêtements, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence des plusieurs facteurs de dépôt qui sont entre autres: le substrat, l'épaisseur de la couche du revêtement, les paramètres de dépôt, la polarisation du substrat, la concentration du carbone dans le substrat, la concentration et la vitesse du gaz réactif. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation des matériaux.

La caractérisation des couches des carbures de tungstène s'appuie sur des méthodes variées:

- La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure, la taille de grain et les contraintes.
- Le microscope optique et la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie de la surface.
- Les essais Vickers pour mesurer la micro-dureté de ces revêtements.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours de divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

III.2.1.1. Le principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure. III.2.

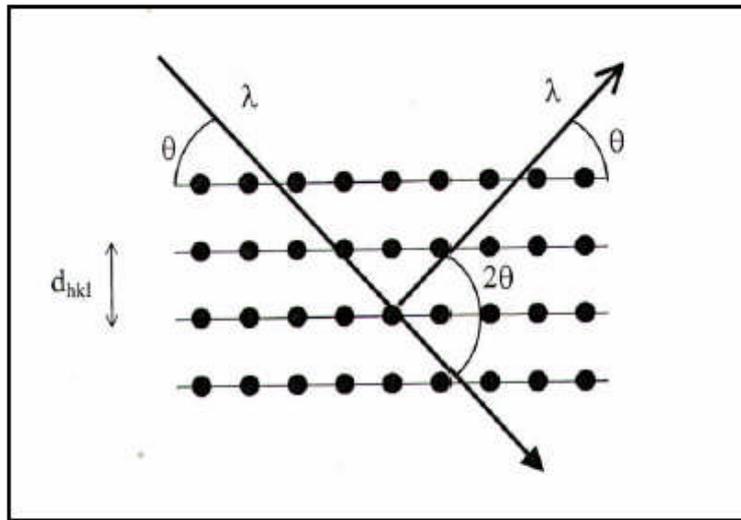


Figure III.2 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad \text{..... (III.1)}$$

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.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [70].

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.

III.3.1.2. Les conditions expérimentales :

L'enregistrement des spectres, d'intensité I diffractées en fonction de 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de poudre, automatisé Siemens de type (BRUKER-AXS type D8) (figure III.3) opérant en géométrie Bragg - Brentano, suivant les conditions suivantes:



Figure III.3 : Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

- La source des rayons X est produite par une anticathode cuivre, alimentée par un générateur tension - courant de 35 kV – 30 mA.
- Le rayonnement X utilisé est K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu\alpha} = 1.54056\text{\AA}$) obtenu par un monochromateur germanium.
- L'échantillon est placé sur une tête goniométrique.
- Les spectres de DRX des échantillons sont enregistrés pour 2θ compris entre 20° et 120° avec un pas de 0.02° .
- L'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite en utilisant les fichiers ASTM.

III.3.1. 3. Détermination de la taille des gains :

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 [71-72] donnée par la relation III.2. Celle-ci 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.

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

Où :

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure III.4) ; en anglais FWHM (Full width half maximum).

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.

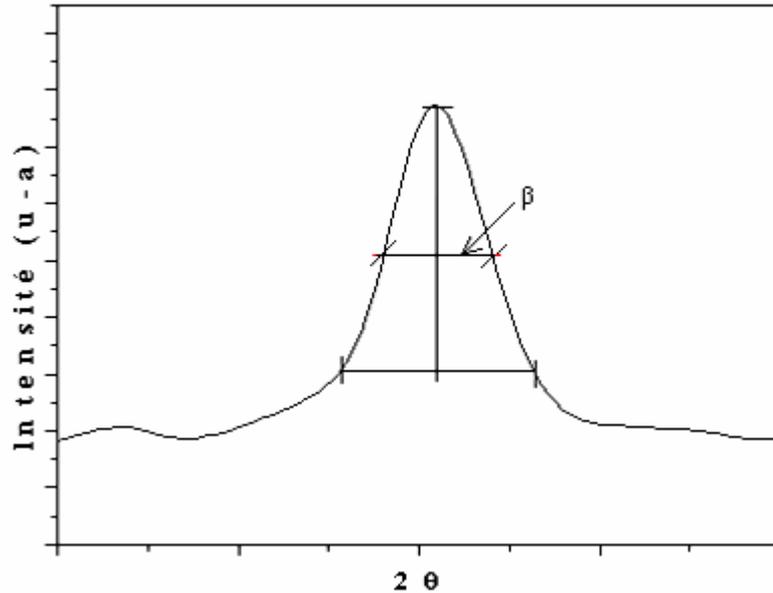


Figure III.4: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

III.3.2. La 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.

III.3.2.1. Le principe :

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 secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure III.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.

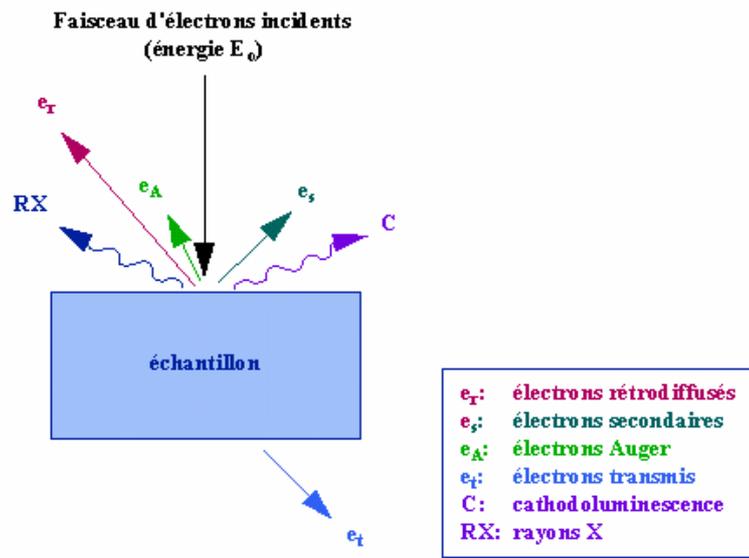


Figure III.5 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (figure III.6).

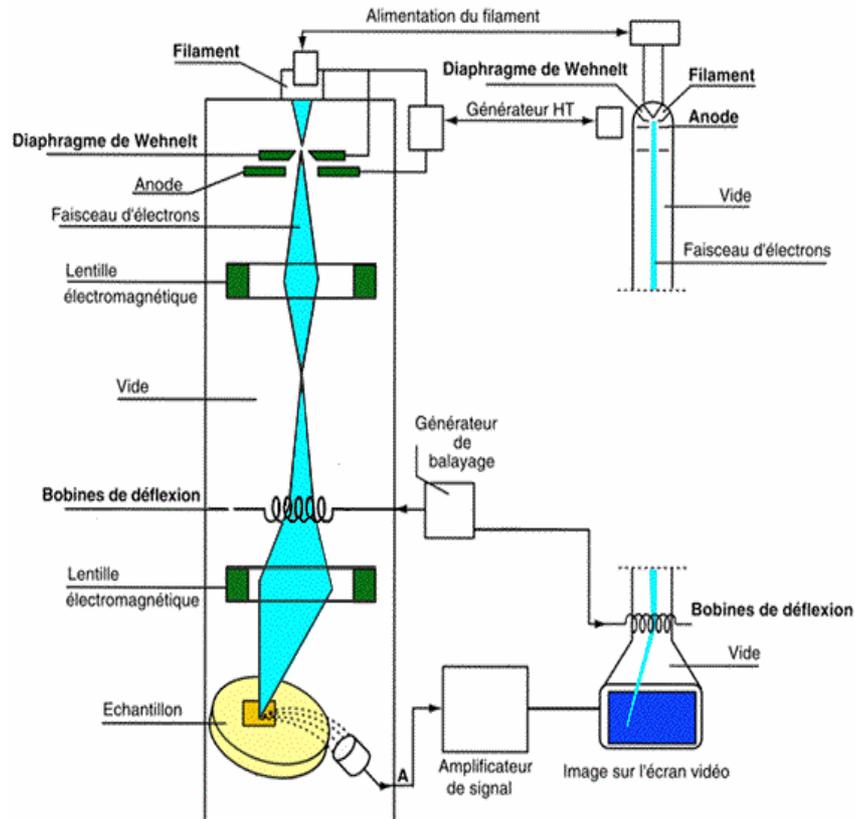


Figure III.6 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

III.3.2.2. Les conditions expérimentales:

Dans ce travail, pour étudier la topographie de la surface de nos échantillons, 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.

III.3.3. Le microscope optique :

Le microscope optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et donc d'en examiner les détails invisibles à l'œil nu. Il est utilisé en biologie, pour observer les cellules, en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

III.3.3.1. Le principe :

Le microscope optique se base sur les lentilles pour obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer.

On peut faire un microscope simplifié (figure III.7) avec deux lentilles convergentes. L'objet à observer est placé devant la première lentille appelée « objectif ». Si l'objet est au-delà de la distance focale, cela forme une image réelle inversée et de taille différente; l'image est plus grande que l'objet, si celui-ci est situé à une distance inférieure au double de la distance focale de l'objectif.

La deuxième lentille est l'oculaire : elle est positionnée de sorte que l'image soit dans son plan focal. Ainsi, l'œil observe une image « à l'infini », donc en relâchant les muscles chargés de l'accommodation, ce qui représente un meilleur confort visuel.

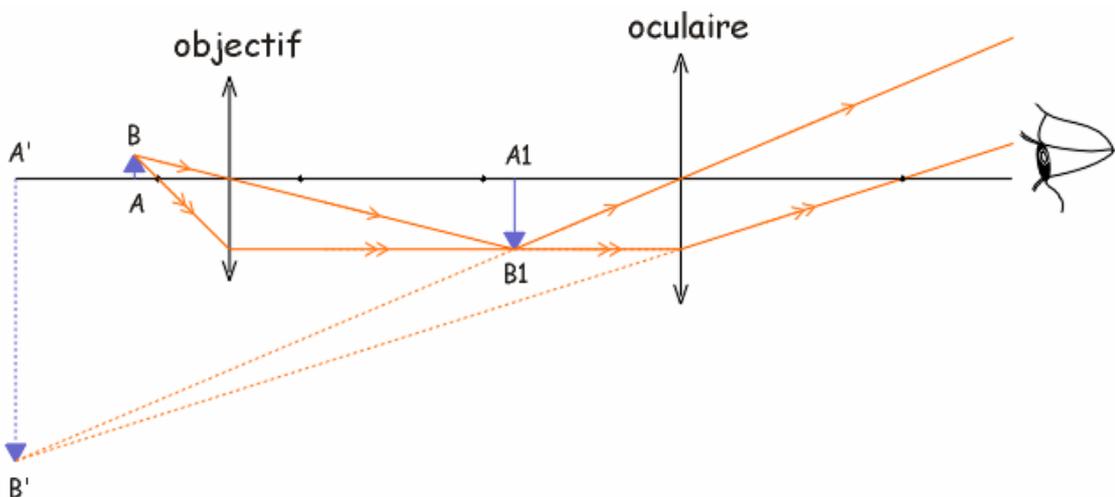


Figure III.7: Le principe du microscope optique.

III.3.3.2. Les conditions expérimentales :

Le microscope optique est un appareil qui donne la micrographie des surfaces des échantillons. Il donne des informations telles que la répartition de nouvelles phases, la taille des grains, les joints de grains, les fissures, etc. L'observation de nos échantillons (W/acier) recuit et non recuit est effectuée par un microscope optique de type EURO-MAX microscope (Hollande) relié à un micro-ordinateur pour faciliter le traitement des images. Les grossissements varient entre 10 et 400.

III-3-4. La micro-dureté :

La dureté d'un métal est sa capacité à résister à la déformation. On la détermine au moyen d'essais normalisés (Brinell, Meyer, Vickers, Rockwell). Le principe est toujours identique : un pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester (figure III.8). On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté. Dans notre étude les mesures de la micro-dureté ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers.

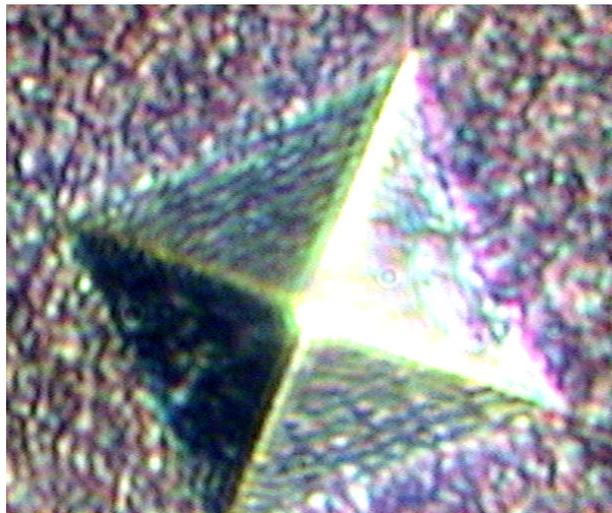


Figure III.8 : L'image de l'empreinte à partir du microscope optique

III.3.4.1. Le principe d'essai Vickers :

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet égal à 136° (figure III.9). L'empreinte a donc la forme d'un carré; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

$$H_v = 0,102 \times \frac{F(N)}{S(mm^2)} \dots\dots\dots (III.3)$$

Où F est la force appliquée par la charge P, donc elle est égale à :

$$F = 9,81 \times P(Kg).$$

et S est la surface latérale de l'empreinte. Elle peut s'exprimer en fonction de la diagonale d du carré de la base pyramide de l'empreinte:

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin 68^\circ} \dots\dots\dots (III.4)$$

Alors :

$$H_v = 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \dots\dots\dots (III.5)$$

$$\Rightarrow H_v = 1,854 \times \frac{P}{d^2} \dots\dots\dots (III.6)$$

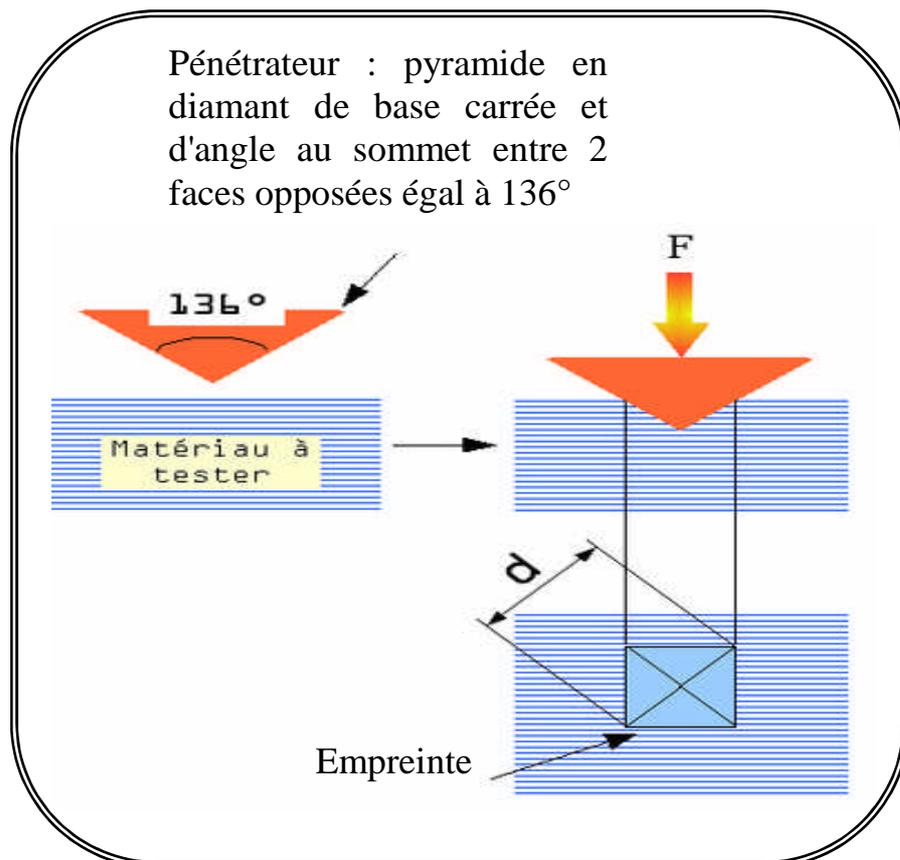


Figure III.9: L'indenteur et l'empreinte d'indentation.

III.3.4.2. Profondeur de pénétration de l'indenteur dans un essai d'indentation :

La profondeur de pénétration h est facilement calculée ; h peut être exprimée en fonction de la diagonale d de la base carrée de l'empreinte pyramidale (dans le cas d'essai Vickers). La profondeur h est égale à :

$$h = \frac{d}{2 \tan\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} = 0.202 \times d(\mu m) \dots\dots\dots (III.7)$$

Quand une charge importante est appliquée, l'indenteur pénètre profondément dans l'échantillon. Si la profondeur de pénétration dépasse l'épaisseur du revêtement, le pénétrateur continue son enfoncement dans le substrat. La forme de la zone déformée ne correspond plus à la forme de l'indenteur, si la dureté du substrat diffère considérablement de celle du revêtement

III.3.4.2. Les conditions expérimentales :

Les essais de la micro-dureté de nos échantillons sont effectués à l'aide d'un microduromètre de type FM-300e de la société Futur_TECH_CORP (Japon) avec un pénétrateur en diamant sous forme pyramidale à base carrée. Les charges utilisées sont : 10g, 25g, 50g, 100g, 200g, 300g, 500g, et 1000g.

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur la caractérisation des échantillons recuits et non recuits. Les échantillons constituant la série S3 sont formés d'une couche mince de tungstène d'épaisseur $6\mu\text{m}$ déposée sur un substrat d'acier XC70 et notés dans la suite (W/XC70). En plus, la deuxième partie présente une étude comparative entre les trois séries (S1, S2 et S3). L'influence de l'épaisseur sur les différentes propriétés structurale, morphologique et mécanique a été étudiée.

IV.1. Caractérisation des couches minces de la série S3 :

IV.1.1. Etudes structurale et morphologique :

La structure cristalline des couches minces 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 couches minces.

Dans ce contexte, on a obtenu quelques diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur le substrat XC70 nu et sur des échantillons (W/XC70) de la troisième série avant et après recuit.

IV.1.1.1. Analyse des échantillons non recuits et recuits entre 600 et 700°C :

L'analyse des substrats XC70 nus par diffraction des rayons X montre qu'il y a une seule phase Fe_α qui diffracte, avec une absence totale du carbone et de ses alliages (figure IV.1). Les résultats de l'analyse des substrats revêtus par une couche mince de tungstène, d'épaisseur $6\mu\text{m}$, avant tout recuit thermique sont illustrés dans la figure IV.2. On observe l'existence de cinq pics seulement situés à : 40.36° ; 58.36° ; 73.16° ; $100,64^\circ$ et 114.88° . Ces pics sont attribués à la phase W et correspondent aux familles de plans (110), (200), (211), (310) et (222) respectivement. On remarque également l'absence des pics du substrat. Ceci est due évidemment à l'épaisseur relativement grande de la couche mince de tungstène par rapport à la profondeur maximale de pénétration des rayons X utilisés (le coefficient d'absorption linéique de W pour $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu})=1.5406\text{\AA}$ est $\mu=0.33\mu\text{m}^{-1}$ [58]). Il est intéressant, par ailleurs, de noter la croissance privilégiée suivant la direction [222] au lieu de la direction [110] d'après les fichiers ASTM du tungstène. En outre, il faut souligner l'apparition des quelques pics en plus de ceux du tungstène dans les spectres de DRX enregistrés pour les échantillons recuits à 600°C et 700°C

(Figure IV.3). Ces pics correspondent à la phase Fe_{α} (ferrite) et la phase Fe_3C (Cémentite). L'observation de ces réflexions est due probablement au décollement partiel de la couche mince de tungstène. La non détection de carbures de tungstène à ces températures nous laisse penser que l'apport énergétique n'est pas suffisant pour activer la diffusion des atomes du carbone à travers le substrat vers la couche de tungstène, afin de former ces carbures.

Il est aussi à signaler que le dépouillement des spectres enregistrés et l'indexation des pics de diffraction correspondant aux différentes phases constituant les échantillons, avant et après recuit, sont faits à l'aide d'un microordinateur en utilisant le fichier ASTM (Annexe).

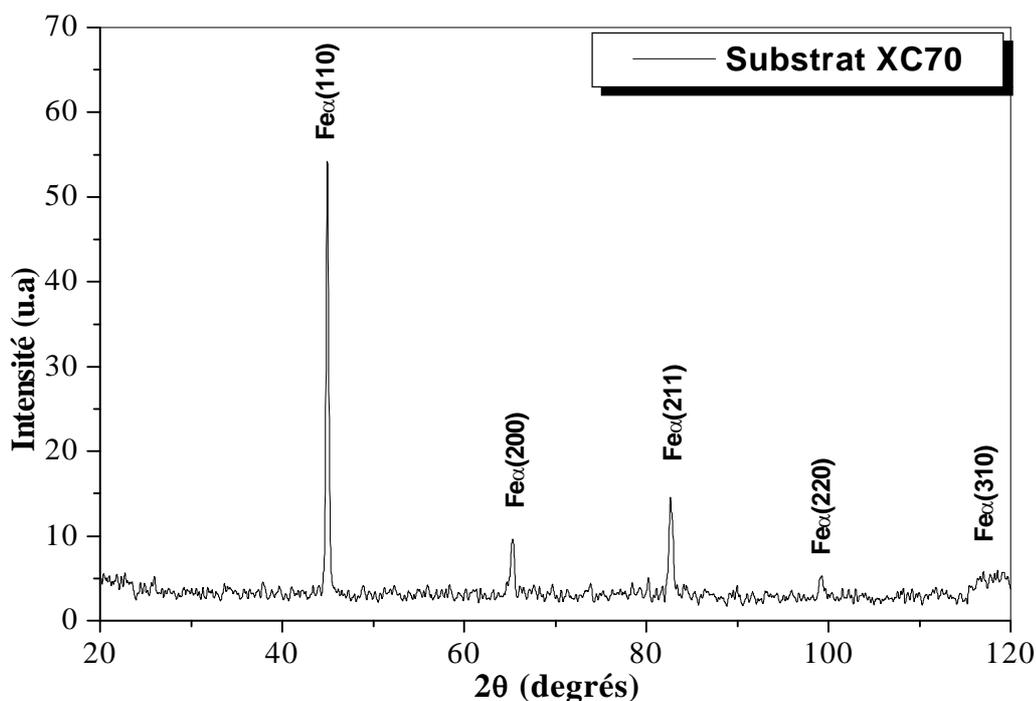


Figure IV.1 : Spectre de DRX du substrat XC70.

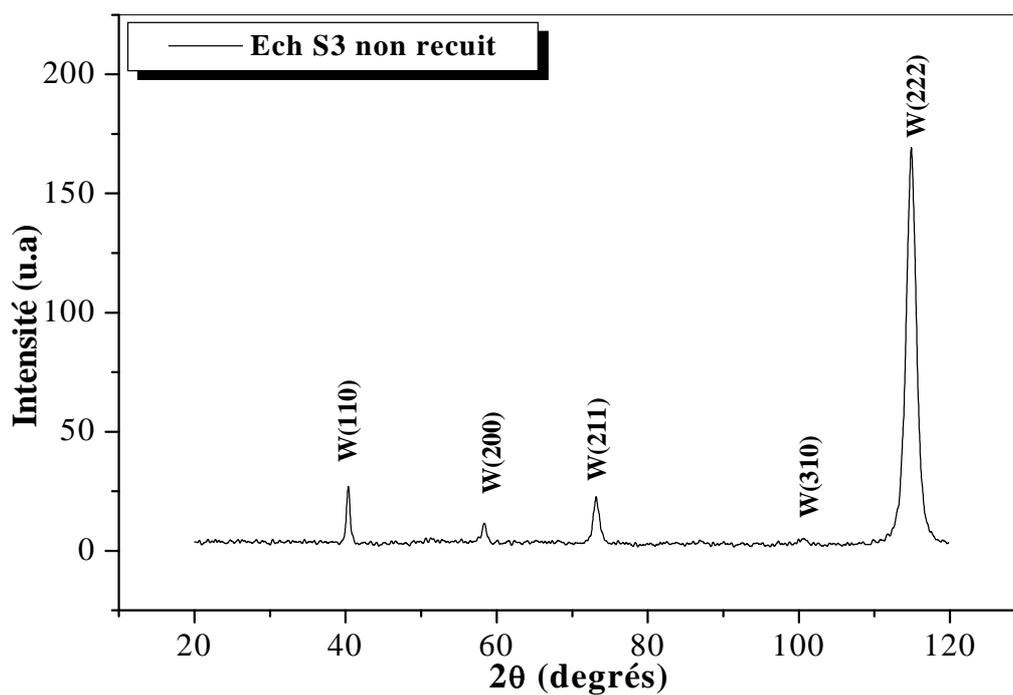


Figure IV.2 : Spectre de DRX de l'échantillon [W (6 μ m)/XC70] non recuit.

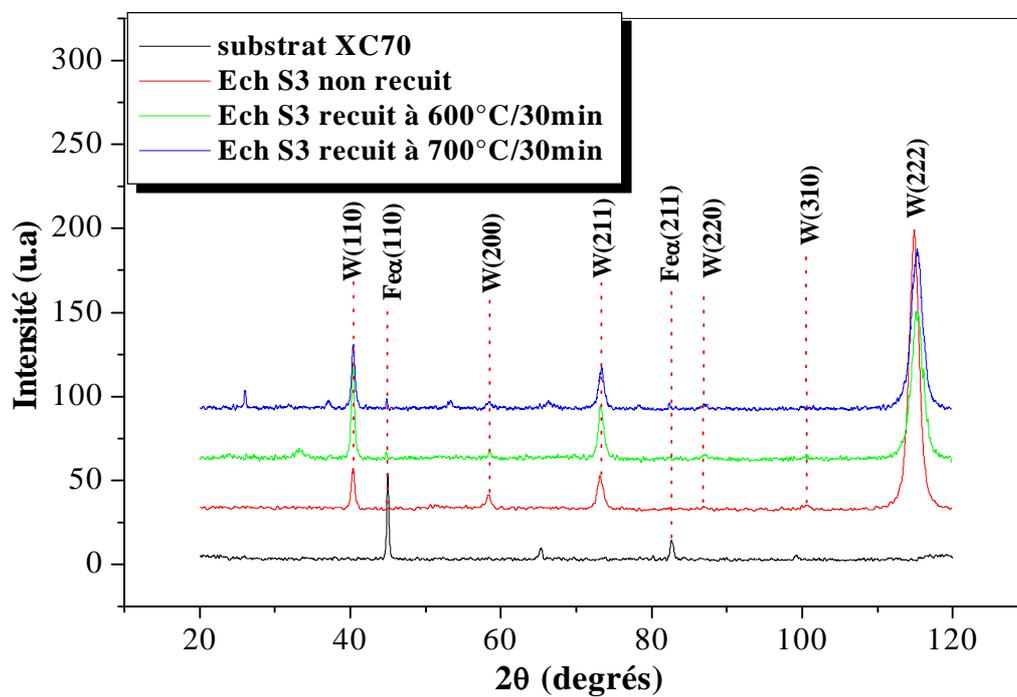


Figure IV.3 : Spectres de DRX des échantillons [W (6 μ m)/XC70] recuits à 600 °C et 700 °C pendant 30 min.

IV.1.1.2. Analyse des échantillons recuits entre 900 et 1000°C :

Le recuit des échantillons entre 900°C et 1000°C pendant 30 minutes (figure IV.4) favorise l'interdiffusion et provoque la réaction entre la couche mince de tungstène et le substrat, ce qui conduit à la formation de nouvelles phases.

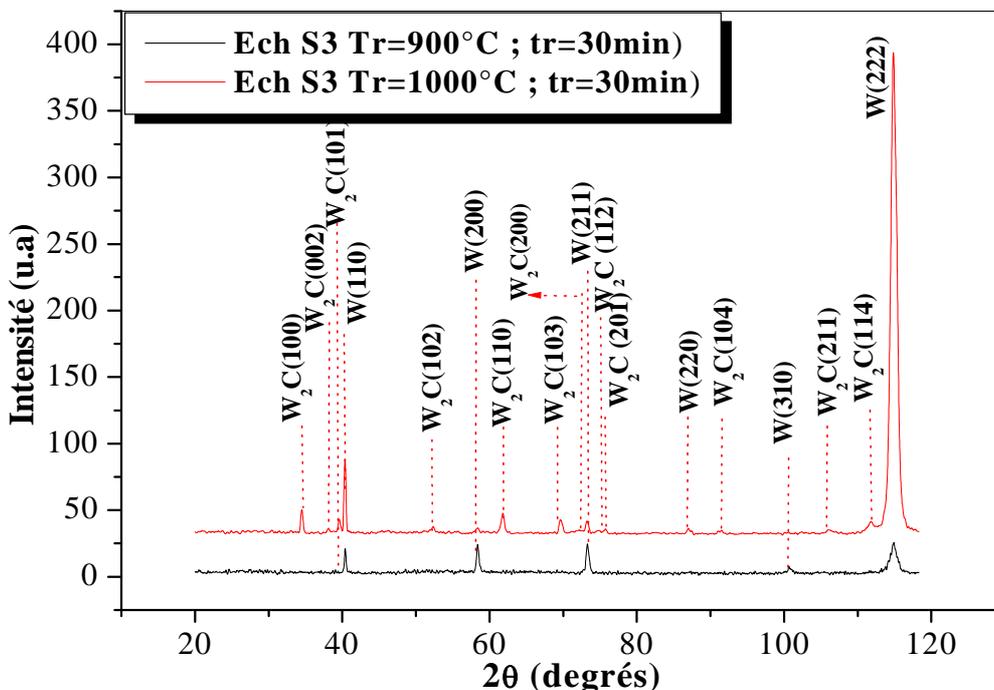


Figure IV.4 : Spectres de DRX des échantillons de la série S3, recuits à 900 et 1000°C pendant 30 min.

Le spectre de DRX enregistré pour un échantillon recuit à 900°C pendant 30 minutes, montre l'apparition d'un nouveau pic, en plus de ceux du tungstène. Il est identifié comme étant du carbure W_2C . Ce pic situé vers $\sim 40^\circ$, correspond à la famille de plan (101) de la phase hexagonale W_2C . On remarque aussi à cette température, une chute drastique de l'intensité du pic de tungstène pur situé à $114,88^\circ$.

Par contre, pour un recuit à 1000°C pendant 30 minutes, il apparaît une série de 12 nouveaux pics situés à $34,5^\circ$, $38,09^\circ$, $39,61^\circ$, $52,24^\circ$, $61,88^\circ$, $69,61^\circ$, $72,4^\circ$, $74,79^\circ$, $75,76^\circ$, $91,45^\circ$, $106,27^\circ$ et $112,02^\circ$, en plus de ceux du tungstène. Ces nouveaux pics, étant aussi attribués à la phase W_2C , correspondent aux familles de plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (104), (211) et (114) respectivement. La formation de ce carbure 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).

IV.1.1.3. Evolution de la structure de la couche de tungstène avec la température de recuit :

Dans l'ensemble des spectres de diffraction des rayons X relatifs aux échantillons avant et après recuit, on remarque que la couche de tungstène est polycristalline et présente une orientation préférentielle suivant la direction [222]. La présence d'orientation privilégiée dans les films minces dépend de la méthode de dépôt, et de l'épaisseur de la couche [73-75]. Le recuit thermique provoque la formation et la croissance du carbure W_2C de tungstène, il en résulte la variation de l'intensité des pics de W (diminution) et de W_2C (augmentation). Cependant, il est intéressant de souligner l'augmentation remarquable de l'intensité du pic (222) de tungstène pur situé à $114,88^\circ$ (figure IV.4). Ceci est du, probablement, à la recristallisation et à l'amélioration de la structure de la couche de tungstène restante.

En effet, conformément au tableau JCPDS-ICDD (Annexe), la famille de plans (222) du tungstène massif diffracte à $2\theta = 114,917^\circ$. En ce qui concerne notre cas, et pour l'échantillon non recuit, ce pic se trouve à $114,88^\circ$. En revanche, dans les autres échantillons recuits à des températures 600°C et 700°C , on note un déplacement de ce pic vers les angles $2\theta = 115,14^\circ$ et $2\theta = 115,24^\circ$ respectivement. Mais ce pic prend la position $2\theta = 114,9^\circ$ à 900°C , comme il est montré dans la figure IV.5.

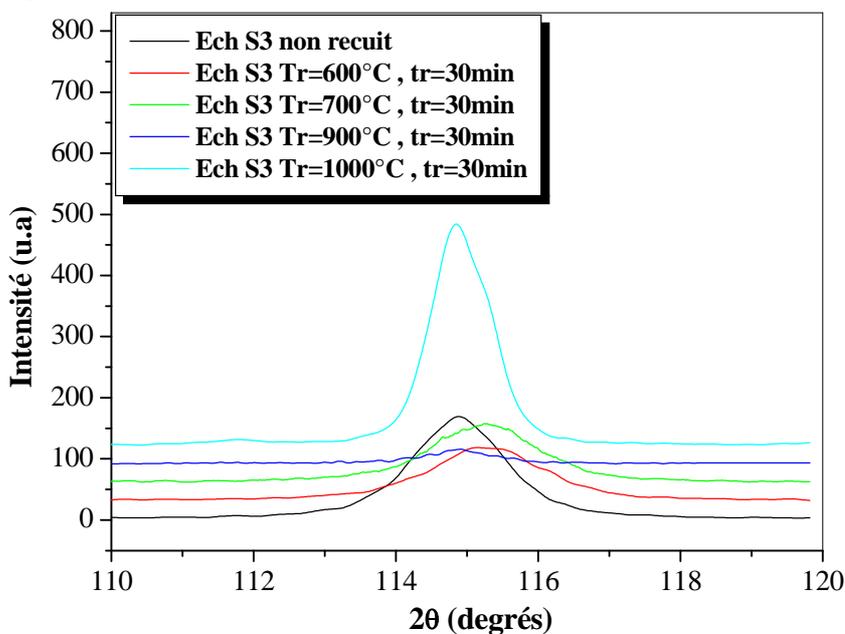


Figure IV.5 : Evolution du pic (222) de tungstène avec la température de recuit.

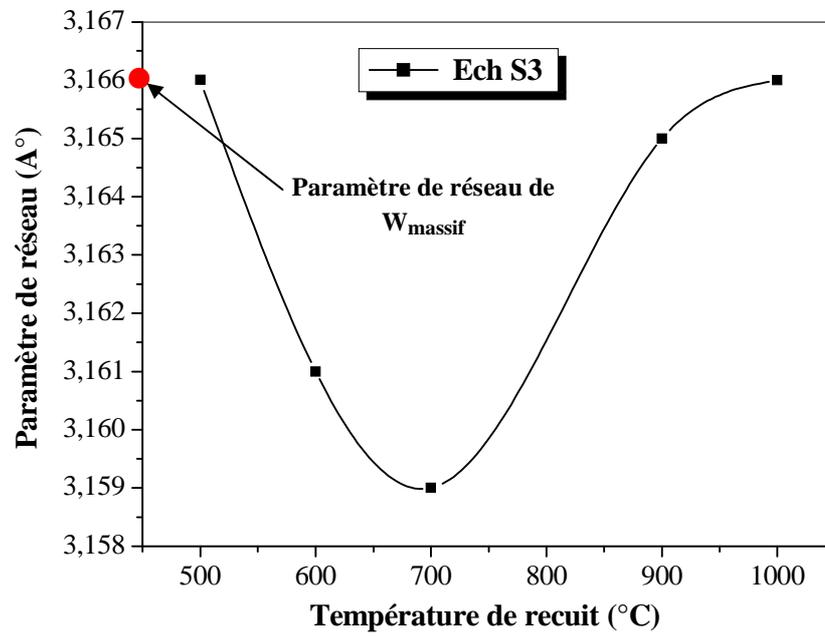


Figure IV.6 : Evolution du paramètre de réseau avec la température de recuit.

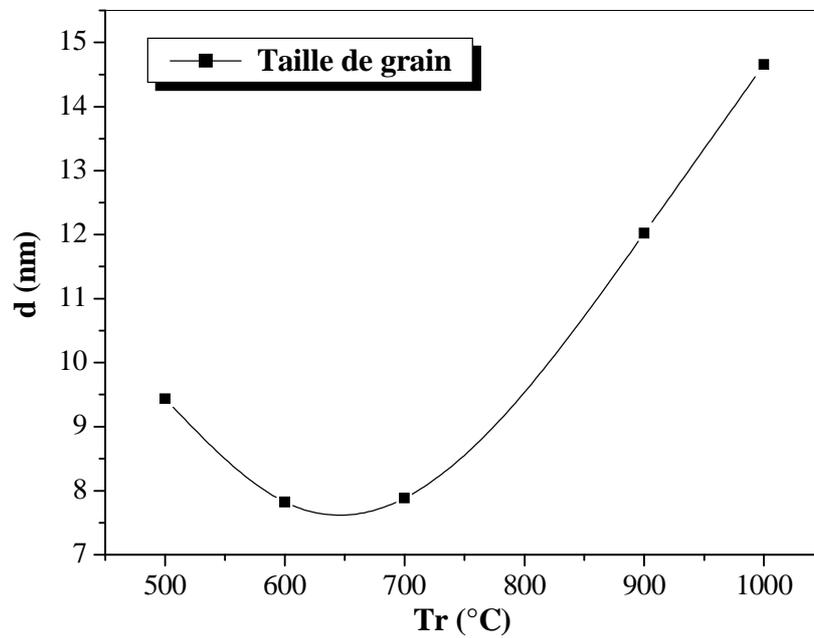


Figure IV.7 : Evolution de la taille de grains avec la température de recuit.

Le paramètre de réseau apparent est calculé d'après la loi de Bragg, à partir de la position angulaire du pic (222). La variation de ce paramètre en fonction de la température de recuit est illustrée dans la figure IV.6. On note que ce paramètre diminue jusqu'à la température de recuit $T_r=700^\circ\text{C}$, puis il augmente jusqu'à des valeurs comparable à celui de tungstène massif ($a=3.165\text{\AA}$) pour les températures supérieures.

On a ensuite calculé la taille de grains à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (222) en utilisant la formule de Scherrer (voir chapitre III). L'évolution de la taille des grains avec la température de recuit est représentée sur la figure IV.7. Comme il est prévisible, la taille des grains croît avec l'augmentation de la température de recuit. Sauf qu'entre 500°C et 700°C on assiste à une légère diminution qu'est due probablement au passage à la recristallisation.

La croissance de la taille des grains avec l'élévation de la température de recuit, permet de dire que le recuit dans l'intervalle considéré entre 700 et 1000°C , offre l'énergie nécessaire aux atomes de tungstène pour se réarranger dans le réseau cristallin et se placer dans des sites de substitution normaux.

IV.1.2. Etudes microstructurale et morphologique :

a)-Observation par microscope optique :

Par le biais de l'analyse par microscopie optique des échantillons non recuits, on constate que ces derniers possèdent des surfaces relativement lisses avec une couleur marron brûlant (figure. IV. 8-a).

L'augmentation de la température de recuit fait évoluer la morphologie de la surface. Par exemple : pour un recuit à 900°C pendant 30 minutes (figure. IV. 9-a), on remarque l'apparition de taches de couleur gris métallique, aléatoirement parsemées sur toute la surface, ce qui confirme la formation du carbure de tungstène W_2C . On constate, également à cette température, le début d'apparition de fissures à la surface des échantillons.

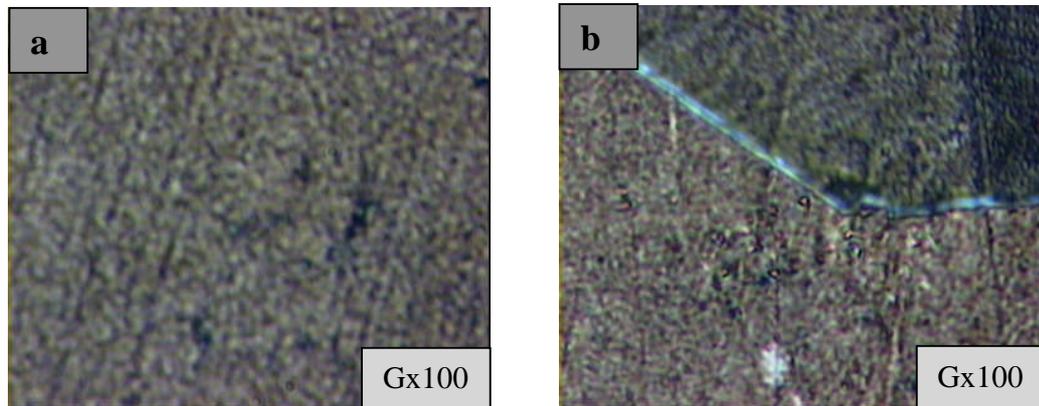


Figure IV.8 : Micrographies obtenues par microscopie optique des échantillons [W (6 μ m)/XC70]: a)- non recuit et b)- recuit à 700°C pendant 30min.

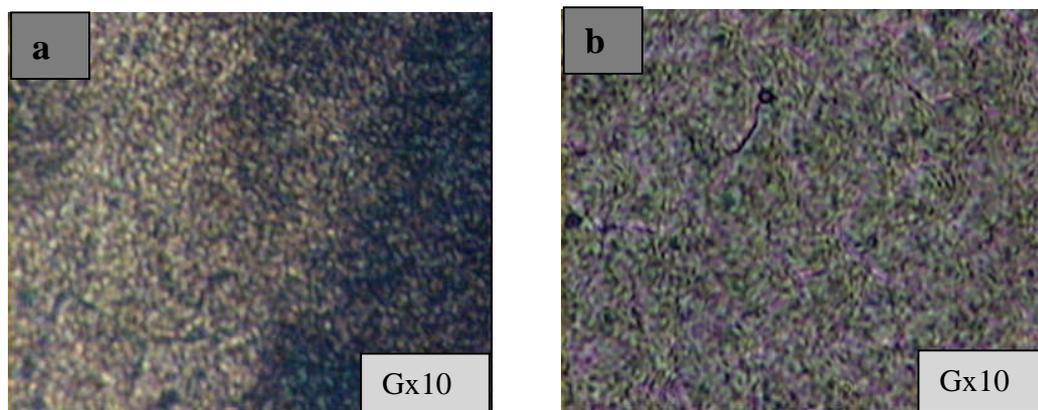


Figure IV.9: Micrographies obtenues par microscopie optique des échantillons [W (6 μ m)/XC70]: a)- recuit à 900°C pendant 30min et b)- recuit à 1000°C pendant 30min.

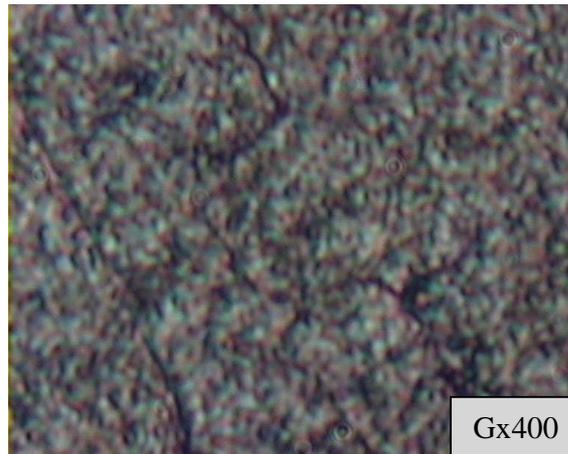


Figure IV.10 : Micrographie obtenue par microscopie optique de l'échantillon [W (6 μ m)/XC70]: recuit à 1000°C pendant 30min.

La micrographie relative à l'échantillon recuit à 1000°C pendant 30 minutes est illustrée sur la figure IV.9-b. On remarque dans ce cas, la croissance des taches grises pour former des particules sphériques, et une augmentation remarquable des fissures (figure. IV. 10).

b)-Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Pour suivre les changements éventuels de la morphologie des échantillons, avec un peu plus de détails, on a utilisé la microscopie électronique à balayage. La figure IV.11, illustre des images de la surface des échantillons de la série S3 obtenues par MEB. Comme pour les observations au microscope optique, la morphologie de la surface des échantillons change avec la température de recuit.

Dans le cas de l'échantillon non recuit (figure IV.11-a), la surface des échantillons est relativement lisse avec l'existence de petites particules blanches dispersées arbitrairement. Cependant, l'examen des échantillons recuits à 700°C pendant 30 minutes montre que la morphologie de la surface des échantillons devient plus rugueuse (figure. IV.11-b). Dans le cas de recuit à 900°C pendant 30 minutes (figure IV.11-c), la rugosité de la surface diminue, un petit peu avec l'existence de fissures à grande distance réparties aléatoirement dans les échantillons. On note également un semblant de début de décollement par endroits.

Les traitements thermiques des échantillons à 1000°C pendant 30 minutes provoquent une augmentation remarquable des fissures (figure IV.11-d). Ceci est peut être lié à la réaction entre le substrat et la couche (c.-à-d la diffusion de carbone vers la couche). on a l'impression que toute la couche de revêtement. Semble reposer sur le substrat sans y adhérer.

Par conséquent, on peut dire que, si la température augmente, on aura une dégradation par endroits du revêtement de nos échantillons.

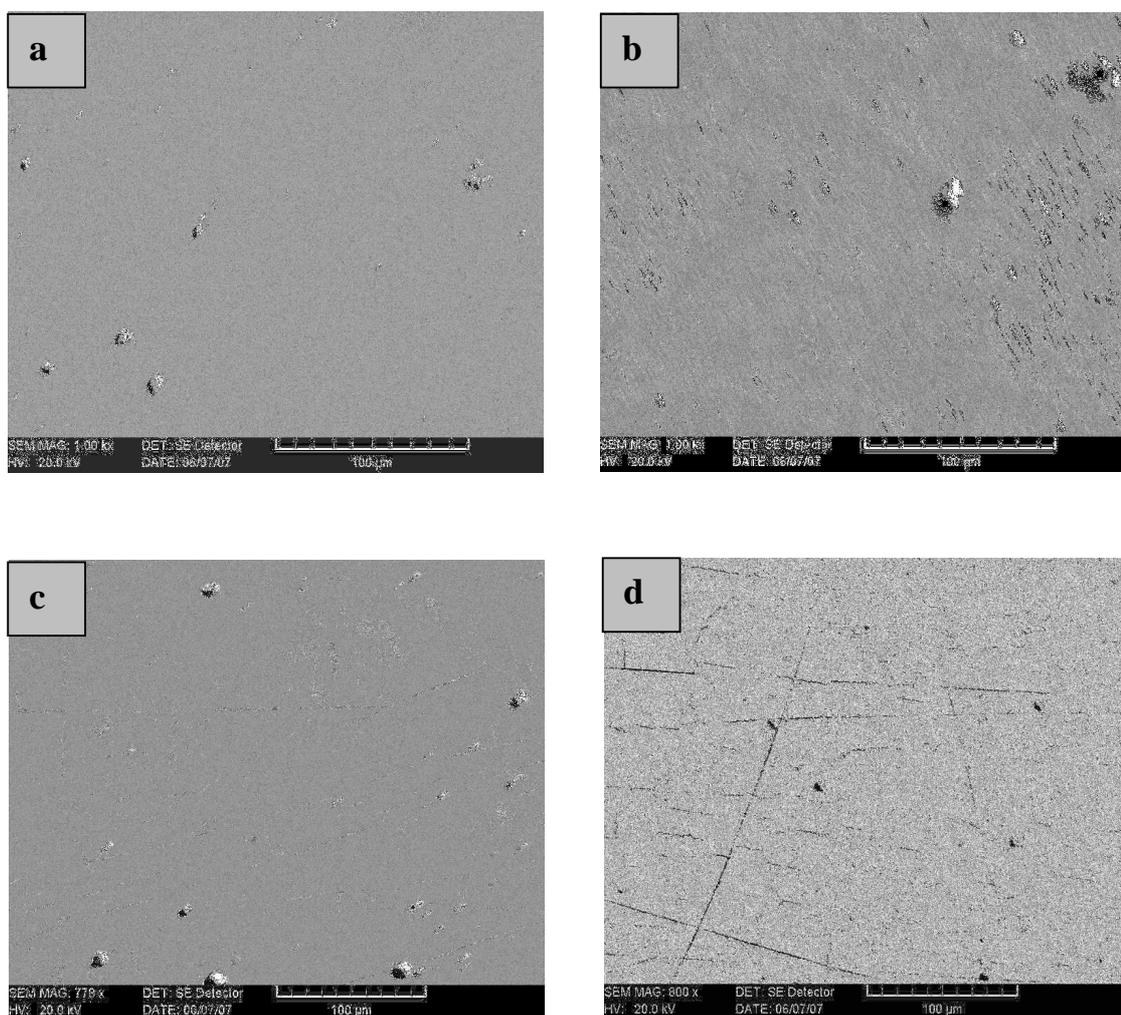


Figure IV.11 : Evolution de la morphologie de la surface des échantillons [W (6 μm)/XC70] en fonction de la température : a)- non recuit, b)- recuit à 700°C / 30 min. c)- recuit à 900 °C/ 30 min d)- recuit à 1000°C / 30 min.

IV.1.3. Mesures de la micro-dureté :

Des essais de micro-dureté ont été effectués avec des charges variant entre 10g et 1000g. Les variations de la micro-dureté ont été suivies en fonction de la température de recuit, la charge appliquée et la profondeur de pénétration de l'indenteur.

a)-Variation de la micro-dureté en fonction de la température de recuit :

La figure IV.12, présente la variation de la micro-dureté des échantillons en fonction de la température de recuit, en utilisant une charge de 50g. Il apparaît clairement, que la micro-dureté augmente légèrement avec la température de recuit. La valeur de la micro-dureté de l'échantillon non recuit est égale 312 kg/mm^2 (valeur comparable à celle du tungstène massif). Cependant, après recuit, les valeurs de la micro-dureté sont distinctes : par exemple le recuit des échantillons à 900°C pendant 30 minutes fait augmenter la micro-dureté jusqu'à $\sim 400 \text{ kg/mm}^2$. A lors qu'à $1000^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, la micro-dureté devient maximale et prend la valeur $\sim 442 \text{ kg/mm}^2$. On remarque aussi que les valeurs de la micro-dureté à toutes les températures de recuit sont inférieures à celles des carbures massifs WC ($\sim 2200 \text{ kg/mm}^2$) et W_2C ($\sim 3000 \text{ kg/mm}^2$) [45].

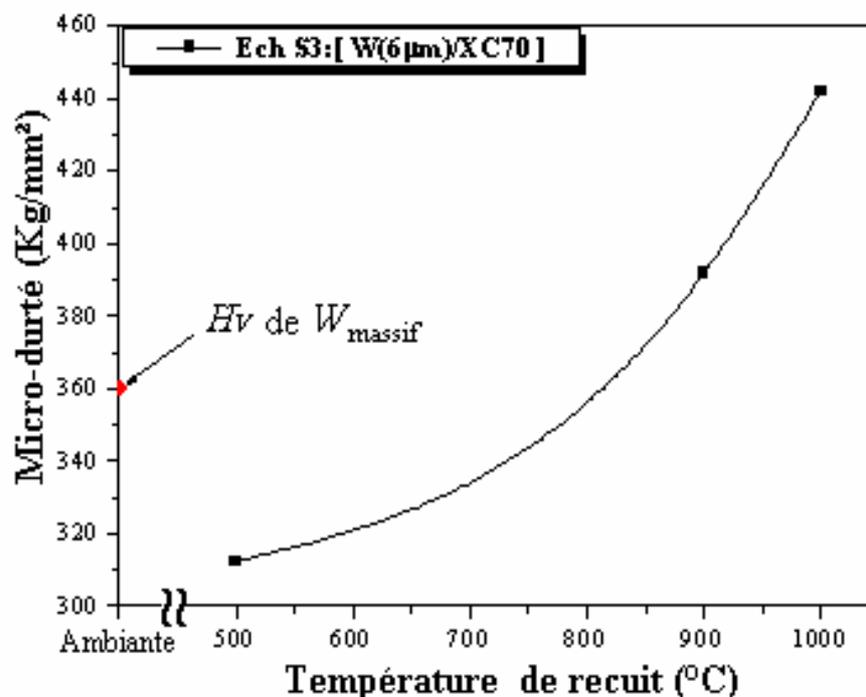


Figure IV.12: Variation de la micro-dureté en fonction de la température de recuit

La croissance de la micro-dureté des revêtements, surtout au-delà de 800°C est due, certainement, à la formation et croissance du carbure W_2C . Néanmoins les valeurs obtenues et qui sont inférieures à celles des carbures massifs trouvant leur explication dans le réseau des fissures et dans le quasidécoulement du revêtement à ces températures.

b)-Variation de la micro-dureté en fonction de la charge appliquée :

La figure IV.13, montre les variations de la micro-dureté des échantillons en fonction des charges appliquées. On remarque que les courbes ont pratiquement la même allure.les décroissent rapidement, lorsque la charge appliquée augmente jusqu'à ~0,3Kg, laquelle on pourrait la nommer charge critique, puis elles diminuent lentement jusqu'à atteindre la charge de 1Kg avec des valeurs notamment très proches. La micro-dureté prend des valeurs, à la surface des échantillons, supérieures à celles de volume, et ceci quelle que soit la température de recuit: A titre d'exemple, pour l'échantillon non recuit, la micro-dureté est de l'ordre de 312Kg/mm² à la surface; cependant, sur le palier, c'est-à-dire en volume, elle est inférieure à 200 Kg/mm², valeur comparable à celle du substrat. Pour les échantillons recuits entre 900°C et 1000°C, la micro-dureté est considérable à la surface, tandis que sur les plateaux, elle diminue, mais n'arrive pas à la valeur 200 Kg/mm². Ceci est dû principalement à la présence des carbures de tungstène W_2C à l'interface (revêtement/substrat), mis en évidence par diffraction des rayons X.

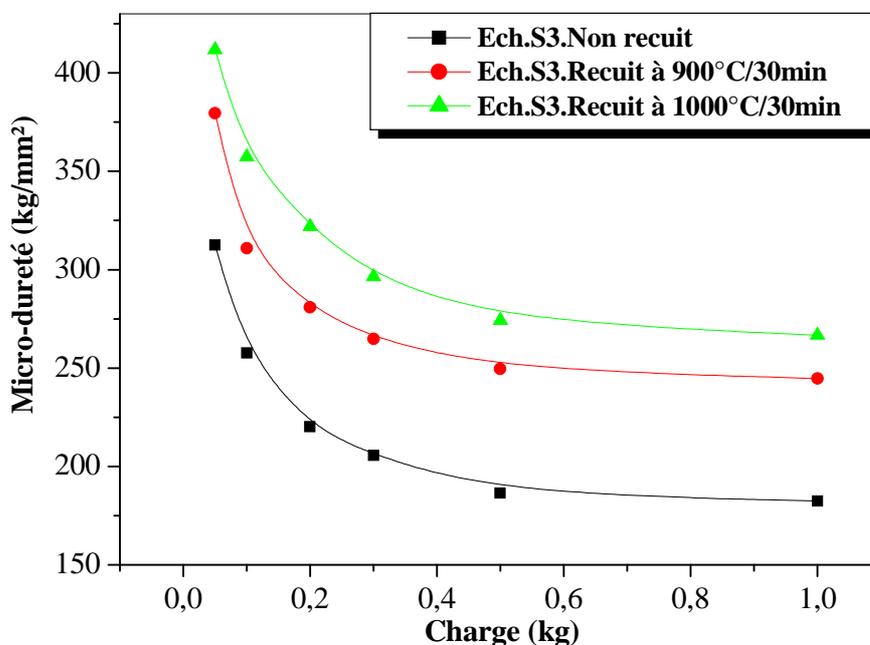


Figure IV.13: Variation de la micro-dureté en fonction des charges appliquées aux échantillons [W (6 μm)/XC70].

c)-Variation de la micro-dureté en fonction de la profondeur de pénétration :

L'effet du substrat sur la dureté des revêtements formés à partir de couches minces, est non négligeable, puisque pour des enfoncements de l'ordre de l'épaisseur de la couche déposée, l'indenteur atteint le substrat (soit la surface ou le volume du substrat) celle du composite, car la valeur mesurée ne peut jamais être attribuée au revêtement seulement. Il faut tenir en compte la contribution du substrat. Pour montrer l'influence du substrat sur la micro-dureté, on a tracé les variations de celle-ci avec la profondeur de pénétration de l'indenteur dans nos échantillons.

La figure IV.14, montre les variations de la micro-dureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur. On peut remarquer que la micro-dureté dans tous les cas, diminue en partant de la surface libre vers le volume, une diminution rapide jusqu'à certaines profondeurs puis la diminution devient lente. Ce changement en vitesse de diminution est dû à l'effet du substrat sur la micro-dureté, et lorsque la profondeur est importante, les valeurs de la micro-dureté obtenues se rapprochent beaucoup de celle du substrat. On remarque aussi, que la profondeur après laquelle la dureté diminue lentement, dépend de la température de recuit.

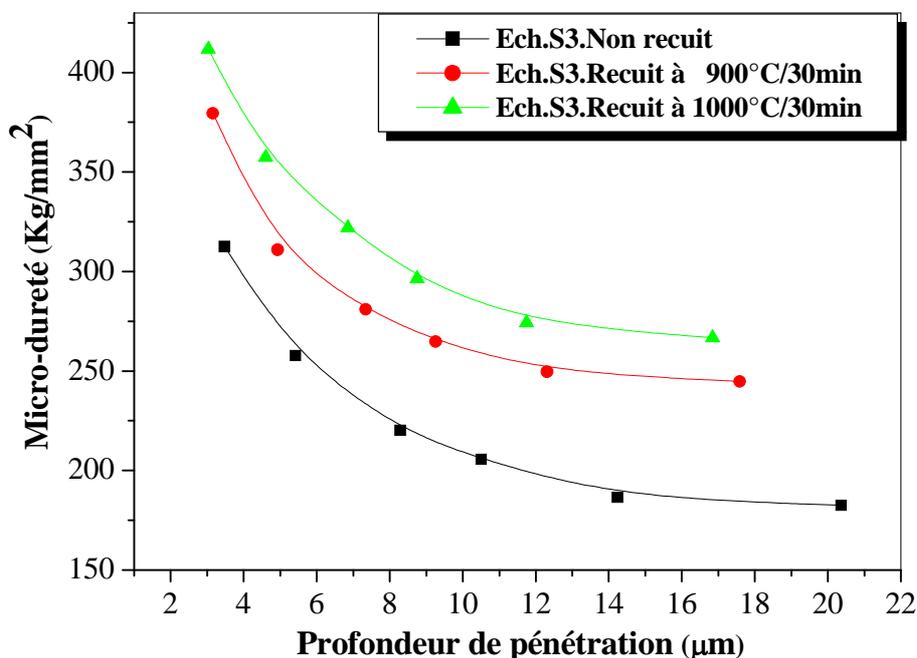


Figure IV.14: Variation de la micro-dureté en fonction de la profondeur de pénétration dans les échantillons [W (6 µm)/XC70].

IV.2. Etude comparative entre la série S3 et les deux autres séries S1 et S2 :**IV.2.1. Etudes structurale et morphologique :**

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons des trois séries S1, S2 et S3 sont présentés ci-après. Ils montrent l'influence du traitement thermique sur les évolutions structurale et micro-structurale des échantillons étudiés.

Nous avons rapporté, sur la figure IV.15, les spectres de diffraction des rayons X des échantillons non recuits pour les trois séries. Dans l'ensemble des films, on constate que les couches minces de tungstène sont polycristallines avec des orientations préférentielles différentes: suivant la direction [110] dans la série S1 (d'épaisseur 2 μ m), et suivant la direction [222] dans les deux autres séries (S2 d'épaisseur 4 μ m et S3 d'épaisseur 6 μ m). On remarque aussi l'absence des pics du substrat dans les spectres des trois séries. Ceci est dû certainement aux épaisseurs relativement grandes de ces couches, ce qui ne permet pas aux rayons X d'atteindre les substrats.

L'analyse des spectres de DRX des échantillons recuits à des températures inférieures à 800°C, ne montre aucun changement structural par rapport à état non recuit, sauf qu'on remarque l'apparition de quelques pics du substrat dans les spectres des échantillons de la série S3 recuits à 600°C et 700°C. Ceci est dû au décollement partiel de la couche de revêtement à ces températures. En revanche, le recuit des échantillons à une température supérieure ou égale à 800°C (par exemple à 1000 °C/30 min (Figures IV.16, 17, 18.)), favorise la réaction entre les couches minces de tungstène et le substrat, et par conséquent la formation des carbures binaires W₂C (pour les trois séries S1, S2 et S3) et WC (pour la première série), et ternaire Fe₃W₃C (pour les deux premières séries).

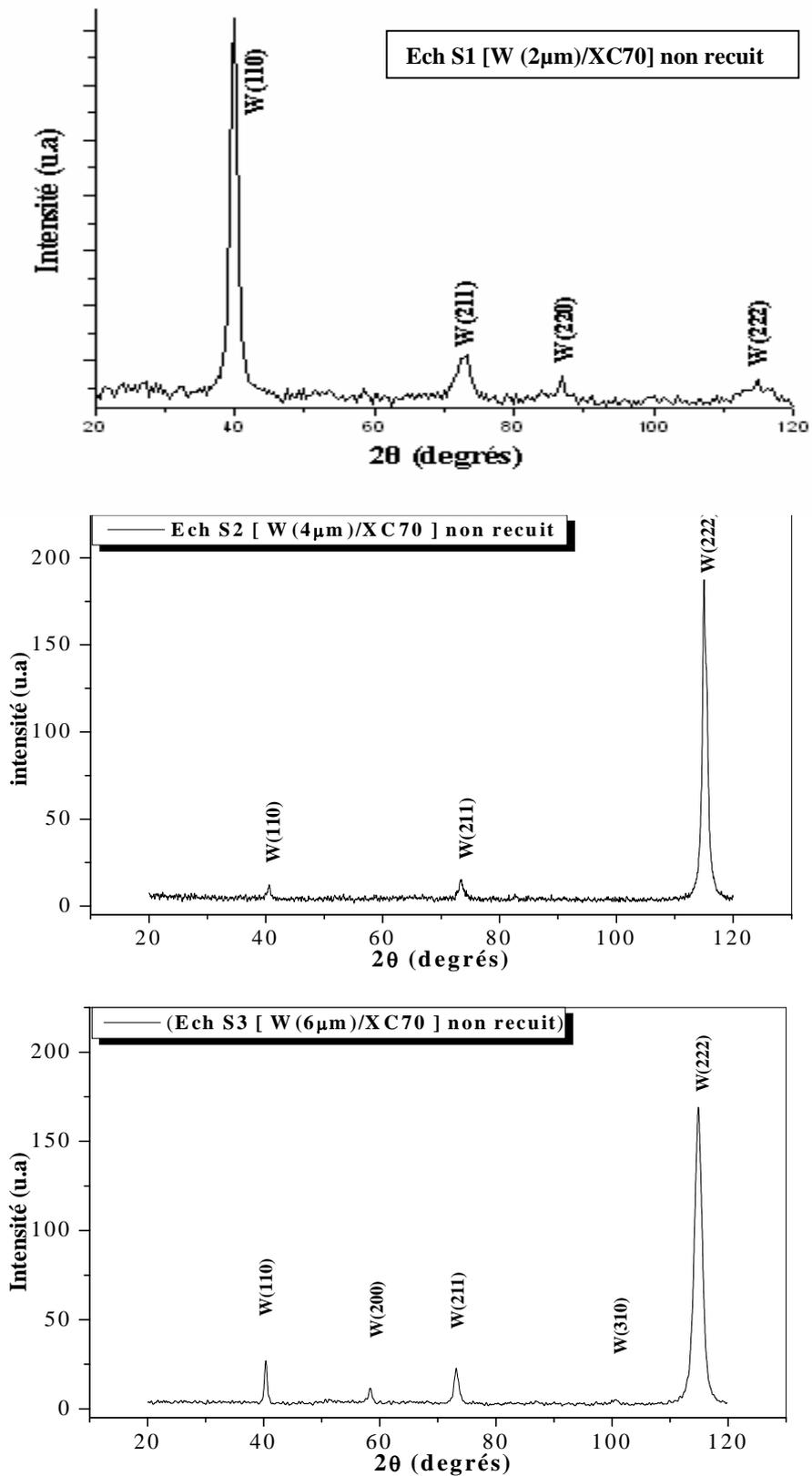


Figure IV.15: Spectres de DRX des échantillons non recuits pour les trois séries.

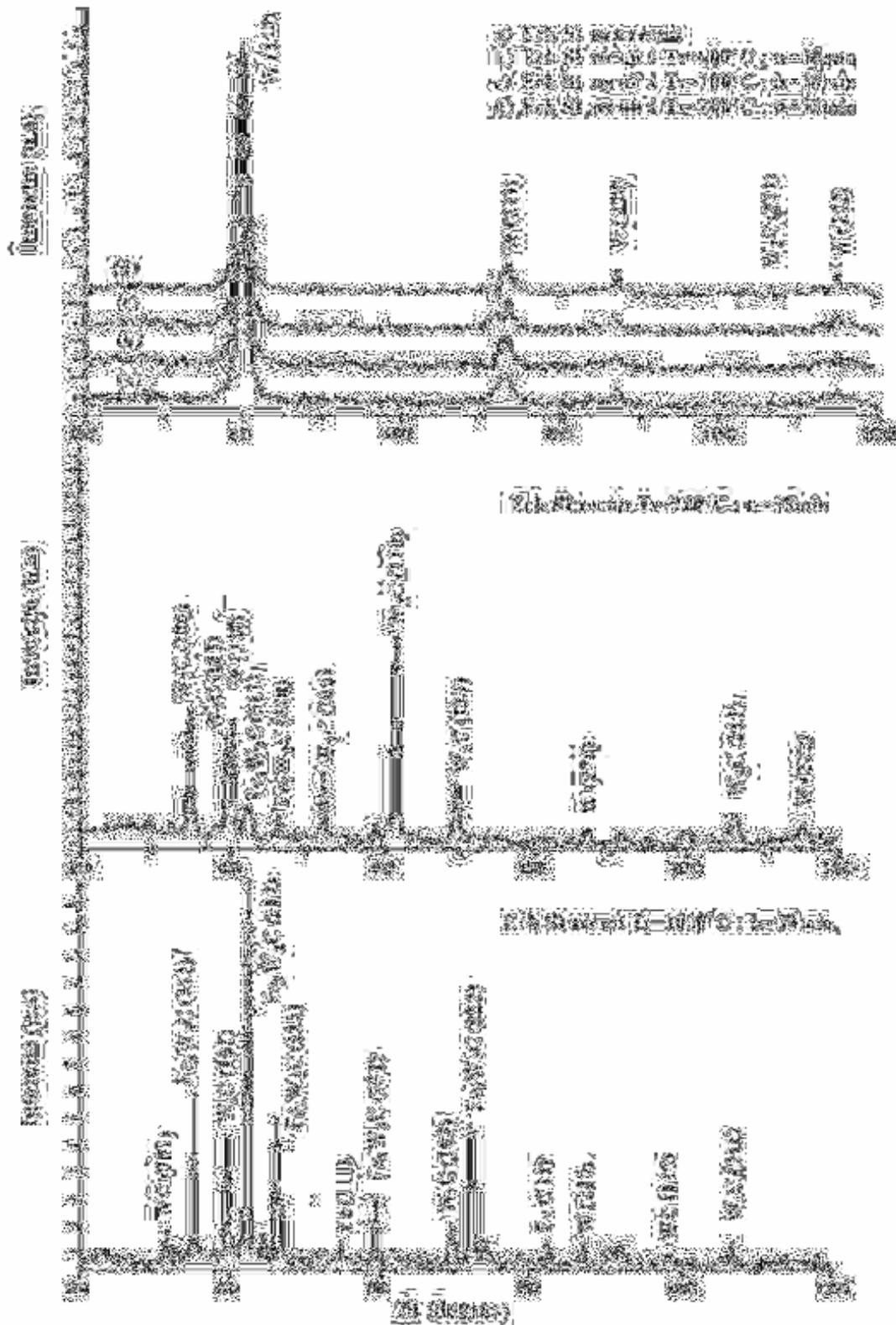


Figure IV.16: Spectres de DRX des échantillons de la série S1 [W ($2 \mu m$)/XC70] avant et après recuit [76].

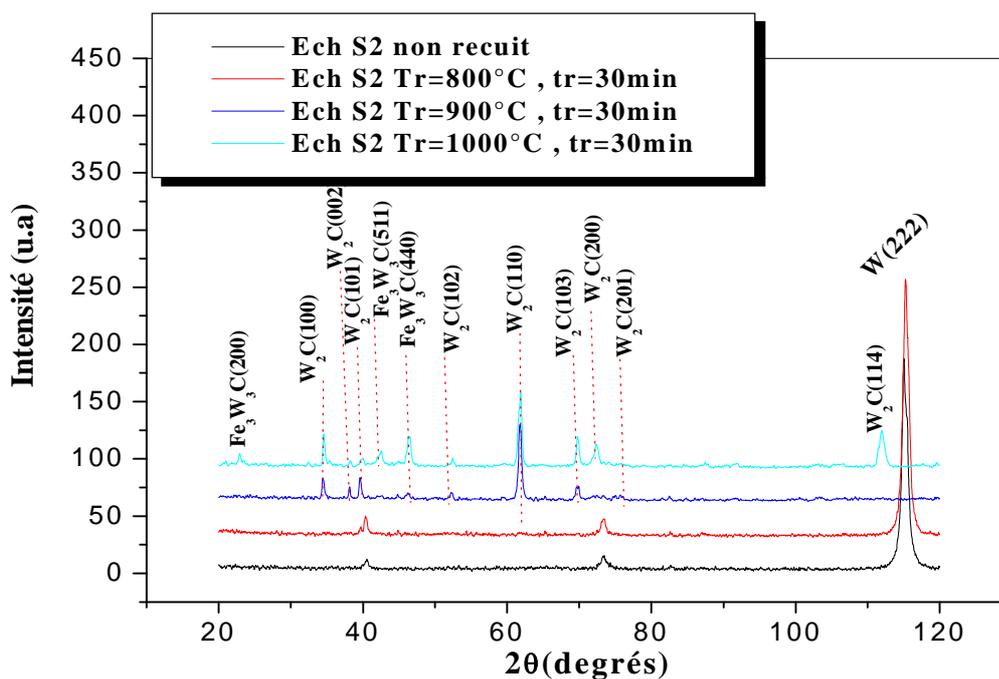


Figure IV.17: Spectres de DRX des échantillons de la série S2 [W (4 μm)/XC70] avant et après recuit [77].

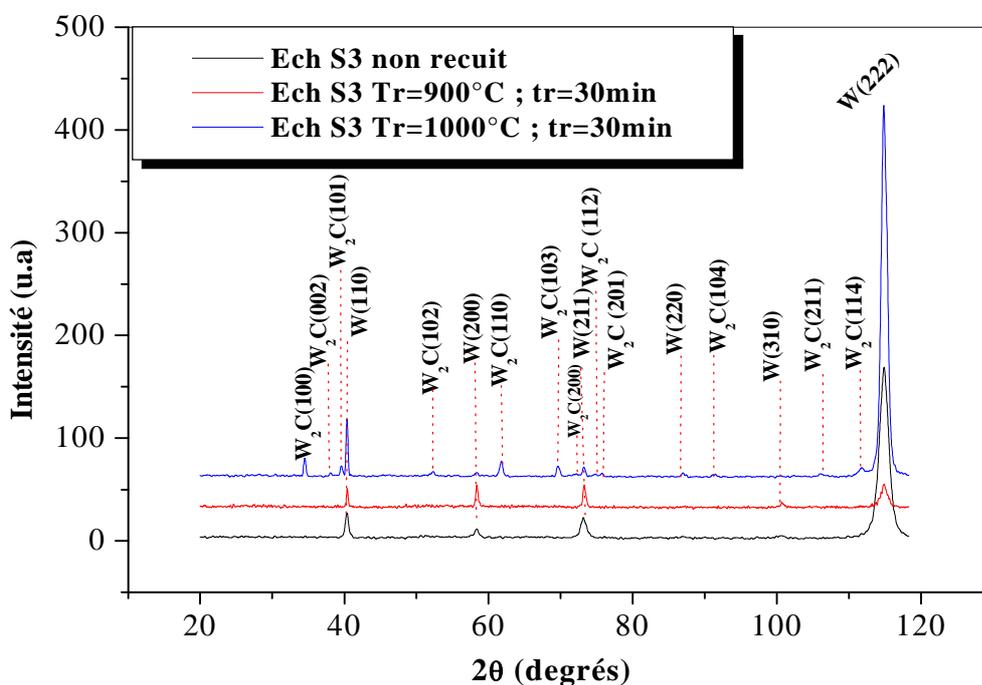


Figure IV.18: Spectres de DRX des échantillons de la série S3 [W (6 μm)/XC70] avant et après recuit [présent travail].

IV.2.2. Etudes microstructurale et morphologique :

La comparaison de la microstructure des échantillons des trois séries est donnée par la figure IV.19. Avant recuit, on remarque que toutes les surfaces des échantillons sont lisses. Mais après les traitements thermiques appliqués, la morphologie de surface change, et devient plus rugueuse, avec l'apparition des petites particules blanches à la surface des échantillons des deux premières séries S1 et S2. La différence principale et la plus marquante est l'apparition des fissures à la surface de l'échantillon recuit à 900°C pendant 30 minutes de la série S3 (Fig. IV-d).

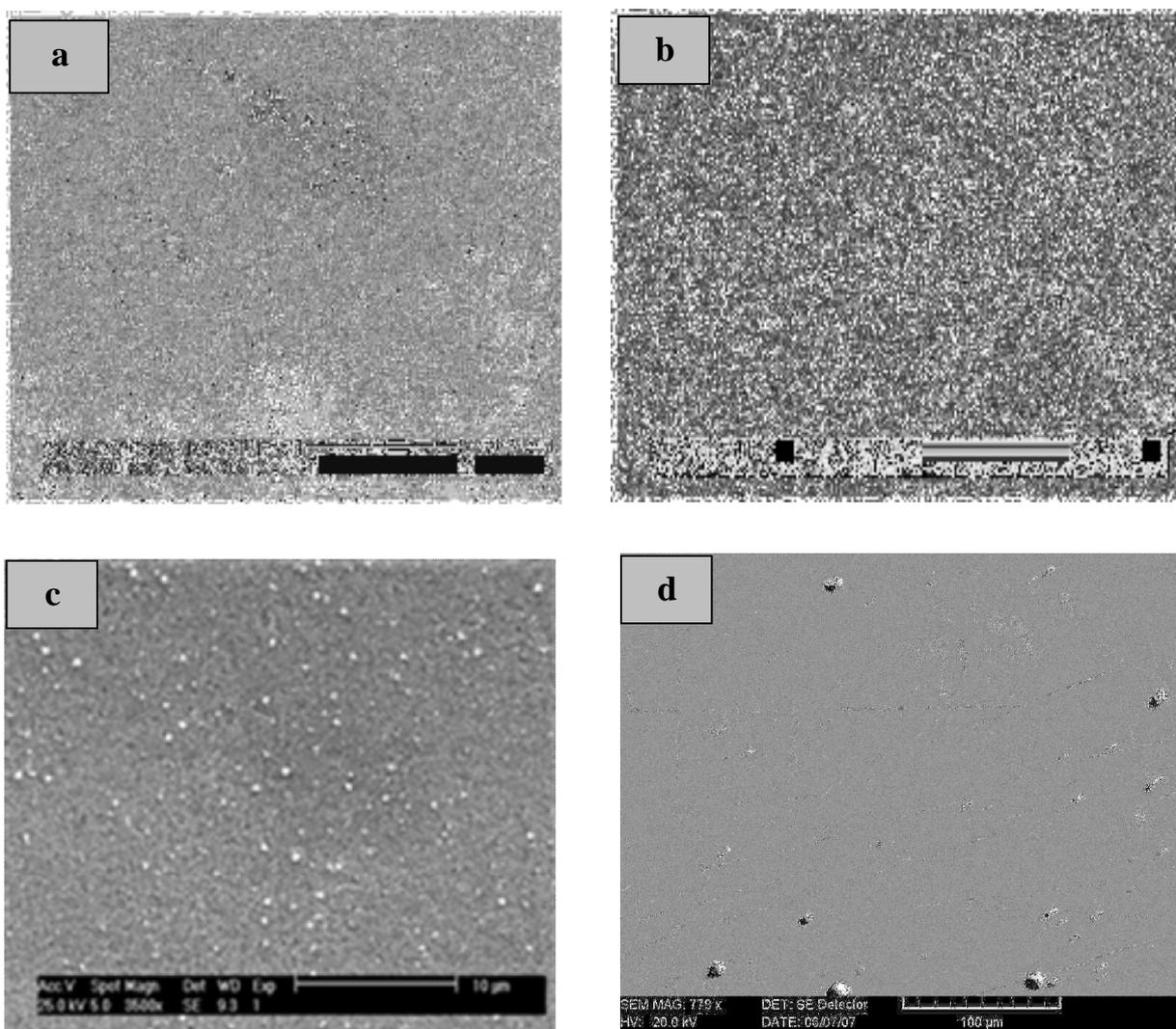


Figure IV.19 : La morphologie de la surface des échantillons avant et après recuit à 900°C pendant 30 min pour les trois séries a) Non recuit, b) série 01, c) série 02 et d) série 03.

IV.2.3. Etude de la micro-dureté :

Sur la figure IV.20, nous avons rapporté, pour les trois séries, la variation de la micro-dureté en fonction de la température de recuit. D'après cette figure IV.20, On constate que l'évolution de la micro-dureté présente la même allure pour les trois séries : une augmentation avec la température de recuit, mais cette augmentation est légère pour les échantillons de la série S3. En plus, les valeurs de la micro-dureté des échantillons de référence pour les trois séries S1, S2 et S3 sont égales respectivement à $\sim 305 \text{ Kg/mm}^2$; $\sim 249 \text{ Kg/mm}^2$ et $\sim 312 \text{ Kg/mm}^2$ (valeurs comparables à celle du tungstène massif). Mais ces valeurs augmentent avec l'élévation de la température de recuit, ceci est du probablement à la formation des carbures.

Par exemple, à $1000^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ la micro-dureté des échantillons de la séries S1 devient maximale et atteint $\sim 758 \text{ Kg/mm}^2$. Mais pour les autres séries S2 et S3, la micro-dureté prend les valeurs suivantes $\sim 520 \text{ Kg/mm}^2$ et $\sim 442 \text{ Kg/mm}^2$.

La variation de la micro-dureté en fonction des charges appliquées est illustrée sur la figure IV.21. On constate que toutes les courbes présentent une variation similaire : elles diminuent lorsque la charge appliquée augmente. Cette diminution prend deux vitesses différentes : premièrement, elle est rapide jusqu'à une certaine charge, et deuxièmement, après cette charge, elle devient très lente avec des valeurs très proches. Les courbes relatives aux séries S2 et S3 sont voisines, cependant celle de la série S1 est nettement décalée vers le haut. Elle présente, par conséquence, des valeurs de micro-dureté plus grande.

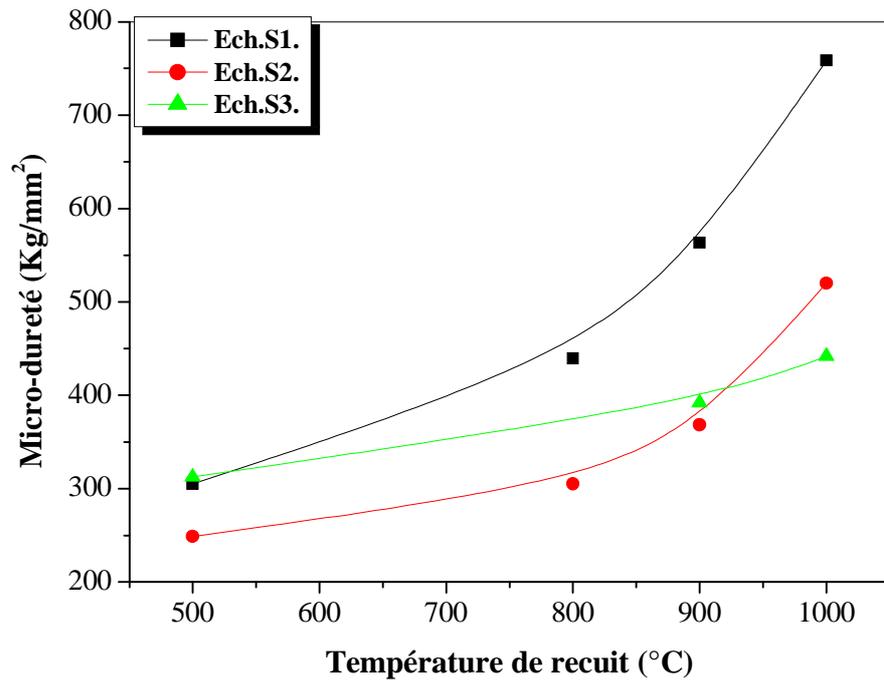


Figure IV.20: Variation de la micro-dureté en fonction de la température de recuit pour les trois séries.

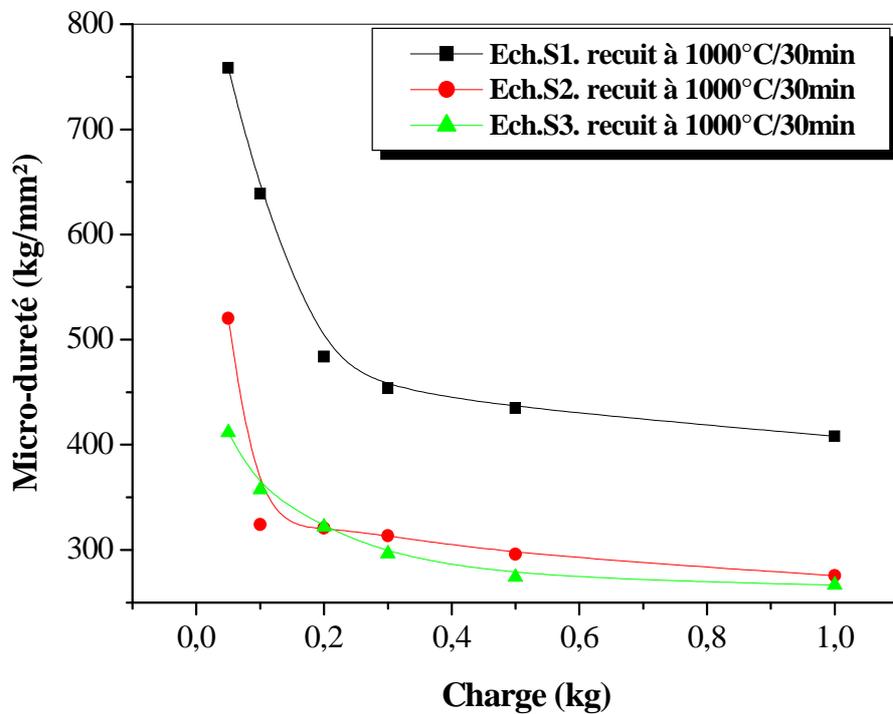


Figure IV.21: Variation de la micro-dureté des échantillons recuits à 1000°C/30min en fonction des charges appliquées pour les trois séries.

IV.3. Discussions :

La formation des carbures de tungstène et leurs transformations 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 surmonter les potentiels cristallins de Fe et W et permettre aux atomes de se réarranger pour former des carbures. La diffusion de carbone se produit généralement à travers les défauts de structure de tungstène, surtout par les joints des grains et les interstices (les carbures de tungstène sont des composés interstitiels).

D'après les résultats de DRX, la réaction entre le tungstène et le carbone du substrat n'est possible qu'après un recuit de 800°C pour les séries S1 et S2, et un recuit de 900°C pour la série S3. Ceci laisse à dire que, en plus de la concentration de carbone dans le substrat, l'épaisseur de la couche mince de tungstène a un effet non négligeable sur la vitesse de formation et de croissance des carbures de tungstène. Par ailleurs, à cause de leur rayon faible par rapport à celui des atomes de tungstène et de fer, les atomes de carbone pourraient diffuser plus rapidement. En plus, comme la transformation de tungstène en carbures se fait progressivement lors de recuit thermique, nous pouvons dire que la germination des carbures de tungstène se produit à l'interface substrat/revêtement et que leur croissance se passe certainement dans la couche de tungstène.

L'évolution de la micro-dureté de nos échantillons pour les trois séries avec la température de recuit, la charge appliquée et la profondeur de pénétration, montre que l'épaisseur de la couche mince de tungstène a un effet important. On remarque que la microdureté prend des valeurs très importantes avec la diminution de l'épaisseur.

Enfin, d'après les images obtenues par les microscopies optique et électronique à balayage, on peut dire que, la morphologie de la surface libre des échantillons dépend fortement de la température et de la durée du recuit.

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des couches minces de tungstène élaborées à 500°C sous vide par la technique de pulvérisation cathodique, sur des substrats en acier de type XC70 contenant 0.7 % en poids de carbone (d'après la norme AFNOR). Les échantillons (couche mince de tungstène + substrat d'acier XC70) ont subi des traitements thermiques sous vide secondaire.

Afin d'étudier les effets des traitements thermiques sur les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des couches minces réalisées, nous avons caractérisé les échantillons recuits et non recuits par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, les microscopies optique et électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la morphologie de surface et les essais Vickers pour les mesures de la microdureté. Nous avons, plus particulièrement, porté notre attention sur l'influence de l'épaisseur de la couche mince de tungstène, sur la réaction interfaciale.

Nous avons établi que le recuit thermique des échantillons, indépendamment de l'épaisseur, provoque la formation du carbure de tungstène W_2C . Ce carbure est polycristallin et à grains fins. L'élévation de la température de recuit conduit à l'apparition du carbure ternaire Fe_3W_3C dans les revêtements d'épaisseurs 2 et 4 μm . Ce carbure n'est pas observé dans les revêtements d'épaisseur 6 μm . En outre, nous avons remarqué la formation du monocarbure WC après recuit à 1000°C, mais seulement dans les films d'épaisseur 2 μm .

D'une manière générale, la micro-dureté augmente avec l'élévation de la température et diminue avec l'augmentation de la charge appliquée et la profondeur de pénétration jusqu'au substrat. L'effet de l'épaisseur de la couche mince de tungstène sur la micro-dureté est remarquable. En effet, les valeurs de la micro-dureté deviennent importantes avec la diminution de l'épaisseur, ce qui est lié étroitement avec la nature des carbures formés.

Enfin, la morphologie de la surface libre des échantillons dépend fortement de la température et de la durée du recuit.

D'après ces résultats nous pouvons conclure qu'il est possible d'élaborer des revêtements en carbure de tungstène par une méthode indirecte qui consiste à revêtir un substrat par une couche mince de tungstène, puis recuire l'ensemble pour favoriser la diffusion du carbone et la formation de carbures.

Abstract

In this work, we characterize the reaction of tungsten thin layer (6 μm thickness) deposited by rf magnetron sputtering technique at 500°C, during 60min, with a steel XC70 substrate (according to AFNOR) containing 0,7 % of carbon.

The samples (thin layer of tungsten + steel substrate) were 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), optic microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and by Vickers tests for the measurements of micro-hardness.

The main obtained results can be summarized as follows:

- In the temperature range 500-800°C, no formation of tungsten carbides was observed. However, the annealing at a temperature greater than or equal to 900°C promotes the reaction between the constituents of the samples (W, Fe, C), and hence the formation of W_2C carbide. No other compounds were detected.
- The micro-hardness measured by Vickers tests, increases with the rise in temperature, particularly from 900°C. The increase in the hardness is due, probably, to the formation and growth of W_2C carbide.
- It is also shown that, the micro-hardness decreases with increasing of the applied load and the depth of penetration until substrate.

For thin coating (2 and 4 μm):

- W_2C carbide is formed with annealing at 800 ° C for 30 min for all samples.
- The formation of ternary carbide $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ takes place after annealing at $T \geq 900^\circ\text{C}$.
- The mono carbide WC is obtained with an annealing at 1000°C for 60 min, only in the case of the thinner coating (2 μm).
- The morphology of the surface samples depends on the temperature and duration of thermal annealing.

Key words: Thin films, magnetron sputtering, coating, tungsten, carbides.



à $6 \mu\text{m}$ BaO) à l'interface, où la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ est formée. Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS. Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS.

à l'interface, où la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ est formée. Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS.

Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS. Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS.

Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS. Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS.

à l'interface, où la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ est formée. Les résultats de la caractérisation par EDX et EDS ont permis de confirmer la présence de la phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ à l'interface. Les analyses de la composition chimique ont été effectuées par EDX et EDS.

| Feα Iron Iron,syn | 2 θ | Int | h k l |
|--|------------|-----|-------|
| Rad : CuK α 1 λ : 1,45056 Filter : Ni Beta d-sp : | 44,673 | 100 | 1 1 0 |
| Cut off: Int: Diffract. I/Icor: | 65,021 | 20 | 2 0 0 |
| Ref: Swanson et al, Nati. Bur. Stand. (U.S.), Circ.539,IV,3(1955) | 82,333 | 30 | 2 1 1 |
| Sys: Cubic S.G: Im3m (229) | 98,945 | 10 | 2 2 0 |
| a: 2,8664 b: c: A: C: | 116,385 | 12 | 3 1 0 |
| α : β : γ : Z: 2 mp: | 137,136 | 6 | 2 2 2 |
| Ref: Ibid. | | | |
| Dx:2,875 Dm: SS/FOM: F ₆ =225(0044,6) | | | |
| <p>Color: Gray, light gray metallic. Pattern taken at 25°C. CAS #. 7439-89-6. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS Gaithersburg, MD, USA, [Moore, G, J, Met, 5 1443(1953)] It was annealed in an H₂ atmosphere for 3 days at 1100°C and slowly cooled in an H₂ atmosphere. Total impurities of sample <0,0013% each metal and non-metal. γ-Fe (fcc) \rightarrow (1390°C) δ-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re=57,7, Disp=16 VHN= 158 (mean at 100, 200, 300), Color values=311, 316, 57,9, Ref: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. W type. Iron group, iron subgroup. Also called: ferrite. PSC: c12. Mwt: 55,85. Volume [CD]:23,55.</p> | | | |

| W Tungsten | 2 θ | Int | h k l |
|---|------------|-----|-------|
| Rad : CuK α 1 λ : 1,4505 Filter : Ni Beta d-sp : | 40,262 | 100 | 1 1 0 |
| Cut off: Int: Diffract. I/Icor: 18,00 | 58,272 | 15 | 2 0 0 |
| Ref: Swanson, Tatge. Natl. Bur, Stand. (U.S.), Circ.539,I,28(1953) | 73,192 | 23 | 2 1 1 |
| Sys: Cubic S.G: Im3m (229) | 87,017 | 8 | 2 2 0 |
| a: 3,1648 b: c: A: C: | 100,642 | 11 | 3 1 0 |
| α : β : γ : Z: 2 mp: | 114,917 | 4 | 2 2 2 |
| Ref: Ibid. | | | |
| Dx:19,262 Dm: SS/FOM: F ₈ =108(0093,8) | 131,168 | 18 | 3 2 1 |
| <p>Color: Gray metallic. Pattern taken at 26°C. Sample prepared at Westinghouse Electronic Corp. CAS #. 7440-33-7. Analysis of sample shows SiO₂ 0,04%, K₂O, 5%, Mo, Al₂O₃ and 0,01% each. Merck Index, 8th, p. 1087. W type. Also cooled: Walfram, PSC: c12, Mwt: 183,85. Volume [CD]:31.</p> | | | |
| | 153,571 | 2 | 4 0 0 |

| W₂C Tungsten Carbide | 2θ | Int | h k l |
|--|---------|-----|-------|
| Rad : CuKα1 λ : 1,450589 Filter : Graph Mono d-sp :Diff Cut off:17,7 Int: Diffract. I/Icor: Ref: Natl. Bur, Stand. (U.S.), Monogr.25,21,I,28 (1984) | 34,524 | 25 | 1 0 0 |
| | 38,029 | 22 | 0 0 2 |
| | 39,569 | 100 | 1 0 1 |
| Sys: Hexagonal S.G: P3ml (164) a: 2,99704(9) b: c: 4,7279(3) A: C:1,5775 α: β: γ: Z: 1 mp: Ref: Ibid. | 52,300 | 17 | 1 0 2 |
| | 61,861 | 14 | 1 1 0 |
| Dx:17,144 Dm: SS/FOM: F ₂₂ =93(0085,28) | 69,769 | 14 | 1 0 3 |
| Color: Dark gray. | 72,839 | 2 | 2 0 0 |
| | 74,979 | 12 | 1 1 2 |
| Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 23,5°C. The sample was obtained from CEKAC, Incorporated. Milwaukee, Wi, USA, CAS #. 12070-13-2. Σ(I _{obs})=±0,01. Cd 12 type. Tungsten used as an internal stand. PSC: hP3. To remplace 2-1134. Mwt: 379,71. Volume [CD]: 36,78. | 75,984 | 10 | 2 0 1 |
| | 81,328 | 2 | 0 0 4 |
| | 85,228 | 3 | 2 0 2 |
| | 91,472 | 2 | 1 0 4 |
| | 100,510 | 3 | 2 0 3 |
| | 103,472 | <1 | 2 1 0 |
| | 106,614 | 5 | 2 1 1 |
| | 112,189 | 3 | 1 1 4 |
| | 116,452 | 1 | 2 1 2 |
| | 120,239 | 2 | 1 0 5 |
| | 123,650 | 1 | 2 0 4 |
| | 125,841 | 1 | 3 0 0 |
| | 135,299 | 3 | 2 1 3 |
| | 142,932 | 2 | 3 0 2 |

| WC Tungsten Carbide Unnamed mineral, syn [NR] | 2θ | Int | h k l |
|--|---------|-----|-------|
| Rad : CuKα1 λ : 1,45056 Filter : Mono d-sp : Cut off: Int: Diffract. I/Icor: Ref: Bind. McCarthy, G, Penn State, University Park, Pa, USA, ICDD, Grant-in-Aid,(1973). | 31,474 | 45 | 0 0 1 |
| | 35,626 | 100 | 1 0 0 |
| | 48,266 | 100 | 1 0 1 |
| Sys: Hexagonal S.G: P6m2(187) a: 2,9062 b: c: 2,8378 A: C:0,9765 α: β: γ: Z: 1 mp: Ref: Ibid. | 63,979 | 20 | 1 1 0 |
| | 65,701 | 6 | 0 0 2 |
| Dx:15,669 Dm: SS/FOM: F ₁₄ =29(0035,14) | 73,064 | 25 | 1 1 1 |
| Sample obtained from General Electric, type KB, lot no. 131412. Described as a mineral from Mengyin, Shadong and Danba, Sichuan, China. Zianhong, Z, Guojie, Y, Zhaohni, L, Acta Mineral. Sinica, 6 344-349 (1986). CAS #. 12070-12-1. CW type. PSC : hp2.To replace 5-728. Mwt :195-86. Volume [CD] :20,76. | 75,442 | 14 | 2 0 0 |
| | 77,101 | 30 | 1 0 2 |
| | 84,015 | 20 | 2 0 1 |
| | 98,734 | 14 | 1 1 2 |
| | 108,186 | 10 | 2 1 0 |
| | 109,026 | 1 | 0 0 3 |
| | 109,712 | 10 | 2 0 2 |
| | 117,292 | 20 | 2 1 1 |

| Fe₃W₃C Iron Tungsten Carbide | 2θ | Int | h k l |
|--|--------|--------|--------|
| Rad : CuKα1 λ : 1,4518 Filter : Mono d-sp :Diff | 13,759 | 5 | 1 1 1 |
| Cut off: Int: Diffract. I/Icor: | 15,942 | <3 | 2 0 0 |
| Ref: Azubike,D.Chrysunthou, A. Lgiabon, U.Private, Communication, 7, 162, (1992). | 26,590 | <3 | 3 1 1 |
| Sys: Cubic S.G: Fd3m(227) | 32,203 | 22 | 4 0 0 |
| a: 11,1094 b: c: A: C: | 35,183 | 30 | 3 3 1 |
| α: β: γ: Z: 16 mp: | | | |
| Ref: Ibid. | | | |
| Dx:14,167 Dm: SS/FOM: F ₂₅ =183(0037,37) | 39,714 | 50 | 4 2 2 |
| Equilibrated in evacuated silica capsules at 1200°C for 5 days. C Fe ₃ W ₃ type. ~ not permitted by space group PSC: cF112. To remplace 3-980. Mwt: 731.10. Volume [CD] :13,71.11. | 42,235 | 100 | 5 1 1 |
| | 46,185 | 36 | 4 4 0 |
| | 49,166 | 4 | 4 4 2 |
| | 52,017 | 4 | 6 2 0 |
| | 54,764 | 4 | 6 2 2 |
| | 59,361 | 16 | 5 5 1 |
| | 64,361 | 16 | 5 5 3 |
| | 67,377 | 4 | 8 0 0 |
| | 69,159 | 20 | 7 3 3 |
| | 72,075 | 52 | 8 2 2 |
| | 73,807 | 18 | 5 5 5 |
| | 78,350 | 7 | 9 1 1 |
| | 78,905 | 5 | 8 4 2 |
| | 81,145 | 5 | 6 6 4 |
| | 87,294 | 22 | 7 7 1 |
| | 89,994 | 13 | 10 2 0 |
| | 91,649 | 16 | 9 5 1 |
| 92,202 | 10 | 10 2 2 | |
| 96,063 | 16 | 9 5 3 | |
| 98,839 | 10 | 10 4 2 | |

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

Références :

- [1] E. Storms, "Refractory carbides", Academic Press, New York, 1967.
- [2] L.E. Toth, "Transition metal carbides and nitrides", Academic Press, New York, 1971.
- [3] *Technologie des couches minces*, <http://perso.wanadoo.fr>.
- [4] Lech. Pawlowski, "dépôts physiques", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [5] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc.: "Solid-State Science and Technology" 135 (1988) 980.
- [6] B. Grolleau, "Le vide, les couches minces", (1980) 204.
- [7] T. Matsushima, Thèse de doctorat, Université d'Osaka, Japon, 1991, p. 49.
- [8] Techniques de l'ingénieur.
- [9] J. Lu, Z. Ye, J. H. Huang, L. Wang, B. Zhao, App. Surf. Sci., 207 (2003) 295.
- [10] 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).
- [11] K.A. Taylor, *Thin Solid Films*, 40 (1977) 189.
- [12] E. Eser, R.E. Ogilvie, K.A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 396.
- [13] Yan-Mei Jiang, "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1992).
- [14] W.R. Grove, "On the electrochemical polarity of gases ", Philos. T. Roy. Soc. B (London), 142 (1852) pp. 87–102.
- [15] 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 - France (2006).
- [16] Abdellah Moustaghfir, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal – France (2004).
- [17] De La Torre Y Ramos J, "Etudes des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si". Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon – France (2003).
- [18] S. Ido, M. Kashiwagi, M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 4450.

-
- [19] L. Tomasini, *"Les traitements de surface sous vide"*, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril 2001.
- [20] K.-S. Shim, S.-M. Kim, S.H. Bae, S.Y. Lee, H.-S. Jung and H.-H. Park, *"Fabrication And characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition"*, Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) pp. 482-484.
- [21] A.A.Voevodin and M.S. Donley, *"Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review "*, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) pp.199-213.
- [22] M. Bonelli, C. Casiraghi, A. Miotello, P. Mosaner and P.M. Ossi, *"Spectroscopic characterization of DLC films deposited on polycarbonate by pulsed laser deposition"*, Surf. Coat. Technol. 151-152 (2002) pp. 303-307.
- [23] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. *"Pulsed laser deposition of thin films"*. John Wiley & Sons, Inc., 1994, 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [24] K. Badeker. 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [25] D. Lespiaux, *"processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques à base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl"*, Thèse de doctorat : ENSPCB, Bordeaux I, No. d'ordre: 766 France (1992).
- [26] L. A. Goodman, RCA Rev., 35 (1974) 613.
- [27] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *"Thin Solid Films"*. (1983). 102-105.
- [28] S.M. Sze, *"VLSI Tecnology"*, 2nd eddition, McGraw-Hill International Edditions (1988).
- [29] A. Putnis and J.D.C. McConnel, *"Principles of mineral behaviour"*. Blackwell Sciences Publications (1980).
- [30] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *"Conduction of heat in solids"*, Clarendon Press, Oxford (1959).
- [31] J. Cranck, *"The mathematics of diffusion"*, 2nd edition", Clarendon Press, Oxford (1975).
- [32] Y. Adda and J. Philibert, *"La diffusion dans les solides. Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires"*, tome I et tome II, Presses Universitaires de France, Paris (1966).
- [33] E. GARDES. *"Diffusion du plomb dans la monazite"*, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France (2006).
- [34] Jacques Angenault, dictionnaire encyclopédique, 2^eédition, Dunod, Paris, 1995, p.71.
- [35] Hicham Oudghiri, Mémoire de maître sciences (M. Sc), Département de chimie, faculté des sciences et de génie, université Laval, France (2000).
-

-
- [36] 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 university Göteborg, Sweden (2002).
- [37] J. M. Dorlot, J. P. Baïlon, J. Masounave, "*Des matériaux*", Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada (1986).
- [38] Yuhuan Xu, "*Ferroelectric materials and their applications*", Elsevier, (1991).
- [39] "*Handbook of chemistry and physics*", CRC Press, 64th edition, 1983-1984.
- [40] O. Eriksson, L. Nordstrom, J. Appl. Phys., 86 (1999) pp. 3758-3767.
- [41] H.W. Hugosom, O. Eriksson, Phys. Rev.B, 63 (2001) 134108.
- [42] S.T. Oyama . "*The chemistry of transition metal carbides and nitrides*", 1st ed., Chapman & Hall, New York (1996) p.2.
- [43] G. Aligrandi , "*Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques N éléments de Céramurgie et de Technologie*", SEPTIMA, Paris (1996) pp. 521-526.
- [44] H. O. Pierson, "*Handbook of refractory carbides and nitrides, Properties, Characteristics, processing and applications*" Noyes Publications, New Jersey, U.S.A. (1996).
- [45] H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1986) pp. 2661-2669.
- [46] J. E. Sundgren, H.T.G. Huntzell, J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1986) pp. 2259-2279.
- [47] Jean Baralis, Gérard Maeder, "Métallurgie, Elaboration, structures-propriétés, normalisation", Ed. NATHAN, Paris (1997) p.32.
- [48] B. Ghodbane, "*Vieillessement 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).
- [49] Eruim Pink, Ralf Eck, "*Refractory metals and their alloys, Materials Science and Technology*", Vol.10, (1994) p.593.
- [50] R. Halimi, L. Chekour, Y. Hadjar, C. Harkati, "*Etude des revêtements de substrats en acier par des films minces de métaux réfractaires (Ta, Ti, Cr)*", Revue de Science et Technologie, Université de constantine, 1999, p.130.
- [51] J.F. Nye, "*Propriétés physiques des cristaux*", Ed. Dunod, Paris (1961).
- [52] M. Zaouali, "*Caractérisation par diffraction X de l'état mécanique et microstructural des couches minces métalliques et céramiques obtenues par PVD et plasma*", Thèse de doctorat, univ. Paris, France (1990).
- [53] F.M. d'Heurle, Mat. Sci. Technol., 34 (1989) p. 53.
-

-
- [54] L. Chekour, "*analyse des contraintes résiduelles par diffraction X dans le Zinc*", Thèse de Magister, Université de Constantine (1987).
- [55] G. Meader, "*Les traitements de précontraintes des couches minces superficielles des matériaux métalliques*", Collection ENSAM, Ed. Communications actives, Paris 61(1985).
- [56] V. Teixeira, "*Residual stress and cracking in thin PVD coating*", *Vacuum*, Vol. 64, Issues 3-4 (2002) p.391.
- [57] C. Harkati, "*Elaboration et étude des propriétés structurales et mécaniques de revêtements durs de carbures de chrome*", Thèse de Magister, Université de Constantine (1998).
- [58] E. Lassner, W.-D. Schubert, "*Tungsten properties, Chemistry, Technology of the element, Alloys, and Chemical compounds*", Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999) pp.1-10.
- [59] "*Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion*", La Société Française de Métallurgie et Matériaux, Colloque SF2M, Section-Ouest : Angers 2005.
- [60] Yan Boutin, L'usinage à Grande Vitesse, <http://trametel.com>, "*Les matériaux d'outils de coupe*", 2006.
- [61] H.W. Hugosson, "*A theoretical treatise on the Electronic Structure of designer Hard Materials*", Thèse de doctorat, Uppsala University-Suède (2001).
- [62] 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.
- [63] K. Bjorklund, "*Microfabrication of tungsten, molybdenum and tungsten carbide rods by laser-Assisted CVD*", Thèse de doctorat, Uppsala university – Suède (2001).
- [64] J.P. Palmquist, "*Carbide and Max-phase engineering by thin film synthesis*", Thèse de doctorat, Uppsala university – Suède (2004).
- [65] Metals Handbook, "Metallography, Structures and Phase diagrams", Vol 8, (8 ed. ASM Handbook Committee, USA, 1973) p.280.
- [66] W.H. Rothery, R.E. Smallman, "*The Structure of metals and Alloys*", 5 ed., The Metals and Metallurgy Trust (1969) pp. 262-273.
- [67] S. Ghaisas, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 7626.
- [68] M. Bourahli, Thèse de Magister, Université Farhat Abbas de sétif (1999).
- [69] J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, R.I. Davidson, *Surf. Coat. Technol.*, 127 (2000) pp.1-8.
-

-
- [70] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu., T. Z. Fahidy, J. Phys. D Appl. Phys., 31 (1998).
- [71] L. A. Goodman, RCA Rev., 35 (1974) 613.
- [72] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater, 6-11(1981).
- [73] F.H. Lu and H.-Y. Chen, “*Characterization of titanium nitrides films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates*”, Surf. and Coatings technology, 130 (2000) pp. 290-296.
- [74] H. J. Shin, Y. J. Cho, J. Y. Won, H. J. Kang, C. H. Baeg, J. W. Hong and M. Y. Wey, “*Change of preferred orientation in TiN thin films grown by ultrahigh vacuum reactive ion beam assisted deposition*”, Nucl. Instr. and Methods in Physics Research B, 190 (2002) pp. 807-812.
- [75] H. H. Huang, M. H. Hon and M. C. Wang, “*Effect of NH₃ on the growth and characterization of TiN films at low temperature*”, Journal of Crystal Growth, 240 (2002) pp. 513-520.
- [76] H.Slimani, “*Elaboration et étude des revêtements durs à base de tungstène*”, Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [77] F. Khalfallah, “*Elaboration et étude de carbures de tungstène en couches minces*”, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).

Résumé

Dans ce travail, nous avons caractérisé la réaction d'une couche mince de tungstène d'épaisseur $\sim 6\mu\text{m}$, déposée par pulvérisation cathodique RF à la température 500°C pendant 60 min, avec des substrats en acier de type XC70 (d'après la norme AFNOR) contenant 0.7% en poids de carbone. Les échantillons (couche mince W + substrat) ont subi des traitements thermiques sous vide, à différentes températures ($500\text{-}1000^\circ\text{C}$) et pendant des durées variées. La caractérisation de ces échantillons s'appuie sur la diffraction des rayons X, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et les essais Vickers pour mesurer la microdureté.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

Pour les revêtements relativement épais ($\sim 6\mu\text{m}$) :

- Aucun carbure ni aucune autre phase n'a été observé, lors des traitements thermiques dans l'intervalle $500\text{-}800^\circ\text{C}$. Cependant, le recuit à une température supérieure ou égale à 900°C favorise la réaction entre les constituants des échantillons (W, Fe, C) et, par conséquent, la formation du carbure binaire W_2C . Les autres composés n'ont pas été détectés.
- La micro-dureté mesurée par essais Vickers, croît légèrement avec l'élévation de la température, surtout à partir de 900°C . Ceci est, probablement, du à la formation et croissance du carbure W_2C .
- Il est montré aussi que la micro-dureté diminue avec l'augmentation de la charge appliquée et de la profondeur de pénétration jusqu'au substrat.

Pour les revêtements minces (2 et $4\mu\text{m}$) :

- Le carbure W_2C se forme avec un recuit à 800°C , pendant 30 min pour tous les échantillons.
- La formation du carbure ternaire $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ a lieu après un recuit à $T \geq 900^\circ\text{C}$.
- Le mono carbure WC n'est obtenu qu'avec un recuit à 1000°C pendant 60 min, seulement dans les revêtements plus minces ($2\mu\text{m}$).
- La morphologie de la surface des échantillons dépend de la température et de la durée du recuit thermique.

Mots Clés : Couches Minces, pulvérisation cathodique RF, revêtement, tungstène, carbures