

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques
et de Traitement de Surface

N° 43-2003

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie, Chimie Physique

Spécialité : Procédés et Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Thibaut HAURE

Soutenue le 14 novembre 2003

Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique

Directeurs de Thèse : Jean Desmaison et Pierre Fauchais

Co-directeurs : Alain Denoirjean et Pascal Tristant

Jury :

| | | | |
|--------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| <u>Rapporteurs</u> | Madame B. Hannyoyer | Professeur | Université de Rouen |
| | Monsieur P. Goudeau | Directeur de Recherche | Université de Poitiers |
| <u>Examineurs</u> | Monsieur J. Amouroux | Professeur | Université Paris IV |
| | Monsieur T. Czerwicz | Maître de Conférence | Ecole des Mines de Nancy |
| | Monsieur A. Denoirjean | Chargé de Recherche | Université de Limoges |
| | Monsieur J. Desmaison | Professeur | Université de Limoges |
| | Monsieur P. Fauchais | Professeur | Université de Limoges |
| | Monsieur P. Tristant | Maître de Conférence | Université de Limoges |

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques
et de Traitement de Surface

N° 43-2003

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie, Chimie Physique

Spécialité : Procédés et Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Thibaut HAURE

Soutenue le 14 novembre 2003

Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique

Directeurs de Thèse : Jean Desmaison et Pierre Fauchais

Co-directeurs : Alain Denoirjean et Pascal Tristant

Jury :

| | | | |
|--------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| <u>Rapporteurs</u> | Madame B. Hannyoyer | Professeur | Université de Rouen |
| | Monsieur P. Goudeau | Directeur de Recherche | Université de Poitiers |
| <u>Examineurs</u> | Monsieur J. Amouroux | Professeur | Université Paris IV |
| | Monsieur T. Czerwicz | Maître de Conférence | Ecole des Mines de Nancy |
| | Monsieur A. Denoirjean | Chargé de Recherche | Université de Limoges |
| | Monsieur J. Desmaison | Professeur | Université de Limoges |
| | Monsieur P. Fauchais | Professeur | Université de Limoges |
| | Monsieur P. Tristant | Maître de Conférence | Université de Limoges |

" A Claire et à mes parents Alain & Gisèle "

Ces quelques lignes viennent conclure trois ans passés au sein de l'axe "Procédé et traitement de surface" du laboratoire SPCTS de l'Université de LIMOGES.

Durant ces années de thèse, j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici, car leur aide m'a été précieuse :

Un grand merci :

à Mrs les Directeurs et co-Directeurs de thèse à qui j'exprime ma profonde gratitude

- Mrs Jean DESMAISON et Pierre FAUCHAIS pour m'avoir accueilli et intégré dans leur équipe respective
- Mrs Alain DENOIRJEAN et Pascal TRISTANT pour leur soutien de tous les jours, leur générosité et leur amitié.

aux rapporteurs de ce manuscrit :

- Me Béatrice HANNOYER et M. Philippe GOUDEAU pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter de juger ce travail et pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de ce projet et plus particulièrement, pour la partie caractérisation.

aux autres membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail :

- M. Jacques AMOUROUX président du jury et M. Thierry CZERWIEC.

aux indispensables collaborateurs des différents laboratoires :

- Me Martine CAHOREAU et Me Sylvie HAREL pour les analyses XPS
- M. Bernard SOULESTIN pour les analyses par microscopie électronique en transmissions
- M. Philippe JONNARD et Melle Christelle TIXIER pour les analyses EXES
- Melle Sandrine KARAM et Me Annie BESSAUDOU pour les études statistiques
- M. Eric ABGRALL pour les essais de multifissurations

- M. Alexandre MAITRE pour les mesures de porosité
- M. Benoît LEFEZ pour les analyses UV/Visible/PIR
- M. Alain GRIMAUD pour toutes ses ingénieuses idées

à l'ensemble des étudiants, thésards (et anciens thésards) et membres du Bâtiment Céramique qui ont contribué à faire de ces 3 années un moment fabuleux :

Asif (le pakistannais volant), Hervé (Tanguy), Carmen (Ave Maria), Ricardo (CPasMaFaute), Cyril (BornToBeKilled), Brigitte (CPasMaChef), Robert (Virous), Stéphane (Vandesteendam), Sébastien M (le Dijonnais), Nuno (Le dribleur fou), Manue (Yamahartine), Sébastien B (mon coach), Davide (Rayban), et bien sur tous les autres Thierry, Gilles Vincent, Aurélien, Christophe C, Christophe L, David, Gwen, Jérôme, Sandrine, Valérie, Eric, Paule, Nicolas (pour sa meule diamant)...

Résumé

Le présent mémoire, intitulé "Couches multifonctionnelles par procédé de dépôt multitechnique", est consacré à l'étude de revêtements d'alumine, dits duplex, comportant deux couches réalisées par deux procédés de dépôt par voie sèche : la projection plasma sous pression atmosphérique (APS) et la PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Par ailleurs, deux types de substrats métalliques sont sélectionnés : alliage de titane TA6V et acier inoxydable 316L. Comme pour tous les dépôts, l'adhérence est fortement liée aux phénomènes à l'interface c'est-à-dire pour des substrats métalliques aux couches d'oxydes formées.

La corrélation des résultats obtenus en faisant appel à un grand nombre de techniques de caractérisation a permis d'identifier la structure et la composition de la surface des substrats après oxydation sous plasma pour chaque procédé. Sur TA6V, on observe une zone externe riche en aluminium très favorable à l'adhésion des dépôts d'alumine (continuité chimique). Sur acier, seuls les oxydes de fer sont présents.

L'étude de la morphologie des premières lamelles d'alumine ("splats") déposées par APS sur les films PECVD d'alumine a révélé des structures originales provenant du dégazage des films lors de l'impact des particules fondues. L'utilisation d'outils statistiques a permis de corréler les propriétés des lamelles écrasées aux propriétés des films et par conséquent aux paramètres de dépôts.

Enfin, les propriétés des revêtements duplex sont étudiées en termes d'adhésion et de porosité interconnectée.

Abstract

The current work aimed to, "Multifunctional alumina deposits obtained by combining two dry processes": Air Plasma Spraying (APS) and Plasma Chemical Enhanced Vapor Deposition (PECVD). The studied substrates were TA6V and 316L stainless steel. The structure and composition of the substrate surfaces, oxidized by both plasma processes were characterized employing various analysis techniques.

On TA6V substrates, the oxide external surface was rich in aluminum inducing a good chemical continuity and then enhancing the adhesion. On steel substrates, only iron oxides were detected.

The morphology study of the alumina splats deposited by APS on PECVD alumina films revealed original splashed structures resulting from the outgassing of films during the impact of the molten particles and the resulting heating. The use of statistical tools allowed to correlate the morphologies of splats with the properties of films and consequently to optimize their deposition parameters.

Finally, the properties of the duplex coatings were studied in order to quantify their adhesion and their interconnected porosity values.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE I : LES DEPOTS D'ALUMINE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 5 |
| I.1. INTRODUCTION | 5 |
| I.2. L'ALUMINE..... | 5 |
| I.3. LES PROCEDES DE REVETEMENT D'ALUMINE | 7 |
| <i>I.3.1. Procédés de dépôt</i> | 7 |
| I.3.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)..... | 7 |
| I.3.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)..... | 7 |
| I.3.1.3. Projection thermique | 8 |
| I.3.1.4. Méthode sol-gel..... | 9 |
| I.3.1.5. Technique de conversion : anodisation..... | 9 |
| <i>I.3.2. Comparaison des épaisseurs en fonction de chaque procédé</i> | 10 |
| I.4. LA PROJECTION PLASMA (APS)..... | 11 |
| <i>I.4.1. Principe</i> | 11 |
| <i>I.4.2. Le jet de plasma</i> | 11 |
| <i>I.4.3. Injection de particules</i> | 12 |
| <i>I.4.4. Morphologie des particules écrasées</i> | 14 |
| <i>I.4.5. Morphologie des dépôts</i> | 20 |
| <i>I.4.6. Porosité</i> | 21 |
| I.4.6.1. Nature de la porosité | 21 |
| I.4.6.2. Méthode de détermination..... | 22 |
| I.4.6.3. Limitation de la porosité..... | 23 |
| <i>I.4.7. Contraintes dans les dépôts</i> | 23 |
| <i>I.4.8. Adhésion des revêtements APS</i> | 25 |
| I.5. CVD ASSISTEE PLASMA (PECVD)..... | 27 |
| <i>I.5.1. Principe</i> | 27 |
| <i>I.5.2. Les différents types de décharges</i> | 27 |
| I.5.2.1. Décharge et Post-décharge | 29 |
| I.5.2.2. Auto polarisation du porte-substrat | 30 |
| <i>I.5.3. Les gaz réactifs</i> | 30 |
| <i>I.5.4. Morphologie des dépôts</i> | 31 |
| I.6. CONCLUSION..... | 33 |
| CHAPITRE II : SUBSTRATS ET INTERFACES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 35 |
| II.1. ACIER INOXYDABLE..... | 35 |
| <i>II.1.1. Norme</i> | 35 |

| | |
|---|-----------|
| II.1.2. Composition chimique | 36 |
| II.1.3. Structure | 37 |
| II.1.4. Propriétés physico-chimiques | 38 |
| II.1.5. Utilisations | 39 |
| II.2. ALLIAGE DE TITANE Ti-6Al-4V | 40 |
| II.2.1.1. Composition chimique | 40 |
| II.2.2. Structure | 40 |
| II.2.2.1. Les éléments alphas | 41 |
| II.2.2.2. Les éléments bêtas | 41 |
| II.2.2.3. Le rapport alpha-bêta | 41 |
| II.2.3. Propriétés physico-chimiques | 42 |
| II.2.3.1. Comportement à l'oxydation | 42 |
| II.2.4. Utilisation | 43 |
| II.3. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES ALUMINES DEPOSEES | 43 |
| II.3.1. Les différentes alumines | 43 |
| II.3.2. L'alumine γ | 44 |
| II.4. CONCLUSION | 46 |
| CHAPITRE III. : STRATEGIE EXPERIMENTALE | 49 |
| III.1. INTRODUCTION | 49 |
| III.2. PREPARATION DES SUBSTRATS | 49 |
| III.2.1. Procédure de polissage | 49 |
| III.2.2. Sablage | 50 |
| III.3. LA PROJECTION PLASMA | 50 |
| III.3.1. La torche à plasma d'arc soufflé | 51 |
| III.3.2. La poudre | 51 |
| III.3.3. Paramètres de projection | 53 |
| III.4. PECVD | 54 |
| III.4.1. L'enceinte | 54 |
| III.4.2. Porte-substrat et système de chauffage | 55 |
| III.4.3. Le système de pompage | 56 |
| III.4.4. La structure d'excitation | 57 |
| III.4.4.1. Excitation micro-onde | 57 |
| III.4.4.2. Excitation radiofréquence | 57 |
| III.4.5. Distribution de gaz | 57 |
| III.4.6. Procédure de dépôt | 59 |
| III.4.7. Paramètres de dépôt | 60 |
| III.4.8. Conclusion | 61 |
| III.5. ETUDE DES SURFACES ET DES INTERFACES | 61 |
| III.5.1. Schéma bilan des analyses de surface | 62 |
| III.5.2. Présentation des annexes sur les techniques de caractérisation | 63 |

| | |
|---|-----------|
| III.6. ETUDE DES DEPOTS | 63 |
| <i>III.6.1. Caractérisation de l'adhérence</i> | 63 |
| III.6.1.1. Test de la rayure ou Scratch test pour les films minces | 64 |
| III.6.1.2. Test d'adhésion/cohésion pour les dépôts APS | 65 |
| III.6.1.3. Multifissuration par flexion 4-points | 66 |
| <i>III.6.2. Mesure de porosité</i> | 69 |
| <i>III.6.3. Mesure des contraintes : méthode de la flèche</i> | 70 |
| III.7. METHODE STATISTIQUE D'ANALYSE DE DONNEES : PLAN D'EXPERIENCES ET ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES | 73 |
| <i>III.7.1. Plan d'expériences</i> | 73 |
| <i>III.7.2. Analyse en composantes principales</i> | 75 |
| III.7.2.1. Principe..... | 75 |
| III.7.2.2. Résolution et analyse des résultats..... | 76 |
| III.8. CONCLUSION | 79 |
| CHAPITRE IV. : CARACTERISATION DES SURFACES..... | 81 |
| IV.1. INTRODUCTION | 81 |
| <i>IV.1.1. Etat de surface</i> | 82 |
| <i>IV.1.2. Transport des échantillons</i> | 82 |
| <i>IV.1.3. Terminologie utilisée (alumine – oxyde d'aluminium)</i> | 82 |
| IV.2. ETUDE DE L'EVOLUTION DES SURFACES AVANT DEPOT PECVD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PRECHAUFFAGE..... | 83 |
| <i>IV.2.1. Les différentes phases de pré-dépôt</i> | 83 |
| <i>IV.2.2. TA6V</i> | 84 |
| IV.2.2.1. DRX | 84 |
| IV.2.2.2. Spectroscopie UV/Visible | 87 |
| IV.2.2.3. Infrarouge | 89 |
| IV.2.2.4. XPS/SIMS | 91 |
| IV.2.2.5. EXES..... | 99 |
| IV.2.2.6. Conclusion..... | 106 |
| <i>IV.2.3. ACIER 316L</i> | 108 |
| IV.2.3.1. DRX | 108 |
| IV.2.3.2. UV/Visible | 110 |
| IV.2.3.3. Mössbauer | 112 |
| IV.2.3.4. IR..... | 115 |
| IV.2.3.5. XPS/SIMS | 117 |
| IV.2.3.6. Synthèse des résultats sur acier 316L oxydé dans le réacteur de PECVD | 121 |
| <i>IV.2.4. Bilan sur les substrats</i> | 122 |
| IV.3. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE AVANT DEPOT APS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PRECHAUFFAGE..... | 123 |
| <i>IV.3.1. TA6V</i> | 124 |
| IV.3.1.1. DRX | 124 |

| | |
|--|------------|
| IV.3.1.2. UV/Visible | 125 |
| IV.3.1.3. XPS | 126 |
| IV.3.1.4. EXES..... | 129 |
| IV.3.1.5. Synthèse | 130 |
| IV.3.2. <i>Acier 316L</i> | 131 |
| IV.3.2.1. DRX | 131 |
| IV.3.2.2. UV/Visible | 131 |
| IV.3.2.3. FTIR..... | 132 |
| IV.3.2.4. XPS | 132 |
| IV.3.2.5. Synthèse | 136 |
| IV.3.3. <i>Bilan sur les substrats</i> | 136 |
| IV.4. CONCLUSION ET COMPARAISON ENTRE LES EFFETS DES PROCEDES SUR LES SURFACES AVANT DEPOTS .. | 137 |
| | |
| CHAPITRE V. : ETUDES PRELIMINAIRES, INTERFACES ET PROPRIETES DES COUCHES | |
| D'ALUMINE..... | 139 |
| V.1. INTERFACE SUBSTRAT-ALUMINE OBTENUE PAR PECVD..... | 139 |
| V.1.1. <i>Alumine déposée par PECVD</i> | 140 |
| V.1.1.1. XPS..... | 140 |
| V.1.1.2. ERDA | 141 |
| V.1.1.3. MET..... | 142 |
| V.1.2. <i>Interface</i> | 144 |
| V.1.2.1. ERDA | 144 |
| V.1.2.2. MET..... | 146 |
| V.1.2.3. Synthèse..... | 149 |
| V.2. INFLUENCE DE L'INTERFACE : RUPTURE DES DEPOTS SUR ACIER | 150 |
| V.3. MORPHOLOGIE DES LAMELLES (OU SPLATS) SUR SUBSTRAT NON RECOUVERT | 153 |
| V.3.1. <i>Influence de la température</i> | 153 |
| V.3.1.1. Influence de la nature des substrats..... | 155 |
| V.3.1.2. Morphologie des splats par AFM..... | 157 |
| V.4. ADHESION DES COUCHES D'ALUMINE OBTENUES PAR PROJECTION PLASMA | 158 |
| V.4.1. <i>Adhésion de l'alumine APS sur TA6V</i> | 159 |
| V.5. TAUX DE POROSITE DANS LES DEPOTS | 161 |
| V.5.1. <i>Procédure d'analyse</i> | 161 |
| V.5.2. <i>Résultats électrochimiques</i> | 163 |
| V.5.2.1. APS..... | 163 |
| V.5.2.2. PECVD | 165 |
| V.6. CONCLUSION | 166 |
| | |
| CHAPITRE VI. : REALISATION ET PROPRIETES DES DUPLEX | |
| VI.1. INTRODUCTION | 169 |
| VI.2. OPTIMISATION DE L'ETALEMENT DES SPLATS SUR L'ALUMINE PECVD..... | 169 |
| VI.2.1. <i>Morphologie des splats sur l'alumine PECVD dans les conditions standard</i> | 169 |

| | |
|---|-----|
| <i>VI.2.2. Influence des caractéristiques des films PECVD sur l'étalement des premiers splats</i> | 174 |
| VI.2.2.1. Rappels des résultats du plan de criblage | 174 |
| VI.2.2.2. Corrélations entre propriétés des films et morphologie des splats par ACP | 175 |
| <i>VI.2.3. Liste des expériences et corrélation des propriétés</i> | 176 |
| <i>VI.2.4. Morphologie des splats en fonction des propriétés des films PECVD</i> | 179 |
| <i>VI.2.5. Structure des splats par AFM</i> | 184 |
| <i>VI.2.6. Morphologie des duplex en fracture</i> | 186 |
| VI.3. INTERFACE ALUMINE-ALUMINE PAR MET | 189 |
| VI.4. ORIGINE DE LA STRUCTURE SPONGIEUSE | 191 |
| VI.5. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT PECVD A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCES | 194 |
| <i>VI.5.1. Détermination des expériences</i> | 195 |
| <i>VI.5.2. Résultats du plan</i> | 195 |
| VI.5.2.1. Densité..... | 196 |
| VI.5.2.2. Taux d'impureté [OH]/e | 198 |
| VI.5.2.3. Vitesse de dissolution | 199 |
| VI.5.2.4. Multifissuration par flexion-4-points..... | 200 |
| VI.5.2.5. Bilan sur les paramètres de dépôt..... | 202 |
| <i>VI.5.3. Evaluation des propriétés mécaniques du duplex substrat (TA6V) / alumine (PECVD) / alumine (APS)</i> | 203 |
| <i>VI.5.4. Détermination de la porosité par la résistance de polarisation</i> | 204 |
| VI.6. CONCLUSION..... | 207 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Propriétés de l'alumine | 6 |
| Tableau 2 : Différences entre projection plasma et PECVD..... | 34 |
| Tableau 3 : Composition chimique (% massique) du barreau de 316L obtenue par spectroscopie d'étincelage | 36 |
| Tableau 4 : Propriétés physiques de l'acier 316L..... | 38 |
| Tableau 5 : Composition en % massique du TA6V obtenue par spectroscopie d'étincelage... | 40 |
| Tableau 6 : Composition du TA6V en pourcentage atomique..... | 40 |
| Tableau 7 : Propriétés physiques du TA6V ¹¹⁷ | 42 |
| Tableau 8 : Gamme de polissage manuel en fonction des différents substrats | 50 |
| Tableau 9 : Paramètres de projection plasma..... | 53 |
| Tableau 10 : Température de consigne et température mesurée | 56 |
| Tableau 11: Valeurs de débit de TMA en fonction de la pression..... | 59 |
| Tableau 12 : Paramètres standard de dépôt PECVD avec en gras les paramètres fixés pour le reste de l'étude | 60 |
| Tableau 13 : Techniques de caractérisation utilisées | 81 |
| Tableau 14 : Positions angulaires des pics du titane | 85 |
| Tableau 15 : Profondeurs de décapage par SIMS sur TA6V | 93 |
| Tableau 16 : Contribution et épaisseur de l'oxyde d'aluminium en fonction des températures de préchauffage (plasma d'argon 1 Pa, -500V, 15 min, préchauffage variable, plasma d'oxygène 2 Pa, -50V, 1min30)..... | 103 |
| Tableau 17: Bilan des résultats en fonction de chaque technique sur TA6V après traitement dans le réacteur PECVD..... | 107 |
| Tableau 18 : Paramètres Mössbauer servant de référence | 113 |
| Tableau 19 : Profondeur de décapage par SIMS de l'acier 316L..... | 120 |
| Tableau 20: Bilan des analyses sur acier 316L dans le réacteur PECVD | 121 |
| Tableau 21 : Etapes de décapage successives pour l'analyse XPS réalisées dans l'enceinte XPS de l'IMP de Nantes | 127 |
| Tableau 22 : Epaisseurs d'alumine déterminées par EXES..... | 129 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 23: Bilan des résultats en fonction de chaque technique sur TA6V après traitement devant la torche plasma | 130 |
| Tableau 24 : Bilan des résultats en fonction de chaque technique sur acier 316L après traitement devant la torche plasma..... | 136 |
| Tableau 25 : Indexation du cliché de diffraction..... | 143 |
| Tableau 26 : Résultats d'adhésion/cohésion des dépôts d'alumine APS avec un préchauffage à 250 °C selon le test de traction (III.6.1.2) | 159 |
| Tableau 27 : Liste des échantillons étudiés..... | 163 |
| Tableau 28 : Porosité des dépôts APS et PECVD..... | 164 |
| Tableau 29 : Liste des expériences en fonction des paramètres de dépôts PECVD | 177 |
| Tableau 30 : Valeurs des propriétés des dépôts pour les 21 expériences..... | 196 |
| Tableau 31 : Bilan des paramètres optimaux de chaque propriété étudiée | 203 |
| Tableau 32 : Liste des échantillons duplex testés en électrochimie..... | 205 |
| Tableau 33 : Détermination du pourcentage de porosité interconnectée sur les duplex | 205 |
| Tableau 34 : Epaisseur de matière contribuant à 97% de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence ⁵⁶ | 217 |
| Tableau 35 : Référence pour l'identifications des pics XPS..... | 224 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Principe de la CVD | 8 |
| Figure I-2 : Principe de la technique d'anodisation de l'aluminium | 9 |
| Figure I-3 : Variation des épaisseurs de dépôts en fonction des techniques (Mise en valeur des épaisseurs d'utilisation les plus courantes) | 10 |
| Figure I-4 : Schéma de principe de la projection plasma | 11 |
| Figure I-5 : Evolution des espèces oxydantes (O_2 , O , O^+ , H_2O , OH ,...) et réductrices (H_2 , H , H^+ , NH , N^+ , ...) le long de l'axe du jet plasma | 12 |
| Figure I-6 : Viscosité du mélange argon-hydrogène (par pas de 10% vol.) à la pression atmosphérique en fonction de la température | 14 |
| Figure I-7 : Schéma représentant la différence d'étalement avec la présence ou non d'adsorbats et de condensats ⁵⁴ | 15 |
| Figure I-8 : Orientation des grains dans un splat d'alumine déposé sur verre observé par AFM | 16 |
| Figure I-9 : Appareil d'observation des gouttes de Fukumoto et al. ⁵⁹ | 18 |
| Figure I-10 : Schéma de principe de fabrication de goutte par Mostaghimi et al. ⁶⁰ | 18 |
| Figure I-11 : Comparaison des résultats expérimentaux (a) et numériques (b) obtenus par Mostaghimi et al. | 19 |
| Figure I-12 : Observation de la fracture d'un dépôt d'alumine par microscope électronique à balayage..... | 20 |
| Figure I-13 : Illustration de la distribution des contraintes dans un splat avant et après relaxation ⁸⁸ | 25 |
| Figure I-14 : Effet de la rugosité sur l'adhésion de l'alumine sur acier | 26 |
| Figure I-15 : Température des électrons (T_e) et des lourds (T_g) dans un plasma en fonction de la pression..... | 28 |

| | |
|--|----|
| Figure I-16 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma | 29 |
| Figure I-17 : Fracture d'un dépôt d'alumine PECVD au MEB..... | 31 |
| Figure I-18 : Observation de la surface d'un film d'alumine par AFM | 31 |
| Figure I-19 : Spectres IR pour un film d'alumine avant et après un recuit à 600 °C ¹⁰³ | 33 |
| Figure II-1 : Position de l'acier 316L utilisé sur le diagramme de Schaeffler..... | 36 |
| Figure II-2 : Evolution de la température Ms d'un acier 18% Cr – 0,04% C en fonction de la teneur en nickel | 38 |
| Figure II-3 : Résumé de l'influence des éléments d'addition sur le comportement à l'oxydation de l'alliage titane-aluminium avec des (+) pour les effets favorables et (-) pour les effets défavorables ¹²⁸ | 43 |
| Figure II-4 : Détermination théorique et expérimentale de la densité de Al ₂ O ₃ -n(H ₂ O) en fonction de n..... | 45 |
| Figure II-5 : Maille de HAl ₅ O ₈ avec en rouge l'oxygène, en gris l'aluminium et en noir l'hydrogène | 45 |
| Figure II-6 : Fréquence de déplacement de l'hydrogène à partir d'un oxygène vers un oxygène adjacent en fonction de la température ¹³⁹ | 46 |
| Figure III-1 : Représentation 3D de la torche de projection plasma | 51 |
| Figure III-2 : Injection interne de la poudre | 52 |
| Figure III-3 : Poudre d'alumine [-45 +22 µm] AMPERIT 740.1 | 52 |
| Figure III-4 : Schéma du réacteur PECVD | 54 |
| Figure III-5 : Schéma du port- substrat chauffant et polarisable en RF | 55 |
| Figure III-6 : Evolution de la température mesurée en fonction de la température de consigne | 56 |
| Figure III-7 : Système d'entraînement du triméthylaluminium..... | 58 |
| Figure III-8 : Bilan des analyse de surfaces et d'interface précisant la taille des zones analysées, les profondeurs, les espèces mises en jeu et leurs intérêts..... | 62 |

| | |
|---|----|
| <i>Figure III-9 : Photographie MEB d'une pointe diamant rayant la surface d'un dépôt céramique</i> | 64 |
| Figure III-10 : Modes d'endommagement observable après le passage de la pointe diamant avec une charge normale croissante | 64 |
| Figure III-11 : Montage de mesure de l'adhérence par traction | 65 |
| Figure III-12 : Dispositif de flexion 4 point..... | 66 |
| Figure III-13 : Vue des appuis et de l'échantillon sur le montage de flexion 4 point | 66 |
| Figure III-14 : Evolution de la contrainte normale dans un dépôt fissuré..... | 67 |
| Figure III-15 : Histogramme des distances interfissures..... | 68 |
| Figure III-16 : Courbe de densité de probabilité de rupture en fonction de la déformation imposée..... | 68 |
| Figure III-17 : Principe de la détermination de la valeur de la résistance de polarisation | 69 |
| Figure III-18 : Forme de la courbure en fonction du type de contrainte | 71 |
| Figure III-19 : Support des échantillons pour la détermination de la courbure à l'aide d'un profilomètre..... | 72 |
| Figure III-20 : Répartition 3D de l'erreur sur l'estimation pour un plan de Doelhart circulaire donné par le logiciel NEMRODW©..... | 74 |
| Figure III-21 : Changement d'axe issu de l'ACP | 75 |
| Figure III-22 : Représentation de la projection dans le plan par ACP | 77 |
| Figure III-23: Cercle des corrélations obtenues par ACP | 78 |
| Figure IV-1 : Diffractogramme du TA6V avec un angle d'incidence de 30° | 84 |
| Figure IV-2 : Diffractogrammes X de l'échantillon préchauffé à 520 °C sous deux incidences différentes (2 et 12°)..... | 86 |
| Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction X (2°) des échantillons préchauffés à 200 °C (a) et 520 °C (b). | 87 |
| Figure IV-4 : Spectres UV/Visible du TA6V pour différentes températures de préchauffage | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-5 : Modélisation des réponses IR en réflexion spéculaire (RS 80) de couche d'oxydes (Al_2O_3 et TiO_2) de 50 nm | 89 |
| Figure IV-6 : Spectre IR en réflexion spéculaire de l'échantillon préchauffé à 520 °C corrélé aux spectres modélisés de TiO_2 et Al_2O_3 | 90 |
| Figure IV-7 : Schéma de principe du décapage par SIMS et de la détermination de la profondeur | 92 |
| Figure IV-8 : Vue générale du spectre XPS ($\text{MgK}\alpha$) d'un échantillon brut de TA6V réalisé après nettoyage de la surface sous plasma d'argon (conditions : 5 min, pression 2.10^{-3} Pa, intensité 9 mA) | 93 |
| Figure IV-9 : Spectre XPS de l'oxygène de surface d'une surface TA6V "non nettoyée" | 94 |
| Figure IV-10 : Evolution de la composition de surface (après nettoyage sous plasma d'argon et élimination des pollutions) de l'alliage TA6V en fonction de la température de préchauffage et comparaison avec un échantillon brut. | 95 |
| Figure IV-11 : Evolution du spectre XPS de Ti entre échantillon brut et prétraité à 350 °C.. | 96 |
| Figure IV-12 : Spectre XPS de l'aluminium d'un échantillon prétraité à 200 °C..... | 97 |
| Figure IV-13 : Evolution de la composition par XPS du TA6V à 17 nm de profondeur en fonction de la température..... | 99 |
| Figure IV-14 : Comparaison des spectres Al $\text{K}\beta$ en fonction de son environnement..... | 101 |
| Figure IV-15 : Ajustement du spectre Al $\text{K}\beta$ par une somme pondérée d'Al métal et d'Al oxydé..... | 102 |
| Figure IV-16 : Evolution de l'épaisseur d'aluminium sous forme oxyde en fonction des différents traitements dans le réacteur PECVD..... | 104 |
| Figure IV-17 : Spectres O $\text{K}\alpha$: Comparaison de l'oxyde créé sous plasma d'oxygène (échantillon n°3 à 520 °C) avec l'oxyde TiO_2 de référence..... | 105 |
| Figure IV-18 : Spectres O $\text{k}\alpha$: comparaison de l'oxyde créé sous plasma d'oxygène et de l'oxyde natif (échantillons 4 et 5) à 1500 V | 106 |
| Figure IV-19 : Diffractogrammes X des échantillons en acier préchauffés à 200 °C (a) et 520 °C (b)..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-20 : Spectres UV/Visible de l'acier en fonction de la température de préchauffage | 111 |
| Figure IV-21 : Epaisseur en fonction de la température de préchauffage (Betz, Ishikawa et Shibagaki)..... | 112 |
| Figure IV-22 : Spectres Mössbauer des échantillons préchauffés à 200, 350, 430 et 520 °C | 114 |
| Figure IV-23 : Spectre FTIR de l'échantillon d'acier traité à 520 °C | 115 |
| Figure IV-24 : Spectres FTIR modélisés..... | 116 |
| Figure IV-25 : Spectre FTIR en réflexion de Fe ₃ O ₄ selon Poling ¹⁸⁸ | 116 |
| Figure IV-26 : Vue générale du spectre XPS de l'acier 316L après décapage de surface sous plasma d'argon..... | 117 |
| Figure IV-27 : Evolution de la composition de surface de l'acier 316L en fonction des températures de prétraitement avec une comparaison à l'échantillon brut | 118 |
| Figure IV-28: Spectre XPS du fer sur substrat préchauffé à 520 °C (avec en noir l'aire des pics)..... | 118 |
| Figure IV-29: Spectre théorique Fe dans Fe ₂ O ₃ ¹⁷⁵ | 118 |
| Figure IV-30 : Profils AES de l'acier 304L soumis à un plasma d'oxygène à 220 °C selon Mozetic..... | 119 |
| Figure IV-31 : Evolution de la composition à 41 nm de profondeur de l'acier 316L après décapage SIMS en fonction de la température de prétraitement..... | 120 |
| Figure IV-32 : Exemple d'une montée en température (400 °C) par une torche à plasma mesurée par pyrométrie IR..... | 124 |
| Figure IV-33 : Diagrammes de diffraction X d'un substrat TA6V traité devant la torche plasma à 250 °C (a) et 400 °C (b) | 125 |
| Figure IV-34 : Spectres UV/Visible/PIR des substrats TA6V préchauffés à 250 et 400 °C devant la torche plasma | 126 |
| Figure IV-35 : Pourcentages atomiques des éléments en surface du TA6V d'un échantillon brut ou après préchauffage devant la torche à plasma | 128 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-36 : Diagramme de diffraction X de l'échantillon d'acier 316L préchauffé à 250 °C | 131 |
| Figure IV-37 : Spectre FTIR de l'échantillon acier 316L préchauffé à 400 °C | 132 |
| Figure IV-38 : Composition de la surface de l'acier 316L obtenue par XPS..... | 133 |
| Figure IV-39 : Composition de la surface de l'acier 316L obtenue par XPS après 2 décapages successifs (étape 1 et 2)..... | 134 |
| Figure IV-40 : Spectre XPS des pics du fer enregistré après 2 décapages successifs de l'échantillon à 250 °C | 134 |
| Figure IV-41 : Profil de composition des échantillons en fonction des étapes de décapage . | 135 |
| Figure V-1 : Vue générale XPS ($MgK\alpha$) d'un échantillon d'alumine PECVD sur TA6V après nettoyage de la surface sous plasma d'argon..... | 141 |
| Figure V-2 : Profil ERDA des impuretés dans un film de 200 nm | 142 |
| Figure V-3 : Structure de l'alumine PECVD obtenue par MET..... | 143 |
| Figure V-4 : Profils ERDA des concentrations des atomes Al, O, N d'un film d'alumine sur acier (a) et TA6V (b)..... | 145 |
| Figure V-5 : Interface alumine-acier observée par MET | 147 |
| Figure V-6 : Interface alumine-TA6V par MET | 148 |
| Figure V-7 : Superposition des profils de concentration et des microstructures des interfaces : alumine PECVD - acier (a) et alumine PECVD – TA6V (b)..... | 149 |
| Figure V-8 : Rupture du dépôt d'alumine PECVD obtenu à 800 °C sur acier | 150 |
| Figure V-9 : Diagramme de diffraction X en incidence normal du substrat XC 38 après claquage du dépôt d'alumine (a), après le plasma d'oxygène à 720 °C (b), sans le plasma d'oxygène à 720 °C (c). | 152 |
| Figure V-10 : Observation au microscope optique d'une particule d'alumine sur un substrat d'acier non préchauffé, (a) zone large et (b) zone centrale..... | 154 |
| Figure V-11 : Morphologie des splats d'alumine sur différents substrats préchauffés à 250 °C étudiée par MEB..... | 156 |

| | |
|---|-----|
| Figure V-12 : Observations AFM d'un splat d'alumine sur acier préchauffé à 250 °C en 2D (a) et 3D (b) | 157 |
| Figure V-13 : Diagramme de phases du système $TiO_2-Al_2O_3$ | 160 |
| Figure V-14 : Schéma de principe de la mesure de résistance de polarisation | 162 |
| Figure V-15 : Fracture d'un dépôt d'alumine APS | 164 |
| Figure V-16 : Dépôt d'alumine PECVD à l'intérieur d'un défaut de surface | 166 |
| Figure VI-1 : Observations MEB de différentes morphologies des splats déposés sur alumine PECVD préchauffée à 250 °C | 171 |
| Figure VI-2 : Observations MEB sur alumine projetée et polie d'un splat d'alumine avec un préchauffage à 250 °C | 172 |
| Figure VI-3 : Splat d'alumine sur alumine PLD (a) (microscope optique) et alumine PECVD (b) (MEB) de 200 nm d'épaisseur | 173 |
| Figure VI-4 : Cercle des corrélations par ACP et matrice des corrélations. | 178 |
| Figure VI-5 : Diagramme bi-plot : morphologie des splats en fonction des propriétés des sous-couches d'alumine PECVD | 181 |
| Figure VI-6 : Morphologies des splats selon différentes conditions de sous-couches..... | 183 |
| Figure VI-7 : Représentation en 2D et 3D par AFM de la morphologie des splats selon 3 conditions de sous-couches | 185 |
| Figure VI-8 : Morphologies des films PECVD pour deux conditions de dépôts..... | 186 |
| Figure VI-9 : Image MEB des fractures de splats sur film PECVD | 188 |
| Figure VI-10: Cliché MET de l'interface du duplex substrat-PECVD-APS..... | 191 |
| Figure VI-11 : Evolution de la température d'un substrat en alumine sur lequel s'étale une goutte d'alumine fondue par Mostaghimi et al. | 193 |
| Figure VI-12 : Représentation de la réponse en 5 dimensions..... | 195 |
| Figure VI-13 : Evolution de la densité en fonction des paramètres de dépôt | 197 |
| Figure VI-14: Evolution du taux d'OH dans les films en fonction des paramètres..... | 198 |

| | |
|--|-----|
| Figure VI-15: Evolution de la vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique en fonction des paramètres | 199 |
| Figure VI-16 : Evolution de la pente de la courbe de probabilité de rupture selon les paramètres de dépôts PECVD | 201 |
| Figure VI-17: Evolution de la charge correspondant à l'apparition des premières fissures selon les paramètres de dépôt PECVD | 202 |
| Figure VI-18 : Rupture cohésive du dépôt d'alumine APS | 204 |
| Figure VI-19 : Obturation de pores par PECVD | 207 |

Introduction

La difficulté de mise en forme et la fragilité des pièces céramiques monolithiques ont constitué un frein à leur développement au profit de pièces métalliques recouvertes par des dépôts céramiques. Les propriétés mécaniques et structurales sont alors apportées par la matrice métallique alors que les propriétés de surface (couleur, résistance à la corrosion, anti-usure, isolation thermique ou électrique ...) sont modifiées par le revêtement.

Au cours du dernier siècle, de nombreuses techniques de dépôt se sont développées et tout particulièrement des procédés chimiques ou électrochimiques. De nos jours, les exigences croissantes en matière de propriétés de surface des matériaux ainsi que les normes en termes de maîtrise de l'énergie, de préservation des ressources naturelles et de pollution favorisent le développement de procédés "propres" par voie sèche.

Chaque procédé "voie sèche" a des applications spécifiques dépendant de sa mise en œuvre (à l'air ambiant ou dans un réacteur sous vide), de la structure du dépôt (dense, poreux, colonnaire,...), de son épaisseur et de ses propriétés d'usage. Ces applications sont fonction bien entendu des avantages et des inconvénients de chaque procédé. L'évolution naturelle vers des traitements de surface offrant le maximum de potentialités et de fonctionnalités a conduit à envisager le couplage de deux techniques de dépôt par voie sèche afin de bénéficier de leurs avantages respectifs dans la construction d'un revêtement duplex.

En prenant appui sur les compétences de l'axe "Procédés de Traitements de Surface" du laboratoire SCPTS de l'université de Limoges (UMR CNRS 6638), les deux procédés suivants ont été sélectionnés : la projection plasma à l'air libre (APS) et la PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma). Un matériau, l'alumine, a été choisi comme revêtement et deux substrats différents ont été utilisés : l'alliage de titane TA6V et l'acier inoxydable (AISI 316L).

L'alumine est un matériau céramique intéressant pour ses propriétés intrinsèques de dureté, d'inertie chimique, de stabilité à haute température, d'isolation électrique et thermique. Son utilisation en tant que revêtement de pièces métalliques permet de leur conférer des propriétés d'usage intéressantes (résistance à l'usure et aux agressions chimiques, isolation

thermique et électrique) pour les applications à fortes sollicitations des industries mécanique, aéronautique et médicale.

La projection plasma permet d'obtenir des couches épaisses (100 à 1000 μm). Le précurseur est une poudre d'alumine en phase alpha broyée de granulométrie comprise entre 22 et 45 μm . Le substrat doit subir une phase de préchauffage avant l'étape de dépôt afin d'améliorer l'accrochage de celui-ci. Le préchauffage est généralement effectué à l'aide du jet de plasma lui-même, c'est-à-dire d'un milieu contenant des espèces actives comme l'oxygène qui vont également modifier l'état de la surface métallique sur laquelle le dépôt est effectué. Cette technique génère des dépôts avec une vitesse de croissance élevée (100 $\mu\text{m}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$). Les couches, majoritairement cristallisées dans les variétés métastables de l'alumine (essentiellement de type gamma), possèdent un réseau de microfissures interconnectées (conduisant à une porosité totale de l'ordre de 2 à 10 %) et une adhérence de 50 à 60 MPa. Ces revêtements sont particulièrement adaptés aux applications de frottement mécanique, d'isolation électrique et thermique lorsqu'ils sont d'une épaisseur supérieure à 300-400 μm , mais ne résistent pas à l'agression d'un agent corrosif de par leur importante porosité.

Le procédé PECVD est adapté à l'obtention de couches minces d'alumine (0,5-5 μm), amorphes, à partir de précurseurs gazeux (triméthylaluminium-Ar-O₂) injectés dans un plasma micro-onde basse pression (de l'ordre du Pascal). Ces couches denses et adhérentes ont des applications potentielles visant à l'isolation électrique et la protection contre la corrosion de substrats métalliques. Mais leur faible épaisseur exclut des applications engendrant un taux d'usure important ou une résistance mécanique élevée.

La réalisation de dépôts par PECVD nécessite, comme dans la technique APS, une étape préliminaire de préchauffage durant laquelle le substrat est soumis à l'action du plasma (à pression atmosphérique ou sous vide) générant des espèces très réactives (telles que l'oxygène atomique). Cette phase relativement courte (90 s) induit aussi une oxydation rapide du substrat pouvant modifier les propriétés du couple substrat-dépôt. Caractériser qualitativement et quantitativement les couches d'oxyde développées lors du préchauffage afin de définir leur contribution dans l'amélioration ou la détérioration de la tenue mécanique des dépôts devient donc une étape indispensable à la maîtrise des procédés. Il est, en effet, très

important de caractériser les interfaces dépôts APS ou PECVD / substrat ainsi que celles entre les dépôts.

Ce travail de thèse, notamment axé sur l'étude des interfaces, entre dans le cadre d'une action de recherche coordonnée intitulée "Traitements de surface et dépôts de couches minces" soutenu par le CNRS au sein duquel ont participé les laboratoires suivants :

Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) UMR CNRS 6638, Limoges

Laboratoire de Métallurgie Physique (LMP) UMR CNRS 6630, Poitiers

Laboratoire d'Analyse Spectroscopique et de Traitement de Surface des Matériaux (LASTM) UPRES EA1290, Rouen

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) Jeune Equipe 2213, Limoges

Les Chapitres I et II de ce mémoire sont dédiés à l'étude bibliographique. Le premier chapitre décrit les procédés de dépôt d'alumine en général puis se focalise sur la projection plasma et la CVD assistée par plasma. Les paramètres les plus influents dans la formation des dépôts sont détaillés, de même que la structure de chaque type de dépôt. Le deuxième chapitre présente les substrats utilisés à savoir l'alliage de titane TA6V, l'acier AISI 316L et l'alumine du point de vue de leur composition, de leur structure et de leur utilisation

Le Chapitre III présente une description des appareillages de dépôt et des techniques de caractérisation des couches et le traitement statistique des données (par plan d'expériences et analyse en composantes principales (ACP)).

La maîtrise du procédé passe par une caractérisation rigoureuse des oxydes formés sur la surface des substrats avant dépôt. Afin d'obtenir le maximum d'informations, il a été nécessaire de comparer les résultats obtenus grâce à de nombreuses techniques (DRX, Spectroscopie UV/Visible, FTIR, XPS, EXES, MET, ...). L'étude consacrée à chaque procédé (APS ou PECVD) et type de substrat est présentée dans le Chapitre IV.

Les deux derniers chapitres de ce mémoire se focalisent sur la maîtrise des procédés. Dans un premier temps (Chapitre V), il est procédé à la détermination des paramètres optimaux de dépôt APS et PECVD ainsi qu'à une caractérisation de l'interface en corrélation avec les résultats du Chapitre IV et à une détermination des propriétés des revêtements. Enfin, le Chapitre VI regroupe les résultats d'optimisation des films PECVD pour leur utilisation dans la réalisation de duplex. Les outils statistiques sont mis en œuvre afin de déterminer les propriétés des films influant le plus sur l'étalement des particules fondues projetées et le lien existant entre les propriétés des films et les paramètres de dépôt. Après optimisation, l'adhésion et la porosité des duplex sont étudiées.

Chapitre I. : Les dépôts d'alumine : étude bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude bibliographique concernant, en premier lieu l'alumine en tant que matériau avec ses applications, puis l'ensemble des procédés permettant de réaliser des dépôts. La fin de ce premier chapitre se focalise plus particulièrement sur les procédés utilisés à savoir : CVD assistée par plasma et projection plasma avec leur principe et les propriétés des couches obtenues.

I.2. L'alumine

Une bonne tenue mécanique aux températures élevées, une grande résistivité électrique, une dureté élevée, une résistance à l'usure et une inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés :

- Applications mécaniques : elle est utilisée contre l'usure¹ et l'érosion par des particules solides²,
- Application dans les barrières thermiques : elle peut servir de barrière de diffusion entre le matériau céramique et la couche de MCrAlY³ ou comme couche à gradient de composition (FGM) permettant une meilleure tenue de la zircone sur la couche de MCrAlY⁴,
- Protection à haute température : elle permet de protéger l'acier contre la corrosion à haute température ($T < 900$ °C sauf si le dépôt est en phase α)^{5,6,7},
- Domaine médical : son caractère biocompatible permet son utilisation pour des applications orthopédiques⁸,

- Dans le domaine électronique, elle est utilisée dans la conception de micro-système tels que : MEMS (Micro-ElectroMechanical Systems)⁹, MISFET (Metal-Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor)¹⁰ et SOI (Silicon-On-Insulator)¹¹.

Les revêtements d'alumine font l'objet de nombreuses applications industrielles, notamment en tant que : revêtement anti-usure¹², gaine de protection dans des capteurs de température¹³, couche diélectrique dans les ozoneurs¹⁴, couche protectrice dans les cellules solaires¹⁵, membrane dans les détecteurs de gaz¹⁶.

L'alumine existe sous plusieurs structures cristallines différentes. Sa forme stable est appelée α ou corindon, elle possède aussi de nombreuses formes métastables¹⁷ dont l'alumine γ qui fera l'objet de précisions dans le paragraphe II.3.2. Les propriétés intrinsèques de l'alumine sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés de l'alumine¹⁸

| Propriétés physiques | |
|---|------------------------|
| Masse volumique (g/cm ³) ρ | 3,9 |
| Poids moléculaire (g/mole) M | 102 |
| Propriétés mécaniques | |
| Dureté (GPa) | 21 |
| Module d'Young (GPa) E | 300-400 |
| Coefficient de poisson ν | 0,25 |
| Résistance à la flexion (MPa) σ_f | 380 |
| Ténacité (MPa.m ^{1/2}) K_{IC} | 2-3 |
| Propriétés électriques | |
| Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.m) | >10 ¹² |
| Constante électrique ϵ_r | 9-10 |
| Résistance diélectrique (kV/mm) | 10-20 |
| Propriétés thermiques | |
| Chaleur spécifique (J/K.kg) C_p | 900 |
| Conductivité thermique (W/m.K) à 20°C / 500°C | 26-35 / 10-15 |
| Coefficient de dilatation linéaire (K ⁻¹) de 20 à 1000 °C | 8-9 x 10 ⁻⁶ |
| Point de fusion (°C) | 2050 |
| Propriétés optiques | |
| Indice de réfraction | 1,76 |

I.3. Les procédés de revêtement d'alumine

On classe généralement les traitements de surface en fonction du milieu dans lequel ils sont mis en œuvre : les dépôts par voie humide ou en phase vapeur¹⁹. Dans le cas de l'alumine, les procédés de dépôts électrolytiques d'alumine utilise plutôt une technique de conversion de l'aluminium qui, par oxydation, génère en surface une couche d'alumine : l'anodisation. Ce paragraphe rappelle les différents procédés permettant de créer un revêtement d'alumine.

I.3.1. Procédés de dépôt

I.3.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Dans les procédés de dépôt par "voie physique" (PVD) l'élément ou le matériau à déposer est généré par un processus physique, basse pression (de l'ordre du Pascal ou inférieure). Typiquement, une cible solide est évaporée ou pulvérisée pour déposer le matériau de cette dernière sur la surface du substrat. Ainsi, une grande partie de ces dépôts est effectuée par évaporation sous vide à partir de sources à effet joule, de canons à bombardement électronique. Cependant de nouvelles techniques²⁰ émergent, telles les évaporations par faisceau laser²¹, par arc électrique, réactives²² ou assistées par faisceaux d'ions.

I.3.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le matériau solide est obtenu à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. Cette technique à la différence de la PVD consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (appelé précurseur) avec la surface du substrat. Ce dernier est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction de dépôt et aussi pour permettre une mobilité suffisante des espèces. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant lieu au moins à la formation d'un produit solide, les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés. La CVD thermique classique (dont on peut voir le principe Figure I-1) est de plus en plus supplantée par des techniques dérivées : MOCVD²³ (utilisation d'organo-métallique), PECVD²⁴ (assistée

par un plasma), AACVD²⁵ (atomisation du précurseur dans un aérosol), LaserCVD, EB ou IB-PECVD²⁶ (utilisation d'un faisceau d'électrons ou d'ions), ALCVD (Atomique Layer CVD)²⁷, ... Le but de ces diverses techniques est à la fois de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique est de l'ordre de $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$) et de modifier la vitesse de croissance, par exemple en déposant le matériau couche atomique par couche atomique.

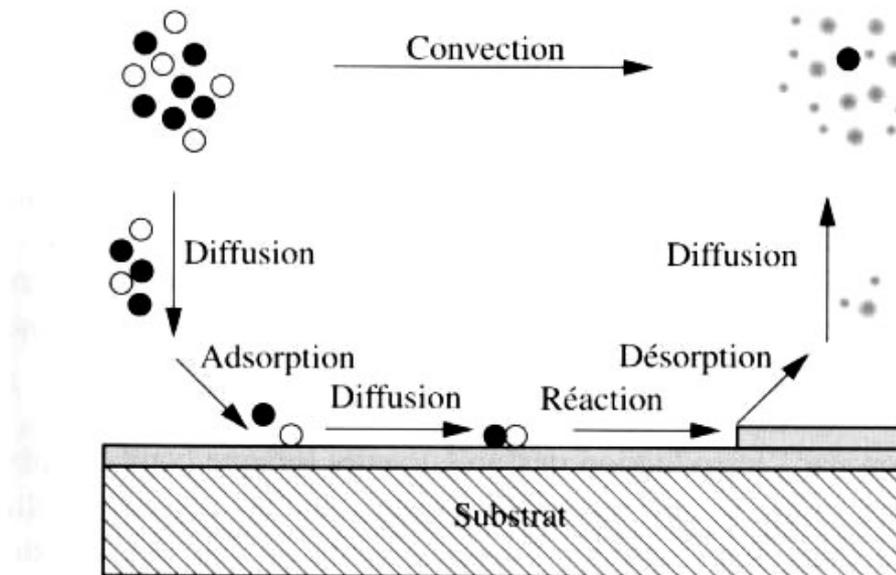


Figure I-1 : Principe de la CVD

I.3.1.3. Projection thermique

La projection thermique²⁸ regroupe un ensemble de procédés dont le principe repose sur la projection de particules fondues ou semi fondues sur un substrat préalablement préparé. Les particules sont chauffées et accélérées à l'aide d'une source chaude qui peut être de différents types : flamme, plasma ou arc. Le dépôt se forme par empilement successif des particules sur le substrat où elles viennent se solidifier et se refroidir très rapidement (par exemple $10\ \mu\text{s}$ pour la solidification en projection plasma). Les différents procédés existant sont définis en fonction des sources de chaleur, des vitesses de particules, de l'état des particules (fondues ou semi fondues). On distingue ainsi la projection flamme, HVOF (High Velocity Oxide Fuel)²⁹, D. Gun³⁰, plasma.

I.3.1.4. Méthode sol-gel

Ce procédé³¹ regroupe deux techniques que sont le dip coating³² et le spin coating. Le premier consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde et le deuxième consiste à verser la solution d'alcoxyde sur le substrat en rotation. Cette méthode nécessite un traitement thermique de la pièce revêtue.

I.3.1.5. Technique de conversion : anodisation

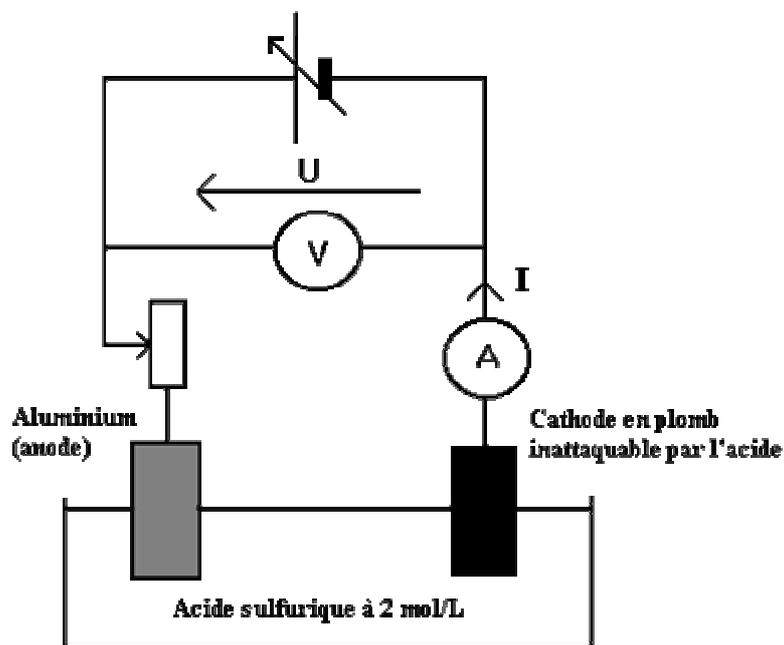


Figure I-2 : Principe de la technique d'anodisation de l'aluminium³³

L'aluminium présente à l'état naturel une couche d'alumine superficielle qui le protège de l'oxydation. Cette couche naturelle, de quelques nanomètres d'épaisseur, est sujette à détérioration. Une meilleure protection de l'aluminium contre la corrosion est obtenue en accroissant l'épaisseur de la couche d'alumine. Cette technique très ancienne appelée anodisation, consiste en une électrolyse en milieu acide (Figure I-2). Dans ce cas, le revêtement n'est pas réalisé par apport de matière mais par oxydation contrôlée du substrat afin de le passiver. On peut distinguer plusieurs types d'anodisation, en fonction de la composition du bain : l'anodisation dite "dure" avec un bain d'acide sulfurique, permet d'obtenir les épaisseurs les plus élevées de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ ³⁴.

Actuellement, ce procédé connaît de nouveaux développements en micro-électronique dans lequel un dépôt d'aluminium réalisé par PVD est anodisé afin d'obtenir une structure amorphe avec des pores de tailles contrôlées³⁵.

I.3.2. Comparaison des épaisseurs en fonction de chaque procédé

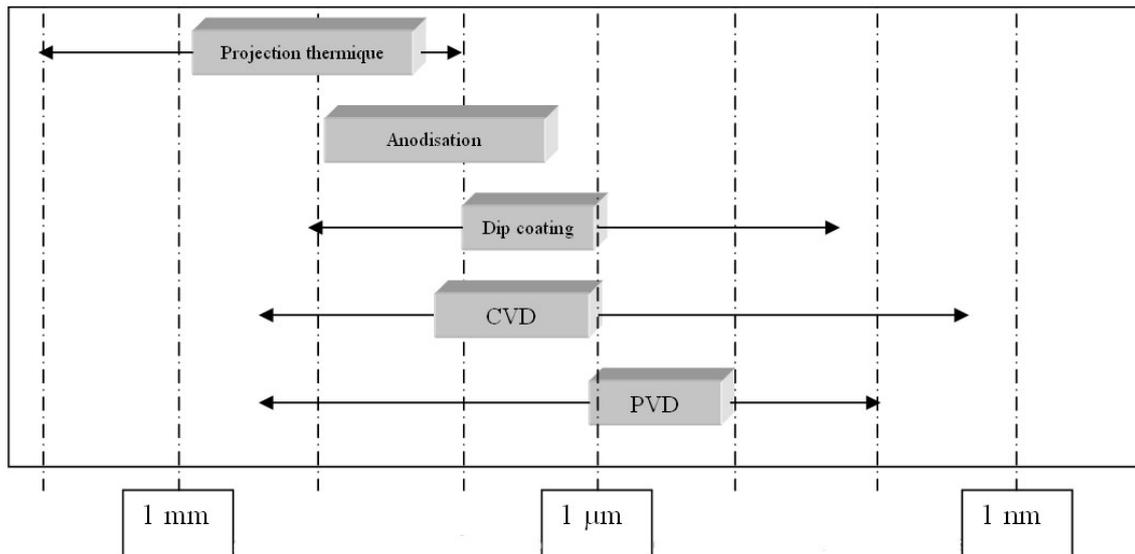


Figure I-3 : Variation des épaisseurs de dépôts en fonction des techniques (Mise en valeur des épaisseurs d'utilisation les plus courantes)

L'un des moyens les plus simples et les plus couramment utilisés pour distinguer les dépôts est leur épaisseur. Si l'épaisseur n'est pas une propriété en soi, elle correspond en revanche à un type d'application bien précis. Sur la Figure I-3, on peut voir les épaisseurs réalisables par chacune des techniques de revêtement. Le rectangle en 3 dimensions représente les épaisseurs de dépôt les plus couramment rencontrées dans la littérature et les flèches représentent les épaisseurs limites pour des applications spécifiques. A titre d'exemple, pour la CVD, il est possible d'obtenir des couches allant de quelques nanomètres par ALCVD (application microélectronique) à 300 µm par PECVD³⁶ ou MOCVD (réalisation de barrières thermiques TBC) mais ces applications restent minoritaires pour la CVD. On peut remarquer que la plupart des techniques développées actuellement tendent à accroître ces gammes d'épaisseurs pour permettre de nouvelles applications. Le but étant de garder la même structure mais dans des gammes d'épaisseur beaucoup plus larges.

Parmi la grande diversité des techniques évoquées précédemment, le choix s'est porté tout particulièrement sur deux procédés bien maîtrisés au sein du laboratoire SPCTS de Limoges : la projection plasma et la PECVD.

I.4. La projection plasma (APS)

I.4.1. Principe

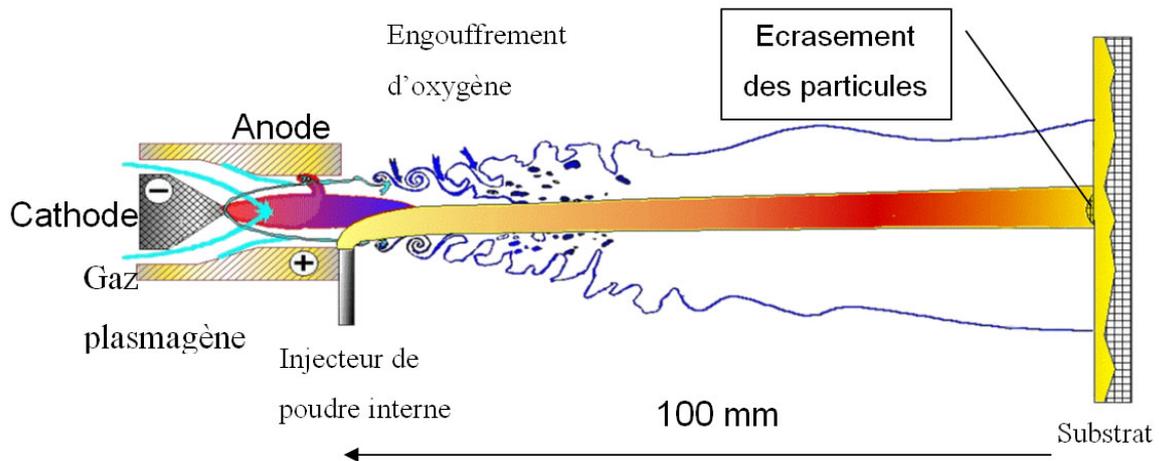


Figure I-4 : Schéma de principe de la projection plasma

Les particules du matériau à déposer sont injectées soit en externe de la tuyère anode pour les métaux, soit interne pour les céramiques, mais toujours en aval du pied d'arc. Elles sont ensuite chauffées, fondues et accélérées dans le plasma. Elles s'écrasent sur le substrat sous forme de lamelles (ou splats) dont l'empilement crée le dépôt.

I.4.2. Le jet de plasma

Dans une torche à arc soufflé, le plasma est créé à l'intérieur de la tuyère anode³⁷ et soufflé vers l'extérieur de la torche. La détente du jet dans l'air crée de fortes turbulences en périphérie (voir Figure I-4) qui ramènent à l'intérieur du jet des bulles d'air froid très dense par rapport au gaz plasma (processus d'engouffrement³⁸). La composition du mélange air-plasma en un point donné dépend notamment de la nature des gaz plasmagènes, de l'intensité du

courant d'arc et du diamètre de la tuyère. Le mélange de l'air avec le plasma s'accompagne d'une diminution de la vitesse et de la température du jet, due surtout à la dissociation des molécules d'oxygène à 3500 K et un peu à celles de l'azote à 7500 K.

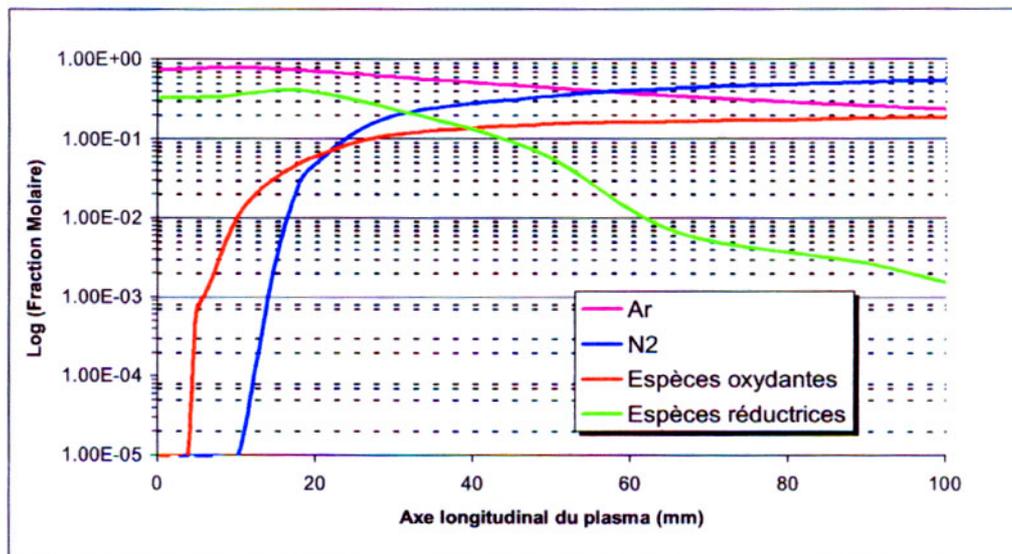


Figure I-5 : Evolution des espèces oxydantes (O_2 , O , O^+ , H_2O , OH ,...) et réductrices (H_2 , H , H^+ , NH , N^+ , ...) le long de l'axe du jet plasma³⁹

La Figure I-5 représente l'évolution de la composition du jet de plasma en fonction de la distance de la sortie de la tuyère. Elle présente 2 zones bien distinctes : une première de 0 à 40 mm dans laquelle les espèces réductrices sont majoritaires et une deuxième 40 à 100 mm où ce sont les espèces oxydantes qui sont majoritaires. A 100 mm, de la sortie de la tuyère, où est généralement placé le substrat, la concentration des espèces oxydantes est 100 fois plus importante que celle des espèces réductrices. La température élevée au niveau du substrat de 2000 à 3500 K et la présence d'espèces oxydantes vont accélérer l'oxydation durant les passes successives, ce qui pourra conduire à des effets favorables ou défavorables selon les propriétés d'usage recherchées.

I.4.3. Injection de particules

L'apport de matière permettant la construction du dépôt, se fait généralement par l'introduction de particules dont le diamètre peut varier de quelques microns⁴⁰ jusqu'à une

centaine de micromètres. Compte tenu du coût élevé pour obtenir une granulométrie étroite, les poudres possèdent une dispersion importante (typiquement pour l'alumine [-22 + 5 μm] ou [-45 +22 μm]). La convention adoptée pour la notation de la granulométrie considère que 95 % des particules ont un diamètre compris dans cette gamme. Les particules en sortie d'injecteur (diamètre interne de 1,5 à 2 mm) ont une trajectoire d'autant plus dispersée qu'elles sont petites. Ceci provient du fait qu'elles entrent en collision avec les parois de l'injecteur et entre elles d'autant plus facilement qu'elles sont petites. De plus, de par leur faible inertie mécanique, elles suivent les turbulences : le nombre de Reynolds dans l'injecteur peut atteindre 10000. Par exemple des particules d'alumine de granulométrie [-22 + 5 μm] ont un angle qui peut atteindre 30° en sortie de l'injecteur par rapport à son axe, alors qu'une granulométrie [-22 + 10 μm] a un angle voisin de 10°⁴¹. L'injecteur interne permet de limiter un peu le nombre de particules fines qui ne pénètrent pas dans le jet⁴². La difficulté majeure pour obtenir des particules correctement fondues, réside dans leur pénétration dans la zone centrale du jet de plasma. Pour ce faire, les particules doivent posséder une quantité de mouvement équivalente à la quantité de mouvement du plasma. Avec une quantité de mouvement trop faible, la pénétration est insuffisante. Dans le cas contraire, avec une quantité de mouvement trop importante, les particules traversent rapidement le plasma : elles suivent des trajectoires dans des zones froides périphériques du plasma conduisant à une fusion incomplète. Il convient alors d'ajuster la quantité de mouvement des particules en fonction de la taille moyenne de la distribution.

L'entraînement des particules dans le plasma dépend fortement de la viscosité de ce dernier qui est élevée. Par exemple la Figure I-6 représente l'évolution de la viscosité d'un mélange Ar/H₂ avec la température. Comme on peut le constater pour un mélange contenant 25 % vol. d'H₂, la viscosité à 10000 K est pratiquement 10 fois celle d'un gaz froid. C'est donc finalement cette viscosité et l'écart de vitesse entre le plasma et la particule qui vont déterminer la vitesse d'impact de cette dernière. Il convient de rappeler que la vitesse du plasma varie comme l'inverse du carré du diamètre de la tuyère, le débit massique du gaz plasmagène à la puissance 0,2 et la racine carrée du courant d'arc⁴³.

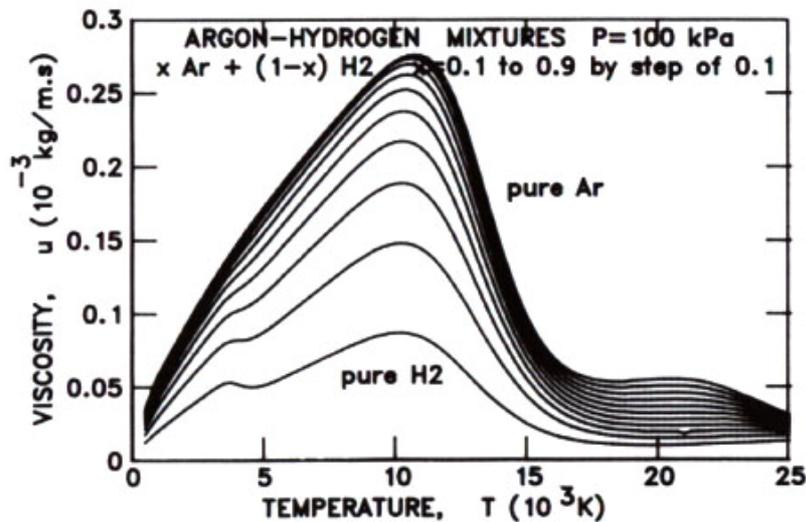


Figure I-6 : Viscosité du mélange argon-hydrogène (par pas de 10% vol.) à la pression atmosphérique en fonction de la température⁴⁴

I.4.4. Morphologie des particules écrasées

Les particules, après avoir été fondues et accélérées dans le jet de plasma, s'écrasent sur le substrat sous forme lamellaire. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface^{45,46}. Outre l'état de fusion et la vitesse des particules à l'impact ainsi que leur oxydation en vol pour les non-oxydes, les paramètres clefs de l'étalement sont la nature et la rugosité du substrat, sa température de préchauffage et son état d'oxydation⁴⁷. Le passage des particules fondues en vol aux lamelles ou splats solidifiés sur le substrat peut être divisé en 3 étapes pas forcément indépendantes : l'impact initial, l'étalement de la particule et sa solidification par refroidissement. La plus grande difficulté réside justement dans l'enchaînement de cette séquence. Dans le cas idéal, les splats prennent une forme de disque lorsqu'ils sont projetés sur un substrat poli. Kudinov *et al.*⁴⁸ ont fait en 1989 un bilan des différentes morphologies pouvant exister.

L'origine de ces grandes diversités morphologiques se trouve au niveau des propriétés du substrat : température, rugosité, mouillabilité, propriétés thermiques, présence d'adsorbats et condensats L'existence d'une température de transition, correspondant au préchauffage

du substrat, à sa nature et au matériau projeté, a été démontrée par plusieurs équipes^{49,50,51}. Elle délimite une température pour laquelle les splats passent d'une forme éclatée à une forme de disque. Ces études ($Ra < 0.05 \mu m$) ont été indirectement confirmées sur des substrats rugueux. En effet, lorsque ces derniers sont préchauffés au dessus de la température de transition, l'adhésion des dépôts est multipliée par un facteur 2 à 5 par rapport à ce qui est obtenu avec un substrat non préchauffé.

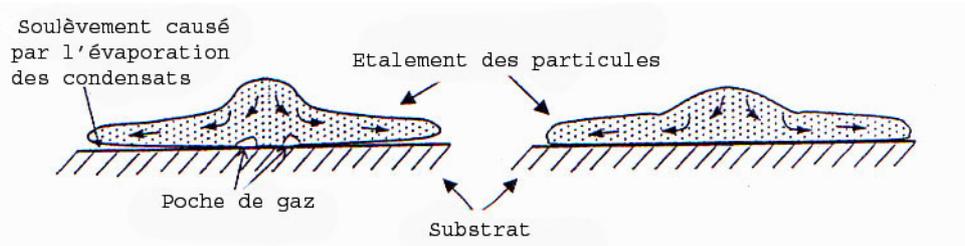


Figure I-7 : Schéma représentant la différence d'étalement avec la présence ou non d'adsorbats et de condensats⁵⁴

L'influence de cette température de préchauffage (T_s) intervient à différents niveaux^{52,53}. Une des explications la plus probable de l'existence d'une température de transition (T_t) réside dans la présence en surface d'adsorbats et de condensats⁵⁴ qui se désorberaient au moment du préchauffage. L'expérience de Fukumoto *et al.*⁵⁵ consistant à réaliser un splat sur un échantillon maintenu sous vide après préchauffage à 600 K montre qu'une morphologie de disque peut être obtenue même à température ambiante. Le condensat le plus courant est H_2O , qui lors de l'impact des particules fondues se volatilise et perturbe l'étalement de la particule comme le montre la Figure I-7.

La deuxième explication est relative à la mouillabilité : la nature et l'épaisseur des oxydes formés en surface influent sur la mouillabilité statique de la particule fondue sur le substrat. Cette influence est supposée semblable dans le cas de la mouillabilité dynamique. Par conséquent, la phase de préchauffage initiale favorise la formation d'oxyde sur le substrat et améliore la mouillabilité⁵⁶ jusqu'à une certaine limite. En effet la mouillabilité, suivant les oxydes formés, leur épaisseur et leur rugosité peut augmenter ou diminuer. Par exemple, sur un acier inoxydable préchauffé à 500 °C pendant 300 s, l'adhérence d'un dépôt de zirconne dépasse 65 MPa alors que le même préchauffage pendant 600 s voit l'adhésion chuter à 40

MPa. Pour de l'alumine sur du fer, si l'oxyde formé est Fe_2O_3 l'adhésion est très faible, si c'est FeO elle devient excellente.

L'examen de l'interface splat-substrat lisse ($R_a < 0.05 \mu\text{m}$) montre que lorsque $T_s > T_t$ le contact représente plus de 50 – 60 % de la surface du splat alors que si $T_s < T_t$ l'interface est fortement poreuse et elle représente moins de 30 % de la surface du splat. La conséquence de ceci se retrouve sur la vitesse de refroidissement du splat qui dans le premier cas ($T_s > T_t$) est 5 à 10 fois plus élevée que dans le deuxième. En terme de thermique, on peut dire que dans le premier cas la résistance thermique de contact est inférieure à $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ alors que dans le second elle est supérieure à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

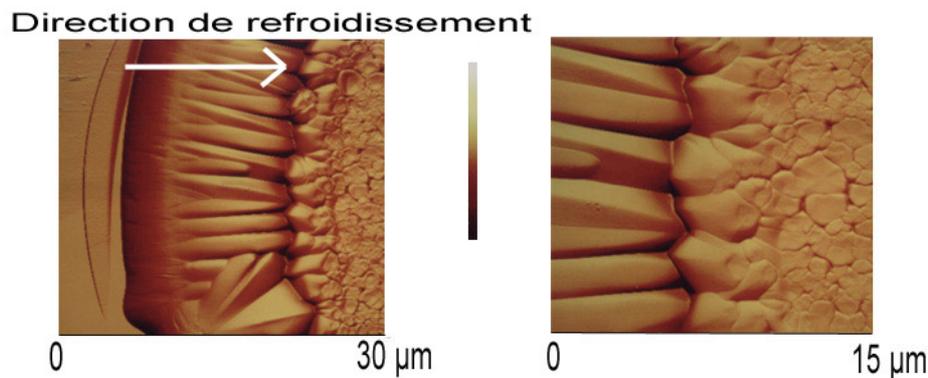


Figure I-8 : Orientation des grains dans un splat d'alumine déposé sur verre observé par AFM

L'évolution de la microstructure des splats et de la taille moyenne des grains donne des informations sur la vitesse et la direction de refroidissement. Bianchi *et al.*⁵⁷ ont montré que lorsque $T_s > T_t$, la taille des grains de zircone ou d'alumine était plus importante en raison d'une vitesse de refroidissement plus faible. Sur la Figure I-8, il est possible de déterminer la direction de refroidissement qui est liée au contact entre particule et substrat. On observe que sur le bord du splat, la direction de refroidissement n'est pas perpendiculaire au substrat mais plutôt parallèle à ce dernier : ce qui révèle un mauvais contact à ce niveau. A la fin de l'étalement, les forces de tension superficielles l'emportent sur la déformation visqueuse ce qui amène le bord du splat à se soulever, augmentant localement la résistance thermique de contact.

Depuis une trentaine d'années, les modèles phénoménologiques et numériques se succèdent et se complètent⁵⁸ afin de comprendre tous les phénomènes mis en jeu dans la formation des splats. Les premiers modèles ont prouvé l'existence d'une relation entre le degré d'étalement ξ ($\xi=D/d$ ou D est le diamètre du splat et d le diamètre de la goutte) et le nombre de Reynolds de la particule.

$$\xi = C Re^\alpha \quad \text{Équation 1}$$

avec $0,8 < C < 1,2941$ et $\alpha = 0,2$ ou $0,125$ ou $0,167$ et

$$Re = \frac{\rho_p \times v_p \times d}{\mu_p} \quad \text{Équation 2}$$

où ρ_p , v_p , μ_p sont respectivement la masse spécifique (en kg/m^3), la vitesse (en m/s) et la viscosité (en $Pa.s$) de la particule.

Les différentes valeurs obtenues par chaque auteur sont résumées par Leger *et al.*⁴⁷.

Pour essayer de valider ou d'infirmer ces suppositions, il est nécessaire d'avoir une observation directe de l'étalement des splats. Cette difficulté a conduit ces dernières années Fukumoto *et al.*⁵⁹ et Mostaghimi *et al.*^{60,61} à développer des appareils (voir Figure I-9 et Figure I-10) dédiés à l'observation de l'étalement des gouttes millimétriques de métal fondu avec le même nombre de Reynolds que les particules projetées, sur un substrat (chauffé ou non). Les vitesses à l'impact sont très inférieures aux conditions de projection plasma (environ 2 à 4 m/s) et les dimensions des gouttes ont des diamètres de l'ordre du millimètre. L'intérêt de ces expériences réside aussi dans la validation des modèles numériques utilisés⁶⁰.

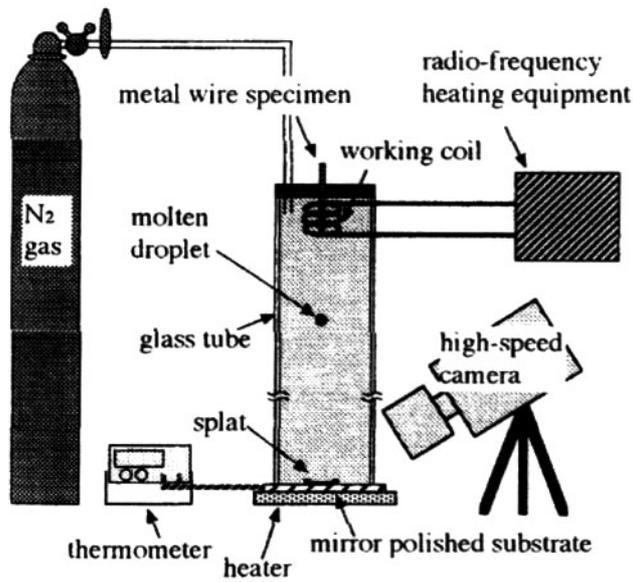


Figure I-9 : Appareil d'observation des gouttes de Fukumoto et al.⁵⁹

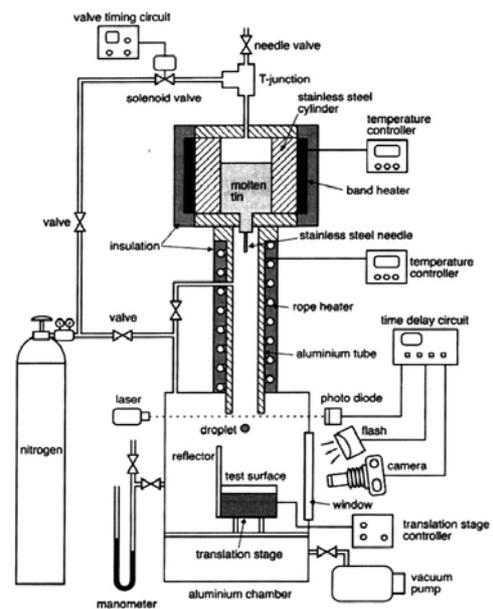


Figure I-10 : Schéma de principe de fabrication de goutte par Mostaghimi et al.⁶⁰

Les résultats obtenus sur la Figure I-11 par simulation numérique sont parfois en adéquation avec les expériences réalisées mais des contradictions subsistent. Par exemple, le modèle prédit que la forme de disque correspond à une résistance thermique de contact élevée alors que les mesures montrent exactement le contraire. La validation du modèle permet par la suite d'extrapoler ces résultats pour des tailles de particules et des vitesses plus proches des conditions propres au plasma⁶².

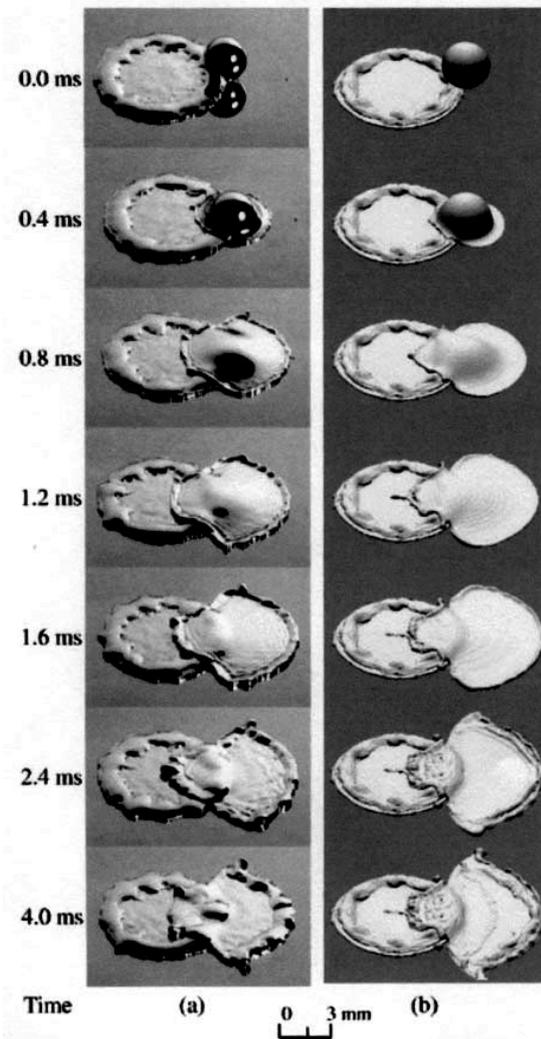


Figure I-11 : Comparaison des résultats expérimentaux (a) et numériques (b) obtenus par Mostaghimi et al.

Pour obtenir un modèle parfait, il faut tenir compte de l'étalement, du début de la solidification, des phénomènes de nucléation et de l'évolution du contact²⁸. La compréhension de la morphologie des splats est un point clé dans la réalisation de dépôts projetés et elle tient compte d'un grand nombre de paramètres difficiles à découpler.

I.4.5. Morphologie des dépôts

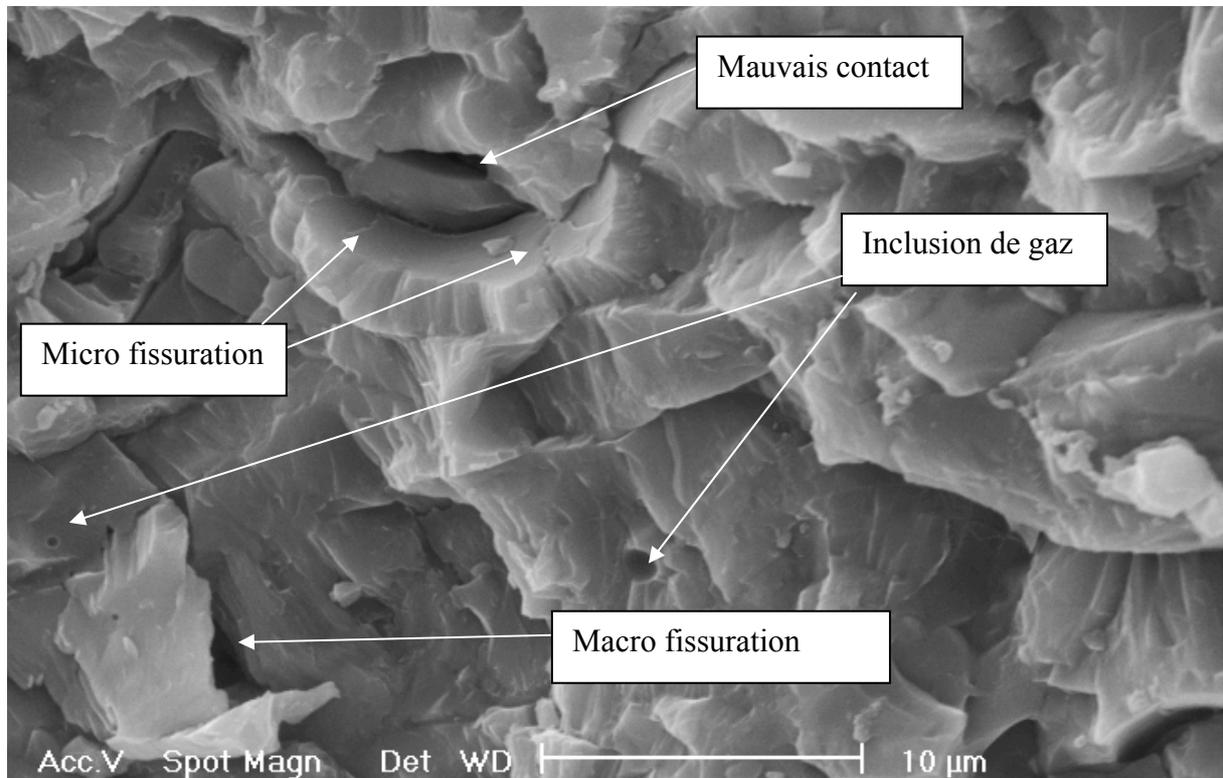


Figure I-12 : Observation de la fracture d'un dépôt d'alumine par microscope électronique à balayage.

La microstructure des dépôts va dépendre fortement de la morphologie des splats. Comme on peut le voir sur la fracture d'un dépôt d'alumine Figure I-12, ce dernier résulte de l'empilement successif de ces splats (épaisseur comprise entre 1 et 2 micromètres) qui engendre un dépôt de type lamellaire. Caractérisé principalement par des micros et des macros fissures et des micros défauts formés par le contact imparfait entre les lamelles, il peut aussi contenir des défauts dus :

- soit à une mauvaise adhésion avec le substrat,
- soit à un effet de stratification dû aux passages successifs de la torche ou aux contraintes résiduelles,
- soit enfin à la présence de particules infondues⁶³.

Compte tenu du mode de génération des dépôts, la cohésion de ces derniers est liée directement au contact entre les lamelles : la quantité importante de défauts dans la couche génère une porosité non négligeable.

I.4.6. Porosité

I.4.6.1. Nature de la porosité

Dans le cas des céramiques oxydes, le défaut majeur des revêtements obtenus par projection plasma est la présence de porosité⁶⁴, elle peut être de 3 types :

- Fermée : ce qui correspond à des pores dans les splats ou entre les splats mais sans connections ni avec le substrat, ni avec la surface,
- Ouverte : le pore, dans ce cas, part de la surface jusqu'à l'intérieur du dépôt sans atteindre la surface du substrat,
- Interconnectée (ou débouchante) : elle découle de la porosité ouverte mais dans ce cas, elle se propage à travers tout le dépôt mettant le substrat en contact avec l'extérieur.

Cependant dans le revêtement céramique, la « porosité » est également due aux macrofissures relaxant les contraintes lors de la formation du dépôt. Suivant les conditions de tir, ces dernières peuvent être parallèles ou perpendiculaires au substrat avec, bien entendu, tous les cas intermédiaires. Lors d'une mesure de porosité, ces macrofissures sont généralement décomptées comme de la porosité (avec une erreur non négligeable car leur forme ne correspond pas au modèle utilisé par exemple en porosimétrie au mercure).

La présence de la porosité peut être critique pour certains types d'application mais favorable pour d'autres. Dans le cas de revêtements destinés à la protection contre la corrosion, la porosité interconnectée va être totalement rédhibitoire^{65,66} : elle induit une mise en contact du substrat avec l'environnement extérieur. En revanche la porosité est nécessaire dans le cas d'utilisation comme barrière thermique (TBC)^{67,68,69}. Le paramètre le plus important dans ce cas est la conductivité thermique : le comportement physique découle de l'équation de chaleur⁷⁰ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Équation 3}$$

où $a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ = Diffusivité thermique (en m^2/s) et λ = conductivité thermique (en

$W/K/m$) et C_p = capacité calorifique (en $J/K/kg$).

La présence de pores dans les dépôts va faire décroître très rapidement la conductivité thermique en créant de nombreuses résistances thermiques de contact entre chaque splat.

I.4.6.2. Méthode de détermination

L'importance de l'influence de la porosité sur les propriétés des dépôts APS nécessite une bonne connaissance du taux de porosité et de sa nature. Il existe plusieurs méthodes de caractérisation en fonction du type de porosité :

- Observation des couches et analyse d'images⁷¹ : l'observation du revêtement en coupe avec un traitement d'image approprié couplé à une analyse statistique est capable de révéler nettement les pores afin d'obtenir un taux de porosité. Différents types de microscope peuvent être utilisés (Optique, MEB, AFM ...)
- Porosimétrie à mercure⁷² : le principe consiste à introduire l'échantillon dans une enceinte qui est vidée puis remplie avec du mercure. On applique une pression croissante en relevant le volume de mercure qui pénètre dans les pores. Le résultat est analysé avec l'équation de Washburn⁷³ qui permet de convertir la pression appliquée en une taille de pores :

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad \text{Équation 4}$$

où d : diamètre équivalent des pores (en m), γ : la tension de surface du mercure (en $N.m^{-1}$), θ : l'angle de contact en degré et p : la pression appliquée (en Pa). Cette technique permet d'obtenir des informations uniquement sur la porosité ouverte.

- Méthode électrochimique^{74,75,76} : Réalisée dans une cellule à trois électrodes, la méthode s'appuie sur la mesure de la densité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail. Elle permet

d'évaluer la surface du substrat en contact avec l'électrolyte. Ces méthodes électrochimiques seront développées plus en détails dans la partie III.6.2.

- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)⁷⁷ : Cette technique, basée sur la réalisation d'un circuit électrique équivalent constitué d'un ensemble de composants électroniques élémentaires, permet de modéliser les caractéristiques physico-électriques de l'interface électrode-solution. Les informations obtenues sont de divers ordres : réaction de corrosion, transfert de masse, transfert de charge...

I.4.6.3. Limitation de la porosité

Afin de remédier à ce problème de porosité dans les couches APS, différentes techniques ont été utilisées : soit en modifiant le procédé de projection plasma, soit en réalisant un post traitement du dépôt. Pour la première solution, la réalisation des dépôts sous basse pression (Low Pressure Plasma Spray LPPS⁷⁸) permet de diminuer la porosité. Ceci est obtenu par accroissement de la vitesse d'impact et, pour les métaux, par post-traitement en maintenant le dépôt et le substrat à une température élevée (par exemple 900° pour un super alliage sur un super alliage). La deuxième solution consiste à boucher la porosité débouchante, soit en recouvrant le dépôt par une résine pour des applications basse température (200 °C maximum)^{79,80}, soit en procédant à une refusion de la surface^{81,82} par laser. Dans certaines applications l'utilisation du HIP (Hot Isostatic Pressing) a été envisagée⁸³ : Cheang *et al.*^{84,85} ont montré que l'utilisation de la technique de HIP sur des dépôts d'hydroxyapatite permet de diminuer le taux de porosité et plus particulièrement les micro pores et d'augmenter la micro dureté du dépôt.

I.4.7. Contraintes dans les dépôts

Les propriétés mécaniques des films en particulier les contraintes résiduelles jouent un rôle critique pour leur fonctionnalité et leur durée de vie. Compte tenu de leur structure lamellaire, les contraintes générées dans les dépôts sont de 2 types (si on ne tient pas compte de la phase de relaxation durant le préchauffage et de l'influence du cyclage thermique) :

- Les contraintes de trempe (σ_q), toujours en tension, sont dues au refroidissement extrêmement rapide^{47,86} (de 100 à 600 K/ μ s) des splats dans un état plastique jusqu'à la

température moyenne de la surface de la cible. Leur valeur est directement reliée à la morphologie de la particule étalée et à la qualité du contact avec le substrat⁸⁷. La contrainte de trempe s'exprime sous la forme :

$$\sigma_q = \alpha_d \times \Delta T \times E_d \quad \text{Équation 5}$$

où α_d et E_d représentent le coefficient de dilatation thermique et le module d'Young du dépôt.

Selon cette équation, on constate que la contrainte est indépendante du substrat mais qu'elle augmente avec la température. Cet effet est lié au fait qu'une température plus élevée du substrat conduit à un meilleur contact des premières lamelles (adhésion) et entre les splats (cohésion). Au-delà d'une valeur trop élevée, Kuroda *et al.* a montré (Figure I-13⁸⁸) que les contraintes de trempe peuvent se relâcher de 2 manières différentes : soit par déformation plastique dans le cas de matériaux ductiles, glissement ou fluage⁸⁹, soit en se microfissurant dans le cas de matériaux fragiles (la très faible zone plastique empêche dans ce dernier cas d'obtenir une déformation suffisante à la relaxation des contraintes). Lors de l'empilement des lamelles, la contrainte de trempe de chaque lamelle s'ajoute.

- Les contraintes thermiques (σ_{th}) proviennent, lors du refroidissement de l'ensemble substrat-dépôt depuis la température de projection jusqu'à la température ambiante, de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le matériau projeté et le substrat. Elles sont déterminées par la loi de Hooke :

$$\sigma_{th} = E_d^* \times (\alpha_s - \alpha_d)(T_{amb} - T_d) \quad \text{Équation 6}$$

où E_d^* est le module d'Young biaxial du dépôt (Pa), α_s et α_d (K^{-1}) sont les coefficients de dilatation du substrat et du dépôt, T_{amb} et T_d sont respectivement la température ambiante et la température du dépôt.

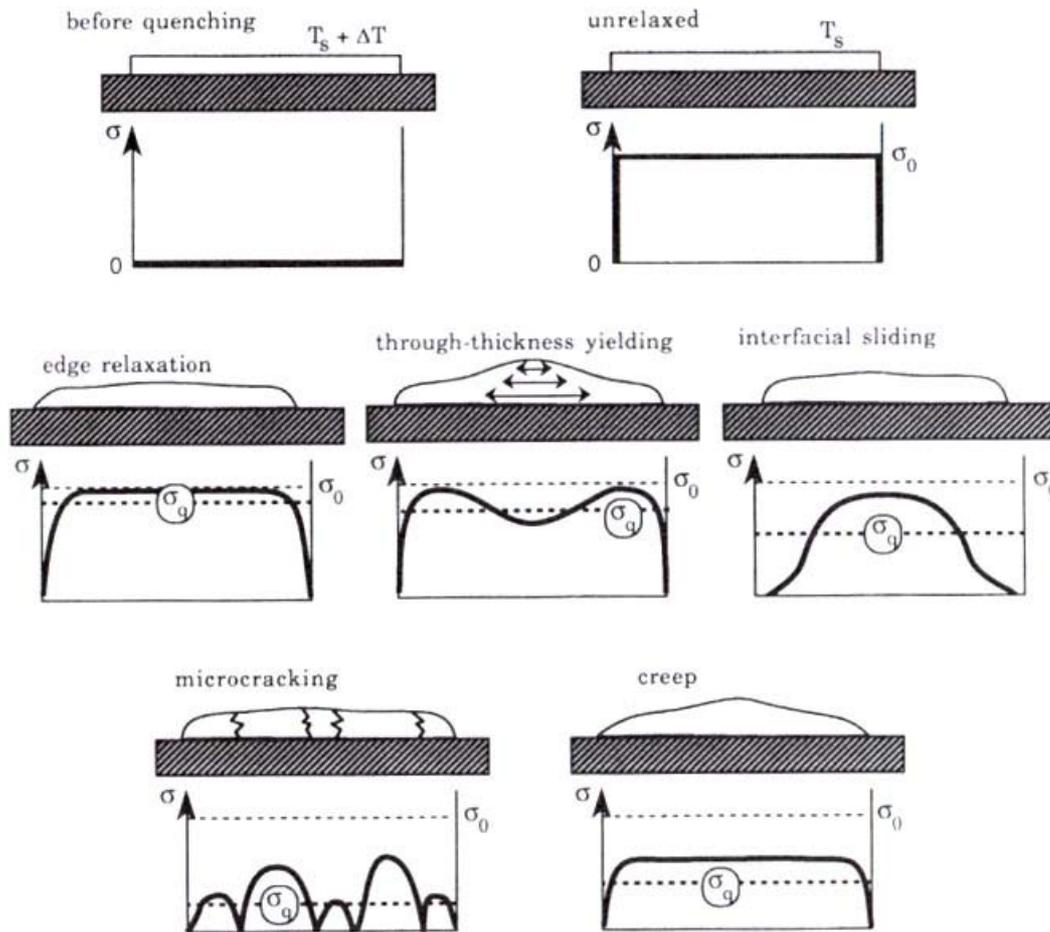


Figure I-13 : Illustration de la distribution des contraintes dans un splat avant et après relaxation⁸⁸

Ces contraintes, suivant le signe de $\alpha_s - \alpha_d$, seront en tension ou en compression et viennent s'ajouter aux contraintes de trempe ainsi qu'à celles générées au voisinage de la surface du substrat par sablage.

I.4.8. Adhésion des revêtements APS

L'adhésion du dépôt sur un substrat est sans doute le paramètre le plus important mais sa définition reste très complexe. Les mécanismes d'adhésion sont de différentes natures : diffusion, accrochage mécanique, force électrostatique, liaison chimique⁹⁰ Dans le cas de la projection plasma de céramiques deux types de liaisons sont pris en compte :

- La liaison mécanique due à la rugosité du substrat. Dans ce cas, seul importe l'état de surface du substrat indépendamment de sa nature. La Figure I-14 montre l'augmentation linéaire de l'adhésion avec la rugosité (R_a). Mais Mellali *et al.* ont montré que cette évolution linéaire n'est valable que pour les températures de préchauffage inférieures à 100 °C et que l'adhésion est maximale pour des températures comprises entre 300 et 500 °C⁹¹ dans le cas de l'alumine sur un acier (la température de transition est alors de 200 – 250 °C).

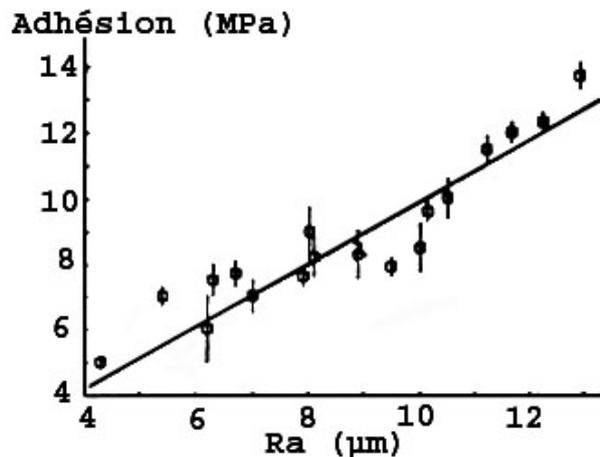


Figure I-14 : Effet de la rugosité sur l'adhésion de l'alumine sur acier⁹²

- La liaison chimique avec la formation d'un composé intermédiaire entre le dépôt et le substrat. L'adhésion de l'alumine sur un acier bas-carbone (de type XC38) est favorisée par la présence de wustite par rapport à la magnétite et à l'hématite⁹³. Elle permet d'augmenter de façon significative sa valeur avec la formation probable à l'interface d'un composé de type FeAl_2O_4 dû à une fusion locale de la couche de FeO .

Cette étude bibliographique non exhaustive sur la projection plasma a permis de faire ressortir les points qui seront plus particulièrement étudiés lors de la réalisation de duplex : l'influence du plasma sur l'oxydation du substrat, la compréhension de la morphologie des splats, ainsi que les propriétés d'usage des couches.

Dans le même esprit, le principe et les paramètres les plus importants du procédé PECVD et des propriétés des dépôts sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.5. CVD assistée plasma (PECVD)

I.5.1. Principe

Pour certaines applications, les températures de dépôt doivent rester les plus basses possibles afin de ne pas détériorer le substrat. D'autres nécessitent des vitesses de croissance de dépôt élevée afin d'atteindre rapidement l'épaisseur nécessaire. Pour accélérer la réaction et limiter la température, il faut donc apporter de l'énergie au système sous une autre forme que thermique. La technique la plus développée repose sur l'utilisation d'un plasma, source d'espèces très réactives pouvant augmenter les vitesses de dépôt tout en conservant les propriétés des films obtenues par CVD classique. La dissociation des réactifs se produit en phase gazeuse par impact électronique. Ce sont des atomes et des radicaux réactifs qui s'adsorbent et réagissent ensuite à la surface suivant des schémas réactionnels conventionnels. L'énergie thermique apportée malgré tout au substrat sous l'effet de bombardement électronique et ionique accroît et favorise la croissance homogène du film⁹⁴.

L'assistance de la CVD par un plasma offre ainsi la possibilité de :

- Déposer à une température nettement plus faible qu'en CVD thermique,
- Faire varier la composition dans un domaine beaucoup plus large et de modifier sélectivement les propriétés des films en changeant les conditions de dépôt,
- Synthétiser de nouveaux matériaux ou des phases métastables telles que le diamant (impossible en CVD thermique).

I.5.2. Les différents types de décharges

La nature des plasmas est fonction de la pression. Sur la Figure I-15, on remarque que les températures des électrons T_e et des lourds T_g diffèrent pour les basses pressions : le plasma est hors équilibre à la différence des plasmas "thermiques" utilisés en APS où $T_e \approx T_g$.

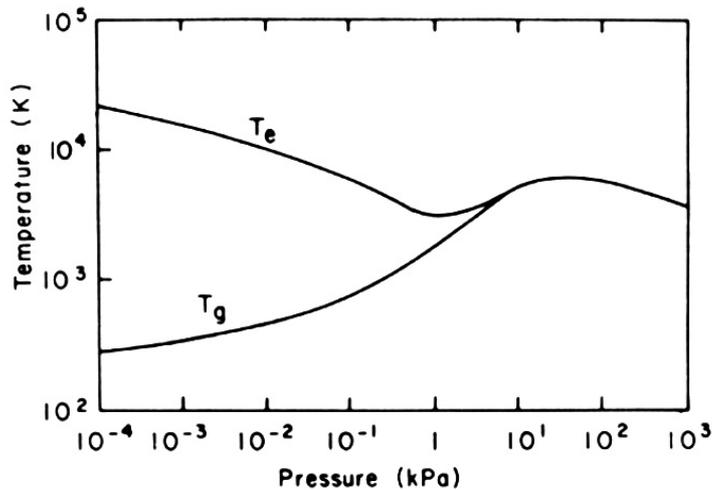


Figure I-15 : Température des électrons (T_e) et des lourds (T_g) dans un plasma en fonction de la pression⁹⁵

Les plasmas basse pression utilisés en PECVD sont entretenus par les collisions inélastiques (e^- -lourds) qui assurent le remplacement des espèces perdues aux parois ou en volume par l'excitation et l'ionisation de nouvelles espèces. A basse pression où les densités des gaz sont faibles, les collisions sont « peu nombreuses » et ne permettent pas un bon transfert énergétique par collision élastique entre les électrons et les lourds : l'énergie des électrons est donc largement supérieure à celle des lourds.

Les différents types de procédés PECVD se différencient par leur mode d'excitation. Si un plasma est soumis à une brève perturbation électrique, une séparation momentanée des charges apparaît, créant au sein du plasma des forces de rappel qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre. Ce phénomène provoque l'oscillation des espèces chargées et en particulier des électrons qui, étant plus légers, sont les premiers à répondre à la perturbation : dans un plasma les électrons et les ions oscillent respectivement à des fréquences caractéristiques appelées fréquences plasma électronique et ionique. Compte tenu de la différence de masse entre les ions et les électrons, la fréquence plasma électronique (f_{pe}) est de l'ordre du gigahertz tandis que la fréquence plasma ionique (f_{pi}) est de l'ordre du mégahertz. La Figure I-16 représente les différentes fréquences d'excitation ainsi que les fréquences plasmas. L'ensemble des fréquences pourrait être utilisé, cependant la norme EN 55011 limite les fréquences possibles. Seules sont autorisées : 13,56 MHz, 27,12 MHz, 433 MHz, 915 MHz et 2,45 GHz.

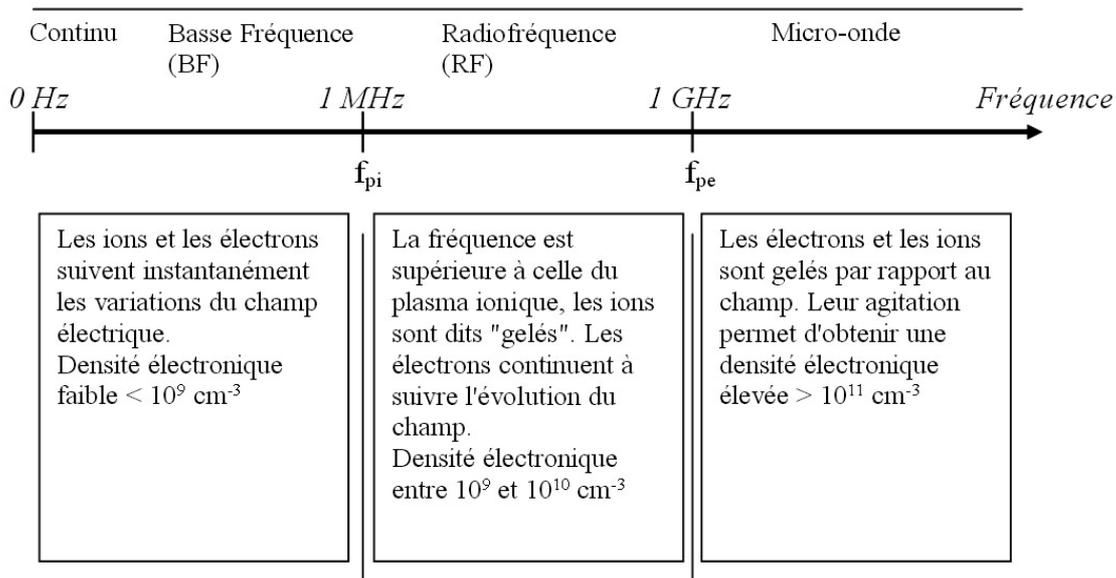


Figure I-16 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma

Les fréquences les plus couramment utilisées sont les radiofréquences. Le couplage onde/plasma peut être soit capacitif (champ électrique perpendiculaire aux plaques d'un condensateur), soit inductif (créé dans une bobine). L'utilisation d'une décharge continue ne permet pas la réalisation de dépôt isolant comme l'alumine.

Les décharges micro-ondes sont moins utilisées malgré la forte densité électronique permettant d'obtenir un taux de dissociation supérieur à 10% et une vitesse de dépôt importante (0,1 à 1 $\mu\text{m}/\text{min}$). L'absence d'électrode interne permet aussi de limiter les risques de pollution.

I.5.2.1. Décharge et Post-décharge

A l'intérieur du réacteur, il est possible de distinguer (plus ou moins facilement) deux zones : une zone de décharge et une zone de post-décharge. La PECVD admet donc deux configurations possibles : directe dans laquelle le substrat se situe dans la décharge ou indirecte dans laquelle il est placé dans la post-décharge.

Dans la décharge on retrouve les électrons, les ions, les radicaux, et les neutres alors qu'en post-décharge il ne reste plus que radicaux et neutres. Certaines configurations présentent une nette séparation entre ces deux zones avec par exemple une enceinte de décharge et une enceinte de post-décharge. La dimension de la zone de décharge est fonction de la pression : pour une pression de 10 Pa avec une densité électronique de 10^{11} cm^{-3} , elle est d'environ 4 cm alors que pour une pression de 1 Pa elle atteint environ 40 cm⁹⁶.

I.5.2.2. Auto polarisation du porte-substrat

En configuration post-décharge, l'énergie des espèces au niveau du substrat est très faible. Pour certains types de dépôt, en particulier le DLC (Diamond Like Carbon), il est nécessaire d'avoir des espèces très énergétiques et un bombardement ionique important. L'ajout d'un deuxième générateur permettant la polarisation du substrat est possible^{97,98}. La différence de potentiel (continue ou alternative) est créée au niveau du substrat.

Le couplage du mode post-décharge et de la polarisation permet de contrôler le bombardement ionique, à la différence du mode direct, où les espèces réactives trop nombreuses rendent difficiles la compréhension des phénomènes.

I.5.3. Les gaz réactifs

Pour réaliser les dépôts d'alumine, le gaz oxydant peut être soit l'oxygène⁹⁹, soit le dioxyde de carbone¹⁰⁰, soit l'eau, soit enfin le protoxyde d'azote¹⁰¹ (N_2O). L'utilisation d'oxygène permet tout particulièrement d'éviter le risque d'incorporation dans le film d'autres éléments tels l'azote, l'hydrogène ou le carbone par exemple.

L'aluminium quant à lui possède une gamme beaucoup plus vaste de précurseurs possibles. L'alane (AlH_3) ne peut être utilisé car trop instable et il est nécessaire de stabiliser la molécule en substituant les hydrogènes : soit par des amines (triméthylamine alane^{102,103}, triéthylamine alane, diméthyléthylamine alane⁹⁹), soit uniquement par des groupements alkyles (hydridodiméthylaluminium¹⁰⁴, butyldiméthylaluminium, diéthylisopropoxylaluminium, triisobutylaluminium¹⁰⁵, triméthylaluminium^{102,106}). Les précurseurs possédant de longues chaînes carbonées (n-propyl ou n-butyl) peuvent présenter

des contaminations importantes de carbones¹⁰⁷. L'aluminium peut aussi provenir d'halogénures (AlBr_3 ¹⁰⁸ ou AlCl_3 ¹⁰⁰).

Généralement liquides à température ambiante, ces précurseurs sont stockés dans des conteneurs étanches et ils sont le plus souvent entraînés par un gaz porteur neutre pouvant être l'argon, l'azote ou l'hélium.

I.5.4. Morphologie des dépôts

Le nombre de publications sur les dépôts d'alumine par PECVD est assez restreint mais on retrouve des caractéristiques similaires malgré des procédés et des appareillages différents^{100,103,108,109,110}.

Les dépôts d'alumine présentent une structure colonnaire comme le montre la Figure I-17 et la Figure I-18. La première est une fracture de dépôt alors que la seconde est une observation de sa surface. La taille des colonnes varie en fonction des paramètres du procédé.

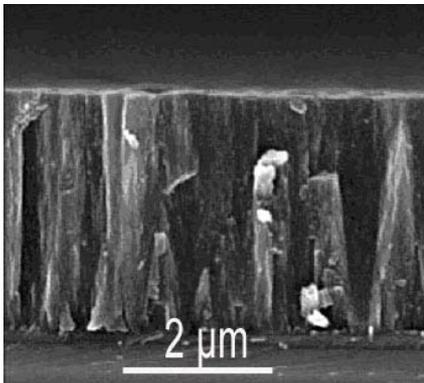


Figure I-17 : Fracture d'un dépôt d'alumine PECVD au MEB

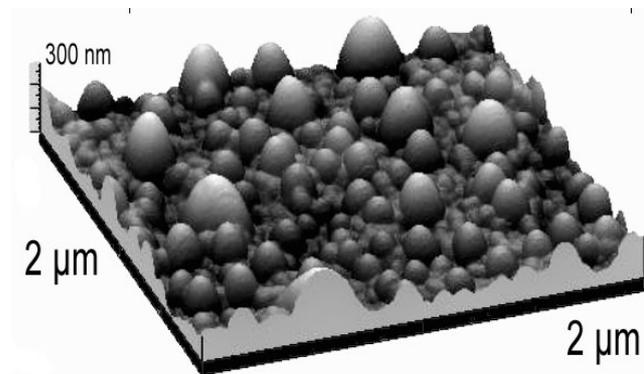


Figure I-18 : Observation de la surface d'un film d'alumine par AFM

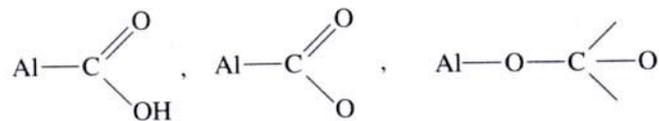
L'analyse de la structure de ces dépôts par diffraction des rayons X révèle une structure amorphe pour des températures de dépôt inférieures à 500 °C. En revanche, un recuit à différentes températures permet d'obtenir de l'alumine γ à partir de 600 °C jusqu'à 1000 °C et un recuit de 5h, à 1200 °C conduit à la phase stable α ¹⁰³. De plus, Täschner *et al*¹¹¹, ont montré qu'avec des températures de dépôt comprises entre 600 et 800 °C et en imposant

certaines rapports de précurseur, ils pouvaient obtenir l'alumine α et l'alumine γ . L'alumine est transparente dans le visible et elle possède un indice de réfraction compris entre 1,54 et 1,73. La gamme de vitesse de dépôt en fonction des appareillages est large allant de 10 à 250 nm/min.

La composition est stœchiométrique ou présente un léger excès en oxygène. Les impuretés sont assez importantes mais dépendent principalement des précurseurs utilisés. On retrouve généralement de l'hydrogène et du carbone mais aussi du chlore lorsque le précurseur est AlCl_3 . La température n'accroît pas la vitesse de dépôt mais permet de diminuer les impuretés.

La spectroscopie FTIR employée dans la plupart des études comme moyen rapide pour détecter des impuretés montre généralement les bandes suivantes :

- à 650 et 850 cm^{-1} dues aux liaisons Al-O et Al-O-Al,
- à 1300-1800 cm^{-1} dues à des carbonates et particulièrement à 1650 cm^{-1} (Figure I-19) avec un pic très intense. Ils sont de la forme :



- à 3200 - 3600 cm^{-1} , cette large bande correspond à Al-OH,
- à 3000 cm^{-1} est due à Al-C.

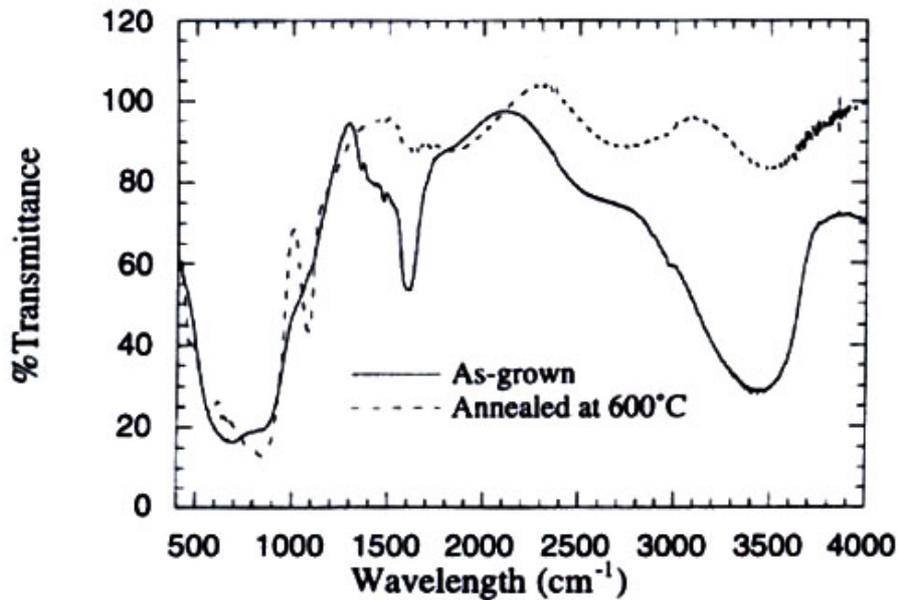


Figure I-19 : Spectres IR pour un film d'alumine avant et après un recuit à 600 °C¹⁰³

La Figure I-19 montre l'effet d'un recuit à 600 °C sur les impuretés, avec une diminution forte de la bande Al-OH et de la bande des carbonates. La présence de ces impuretés semble être caractéristique des alumines γ ¹¹².

I.6. Conclusion

L'alumine est un matériau qui présente des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. La quasi-impossibilité d'obtenir des couches d'alumine similaires à l'alumine massive par un procédé de dépôt unique a conduit à imaginer l'idée de coupler deux procédés de dépôt que sont la PECVD et la projection plasma. Coupler ces deux techniques dans lesquelles le laboratoire SPCTS possède une grande expérience, revient à essayer d'exploiter les avantages de chacune d'elle. Ce premier chapitre a permis de faire un bilan focalisé sur les dépôts d'alumine obtenus par chacune des techniques, dégageant leurs points positifs et leurs limites qui sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Différences entre projection plasma et PECVD

| | Projection plasma | PECVD |
|----------------------|---------------------------------------|---|
| Epaisseur | Entre 100 et 500 μm | De l'ordre du micromètre |
| Porosité | 2 à 10 % | Très faible (< 1%) |
| Adhésion | Mécanique | Chimique |
| Vitesse de dépôt | Rapide : 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Faible : 200 nm/min |
| Température de dépôt | Entre 250 et 400 $^{\circ}\text{C}$ | Ambiante jusqu'à 800 $^{\circ}\text{C}$ |
| Atmosphère | Air ambiant | Sous vide |

Le chapitre suivant présente les substrats utilisés : un alliage de titane, un acier inoxydable et l'alumine qui dans la réalisation d'un duplex deviendra aussi le substrat.

Chapitre II. : Substrats et interfaces : étude bibliographique

L'alumine s'étant imposée naturellement comme dépôt, le choix des substrats a été guidé quant à lui par la différence de coefficient de dilatation existante entre le substrat et le dépôt mais aussi par l'utilisation courante de ces substrats dans l'industrie. Afin d'étudier l'influence de la nature du substrat, deux types différents ont été choisis : un acier inoxydable de type AISI 316L et un alliage de titane TA6V.

Par conséquent, durant ce projet, plusieurs types de matériaux ont été utilisés : soit comme substrat (acier 316L, TA6V), soit comme dépôt (alumine) ou enfin dans les 2 rôles (alumine). Dans ce paragraphe, sont présentées les différentes propriétés et utilisations de l'acier inoxydable, de l'alliage de titane et de l'alumine. Deux autres substrats ont aussi été utilisés : acier XC38 et silicium pour des parties précises de l'étude, leurs caractéristiques ne sont pas décrites dans ce chapitre.

II.1. Acier inoxydable

II.1.1. Norme

L'acier utilisé dans cette étude est un acier inoxydable austénitique correspondant à la norme AFNOR Z3 CND 17-12-02, européenne X2CrNiMo17-12-02 et américaine (AISI) 316L¹¹³ mise en forme par la société Chaumeil à Brives sous forme de tôle de 1,5 mm d'épaisseur et de barreau étiré de 25 mm de diamètre. Dans le reste du manuscrit la désignation américaine 316L sera utilisée.

II.1.2. Composition chimique

Comme l'indique la désignation AFNOR Z3 CND 17-12-02, l'acier inoxydable de type 316L est un acier fortement allié, contenant principalement du chrome, du nickel et du molybdène. Sa composition chimique obtenue par spectroscopie d'étincelage (Société AIR LIQUIDE) est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique (% massique) du barreau de 316L obtenue par spectroscopie d'étincelage

| Fe | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | Cu | Co | S | P | C | Nb | V | Ti |
|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 67,2 | 17,5 | 11,6 | 2,06 | 0,72 | 0,33 | 0,24 | 0,19 | 0,023 | 0,022 | 0,02 | 0,011 | 0,059 | 0,007 |

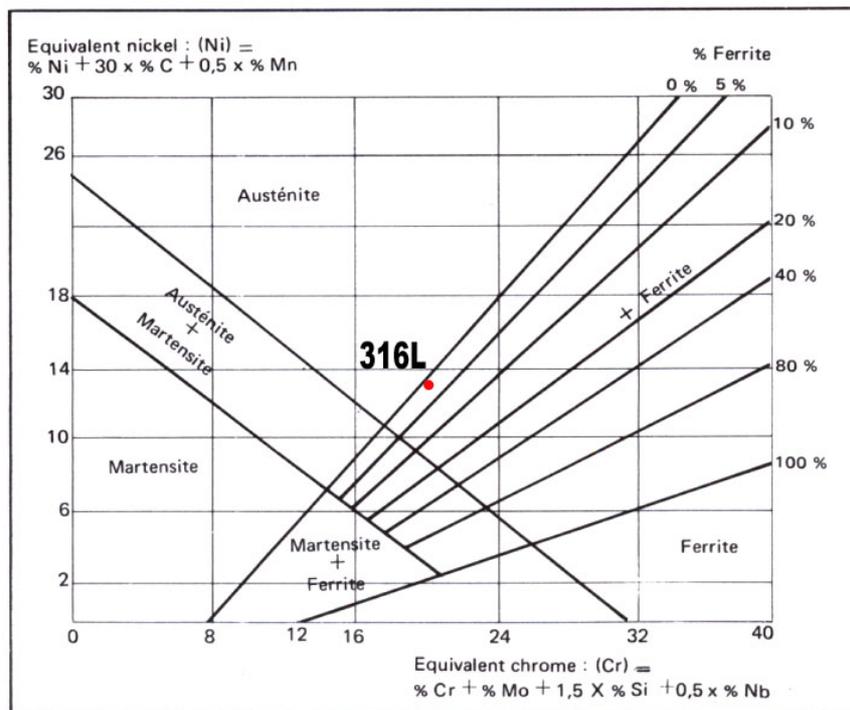


Figure II-1 : Position de l'acier 316L utilisé sur le diagramme de Schaeffler

Les 17% de chrome en masse confèrent à cet acier ses propriétés d'inoxidabilité par la formation d'une couche en surface dite "passive" d'oxyde de chrome. Selon le diagramme de Schaeffler (Figure II-1), l'acier 316L utilisé dans cette étude présente un équivalent en nickel

de 12,56% et un équivalent en chrome de 20,06%, il se situe par conséquent à la limite de l'apparition de la ferrite.

II.1.3. Structure

Le caractère alphasène du chrome (favorisant la ferrite de structure cubique centrée) est compensé par l'ajout de 12% de Nickel, fortement gammagène qui permet la stabilisation de l'austénite (structure cubique faces centrées). Il en va de même des éléments d'addition tels le manganèse, le cuivre et l'azote¹¹⁴. La très faible teneur en carbone constitue une des particularités du 316L et le préserve de la formation de carbures. La structure peut être modifiée par une transformation martensitique¹¹⁵ dans laquelle l'austénite se transforme dans une structure de même composition. Alors que la structure de l'austénite est cubique à faces centrées, celle de la martensite est quadratique centrée (avec un rapport $c/a = 1,04$). Cette transformation à froid se produit sans diffusion (sans déplacement d'atome sur de grandes distances) et est très rapide. Elle est observée fréquemment au cours de la mise en œuvre des aciers inoxydables : emboutissage, tréfilage, rectification ou polissage. La quantité formée est fonction de la composition chimique, du taux et de la vitesse de déformation et de la température. Le graphique de la Figure II-2 montre l'évolution de la température de transition M_s d'un acier 18% Cr – 0,04% C, en fonction de la teneur en nickel, au-dessus de laquelle aucune transformation ne se produit. Cette figure montre bien comment l'augmentation de la teneur en nickel inhibe la formation de martensite d'écroissage en abaissant la température M_s .

Cette transformation de l'austénite en martensite peut être aussi provoquée par l'établissement d'une sursaturation superficielle en hydrogène produite par polarisation cathodique¹¹⁶. Les fortes concentrations d'hydrogène dans le réseau développent des contraintes de compression très intenses dans une couche mince superficielle et favorisent la transformation.

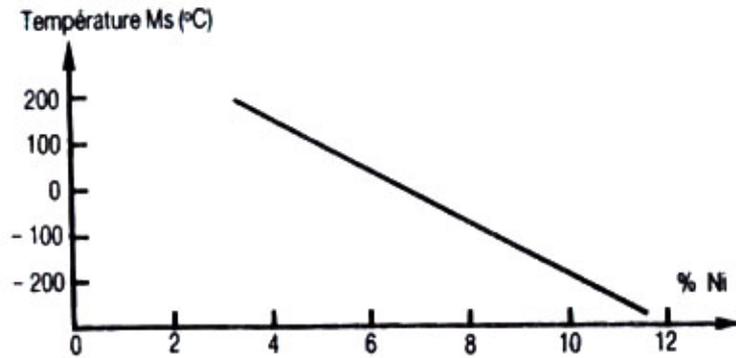


Figure II-2 : Evolution de la température Ms d'un acier 18% Cr – 0,04% C en fonction de la teneur en nickel

II.1.4. Propriétés physico-chimiques

Les différentes propriétés physiques de l'acier 316 L sont données dans le Tableau 4¹¹⁷.

Tableau 4 : Propriétés physiques de l'acier 316L

| Coefficient de dilatation thermique (α) | Densité | Point de fusion | Module d'Young (E) | Conductivité thermique |
|--|---------|-----------------|--------------------|--|
| 16 à 18 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ | 7,96 | 1370 – 1400 °C | 190 à 210 GPa | 16,3 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

Les aciers inoxydables, dits "Cr₂O₃-formeurs"¹¹⁸, présentent une très bonne résistance à l'oxydation. En effet, la couche d'oxyde Cr₂O₃ adhérente et homogène devient très rapidement imperméable à l'oxygène ainsi qu'aux ions métalliques, la croissance de l'oxyde est alors très lente. La cinétique d'oxydation étant contrôlée par la diffusion des cations, elle suit une loi du type parabolique¹¹⁹.

$$e = \sqrt{k_p \times t}$$

Équation 7

avec e épaisseur d'oxyde(m), t temps d'exposition et k_p ($m.s^{-1/2}$) constante de vitesse parabolique dépendant des coefficients de diffusion de l'oxygène et du métal dans la couche.

Les épaisseurs enregistrées sont donc généralement très faibles (quelques 100 nm) mais augmente avec la température suivant une loi exponentielle de type Arrhenius.

Il existe un très grand nombre de travaux sur l'oxydation des aciers inoxydables conduits dans des conditions d'expérimentation très variées (pression partielle d'oxygène, température, ...) mais la majorité d'entre eux porte sur le comportement à hautes températures (> 600°C) en vue de préciser l'influence de chaque élément. Dans la majorité des cas, il est observé une succession de couche d'oxyde de type $Fe_2O_3 - FeCr_2O_4$ et Cr_2O_3 en allant de la surface vers le cœur. La présence de nickel est souvent associée à une amélioration de la résistance à l'oxydation par la diminution de l'écaillage de la couche¹¹⁹ via son influence sur l'adhérence et les propriétés mécaniques de l'oxyde. Par ailleurs, Wood a révélé que le nickel n'est pas toujours présent dans l'oxyde mais plus fréquemment à l'interface métal oxyde¹²⁰. Le molybdène¹²¹, en tant qu'élément d'addition, peut aussi avoir un effet bénéfique dans le cas où sa teneur reste inférieure à 5% en masse, teneur à partir de laquelle on observe la formation d'oxyde de molybdène (MoO_3) volatil.

II.1.5. Utilisations

Les applications de l'acier 316L sont très nombreuses. Sa biocompatibilité permet une utilisation soit comme implant (prothèse de hanche), soit en contact direct avec le corps humain (montre, piercing, etc). Son excellente tenue au froid permet une utilisation à de très basses températures (conduits pour helium liquide¹²²), sa résistance à l'oxydation lui autorise des applications dans les domaines mécaniques (pompes,..). Une nouvelle norme européenne parue sur Journal Officiel français N° 165 du 19 Juillet 2000 limite l'utilisation de produits contenant plus de 0,05% en masse de nickel. Il devient par conséquent nécessaire de revêtir les aciers 316L pour limiter l'échange de nickel avec le milieu environnant en particuliers dans le cas où il est introduit dans ou en contact avec le corps humain.

II.2. Alliage de titane Ti-6Al-4V

Le deuxième matériau utilisé est un alliage de titane TA6V. Il contient 90% de titane, 6% d'aluminium et 4% de vanadium en pourcentage massique. Il a été mis en forme par la société Chaumeil à Brive sous forme de tôle de 1,5 mm d'épaisseur et de barreau étiré de 25 mm de diamètre.

II.2.1.1. Composition chimique

La composition précise de l'alliage utilisé a été déterminée par spectroscopie d'étincelage par la société AIR LIQUIDE, les valeurs sont données dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition en % massique du TA6V obtenue par spectroscopie d'étincelage

| Ti | Al | V | Fe |
|------|-----|-----|-----|
| 89,4 | 6,4 | 4,0 | 0,2 |

Pour la suite des analyses (Chapitre IV), il devient plus intéressant de déterminer les pourcentages atomiques de l'alliage massif (Tableau 6) afin de pouvoir les comparer aux pourcentages atomiques obtenus lors de l'analyse de la surface par spectroscopie XPS.

Tableau 6 : Composition du TA6V en pourcentage atomique

| Ti | Al | V | Fe |
|-------|-------|------|------|
| 85,40 | 10,85 | 3,60 | 0,15 |

La faible masse de l'aluminium par rapport au titane induit une très importante augmentation de son pourcentage atomique.

II.2.2. Structure

Le titane possède deux formes allotropiques : la phase α hexagonale compacte ($a = 2,950 \text{ \AA}$ et $c = 4,683 \text{ \AA}$) et la phase β cubique centré ($a = 3,320 \text{ \AA}$). Le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ s'effectue aux environs de 882°C . Au refroidissement, la transformation est de type

martensitique. Cette transformation est affectée de façon importante par la présence d'éléments d'addition. Ainsi l'aluminium élargit le domaine d'existence de la phase α (élément alphagène) tandis que le vanadium élargit celui de la phase β (élément bétagène). Les diagrammes d'équilibre permettent de classer les alliages de titane en différentes catégories, selon l'addition d'éléments alphagènes ou bétagènes. Il en résulte trois catégories : les alliages alpha, les alliages alpha-bêta et les alliages bêta. L'alliage TA6V, quant à lui, se trouve dans le domaine alpha-bêta et assez proche du domaine alpha, il possède une faible proportion de phase β de l'ordre de 10% à température ambiante. Sa température de transition est d'environ 990°C¹²³.

II.2.2.1. Les éléments alphagènes

Ce sont des éléments très solubles dans le titane α . Ils permettent d'élever le point de transformation $\alpha - \beta$ et de consolider ainsi la stabilité de la phase α . Le plus important de ces éléments est l'aluminium mais d'autres éléments tels l'étain, l'oxygène, l'azote et le carbone¹²⁴, qui peuvent être considérés comme des impuretés indésirables au-delà de certaines teneurs¹²⁵¹²⁶, sont aussi des éléments alphagènes. Ils forment des solutions solides d'insertion dans le titane alpha.

II.2.2.2. Les éléments bétagènes

Par leur apport, ils donnent une meilleure stabilité à la phase β du titane en abaissant la température de transformation. Il existe 2 types d'éléments bétagènes : les bétagènes isomorphes et les eutectoïdes. Les premiers possèdent un rayon atomique comparable à celui du Ti_{β} et forment une solution solide de substitution, le vanadium fait partie de cette catégorie comme le niobium, le tantale et le molybdène. La deuxième catégorie, comprenant Fe, Mn, Cr, Cu, Pb, Si et Co, favorise la démixion dans l'état solide et donne des eutectoïdes¹²³ avec le titane.

II.2.2.3. Le rapport alpha-bêta

La différence entre le pourcentage d'élément alphagène et bétagène permet de positionner l'alliage dans le diagramme $\alpha\beta$. Chaque catégorie est définie en équivalence

d'élément Al pour les alphas et Mo pour les bêtas. L'Équation 8 et l'Équation 9 permettent de déterminer ces valeurs¹²⁴ :

$$[Al]_{eq} = Al + 1/3Sn + 1/6Zr + 10(O + C + 2N) \quad \text{Équation 8}$$

$$[Mo]_{eq} = Mo + 0,6V + 0,44W + 0,28Nb + 0,22Ta + 1,25Cr + 1,25Ni + 1,7Co + 2,5 Fe \quad \text{Équation 9}$$

II.2.3. Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physiques du TA6V sont données dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Propriétés physiques du TA6V¹⁷

| Coefficient de dilatation thermique (α) | Densité | Point de fusion | Module d'Young (E) | Conductivité thermique |
|--|---------|-----------------|--------------------|---------------------------------------|
| $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | 4,42 | 1600 – 1650 °C | 106 à 114 GPa | $5,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |

II.2.3.1. Comportement à l'oxydation

Le titane possède une excellente résistance à la corrosion, il se passive en formant un film protecteur de TiO_2 . L'addition d'aluminium dans le titane augmente sa résistance à l'oxydation en réduisant la quantité d'oxygène dissoute dans la phase $\alpha\text{-Ti}$ ¹²⁷. De très nombreux articles parus sur l'oxydation de l'alliage Ti-Al 50% dans l'air¹²⁸, montrent la formation de multicouches TiO_2 et Al_2O_3 . La couche superficielle est l'oxyde TiO_2 alors que la couche sous-jacente est constituée d'un mélange mixte TiO_2 et Al_2O_3 , dans lequel la proportion maximale Al_2O_3 se trouve juste sous le TiO_2 superficiel. Une zone contenant de l'azote est souvent observée entre la zone d'oxyde mixte et l'alliage. De plus TiO_2 est déficitaire en oxygène et peut contenir des lacunes d'oxygène et des atomes de Ti interstitiels¹²⁹. Par ailleurs, cette couche n'est pas isolante à la différence d' Al_2O_3 . La Figure II-3 résume les effets des éléments d'addition sur le comportement à l'oxydation de l'alliage titane-aluminium.

la phase stable thermodynamiquement : le corindon (ou alumine α). Dans le cas de la projection plasma, la trempe très rapide (10^7 à 10^9 K/s) des splats, résultat de l'étalement des gouttelettes fondues arrivant sur la surface du substrat, conduit majoritairement à la phase métastable γ ^{133,134,135}. En ce qui concerne les dépôts d'alumine sous vide de type PECVD ou PVD, les phases formées sont plus variées (I.5.4).

L'alumine (PECVD ou APS) jouera aussi le rôle de substrat lors de la réalisation de duplex.

L'alumine γ qui correspond à la structure la plus couramment rencontrée dans les dépôts, fait l'objet d'une étude plus particulière dans le paragraphe suivant.

II.3.2. L'alumine γ

Dès les années 1935, la structure de l'alumine γ a été décrite comme étant de type Mg-spinelle (MgAl_2O_4)¹³⁶, les 32 oxygènes sont dans une structure à faces centrées, les atomes d'Al occupent 16 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques. Le rapport Al/O serait de $\frac{3}{4}$ et l'existence de lacunes cationiques est justifiée par la formule $\square_{2(2/3)}\text{Al}_{21(1/3)}\text{O}_{32}$ où \square représente les lacunes. En 1950, Dowden¹³⁷ proposa qu'en présence d'eau, des protons pouvaient venir occuper une partie ou la totalité des lacunes cationiques dans l'alumine γ . Boer *et al.* introduisirent en 1952¹³⁸ la notation $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-n}(\text{H}_2\text{O})$ après avoir mesuré la quantité d'eau résiduelle contenue dans des échantillons après un traitement thermique à différentes températures. Comme le montre la Figure II-4, la densité de l'alumine γ varie en fonction du nombre de molécule d'eau (n)¹³⁸. Alors que la densité de l'alumine α est très proche de 4, celle de l'alumine γ varie entre 3,6 et 3.

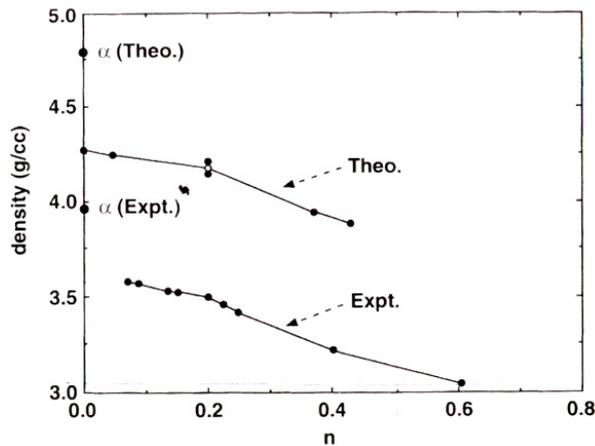


Figure II-4 : Détermination théorique et expérimentale de la densité de $Al_2O_3-n(H_2O)$ en fonction de n

Boer *et al.* ont mis en évidence un point particulier à $n=0,2$, correspondant à la composition parfaite de la structure spinelle hydrogène-aluminium HA_5O_8 (Figure II-5). Dans cette phase spinelle l'hydrogène peut occuper des sites tétraédriques mais lorsque la température augmente, il est localisé de façon prépondérante dans les sites octaédriques. La déshydratation de l'alumine se fait par diffusion de l'hydrogène jusqu'à la surface puis recombinaison avec les oxygènes de surface pour s'évaporer sous forme d' H_2O .



Figure II-5 : Maille de HA_5O_8 avec en rouge l'oxygène, en gris l'aluminium et en noir l'hydrogène

Solhberg *et al.*^{139,140} ont étudié la vitesse de diffusion en fonction de la température. Les résultats, donnés Figure II-6, montrent que la vitesse croît très rapidement entre 200 et 500K.

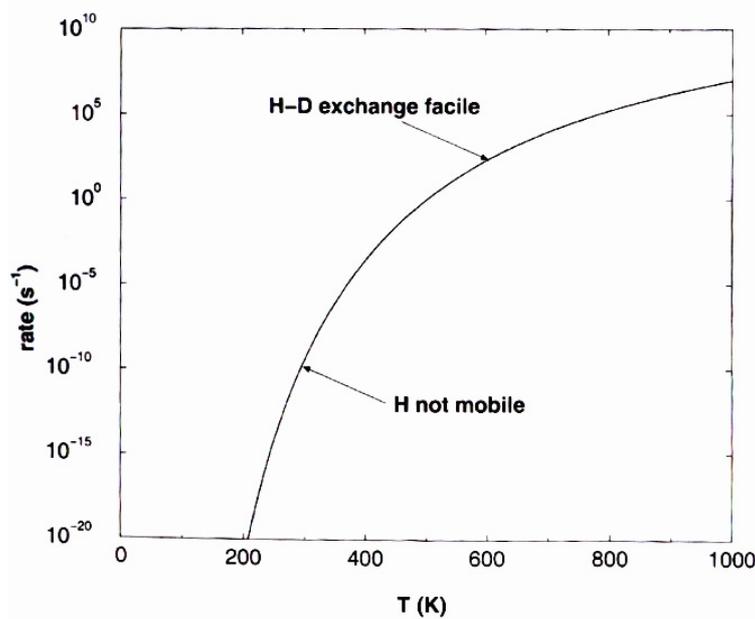


Figure II-6 : Fréquence de déplacement de l'hydrogène à partir d'un oxygène vers un oxygène adjacent en fonction de la température¹³⁹.

La présence de l'alumine γ métastable en tant que sous-couche dans le duplex pourra influencer sur la morphologie du dépôt placé au-dessus et tout particulièrement sur les premières lamelles.

II.4. Conclusion

Les deux techniques de dépôt, PECVD et projection plasma, permettent d'obtenir des dépôts d'alumine ayant des propriétés et une structure très différentes. La première technique conduit à des dépôts minces (de l'ordre du micromètre) avec une porosité très faible et une adhérence de type chimique. En revanche, la projection plasma permet l'obtention de dépôts 100 fois plus épais, de façon beaucoup plus rapide mais avec comme défaut majeur une très forte porosité et la nécessité d'avoir un substrat préalablement sablé. Le choix des substrats a été orienté par leurs propriétés (coefficient de dilatation thermique du TA6V très proche de l'alumine) et sur leur utilisation très courante dans des secteurs de pointes (aéronautique et biomédical).

La présentation des deux procédés a permis de mettre en évidence les avantages et les limitations de chaque technique. La réalisation d'un revêtement d'un duplex a pour but prioritaire d'étendre les utilisations possibles des dépôts APS :

- en bouchant la porosité interconnectée,
- en permettant une adhérence sur un substrat poli miroir avec la réalisation d'une sous couche d'accrochage d'alumine PECVD.

Chapitre III. : Stratégie expérimentale

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les dépôts d'alumine par projection plasma et par PECVD ainsi que les différentes techniques de caractérisation des films utilisées durant cette étude. Par ailleurs, les techniques de caractérisation des surfaces des substrats seront données sous la forme d'un schéma résumant les espèces mises en jeu, la taille de la zone et la profondeur d'analyse. Ces techniques seront décrites sous forme de fiches détaillées en annexe.

III.2. Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont de natures différentes (TA6V, acier 316L et silicium) et de géométries différentes. Les substrats destinés à la réalisation de dépôts sont des disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur 5 mm. Les substrats destinés aux analyses de surface sont des plaques de 1 mm d'épaisseur. Ces échantillons seront soit polis, soit sablés en fonction de leur utilisation.

III.2.1. Procédure de polissage

Les échantillons sont polis manuellement au moyen de disques abrasifs en carbure de silicium et la finition est effectuée avec un feutre imprégné pour atteindre une rugosité dite "poli-miroir" correspondante à un $R_a = 0,01 \mu\text{m}$. La procédure précise pour chaque échantillon est donnée dans le Tableau 8. La rugosité moyenne obtenue est définie par le R_a :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx$$

Équation 10

où (y) est la fonction du profil de la surface et l la longueur plane analysée

Tableau 8 : Gamme de polissage manuel en fonction des différents substrats

| Acier 316L | TA6V |
|--|---|
| Papier SiC 180 (1 min 30) | Papier SiC 180 (1 min 30) |
| Papier SiC 320 (1 min 30) | Papier SiC 320 (1 min 30) |
| Papier SiC 500 (1 min 30) | Papier SiC 500 (1 min 30) |
| Papier SiC 1000 (1 min 30) | Papier SiC 1000 (1 min 30) |
| Papier SiC 2400 (1 min 30) | Papier SiC 2400 (1 min 30) |
| Papier SiC 4000 (1 min 30) | Papier SiC 4000 (1 min 30) |
| Feutre DPdur (Struers) imprégné de pâte diamant 1 μm (30 s) | Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution constituée de 100 ml de suspension OPS (SiO_2 haute qualité Struers) (30 s) |

III.2.2. Sablage

Le sablage des échantillons, nécessaire à l'adhésion des dépôts APS, est effectué à l'aide d'une sableuse à surpression équipée d'une buse de 8 mm et dont les paramètres fixes sont les suivants : Abrasif corindon 400 μm , distance 100 mm, angle 90°, durée de sablage 6 s par échantillon et débit d'abrasif 14,5 kg/min. Avec une pression de sablage de 0,6 MPa, le Ra des deux types de substrats est de $5,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$ et avec une pression de 0,4 MPa le Ra décroît jusqu'à $2,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Ces valeurs ont été obtenues sur un rugosimètre MITUTOYO SURTEST 201.

III.3. La projection plasma

L'objectif de ce travail est d'étudier tout particulièrement l'apport d'une couche d'alumine PECVD sur les propriétés thermomécaniques et d'usage des couches d'alumine obtenues par APS. Par conséquent les paramètres de dépôt à l'exception de la température de préchauffage, seront gardés constants et les valeurs adoptées pour réaliser les dépôts APS seront celles couramment utilisées au sein du laboratoire SPCTS^{43,47,63}. Le but de ce paragraphe est de rappeler les valeurs choisies pour chacun des paramètres de projection.

III.3.1. La torche à plasma d'arc soufflé

La torche plasma (LAB 140) utilisée a été conçue au sein du laboratoire, c'est une torche à cathode chaude fonctionnant par thermo-émission électronique à partir d'une pointe de cathode en fusion. Un arc électrique s'établit entre la pointe de la cathode en tungstène thorié (environ 2% en masse de thorine) et une anode-tuyère cylindrique en cuivre électrolytique. L'ensemble est refroidi par circulation d'eau à haute pression (2 MPa).

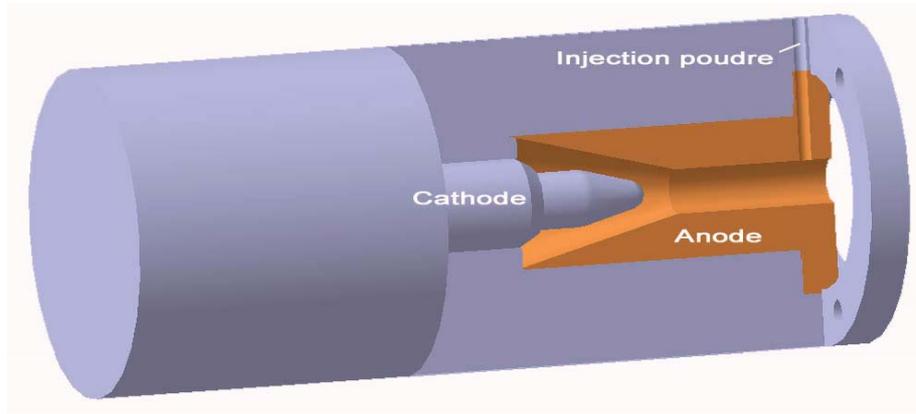


Figure III-1 : Représentation 3D de la torche de projection plasma

La torche (Figure III-1) est équipée d'une tuyère servant d'anode dont la chambre d'arc est longue de 35 mm avec un diamètre de 7 mm. Le cône d'entrée du gaz présente un angle au sommet de 40°, partant d'un diamètre de 14 mm et débouchant dans le canal d'accrochage de l'arc. La cathode cylindrique de 10 mm de diamètre est conique en son extrémité et possède un angle identique de 40°. L'injection des gaz plasmagènes se fait axialement à travers un diffuseur percé de 12 orifices ($\varnothing=0,8$ mm) pour assurer la stabilité de l'arc.

III.3.2. La poudre

L'injection de la poudre d'alumine se fait perpendiculairement à l'axe du jet de plasma par l'intermédiaire d'un tube de 1,8 mm de diamètre (interne), et débouche dans le canal de la tuyère à 3 mm en amont de la sortie de la tuyère comme le montre la Figure III-2.

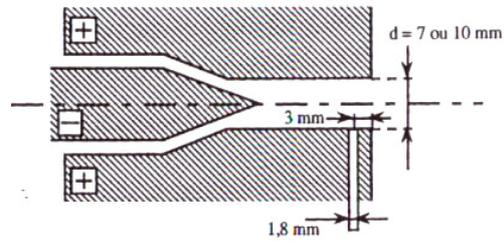


Figure III-2 : Injection interne de la poudre

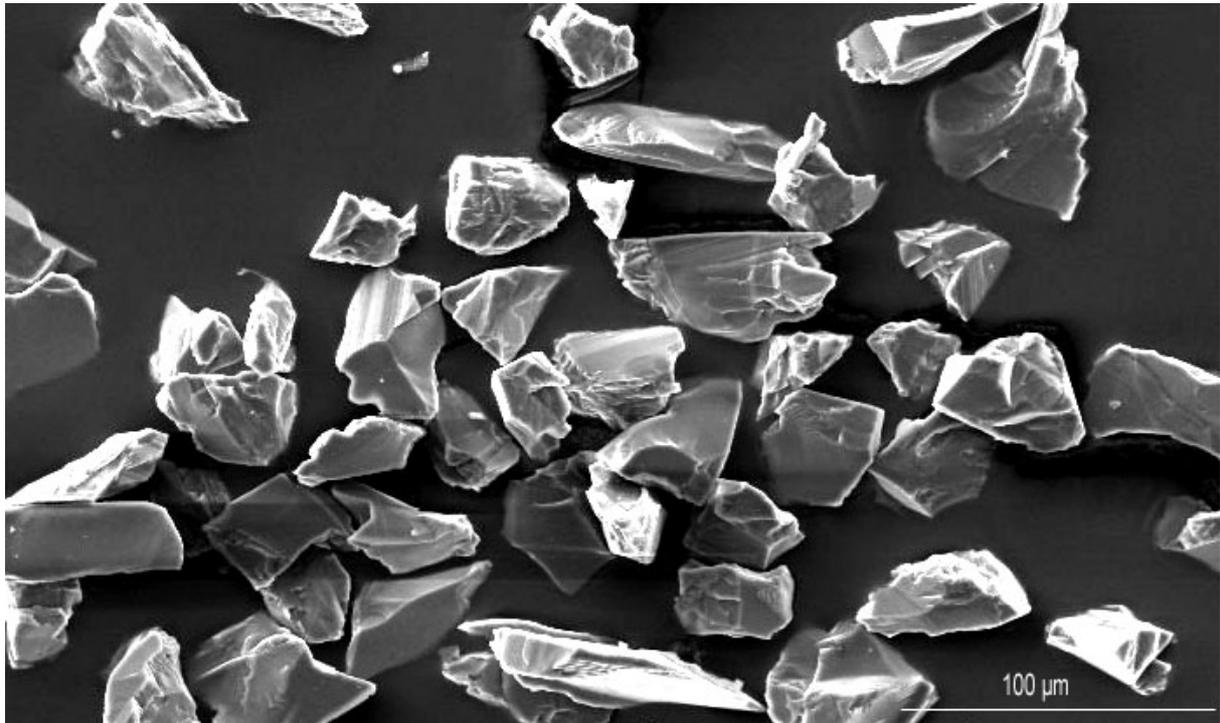


Figure III-3 : Poudre d'alumine [-45 +22 μm] AMPERIT 740.1

Le choix de la poudre s'est porté sur une alumine de la société C. STARCK. C'est une poudre fondue-broyée commercialisée sous le nom AMPERIT 740.1 de granulométrie [-45 +22 μm] visible sur la Figure III-3. Bianchi avait mesuré à l'aide d'un granulomètre laser, un diamètre moyen de 26 μm pour cette poudre.

III.3.3. Paramètres de projection

L'ensemble des paramètres de projection a été optimisé dans des études précédentes pour permettre d'avoir le meilleur rendement de dépôt possible. Le Tableau 9 récapitule l'ensemble de ces paramètres de façon synthétique.

Tableau 9 : Paramètres de projection plasma

| Paramètre | Valeur choisie |
|--|----------------------|
| Intensité de courant (A) | 600 ¹⁴¹ |
| Tension (V) | 58 ± 2 |
| Gaz plasmagène Ar/H ₂ (Nl.min ⁻¹) | 45/15 ¹⁴² |
| Rendement thermique (%) | 56 ¹⁴³ |
| Diamètre interne de l'anode (mm) | 7 ¹⁴² |
| Type de poudre | Amperit 740.1 |
| Débit de poudre (kg/h) | 1,5 |
| Débit de gaz porteur Ar (Nl.min ⁻¹) | 5 |
| Position de l'injecteur | Interne |
| Distance de projection (mm) | 100 |
| Distance de préchauffage (mm) | 100 |
| Vitesse de rotation du porte substrat (tour/min) | 180 |
| Vitesse de translation du porte substrat (mm/s) | 24 |
| Diamètre du porte substrat (mm) | 120 |
| Course (mm) | 60 |

III.4. PECVD

III.4.1. L'enceinte

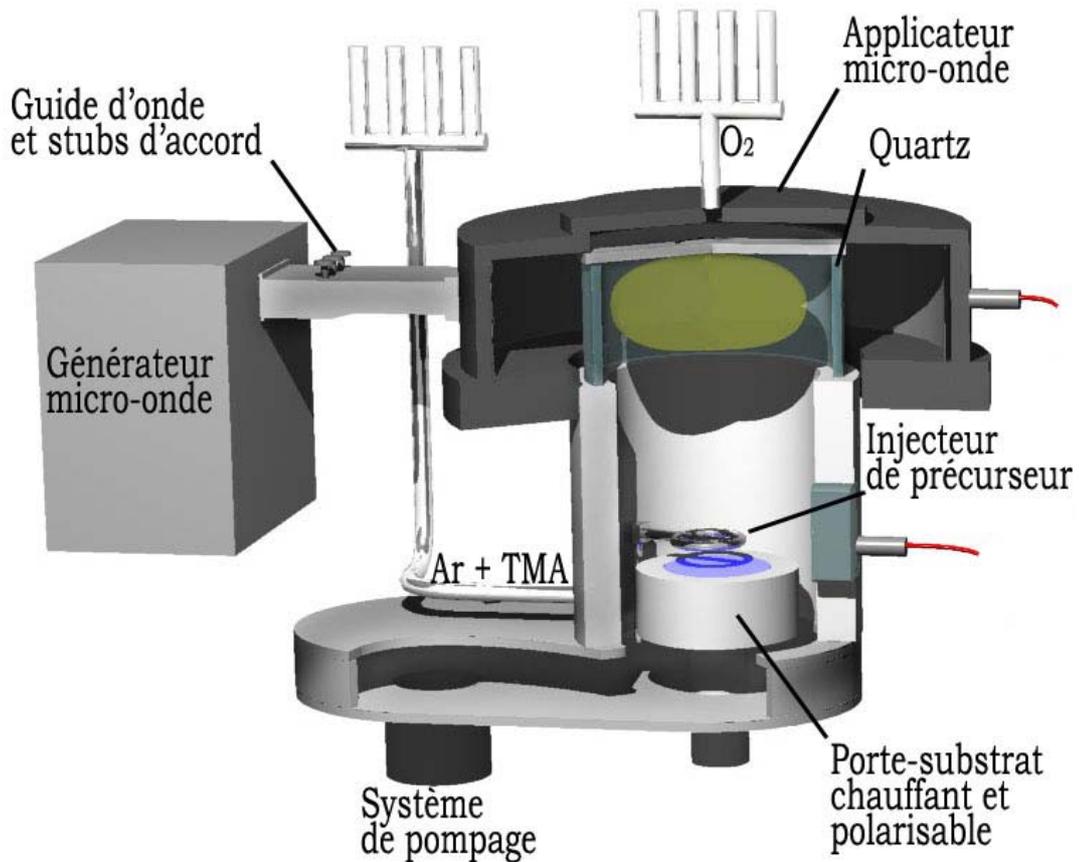


Figure III-4 : Schéma du réacteur PECVD

L'enceinte en acier inoxydable (Figure III-4) est un cylindre de 255 mm de diamètre et de 200 mm de hauteur, surmonté d'un tube de quartz de même diamètre. Ce dernier est entouré d'un applicateur micro-onde (\varnothing 280 mm), rempli d'air, fourni par la société MES[®] (Micro-onde Energie Service) et optimisé pour obtenir un bon couplage entre les micro-ondes et le plasma à travers le quartz. Les parois et la porte d'accès conservent la symétrie cylindrique par la présence de doubles parois. Le haut du réacteur ainsi que la partie basse de l'applicateur sont refroidis par circulation d'eau.

III.4.2. Porte-substrat et système de chauffage

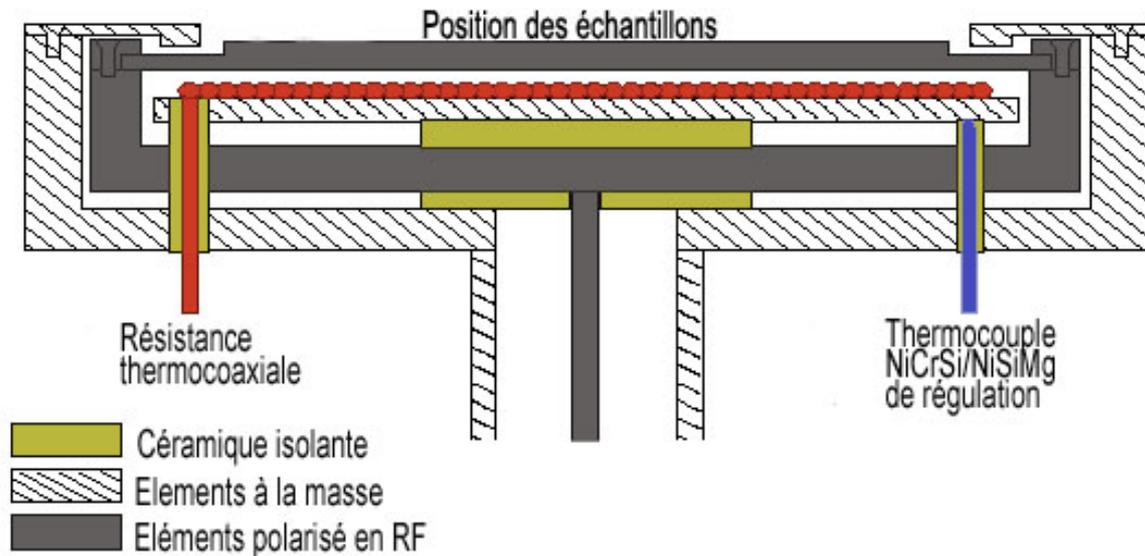


Figure III-5 : Schéma du port- substrat chauffant et polarisable en RF

Le porte-substrat est constitué d'une plaque d'inconel de 110 mm de diamètre sur laquelle les échantillons sont posés. La résistance thermocoaxiale visible sur la Figure III-5 permet d'atteindre des températures de l'ordre de 700 °C. Le porte-substrat polarisable en radiofréquence, a sa position qui peut aussi être modifiée par rapport à l'injecteur de précurseur de 2,5 à 8 cm. Le montage est visible sur la Figure III-4.

Compte tenu de la position du thermocouple de régulation et de la faible conduction thermique lorsqu'on travaille à des pressions de l'ordre du Pascal, la température de consigne diffère de façon importante de la température de la surface des échantillons. Une étude menée au sein du laboratoire par H. Hidalgo⁹⁶, à l'aide d'un pyromètre infrarouge (gamme optique 8-14 μm), a montré qu'une élévation de la température de consigne conduit à un accroissement linéaire de l'écart avec la température mesurée (Figure III-6).

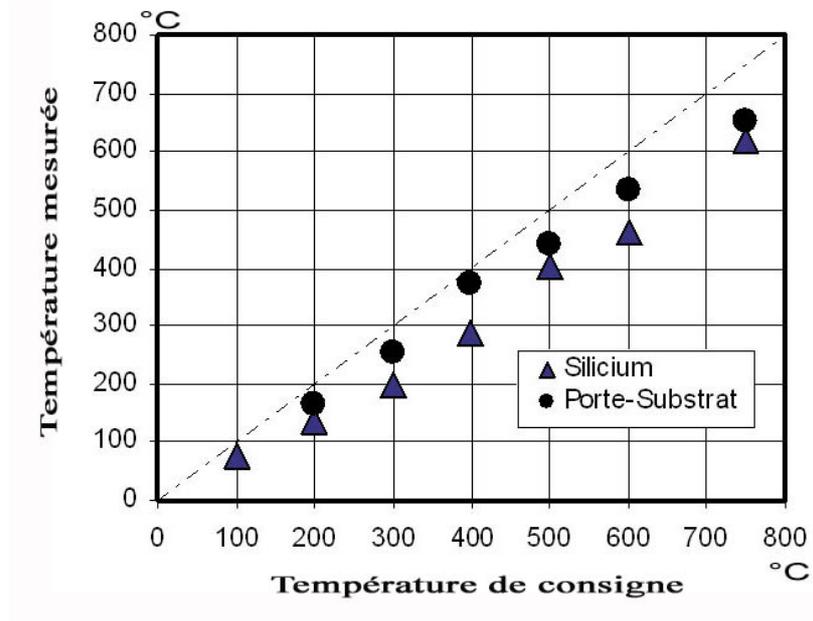


Figure III-6 : Evolution de la température mesurée en fonction de la température de consigne

Pour les substrats en acier et en TA6V, la température mesurée est intermédiaire entre celle du porte-substrat et celle du silicium. Le Tableau 10 donne les valeurs choisies durant le reste de l'étude et tout particulièrement dans le Chapitre IV. :

Tableau 10 : Température de consigne et température mesurée

| Température de consigne | Température mesurée |
|--|---------------------|
| 200 °C | 200 °C |
| 400 °C | 350 °C |
| 500 °C | 430 °C |
| 600 °C | 520 °C |
| 730 °C (température de consigne maximale atteinte) | 650 °C |

III.4.3. Le système de pompage

L'ensemble du groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire à palettes *SD-700* et d'une pompe turbomoléculaire à vitesse variable *Turbo-V 700 ICE MacroTorr*, permet d'obtenir un vide résiduel maximal de 10^{-5} Pa dans l'enceinte du réacteur. Le contrôle de la

pression est effectuée par une jauge capacitive Baratron *CDG VCMH-11* dans la gamme 10^3 à 10^{-1} Pa et une jauge à cathode froide de type Peening dans la gamme 10^{-1} à 10^{-6} Pa.

III.4.4. La structure d'excitation

III.4.4.1. Excitation micro-onde

L'énergie micro-onde nécessaire à la création du plasma est délivrée par un générateur SAIREM 2000 W. Les micro-ondes se propagent dans un guide rectangulaire standard (WR 34) suivant le mode TE_{10} . L'applicateur cylindrique a été optimisé par MES[©] de façon à générer à partir de ce mode unique de propagation, l'apparition de nombreux modes à l'intérieur du quartz, entraînant la création d'un plasma homogène. La puissance réfléchie, absorbée par la charge à eau, est minimisée grâce à des vis (ou "stubs" en anglais) d'accord (Figure III-4) qui pénètrent plus ou moins dans le guide d'onde.

III.4.4.2. Excitation radiofréquence

Un générateur radiofréquence ENI OEM-12A (1200W-1000V) permet de créer une polarisation négative au niveau de l'électrode du porte-substrat (Figure III-5). Une boîte capacitive en T est positionnée entre le générateur et l'électrode pour minimiser la puissance réfléchie.

III.4.5. Distribution de gaz

Des débitmètres massiques permettent de contrôler les débits des gaz plasmagènes comme l'oxygène (O_2 N55) ou l'argon (Ar N5.5), introduits au sommet du réacteur (Figure III-4) à l'aide d'une couronne de 10 mm de diamètre constituée de 16 orifices ($\varnothing=1,5$ mm). Le mélange argon plus précurseur (TMA) est injecté dans la partie basse du réacteur, l'injecteur est de forme annulaire de 60 mm de diamètre interne et il est constitué de 14 orifices ($\varnothing=0,3$ mm) orientés perpendiculairement au substrat.

Le TriméthylAluminium (TMA), liquide à température ambiante est entraîné par l'argon à l'aide du dispositif représenté sur la Figure III-7.

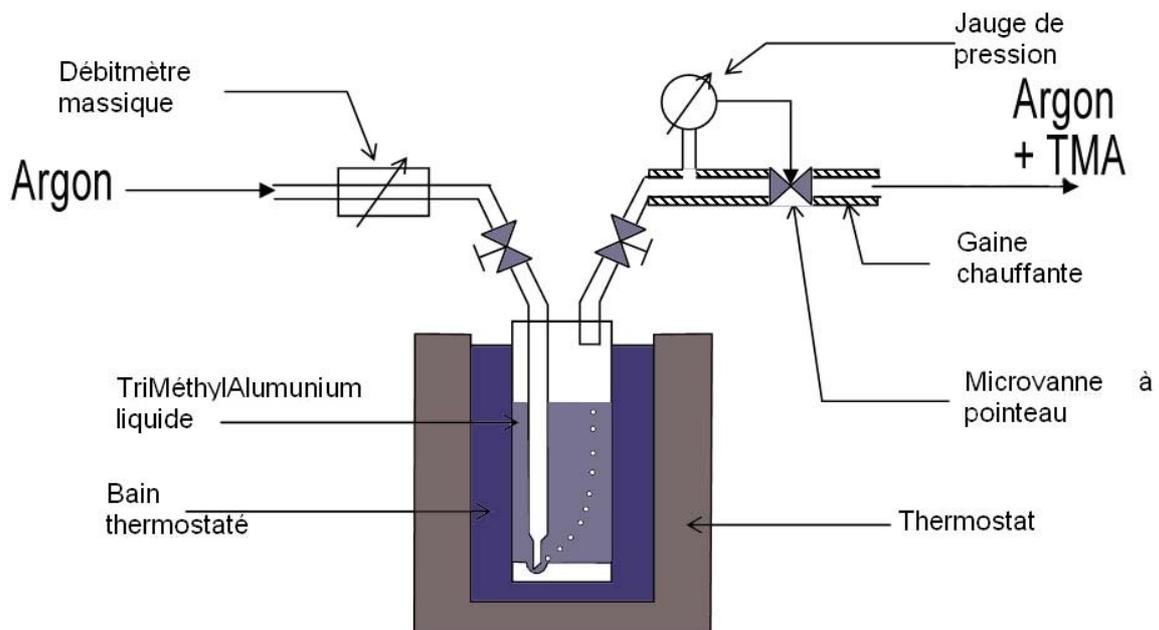


Figure III-7 : Système d'entraînement du triméthylaluminium

Le débit de TMA est déduit de sa pression de vapeur saturante selon l'Équation 11. L'équation de la vapeur saturante, déterminée par Bamford *et al*⁴⁴, est donnée par l'Équation 12.

$$D_{TMA} = \frac{P_V}{(P - P_V)} \times D_{Ar} \quad \text{Équation 11}$$

$$\log(P_V) = 10,403 - \frac{2148}{T} \quad \text{Équation 12}$$

Avec P_V : pression de vapeur saturante du TMA (Pa), P : pression de consigne (Pa), D_{Ar} : débit d'argon (sccm) et D_{TMA} : débit de TMA (sccm).

Pour éviter la condensation du TMA sur un point froid dans la ligne d'alimentation, celle-ci est chauffée 20 °C au dessus de la température du bain (environ 55 °C). Les valeurs obtenues pour le débit de TMA sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11: Valeurs de débit de TMA en fonction de la pression

| Pression de consigne (Pa) | Température (°C) | Pression de vapeur saturante du TMA (Pa) | Débit TMA (sccm) |
|---------------------------|------------------|--|------------------|
| 875×10^{-2} | 35 | 19,62 | 1,52 |
| 438×10^{-2} | 35 | 19,62 | 3,13 |
| 220×10^{-2} | 35 | 19,62 | 6,68 |
| 155×10^{-2} | 35 | 19,62 | 10 |

III.4.6. Procédure de dépôt

La procédure suivie, et particulièrement les étapes avant la phase proprement dite de dépôt, vont conditionner la surface du substrat et donc l'interface du couple substrat-dépôt. Il est par conséquent nécessaire d'avoir des étapes identiques, reproductibles et parfaitement identifiées. La procédure est donnée ci-dessous :

- ✚ Nettoyage des substrats à l'aide de solvants (éthanol puis acétone) dans un bain à ultrasons,
- ✚ Mise en place des échantillons sur le porte-substrat,
- ✚ Pompage turbomoléculaire pour atteindre une pression résiduelle de 10^{-2} Pa,
- ✚ Plasma de nettoyage à l'argon (Débit 50 sccm, P=1 Pa avec -500 V de polarisation),
- ✚ Attente de 15 min,
- ✚ Chauffage du porte-substrat à la température de consigne avec un palier de stabilisation,
- ✚ Réglage du débit d'oxygène,
- ✚ Création du plasma micro-onde puis radiofréquence ; accord de ces deux plasmas en minimisant les puissances réfléchies respectives,
- ✚ Introduction du TMA **(DEBUT DU DEPOT),**
- ✚ Fermeture de la vanne d'alimentation en TMA **(FIN DU DEPOT),**
- ✚ Coupure de la puissance radiofréquence puis micro-onde,
- ✚ Fermeture de la vanne d'alimentation en oxygène,
- ✚ Purge de la ligne de TMA,
- ✚ Remise à l'air après refroidissement complet.

III.4.7. Paramètres de dépôt

Le travail réalisé par H. Hidalgo⁹⁶, dans le cadre de son travail de thèse dont l'objectif était la maîtrise du procédé de dépôt d'alumine PECVD sur des substrats de silicium (100) a permis d'identifier les paramètres prépondérants.

L'influence de la vitesse de pompe, du débit d'oxygène, du débit de TMA, de la température, de la puissance micro-onde, de la polarisation, de la distance injecteur / substrat ainsi que du mode de préparation de la surface du substrat avant dépôt (présence ou non d'un plasma d'argon (50 sccm, 1 Pa, 1000 W, -500 V, 15 min) avant le chauffage) a été menée via un plan de criblage qui nécessitait 2 valeurs par facteur.

Ce plan de criblage a permis de dégager les quatre paramètres expérimentaux ayant la plus forte influence sur les propriétés des dépôts en terme de bonne qualité de couche (faible teneur en OH, vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique, densité ...)

Tableau 12 : Paramètres standard de dépôt PECVD avec en gras les paramètres fixés pour le reste de l'étude

| Température (°C) | Pression (Pa) | Polarisation (V) | Distance (cm) | Débit O ₂ (sccm) | Débit TMA (sccm) | Puissance micro-onde (W) | Temps (min) |
|------------------|---------------|------------------|---------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|-------------|
| 350 | 2 | -50 | 4 | 125 | 3 | 1600 | 10 |

En effet, il a montré que certains paramètres n'influent que très peu sur la qualité des films : la durée de dépôt conduit à une variation linéaire de la prise de masse en fonction du temps, la puissance micro-onde dans la gamme 1000 à 1600 W n'a aucune influence, le débit d'oxygène toujours en large excès par rapport au TMA n'induit aucune modification. En revanche, l'influence des paramètres, pression, température, distance du porte-substrat et polarisation semble beaucoup plus importante sur la qualité des films. Les paramètres qui ont peu d'influence ont par conséquent été fixés et sont donnés dans le Tableau 12 avec l'ensemble des conditions standard.

III.4.8. Conclusion

Les paramètres sélectionnés feront donc l'objet d'une étude sur la "qualité" des films PECVD, complétée par la caractérisation de la morphologie des splats et des couches APS obtenues sur ces films. L'étude sera réalisée à l'aide d'outils statistiques tels les plans d'expériences et l'analyse en composantes principales (ACP) (paragraphe III.7).

III.5. Etude des surfaces et des interfaces

Afin de faire un choix parmi le très grand nombre de techniques existantes, il a été nécessaire d'établir clairement la nature des renseignements recherchés. La définition de ces objectifs a révélé la nécessité d'utiliser plusieurs techniques et le choix a donc résidé dans la combinaison des techniques complémentaires les plus performantes et les plus adaptées. Il faut par conséquent connaître leurs domaines d'application respectifs ainsi que leurs possibilités et leurs limites. Dans cette étude, l'objectif est de répondre aux questions suivantes :

- Mesurer l'épaisseur d'oxyde,
- Identifier et étudier l'évolution de la structure en surface,
- Déterminer la composition des produits d'oxydation et de l'interface avec le métal sous-jacent,
- Visualiser la distribution relative des éléments dans la couche et à l'interface.

Afin d'alléger la rédaction de ce chapitre et d'en faciliter la lecture, le choix a été fait de résumer l'ensemble des techniques utilisées sous la forme d'un grand schéma (Figure III-8), la description de chacune des techniques étant donnée en annexe.

III.5.1. Schéma bilan des analyses de surface

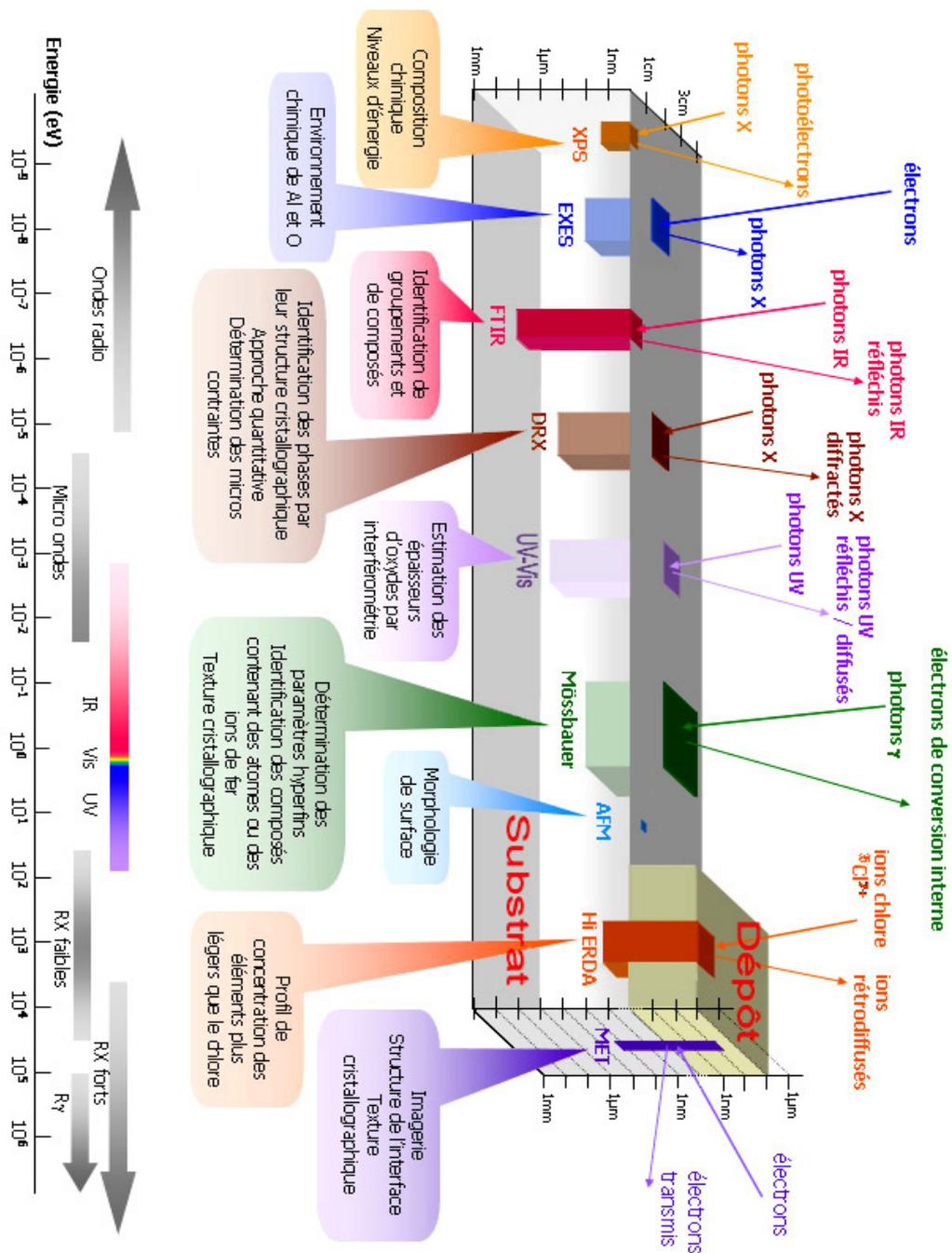


Figure III-8 : Bilan des analyse de surfaces et d'interface précisant la taille des zones analysées, les profondeurs, les espèces mises en jeu et leurs intérêts.

III.5.2. Présentation des annexes sur les techniques de caractérisation

Pour répondre à chacune des questions, différentes techniques sont susceptibles d'être utilisées. Certaines d'entre elles peuvent être considérées, de par leur utilisation courante depuis de nombreuses années, comme des méthodes classiques. La plupart de ces techniques reposent sur les interactions rayonnement-matière. Le descriptif de chacune des techniques est donné en annexe :

- ✓ Annexe I-A : Microscopie électronique à balayage (*MEB*)
- ✓ Annexe I-B : Microscopie électronique à transmission (*MET*)
- ✓ Annexe I-C : Microscopie à force atomique (*AFM*)
- ✓ Annexe I-E : Diffraction des rayons X (*DRX*)
- ✓ Annexe I-F : Spectroscopie UV/Visible
- ✓ Annexe I-G : Spectroscopie Infrarouge (*FTIR*)
- ✓ Annexe I-H : Spectroscopie Mössbauer
- ✓ Annexe I-I : Spectroscopie de photoélectrons X (*XPS*)
- ✓ Annexe I-J : Electron-induced X-ray Emission Spectroscopy (*EXES*)
- ✓ Annexe I-K : Elastic Recoil Detection Analysis (*ERDA*)

III.6. Etude des dépôts

Les techniques permettant de déterminer les propriétés des dépôts sont décrites dans cette partie, avec en particulier les méthodes servant à définir l'adhésion du couple substrat-dépôt.

III.6.1. Caractérisation de l'adhérence

La liaison entre deux matériaux peut se présenter sous différentes natures : accrochage mécanique, adsorption physique, liaison chimique, diffusion d'espèces, forces électrostatiques... La mesure de l'adhérence consiste à déterminer la force minimale qui doit être appliquée pour provoquer la rupture de ces liaisons. Dans les paragraphes qui suivent

trois techniques sont décrites, deux concernant les films minces et une concernant les dépôts épais.

III.6.1.1. Test de la rayure ou Scratch test pour les films minces

A part le test du scotch, le test de la rayure (*Figure III-9*) est le plus développé pour les dépôts minces (de l'ordre du micromètre). Cette technique consiste à appliquer en une seule passe une charge (L) normale sur le dépôt grâce à un indenteur Rockwell C correspondant à un cône en diamant d'angle 120° et de $200\ \mu\text{m}$ de rayon de courbure au sommet. La vitesse de déplacement sur le dépôt est de $1\ \text{mm/s}$.

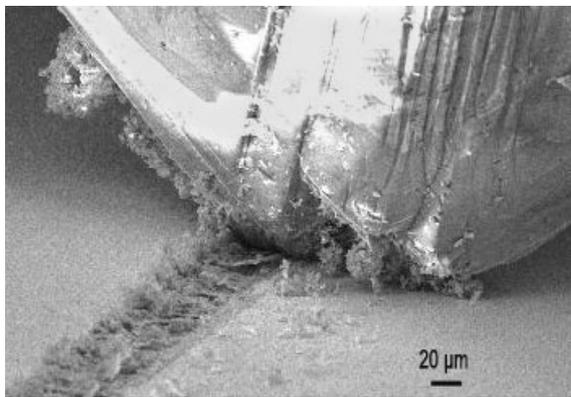


Figure III-9 : Photographie MEB d'une pointe diamant rayant la surface d'un dépôt céramique¹⁴⁵

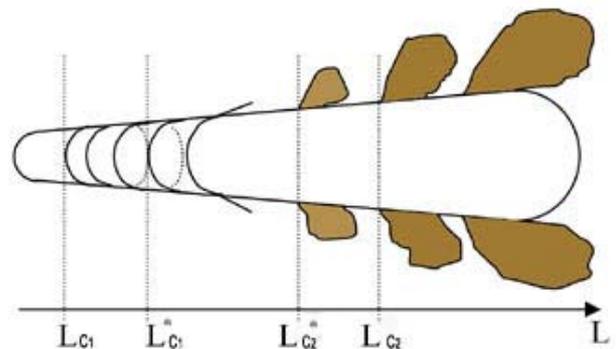


Figure III-10 : Modes d'endommagement observable après le passage de la pointe diamant avec une charge normale croissante¹⁴⁶

Différents modes d'endommagement¹⁴⁷ peuvent être observés sur la surface du dépôt : l'apparition des premières fissures en arc de cercle à l'arrière de l'indenteur est notée L_{C1} (*Figure III-10*), elle correspond au relâchement des contraintes en tension induites par les forces de frottement de l'indenteur. Dans le cas où l'échantillon est ductile, des fissures s'initient à l'avant de la pointe, au sommet du bourrelet frontal et sont notées L_{C1*} . La charge critique L_{C2*} correspond à l'écaillage cohésif qui intervient sous l'effet de la propagation des fissures dans le dépôt à une profondeur inférieure à l'épaisseur du dépôt. Enfin, lorsque les fissures se propagent à l'interface substrat-dépôt, les éclats sont dites adhésives et la charge critique correspondante est L_{C2} . L'écaillage intervient pour minimiser l'énergie élastique emmagasinée à cause des contraintes compressives devant l'indenteur.

III.6.1.2. Test d'adhésion/cohésion pour les dépôts APS

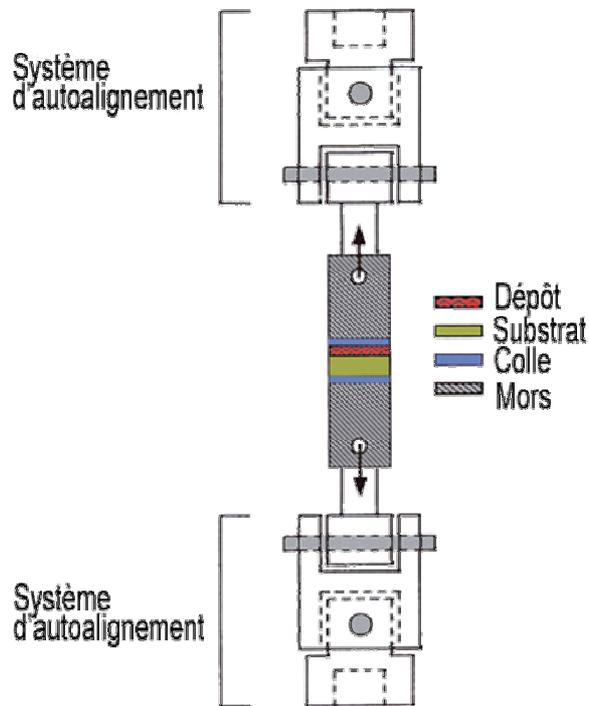


Figure III-11 : Montage de mesure de l'adhérence par traction¹⁴⁸

Le schéma de principe du test d'adhésion/cohésion (A/C test) est donné sur la Figure III-11. Deux éprouvettes de traction ($\varnothing = 25$ mm) sont collées de part et d'autre de l'échantillon revêtu. La force nécessaire à la rupture de l'interface substrat-dépôt (F_R) (en N) permet, connaissant l'aire de contact du dépôt avec le substrat (S) (en m^2) d'accéder à l'adhérence σ (Pa) selon l'Équation 13.

$$\sigma = \frac{F_R}{S} \quad \text{Équation 13}$$

Ce test est normé (ASTM C633-79¹⁴⁹) mais il présente cependant des limitations attribuables principalement au collage des éprouvettes et à leur alignement : dans le cas de dépôts poreux, une diffusion excessive de la colle dans le dépôt vers le substrat peut induire des résultats surestimés alors qu'un mauvais alignement introduira une composante de contrainte de cisaillement abaissant la valeur. Ce procédé ne permet de mesurer que des valeurs d'adhérence intermédiaires car la résistance limitée des colles utilisées (inférieure à 80

MPa) conduit à des ruptures colle-substrat ou colle-dépôt et non à l'interface que l'on souhaite caractériser.

III.6.1.3. Multifissuration par flexion 4-points*

Ce procédé ne conduit pas à une valeur d'adhérence mais permet d'avoir des informations comparatives entre les échantillons. Il est basé sur une étude statistique dans laquelle la rupture du film est induite par le défaut le plus sévère dans le film. Initiée par Mezin *et al.*^{150,151} cette méthode a été appliquée aux dépôts d'oxydes par Le Niniven¹⁵² et Abgrall¹⁵³, le schéma de principe est montré sur la Figure III-12. Le positionnement de l'échantillon entre les appuis est, quant à lui, présenté sur la Figure III-13.

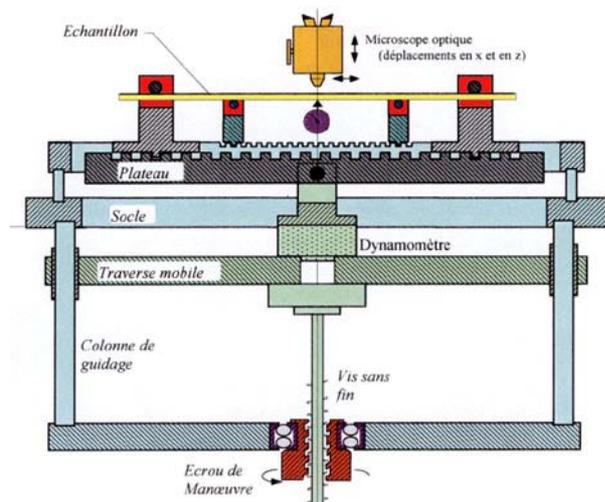


Figure III-12 : Dispositif de flexion 4 point

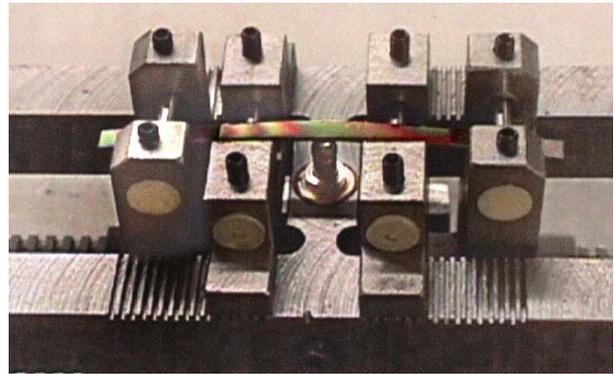


Figure III-13 : Vue des appuis et de l'échantillon sur le montage de flexion 4 point

Cet essai adapté au cas de revêtements fragiles sur un substrat ductile consiste à étudier le réseau de fissures formé dans le revêtement sous l'action d'une contrainte extérieure uniforme et uniaxiale. Le nombre et la position des fissures sont relevés en utilisant un microscope optique le long d'une ligne préalablement définie parallèlement à la direction de sollicitation. On incrémente progressivement la déformation, en augmentant la force

* En collaboration avec E. Abgrall, ENSIL, SPCTS

extérieure appliquée, pour laquelle on relève à nouveau le nombre et la position des fissures. Il est donc possible d'observer un grand nombre de fissures au cours de la même expérience. Ce nombre important permet d'appliquer un traitement statistique, utile pour prendre en compte le caractère aléatoire de la rupture fragile.

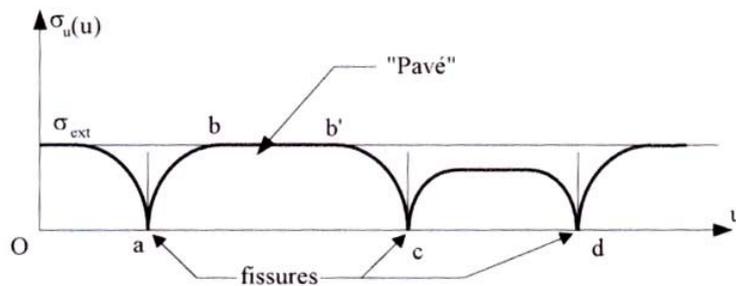


Figure III-14 : Evolution de la contrainte normale dans un dépôt fissuré

La portion de revêtement comprise entre deux fissures est appelée "pavé" (Figure III-14). La formation d'une fissure s'accompagne d'un phénomène de relaxation de contrainte (σ_u). La contrainte est nulle au niveau de la fissure et elle est maximum au centre du pavé. Dans la mesure où les fissures sont suffisamment éloignées, d'autres apparaîtront dans la zone non relaxée.

La distribution évolue progressivement vers un maximum bien défini au centre du pavé. La contrainte est alors la plus forte dans les pavés les plus longs, qui cassent en pavés de longueur égale. Ce processus conduit à l'ordonnancement du réseau de fissures avec l'augmentation de la densité de fissure. L'histogramme des distances interfissures (Figure III-15) décrit le nombre et la taille des fissures.

Cet histogramme permet de déterminer la densité de probabilité de rupture (DPR), notée $F(\varepsilon)$, qui est la probabilité pour que, sous une sollicitation mécanique extérieure, une fissure se forme dans un volume élémentaire de dépôt. Exprimée en unité de longueur, elle caractérise la fragilité apparente du revêtement par l'intermédiaire du réseau de fissures, donc des défauts initiateurs de rupture. Elle traduit en particulier l'homogénéité du revêtement.

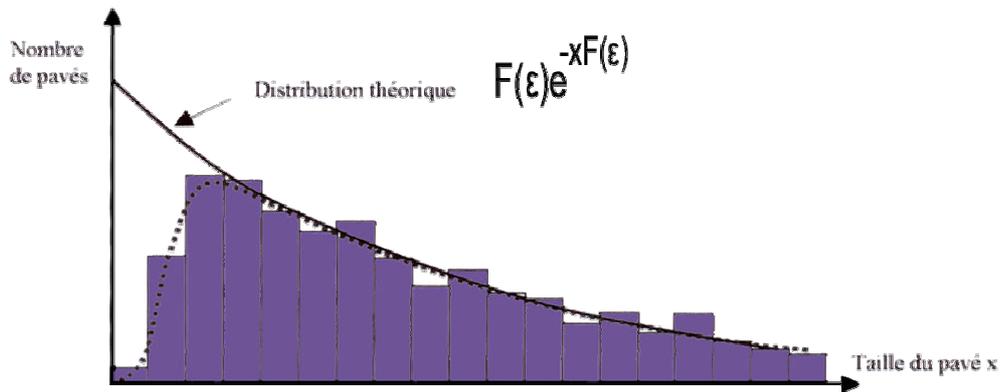


Figure III-15 : Histogramme des distances interfissures

La charge correspondant à l'apparition de la première fissure et la forme des courbes de densité de probabilité de rupture en fonction de la déformation sont visibles sur la Figure III-16. Ces courbes permettent d'évaluer l'homogénéité du dépôt, en effet une courbe verticale représente le fait que toutes les fissures apparaissent pour une déformation identique et traduit donc une grande homogénéité dans le film.

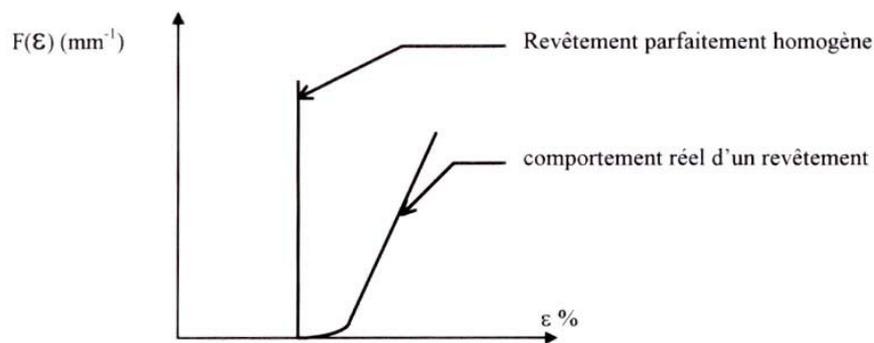


Figure III-16 : Courbe de densité de probabilité de rupture en fonction de la déformation imposée

Pour l'étude qui est réalisée dans le Chapitre VI, basée sur les plans d'expériences, il a été nécessaire de choisir deux valeurs numériques : la première est la déformation à laquelle intervient la première fissure et la seconde est la valeur $F(\epsilon)$ correspondant à la densité de probabilité de rupture.

III.6.2. Mesure de porosité*

Les méthodes électrochimiques sont très largement utilisées afin de déterminer le taux de porosité des films^{154,155,156,157}. Elles s'appuient toutes sur 2 méthodes :

- Méthode stationnaire : elle correspond soit à la mesure de densité de courant en fond de pore, soit à la mesure de densité de courant d'échange d'un couple redox, soit à la mesure d'un potentiel de corrosion, soit à la mesure d'une résistance de polarisation.
- Méthode non stationnaire : elle correspond à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Pour réaliser un spectre, un signal de faible amplitude, (tension entre 5 à 50 mV), est appliqué à l'échantillon sur une gamme de fréquences allant de 0,001 Hz à 100000 Hz. La partie réelle (la résistance) et la partie imaginaire (la capacité) sont enregistrées. La forme du spectre EIS obtenu permet d'identifier l'échantillon à un modèle de circuit électrique.

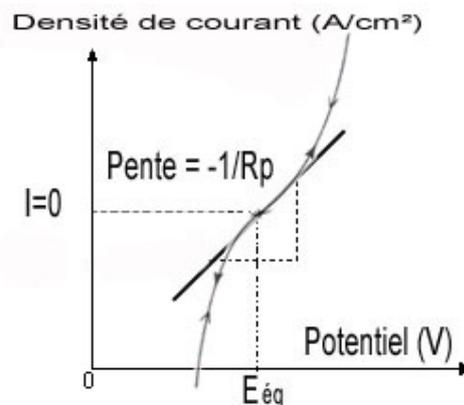


Figure III-17 : Principe de la détermination de la valeur de la résistance de polarisation

Le choix s'est porté sur la mesure de la résistance de polarisation : cette méthode s'appuie sur la mesure de la densité de courant entre l'électrode de travail (échantillon) et la contre électrode en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail. Au voisinage de $I=0$, la droite $\Delta E/\Delta I$ (Figure III-17) est appelée résistance de polarisation et représente le transfert d'électrons à l'interface métal/électrolyte. La caractéristique majeure de cette grandeur est sa

* En collaboration avec A. Maître, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555, Nancy

proportionnalité avec la surface active de l'électrode de travail (surface permettant l'échange d'électrons entre le milieu électrolytique et l'électrode de travail).

Par conséquent, plus la surface est importante, plus la valeur de résistance de polarisation sera petite.

La valeur de porosité interconnectée sera définie comme le rapport de la résistance de polarisation de l'échantillon recouvert (R) sur celle d'un échantillon de référence non recouvert (NR):

$$P = \frac{I_{corr_R}}{I_{corr_{NR}}} = \frac{Rp_{NR}}{Rp_R} \quad \text{Équation 14}$$

avec $I_{corr} = \frac{\beta}{Rp}$ selon l'équation de Butler-Volmer¹⁵⁸

β étant fonction de l'électrolyte utilisé et I_{corr} : le courant de corrosion.

Cette relation ne sera valable que dans le cas d'un revêtement non-conducteur sur un substrat conducteur. Il sera alors possible d'obtenir une évaluation de la porosité interconnectée par simple rapport des résistances de polarisation.

III.6.3. Mesure des contraintes : méthode de la flèche

Les contraintes apparaissent durant le procédé de dépôt, ou pendant les traitements post-dépôt. Elles jouent un rôle important sur les propriétés physiques des films, tout particulièrement sur leur dureté et leur adhérence¹⁵⁹. Les principales techniques permettant de mesurer les contraintes ont été décrites par Withers *et al.*¹⁶⁰ : Méthode de la flèche, technique du trou incrémental, diffraction des rayons X, des électrons, des neutrons, des ultrasons, spectroscopie Raman ...

Compte tenu du caractère amorphe aux rayons X des films élaborés par PECVD et de sa facilité de mise en œuvre, la méthode de la flèche a été utilisée. Elle consiste à mesurer, soit durant le dépôt (APS), soit *ex situ* (PECVD), la déformation du couple substrat-dépôt. Un film en compression tend à s'allonger et déforme le substrat en le rendant convexe (coté film).

Réciproquement en tension le film provoque le phénomène inverse et le substrat devient concave (Figure III-18).

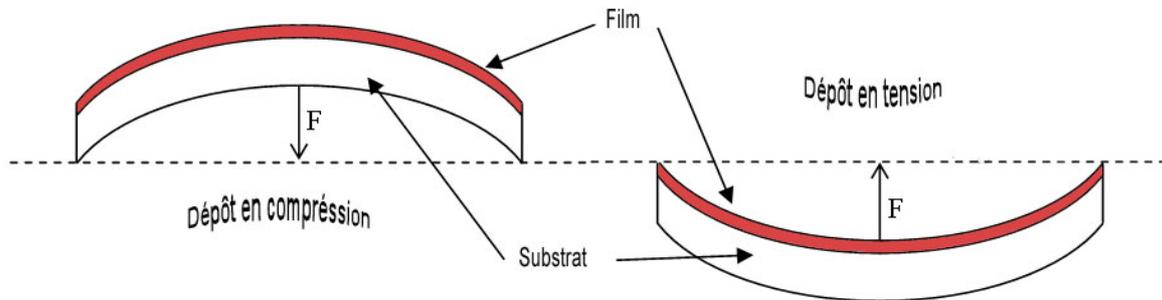


Figure III-18 : Forme de la courbure en fonction du type de contrainte

L'utilisation de l'équation de Stoney¹⁶¹ permet, à partir du rayon de courbure de déterminer les contraintes totales σ dans le film.

$$\sigma = E_s \frac{e_s^2}{6e_f} \left(\frac{1}{R_{initial}} - \frac{1}{R_{final}} \right) \quad \text{Équation 15}$$

$$R = \frac{L_m^2}{8F} \quad \text{Équation 16}$$

avec E_s : module d'Young du substrat (Pa), e_{sf} : épaisseur du substrat ou du film (mm), R : rayon de courbure (mm), L_m : longueur de mesure (mm) et F : flèche (mm).

En considérant que les contraintes ne s'appliquent que dans un plan correspondant au dépôt, il existe deux composantes dans des directions perpendiculaires ; on peut donc introduire une déformation de Poisson dans le plan. En considérant que le module d'Young est isotrope et que la composante perpendiculaire au plan de référence est nulle, on peut remplacer le module d'Young du substrat par son module biaxial ($E_s^* = \frac{E_s}{1-\nu_s}$) dans le calcul des contraintes¹⁶².

De façon conventionnelle, un dépôt en compression (de forme convexe) possède une valeur σ négative alors qu'un dépôt en tension (concave) a une valeur de contrainte σ positive.

La mesure de la flèche est effectuée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK IIA SLOAN qui suit la courbure de l'échantillon avant et après dépôts. L'échantillon repose sur un support trois points (Figure III-19). La taille des échantillons est 4 x 15 mm².

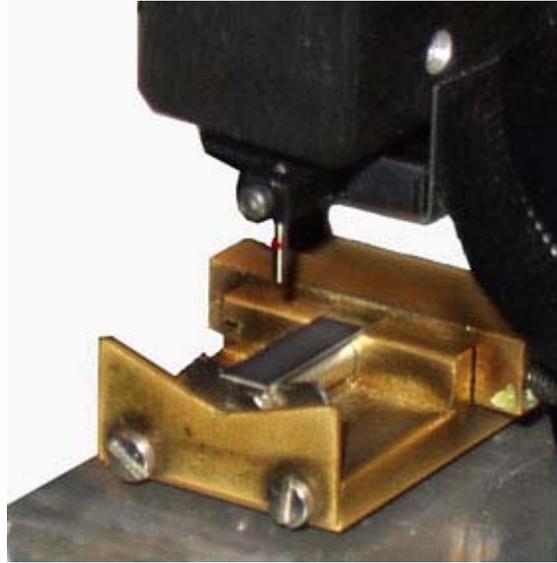


Figure III-19 : Support des échantillons pour la détermination de la courbure à l'aide d'un profilomètre

La contrainte totale σ représente la somme des contraintes thermique σ_{th} et intrinsèque σ_i . La contrainte thermique provient de la température de réalisation du dépôt. Lorsque cette température diffère de la température ambiante, une contrainte apparaît due aux différences de coefficient de dilatation des matériaux.

$$\sigma_{th} = \int_{T_{dépôt}}^{T_{ambiante}} E_{dépôt} (\alpha_{substrat} - \alpha_{dépôt}) dT \quad \text{Équation 17}$$

$$\sigma_{th} = E_{dépôt}^* (\alpha_{substrat} - \alpha_{dépôt}) (T_{ambiante} - T_{dépôt}) \quad \text{Équation 18}$$

Les contraintes intrinsèques déduites de la différence entre les deux autres valeurs sont fortement liées au mode d'élaboration et à la croissance des films.

III.7. Méthode statistique d'analyse de données : Plan d'expériences et Analyse en Composantes Principales*

III.7.1. Plan d'expériences

Définis par la norme ISO 3534-3, ils constituent une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et reproductible. Un certain nombre de termes spécifiques sont utilisés dans les plans d'expériences :

- Plans de criblage ("screening" en anglais) : ils permettent l'estimation des coefficients de modèle afin de déterminer leur poids et leur direction.
- Plans de surface de réponse : la modélisation s'exprime dans ce cas sous la forme d'une équation polynomiale. Le but de ce type de plan est de rechercher une solution permettant d'atteindre le point de fonctionnement visé ou d'optimiser sous contraintes¹⁶³.
- Facteur (ou entrée) : paramètre étudié, il peut être soit numérique, soit discret pour un plan de criblage mais obligatoirement numérique pour un plan de surface de réponse,
- Modalité : valeur prise par les facteurs,
- Réponse (ou sortie) : grandeur mesurée à chaque expérience, elle est obligatoirement numérique.

Le principe consiste à déterminer la variation des diverses réponses du système suivant la variation des variables d'entrée. La solution du modèle du plan pour une réponse \hat{Y} est une combinaison linéaire des poids W des k facteurs X à une constante C près qui minimise la somme des carrés des écarts entre les valeurs simulées par le modèle \hat{Y} et les valeurs expérimentales Y issues de n expériences (Équation 19).

Équation 19

$$\hat{Y} = C + \sum_{i=1}^k W_i X_i$$

* En collaboration avec S. Karam et A. Bessaudou, Equipe C2M, IRCOM

Le nombre d'inconnues du système p est défini par :

$$p = \sum_{i=1}^n (k_i - 1)$$

Équation 20

La matrice du modèle $X(n,k+1)$ est reliée à la matrice des sorties $Y(1,n)$ par la matrice des coefficients $\hat{a}(1,k+1)$; le calcul de cette dernière par la méthode des moindres carrés constitue la résolution du plan.

$$Y = \hat{a}X \text{ d'où } \hat{a} = X^{-1}Y$$

Équation 21

Or la matrice X n'est en général pas carrée (pour qu'elle soit carrée, il faut que le nombre d'expériences soit égal au nombre d'inconnues), elle est par conséquent non-inversable. Le produit de X par sa transposée (X^t) permet d'obtenir la matrice d'information, matrice carrée $(k+1,k+1)$. La matrice de dispersion, inverse de la matrice d'information, existe si $\det(X^t.X)$ est différent de 0. Il faut donc multiplier les deux côtés de l'équation par la transformée de X pour pouvoir obtenir \hat{a} .

$$\hat{a} = (X^t.X)^{-1} \times (X^t.Y)$$

Équation 22

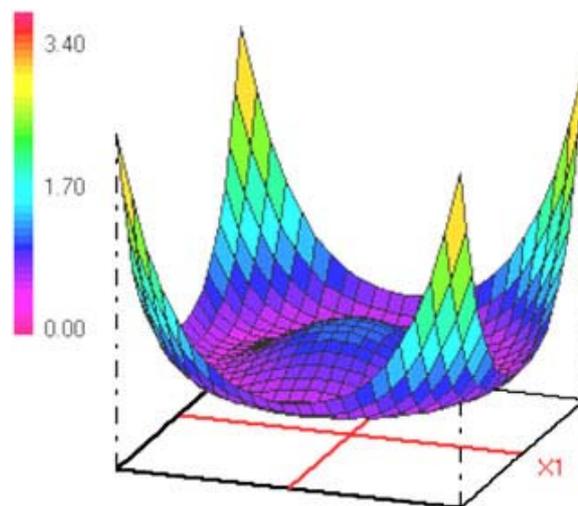


Figure III-20 : Répartition 3D de l'erreur sur l'estimation pour un plan de Doelhert circulaire donné par le logiciel NEMRODW©

On obtient donc une matrice des coefficients à dont chaque ligne correspond au poids de variation de la modalité de référence vers la modalité désirée.

Afin d'étudier l'ensemble des sorties dans tout l'espace considéré un plan de Doehlert circulaire a été utilisé. Compte tenu de la répartition des expériences, ce type de plan entraîne une erreur plus importante au sommet de l'espace considéré comme on peut l'observer sur la Figure III-20.

Le plan d'expériences sera utilisé pour étudier les propriétés des couches en fonction des valeurs des paramètres les plus importants dans la réalisation des films d'alumine PECVD.

III.7.2. Analyse en composantes principales

III.7.2.1. Principe

L'analyse d'un tableau de données devient rapidement difficile à interpréter dès que le nombre de colonnes et de lignes devient important, l'aide d'outils statistiques s'avère indispensable. L'Analyse en Composantes Principales (ou ACP) est une technique mathématique permettant de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. Elle permet de présenter sous forme graphique, le maximum d'informations contenues dans un tableau de données.

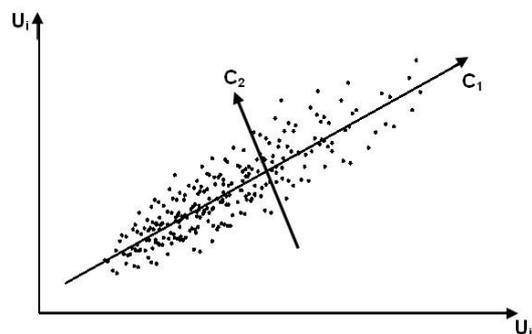


Figure III-21 : Changement d'axe issu de l'ACP

Son but est de trouver un ensemble de M vecteurs orthogonaux dans l'espace des données qui prennent le mieux en compte la variance des données. On projette alors les données de leur espace à N dimensions originel vers le sous-espace à M dimensions défini par ces vecteurs et on procède alors à une réduction de dimensionnalité qui contient généralement la plupart des informations intrinsèques des données originelles.

Parmi toutes les directions possibles l'ACP a pour but de rechercher l'axe qui visualise au mieux les individus, c'est-à-dire celui pour lequel la variance des individus est maximale. La première composante principale est donc prise le long de la direction de la variance maximum (Figure III-21). La seconde composante principale est contrainte de se situer dans le sous-espace perpendiculaire au premier. A l'intérieur de ce sous-espace, elle pointe dans la direction de la variance maximum. Ensuite, la troisième composante principale (si besoin est) est prise dans la direction de la variance maximum du sous-espace perpendiculaire au deux premiers, etc.

Cette analyse statistique permet soit de déterminer la corrélation entre les variables (colonne du tableau de données), soit de déterminer la similitude des expériences (lignes du tableau). L'utilisation d'axes principaux conduit à des corrélations du premier ordre (variation linéaire uniquement).

III.7.2.2. Résolution et analyse des résultats

Une résolution matricielle par diagonalisation de la matrice des corrélations¹⁶⁴ donne accès aux valeurs propres des vecteurs ainsi qu'aux coordonnées des variables dans l'espace des composantes principales.

La représentation sous forme graphique de la projection de la variable X_j sur le $k^{\text{ième}}$ axe principal (C_k) est établie à partir du coefficient de corrélation entre ces deux variables :

$$r_{jk} = r(X_j, C_k) = \frac{\sum_{i=1}^N X_{ij} C_{ik}}{N \sqrt{\lambda_k}}$$

Équation 23

Les valeurs propres λ_i représentent les variances des individus sur les axes principaux correspondants, la somme de ces valeurs propres représente l'ensemble de l'espace.

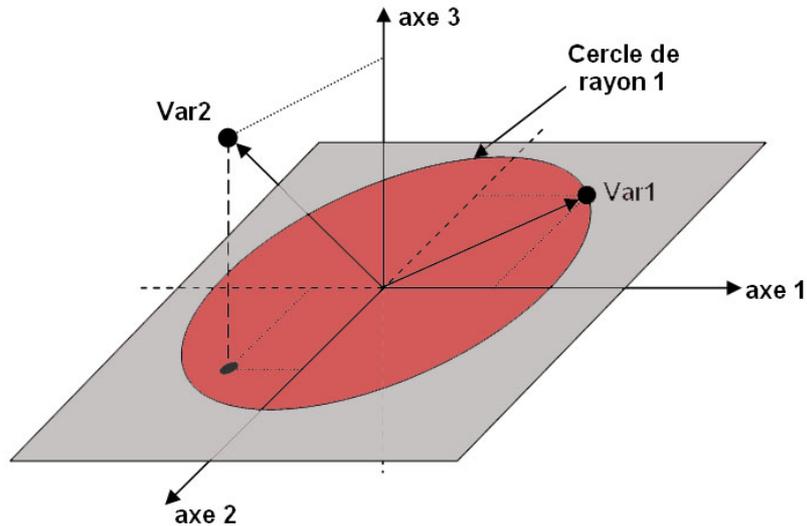


Figure III-22 : Représentation de la projection dans le plan par ACP

Le but de l'ACP est de réduire le nombre de dimensions d'un système et donc de choisir les plus représentatives : il faut donc exploiter les axes représentant plus d'informations que les axes des variables réelles. Seuls ceux ayant une valeur propre supérieure à 1 seront donc utilisés pour la représentation (critère de Kaiser) : ceci se limite dans la plupart des cas à 2 ou 3 axes.

La représentation en 2 dimensions permet une bonne lecture des données. Si 3 axes doivent être utilisés, 3 représentations en 2 dimensions sont nécessaires. La Figure III-22 représente la position de 2 variables Var 1 et Var 2 parmi un nombre important de variables, dans un espace à 3 dimensions. Comme la variable Var 1 est déjà dans le plan Axe1/Axe2, l'extrémité de son vecteur (normé par définition) est positionnée sur le cercle de rayon 1. Au contraire, si le vecteur n'est pas dans le plan de projection (Var 2 par rapport à Axe1/Axe2), sa projection aura une norme inférieure à 1. Une même projection peut être effectuée dans des espaces à n dimensions.

L'analyse des corrélations se fait sur l'observation des vecteurs. Si leur norme est inférieure à 0,7, on considère qu'il n'y a pas assez d'informations pour étudier cette variable. L'angle trop important entre le vecteur de var2 (Figure III-22) et le plan induit une réduction de la norme du vecteur projeté dans le plan.

Les graphiques se lisent de la manière suivante (Figure III-23) :

- 2 variables i , et i' corrélées ont des vecteurs colinéaires et donc un angle $(O_i, O_{i'})$ faible, exemple : variable 3 et variable 4,
- 2 variables inversement corrélées ont des vecteurs opposés (angle de 180°), exemple : variable 1 et variable 3
- Si l'angle entre les vecteurs est de 90° , aucune corrélation n'existe entre les variables : elles sont indépendantes, exemple : variable 1 et variable 5.

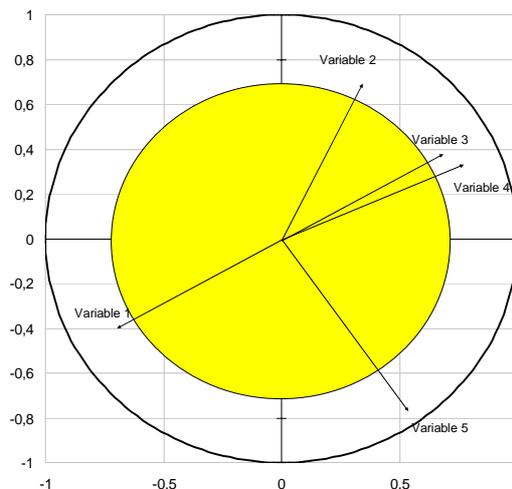


Figure III-23: Cercle des corrélations obtenues par ACP

Cet outil statistique permettra d'étudier l'évolution des propriétés des films en fonction des autres propriétés à la différence des plans d'expériences qui ne permettent d'étudier que les propriétés (ou réponses) en fonction des paramètres d'entrée. La représentation conjointe des variables (propriétés) et des individus permettra au final de présenter la morphologie des splats en fonction de toutes les propriétés des sous-couches d'alumine obtenues par PECVD.

III.8. Conclusion

Les dispositifs expérimentaux des procédés de dépôt ainsi que le protocole opératoire et les paramètres choisis ont été décrits dans ce chapitre. Le nombre important de techniques de caractérisation des surfaces et interfaces a conduit à présenter ces informations sous la forme d'un schéma décrivant le type d'interactions rayonnement / matière mises en jeu et la taille de la zone étudiée. Dans le but d'étudier les propriétés mécaniques des films, la description des essais permettant de caractériser l'adhérence des couches a été détaillée.

L'utilisation d'outils statistiques permettant d'établir des corrélations entre les paramètres de dépôts et les propriétés des films est nécessaire. Pour cela, les plans d'expériences et l'analyse en composantes principales ont été explicités de façon synthétique.

Tous ces "outils" seront utilisés dans les chapitres suivants afin d'étudier les modifications de surface liées à l'interaction plasma / substrat avant la phase de dépôt, puis lors de la formation des couches et des duplex.

Chapitre IV. : Caractérisation des surfaces

IV.1. Introduction

L'obtention de dépôts avec l'assistance de plasma thermique ou de plasma hors équilibre thermodynamique implique l'exposition du substrat à des espèces très réactives tel l'oxygène atomique, d'où la formation d'oxyde superficiel. La présence d'oxyde influe sur l'amélioration ou la détérioration de l'adhésion des dépôts. Cependant parler d'oxyde en général revient à ignorer les contributions respectives jouées par leur nature et leur proportion. Afin de définir par la suite les contributions des oxydes sur l'adhésion, ce chapitre s'est attaché à analyser la nature, la structure et l'épaisseur des oxydes formés. Il est divisé en 2 grandes parties : la première porte sur l'étude de la surface des substrats TA6V, puis acier 316L avant le dépôt PECVD ; la deuxième partie, similaire à la première, s'attache à l'étude des surfaces juste avant le dépôt APS. Le choix des échantillons a été fait en tenant compte des étapes préliminaires aux dépôts en faisant varier les températures de préchauffage. Le Tableau 13 résume les différentes techniques d'analyse et leur utilisation.

Tableau 13 : Techniques de caractérisation utilisées

| Nature du substrat | Technique de caractérisation | Propriétés recherchées |
|--------------------|------------------------------|---|
| TA6V/Acier | Diffraction des rayons X | Structure cristallographique (hors amorphe) |
| TA6V/Acier | Spectroscopie UV/Visible | Epaisseur des films d'oxyde |
| TA6V/Acier | Spectroscopie IR | Identifications des groupements |
| Acier | Mössbauer | Identifications des oxydes de fer et des interfaces métalliques |
| TA6V/Acier | Spectroscopie XPS | Composition chimique |
| TA6V | Spectroscopie EXES | Liaisons chimiques et épaisseur de l'aluminium en surface |

IV.1.1. Etat de surface

Dans ce chapitre, il a été décidé de travailler sur des substrats préalablement polis selon la gamme de polissage donnée dans le paragraphe III.2.1., bien que les dépôts par projection plasma sont normalement réalisés sur une surface sablée. Mais la majeure partie des analyses nécessite d'avoir une surface la plus lisse possible, tout particulièrement pour la détermination des épaisseurs d'oxyde par spectroscopie UV/Visible et pour l'analyse de composition d'extrême surface (les premiers nanomètres). Une surface sablée possède une surface développée nettement plus grande et par conséquent devrait engendrer une oxydation plus importante du substrat.

IV.1.2. Transport des échantillons

Afin de conserver la nature des surfaces la plus proche de celle sur laquelle va se construire le dépôt, les échantillons, qui ont subi des analyses d'extrême surface comme l'XPS et l'EXES, ont été transportés dans un container. Préalablement vidé (vide primaire), il a ensuite été mis sous une légère surpression d'argon (N 5.5). Ceci dans le but de minimiser les impuretés ou les contaminations de surface autres que celles susceptibles de se retrouver à l'interface oxyde-dépôt.

IV.1.3. Terminologie utilisée (alumine – oxyde d'aluminium)

Ce paragraphe a pour but de choisir une terminologie afin de bien distinguer l'aluminium oxydé sur la surface du TA6V et les dépôts d'alumine réalisés par la suite par PECVD ou projection plasma. Ces derniers seront donc appelés alumine et le terme oxyde d'aluminium sera réservé à l'oxydation du substrat TA6V. Les paragraphes et les chapitres qui suivent permettront d'apporter des précisions, notamment sur la structure de ces oxydes.

IV.2. Etude de l'évolution des surfaces avant dépôt **PECVD** en fonction de la température de préchauffage

IV.2.1. Les différentes phases de pré-dépôt

Les étapes préalables au dépôt PECVD ont été décrites au paragraphe III.4.6 ; afin de caractériser de façon précise la surface sur laquelle se construit le dépôt, il est nécessaire de bien différencier les étapes suivantes :

- Positionnement des échantillons dans le réacteur,
- Création du vide : 10^{-2} Pa,
- Plasma d'argon : puissance micro-onde 1000W, 15 min, 1 Pa, polarisation du porte substrat de -500V,
- Chauffage du porte-substrat à la température de consigne (vitesse de montée 50 °C/min) puis palier de 15 min,
- Création du plasma d'oxygène (2 Pa, polarisation -50V, puissance micro-onde 1600W) durant 1 min 30.

La durée de cette dernière étape correspond au temps nécessaire pour minimiser la puissance micro-onde réfléchie et stabiliser le plasma. L'ouverture de la ligne de précurseur qui suit cette étape dans le cas de la réalisation d'un dépôt va marquer le début de la construction du film d'alumine qui, par conséquent, va protéger le substrat de l'oxydation due au plasma d'oxygène. Dans la présentation des résultats, un échantillon dit "prétraité" aura subi l'ensemble des étapes précédentes et la température de préchauffage sera rappelée.

IV.2.2. TA6V

IV.2.2.1. DRX*

Pour vérifier la structure du TA6V définie dans la partie II.2.2, un cliché de diffraction du TA6V brut (uniquement poli) a été effectué. Ce cliché, Figure IV-1, montre les pics de Ti hexagonal (α) (fiche JCPDS 44-1294) et le pic (1 1 0) de Ti cubique (β) (fiche JCPDS 44-1288) dont les positions angulaires sont données dans le Tableau 14. Une estimation de la proportion de phase β peut être donnée en utilisant la méthode de comparaison directe¹⁶⁵. Si on ne tient pas compte de l'erreur générée par une orientation préférentielle, la valeur est comprise entre 5 et 10%, ce qui est proche de la valeur de 4,8 % déterminée par Malinov *et al.*¹⁶⁶, obtenue par HR-XRD (high-resolution X-ray diffraction).

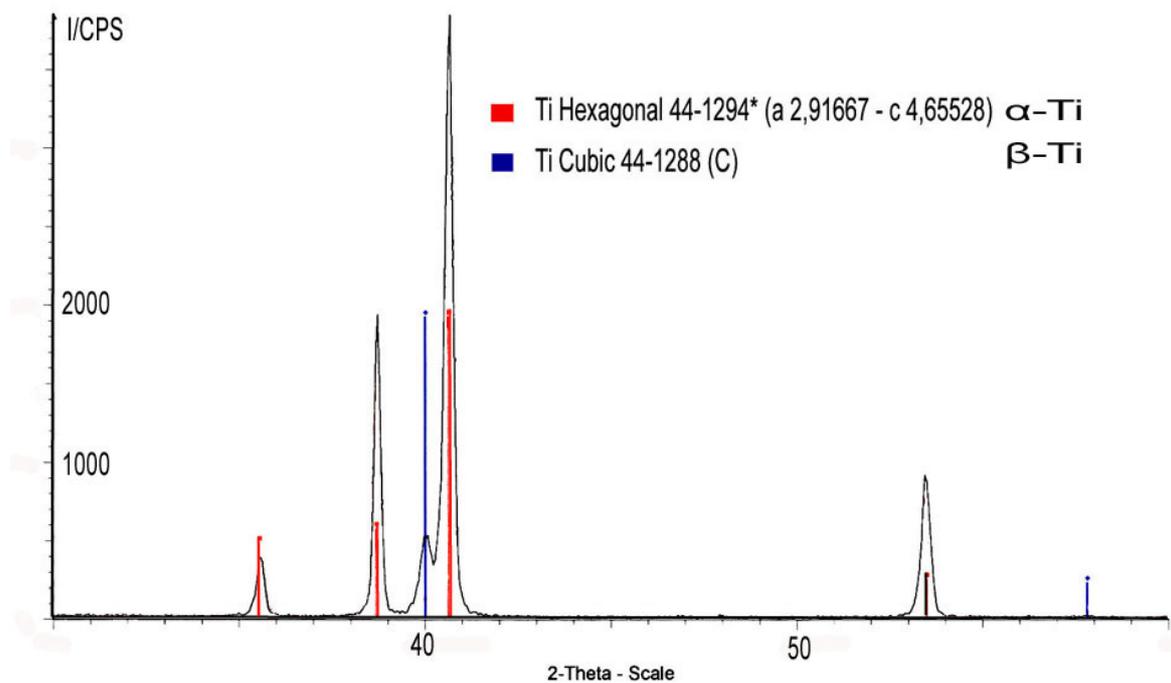


Figure IV-1 : Diffractogramme du TA6V avec un angle d'incidence de 30°

* En collaboration avec B. Hannyoy, LASTSM, Université de Rouen et P. Goudeau, LMP, Université de Poitiers

Tableau 14 : Positions angulaires des pics du titane

| Ti Hexagonal (α) (fiche JCPDS 44-1294) | | | | | Ti (β) Cubique (fiche JCPDS 44-1288) | | | | |
|---|-----------|---|---|---|--|-----------|---|---|---|
| 2 θ | Intensité | h | k | l | 2 θ | Intensité | h | k | l |
| 35,093° | 25 | 1 | 0 | 0 | 38,481° | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 38,421° | 30 | 0 | 0 | 2 | 55,541° | 12 | 2 | 0 | 0 |
| 40,170° | 100 | 1 | 0 | 1 | 69,605° | 17 | 2 | 1 | 1 |
| 53,004° | 13 | 1 | 0 | 2 | | | | | |
| 62,949° | 11 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| 70,661° | 11 | 1 | 0 | 3 | | | | | |

Le diffractogramme représenté Figure IV-2 d'un échantillon préchauffé à 520 °C montre la contribution de la surface et de la matrice en fonction de l'angle d'incidence (2 et 12°) : le dédoublement des raies est présent dans les 2 cas mais les diagrammes se différencient par une inversion des intensités des raies. Les pics les plus importants à 12° représentent Ti dans la matrice. L'angle d'incidence conditionne le volume analysé. Etant donné la faible épaisseur affectée par la brève exposition au plasma, il est nécessaire d'utiliser la diffraction des rayons X à faible incidence (2°) dont la profondeur de pénétration de l'ordre de 1 μ m est fonction du matériau (environ 5 μ m avec un angle d'incidence de 12°).

Afin d'obtenir le maximum d'informations sur la zone superficielle, tous les diagrammes de diffractions X seront effectués avec une incidence de 2°.

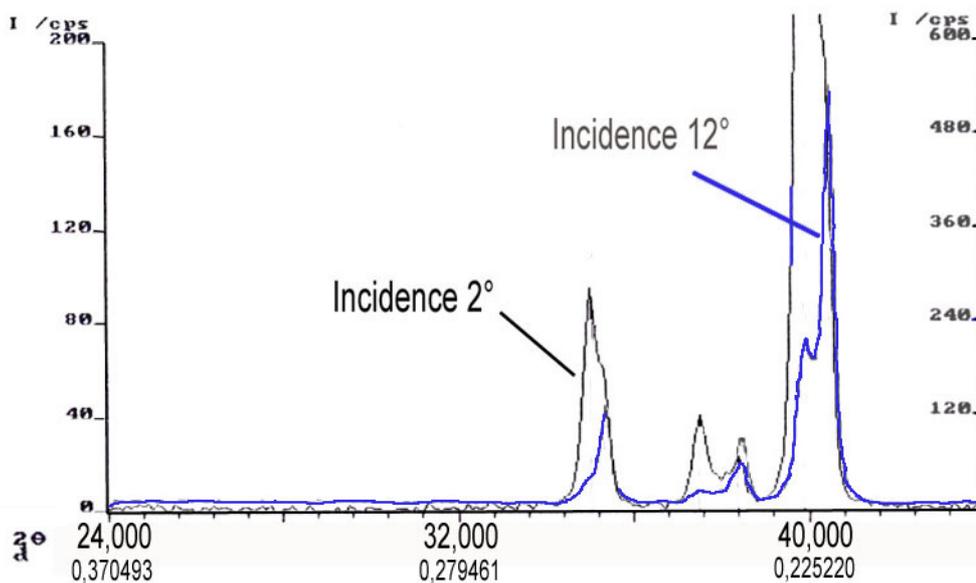
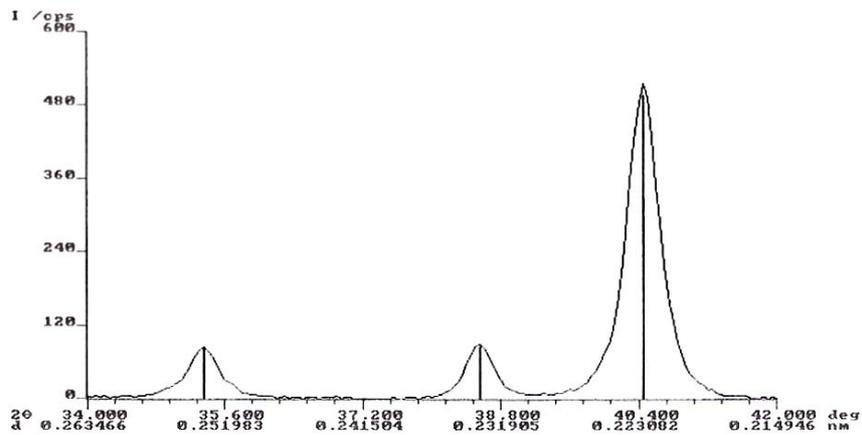


Figure IV-2 : Diffractogrammes X de l'échantillon préchauffé à 520 °C sous deux incidences différentes (2 et 12°)

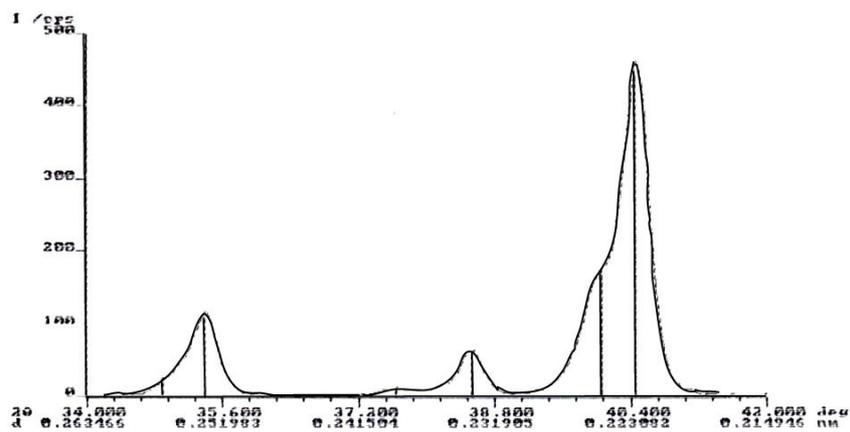
Quatre températures de préchauffage ont été étudiées 200, 350, 430 et 520 °C correspondant à des températures de consigne du régulateur de température de 200, 400, 500 et 600 °C déterminées lors d'une étude précédente⁹⁶. Le tableau de correspondance a été donné au paragraphe III.4.2.

Les diagrammes de diffraction relatifs à chaque échantillon prétraité sont représentés sur la Figure IV-3 (a) et la Figure IV-3 (b). A la différence du TA6V brut (Figure IV-1), les échantillons de TA6V prétraités sous différentes températures donnent lieu à des diagrammes de diffractions qui ne comportent que les pics relatifs à la phase α dans la limite de détection de l'appareillage. Le diffractogramme de la Figure IV-3 (a) identique pour les 3 températures les plus basses donne les paramètres de maille suivants : (a,c) = (2,929 et 4,666). En revanche pour 520 °C, Figure IV-3 (b), on note un épaulement de tous les pics de 1° sur le coté gauche qui tend à les dédoubler. Les paramètres de maille qui en découlent sont (a,c) = (2,927 et 4,670) et (2,966 et 4,776). Cette observation semble avoir pour origine la diffusion de l'oxygène dans la matrice qui élargit la maille cristalline¹⁶⁶. De plus, le caractère alphasé de

l'oxygène favorise aussi la phase hexagonale au détriment de la phase cubique. La présence exclusive de la phase α a donc pour origine cette diffusion de l'oxygène dans la matrice.



(a)



(b)

Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction $X(2^\circ)$ des échantillons préchauffés à 200 °C (a) et 520 °C (b).

IV.2.2.2. Spectroscopie UV/Visible*

Cette technique permet d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les spectres de réflexion UV/Visible/PIR sont enregistrés entre 200 et 2500 nm avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9. L'épaisseur de la couche d'oxyde est estimée grâce à l'observation et

* En collaboration avec B. Hannoier, LASTSM, Université de Rouen

à la position des franges d'interférence dans le domaine spectroscopique considéré. Pour des épaisseurs comprises entre 10 nm et 5 μm , ces franges sont présentes dans les plages de longueur d'onde propres aux spectroscopies UV – Visible – Proche IR ou IRTF. Cette évaluation fait également l'hypothèse que le film ou la couche d'oxyde peuvent s'apparenter à une lame à faces parallèles disposée à la surface du métal¹⁶⁷. Les résultats sont fortement conditionnés par la rugosité de la couche et de l'interface métal-oxyde. Les hétérogénéités d'épaisseur dues à une croissance plus ou moins anisotrope des phases contribuent également à limiter la validité de ces valeurs¹⁶⁸, une incertitude de ± 5 nm est à considérer, en sachant aussi que n varie dans ce domaine de longueur d'onde.

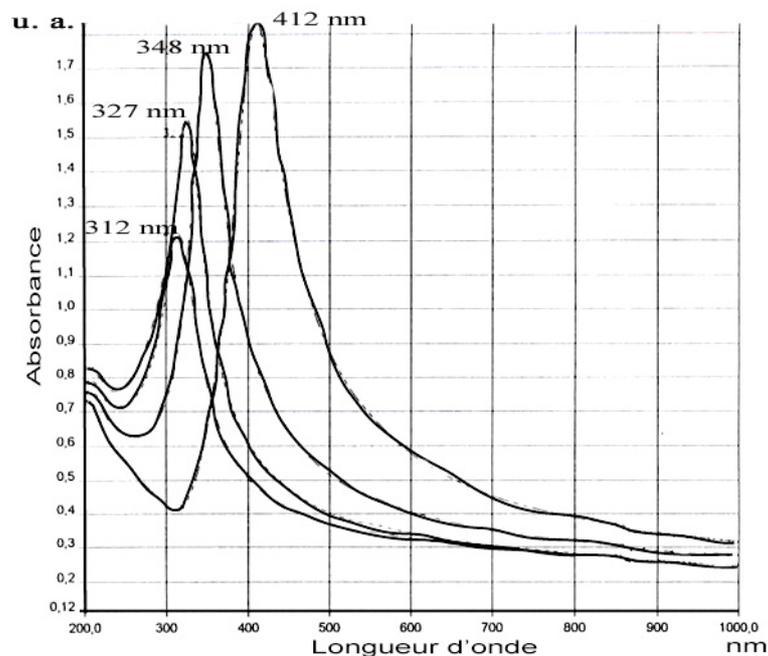


Figure IV-4 : Spectres UV/Visible du TA6V pour différentes températures de préchauffage

La Figure IV-4 représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde incidente en nanomètre. Pour chaque échantillon prétraité, correspondant à des températures de préchauffage de 200, 350, 430 et 520 $^{\circ}\text{C}$, une seule frange est enregistrée. On obtient respectivement des longueurs d'onde de 312, 327, 348 et 412 nm. En considérant comme indice de réfraction celui de TiO_2 , soit un indice de 2,5 dans le domaine de longueur d'onde concerné, les épaisseurs correspondantes sont respectivement 31, 33, 35 et 41 nm. L'analyse

de l'échantillon brut servant de référence se situe aux limites de détection de l'appareillage (limite de la zone d'absorption infrarouge).

L'épaisseur de l'oxyde croît avec la température mais cette croissance semble s'accélérer au delà de 430 °C car le dernier échantillon (520 °C) se détache des 3 autres. Visuellement, sa teinte dorée contraste avec les échantillons traités à des températures plus basses qui gardent une couleur métallique.

IV.2.2.3. Infrarouge*

Les très faibles énergies mises en jeu ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) par spectroscopie infrarouge permettent d'étudier les liaisons interatomiques. A chaque oxyde est associé une série de bandes caractéristiques dont la position et l'amplitude varient avec l'épaisseur et l'angle d'incidence du rayonnement. L'identification est obtenue par comparaison avec des données bibliographiques ou des modèles de spectres calculés¹⁶⁹. L'utilisation d'un modèle permet, à partir des constantes optiques de la littérature, de construire le spectre théorique d'un matériau multicouche. Connaissant, l'expression de la réflexion spéculaire d'un film diélectrique sur un substrat métallique, le modèle tient compte des réflexions aux interfaces.

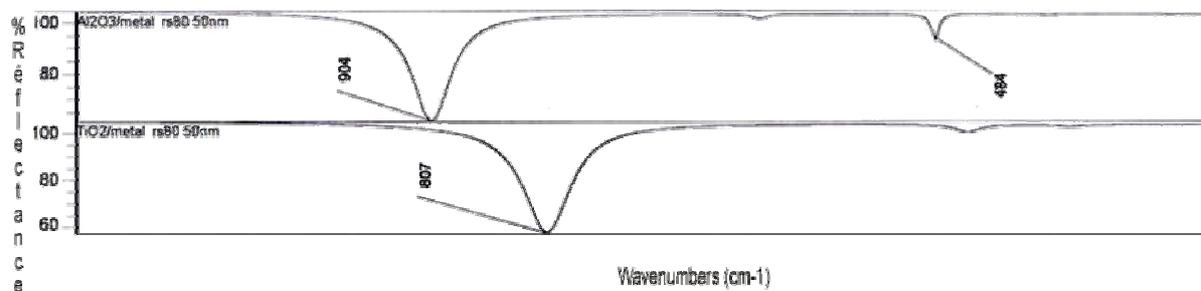


Figure IV-5 : Modélisation des réponses IR en réflexion spéculaire (RS 80) de couche d'oxydes (Al_2O_3 et TiO_2) de 50 nm

Les spectres ont été obtenus sur un appareil NICOLET FTIR 410 en réflexion spéculaire et, en incidence quasi-rasante ($\theta=80^\circ$ /normale - RS 80) compte tenu des très faibles épaisseurs. Pour des épaisseurs d'oxyde de 50 nm, la Figure IV-5 présente la modélisation de

* En collaboration avec B. Lefez, LASTSM, Université de Rouen

la réflectance par rapport au nombre d'onde des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 . Ces oxydes ont été étudiés en tant que composés susceptibles de se former sur le TA6V.

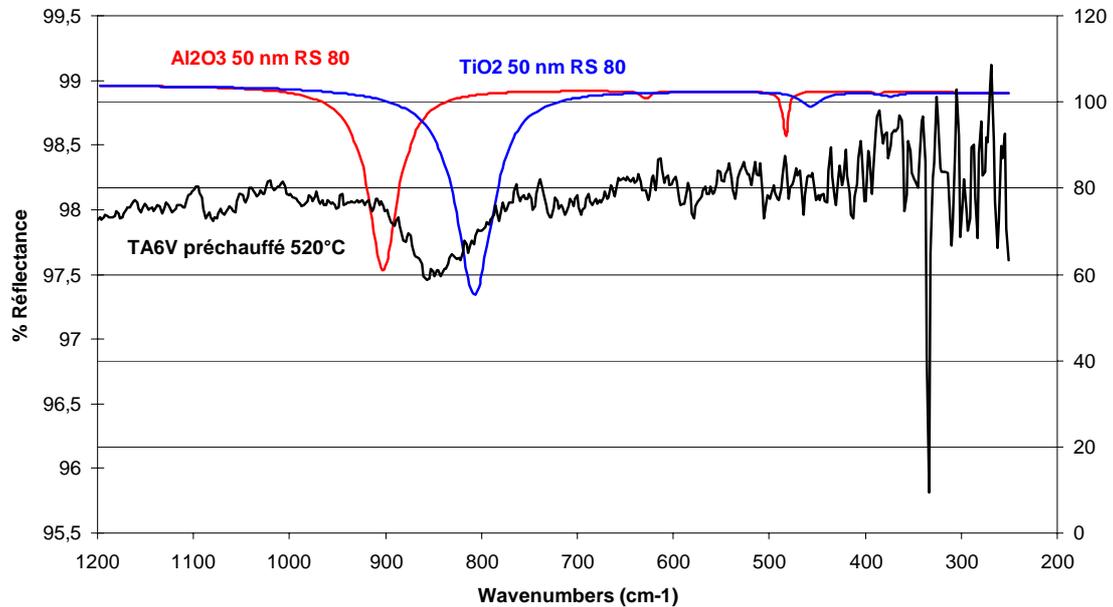


Figure IV-6 : Spectre IR en réflexion spéculaire de l'échantillon préchauffé à 520 °C corrélé aux spectres modélisés de TiO_2 et Al_2O_3

Aux plus faibles températures et en accord avec les faibles épaisseurs déterminées en spectroscopie UV/Visible, les spectres IR ne présentent pas de bandes caractéristiques. De ce fait seule la température la plus élevée a permis d'obtenir un spectre relativement exploitable illustré par la Figure IV-6, où la bande significative à 847 cm^{-1} est de très faible intensité. Sur cette figure est également représentée la modélisation d'une couche d' Al_2O_3 de 50 nm et d'une couche de TiO_2 de 50 nm dont les pics significatifs sont respectivement à 902 et 810 cm^{-1} . Compte tenu de la très faible absorption de l'oxyde de surface, la déconvolution du pic est impossible mais la présence d'un pic à une position intermédiaire plus proche de l'oxyde de titane pourrait laisser envisager la présence d'un oxyde sous-stœchiométrique de TiO_2 .

IV.2.2.4. XPS/SIMS*

Ces deux techniques d'analyse de la composition chimique viennent compléter les informations sur la structure cristallographique, les épaisseurs d'oxyde et la nature des liaisons déterminées précédemment. Les analyses XPS ont été réalisées sur 2 appareils distincts : le premier, qui a servi à caractériser les substrats avant dépôt PECVD est un spectromètre de type Riber LAS 4000 situé au LMP de Poitiers. Le deuxième spectromètre (LHS 12 LEYBOLD) situé à l'IMP de Nantes a été utilisé pour caractériser les substrats bruts (sans traitement autre que le polissage et le nettoyage) et les substrats préchauffés avec la torche plasma.

Pour éliminer les pollutions de surface et pour obtenir des informations plus en profondeur, un plasma d'argon est utilisé pour décaper la surface. Lors de cette érosion dans l'enceinte d'analyse XPS, il peut se produire un changement de composition du matériau, dont l'origine peut venir d'un décapage préférentiel, d'une réimplantation, d'une réduction ou d'une oxydation d'un des éléments. Aubry *et al.*¹⁷⁰ ont montré que sous l'effet du faisceau Ar^+ , une partie de TiO_2 peut se transformer en sous oxyde.

La particularité et l'intérêt majeur du premier appareil utilisé résident dans son couplage avec un appareil SIMS. En SIMS les ions incidents Xe^+ permettent une bonne résolution du fait de leur faible pénétration. Le décapage qui est effectué par SIMS permet d'obtenir des profils de concentrations mais l'exaltation du signal de tous les autres éléments (Fe, Cr, Ti ...) par l'oxygène¹⁷¹ rend leur analyse très complexe et en particulier lorsque le taux d'oxygène n'est pas constant. Seul le signal de l'ion $^{12}\text{C}^+$ est peu sensible à l'oxygène¹⁷². Les profils peuvent être utilisés uniquement si le taux d'oxygène reste constant. Dans cette étude, les profils obtenus par SIMS serviront uniquement à déterminer la profondeur à laquelle a été effectuée une deuxième analyse XPS. La première analyse est réalisée sur la surface.

* En collaboration avec M. Cahoreau et P. Goudeau, LMP, Université de Poitiers

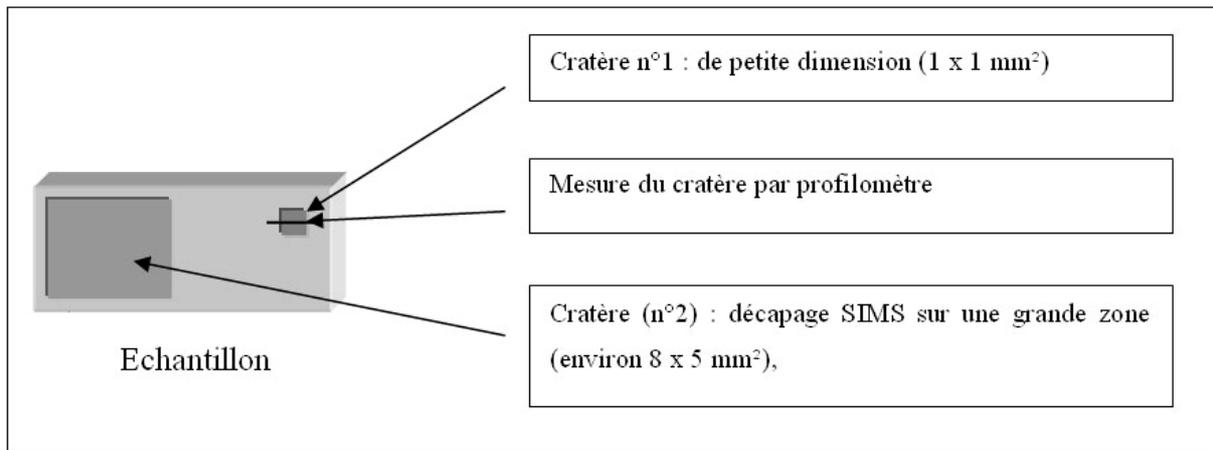


Figure IV-7 : Schéma de principe du décapage par SIMS et de la détermination de la profondeur

En faisant l'hypothèse que la vitesse de décapage reste toujours constante, le principe illustré par la Figure IV-7 est le suivant et en faisant l'hypothèse que la vitesse de décapage reste toujours constante :

- Un premier cratère (n°1) est effectué sur une petite surface (1x1 mm²) par SIMS en enregistrant les profils de composition de tous les éléments.
- Un deuxième cratère (n°2) est alors réalisé par SIMS mais sur une zone beaucoup plus grande (8 x 5 mm² nécessaire à l'analyse XPS), avec une profondeur plus faible et en enregistrant les profils de manière similaire au premier spectre.
- Après les analyses XPS, la profondeur du premier cratère (n°1) est mesurée à l'aide d'un profilomètre et la comparaison des profils SIMS permet de remonter à la profondeur du cratère n°2 (profondeur à laquelle a été effectuée l'analyse XPS).

a) Détermination de la profondeur d'analyse

Les valeurs de chaque épaisseur de décapage sont données dans le Tableau 15.

Par conséquent, pour les échantillons en TA6V, les analyses XPS sont réalisées à des profondeurs de décapage comprises entre 13 et 19 nm. Par la suite, il sera possible de considérer que les analyses ont été effectuées à 17 nm de profondeur, valeur qui correspond à la moyenne des profondeurs du deuxième cratère.

Tableau 15 : Profondeurs de décapage par SIMS sur TA6V

| Echantillon | Profondeur premier cratère | Profondeur du deuxième cratère | Incertitude |
|-------------|----------------------------|--------------------------------|-------------|
| TA6V 200 °C | 250 nm | 19 nm | 3 nm |
| TA6V 350 °C | 250 nm | 14 nm | 2 nm |
| TA6V 520 °C | 250 nm | 20 nm | 1 nm |

La Figure IV-8 représente l'énergie de liaison (en eV) en abscisse et l'intensité (en coups) en ordonnée. Cette vue générale, appelée "survey" en anglais, permet d'identifier tous les éléments présents en surface. Ce spectre a été enregistré après un nettoyage de la surface sous plasma d'argon (dans l'enceinte XPS) afin d'éliminer les contaminants de surface que sont le carbone et l'oxygène. Une analyse de la composition de la surface initiale, avant nettoyage, avait montré que la contamination par le carbone et l'oxygène représentait 90 % de la totalité des espèces. Après décapage selon une procédure habituelle, on retrouve, avec des énergies de liaison caractéristiques, la présence d'oxygène, de titane, d'aluminium, de carbone, et d'azote mais aussi de silicium et de calcium provenant du polissage du substrat. Cette contamination pourrait influencer sur la morphologie et l'étalement des lamelles obtenues par projection plasma mais cet aspect sera traité dans la partie IV.3.1.3. Dans le cas du procédé PECVD, le plasma d'argon initial permet de nettoyer la surface juste avant le dépôt.

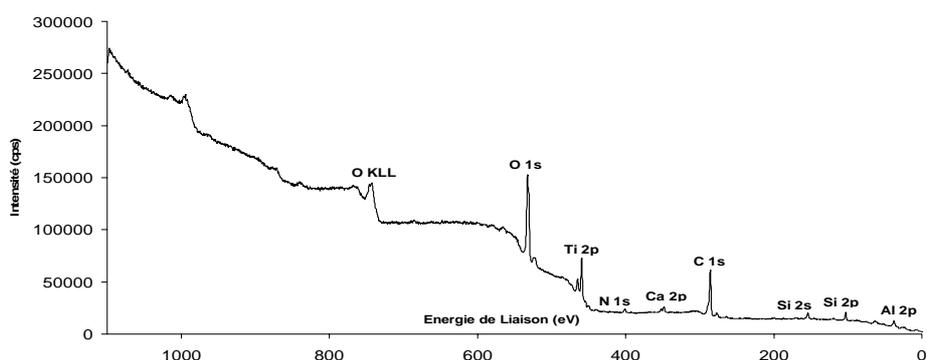


Figure IV-8 : Vue générale du spectre XPS (MgK α) d'un échantillon brut de TA6V réalisé après nettoyage de la surface sous plasma d'argon (conditions : 5 min, pression $2 \cdot 10^{-3}$ Pa, intensité 9 mA)

Sur tous les spectres dont la surface n'a pas été nettoyée dans l'enceinte d'analyse SIMS/XPS, l'oxygène présente 2 pics bien distincts (Figure IV-9) avec des énergies de $530,1 \pm 0,1$ eV et $532,2 \pm 0,1$ eV qui correspondent respectivement à O dans les oxydes et O dans H_2O comme l'ont montré Stefanov *et al.*¹⁷³. Ce résultat révèle la présence d'une quantité d'eau importante sur la surface des échantillons qui s'adsorbe lors du passage à l'air libre.

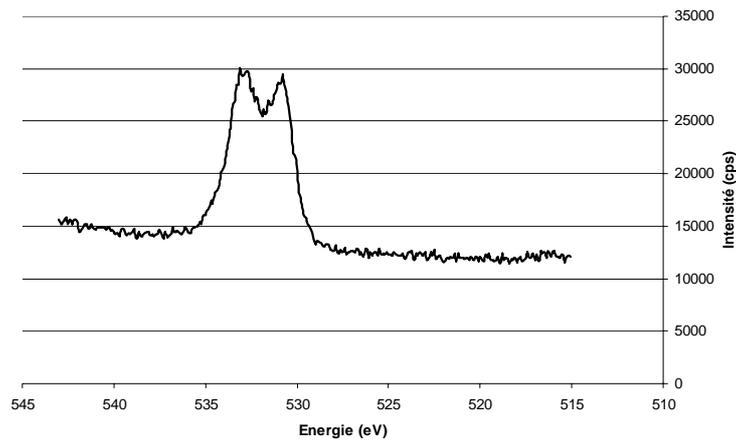


Figure IV-9 : Spectre XPS de l'oxygène de surface d'une surface TA6V "non nettoyée"

Dans le cas de la PECVD, l'étape préliminaire de décapage sous un plasma d'argon fera disparaître ces contaminants qui sont dus à la simple mise à l'air des échantillons.

b) Evolution des compositions de surface d'échantillons prétraités à différentes températures

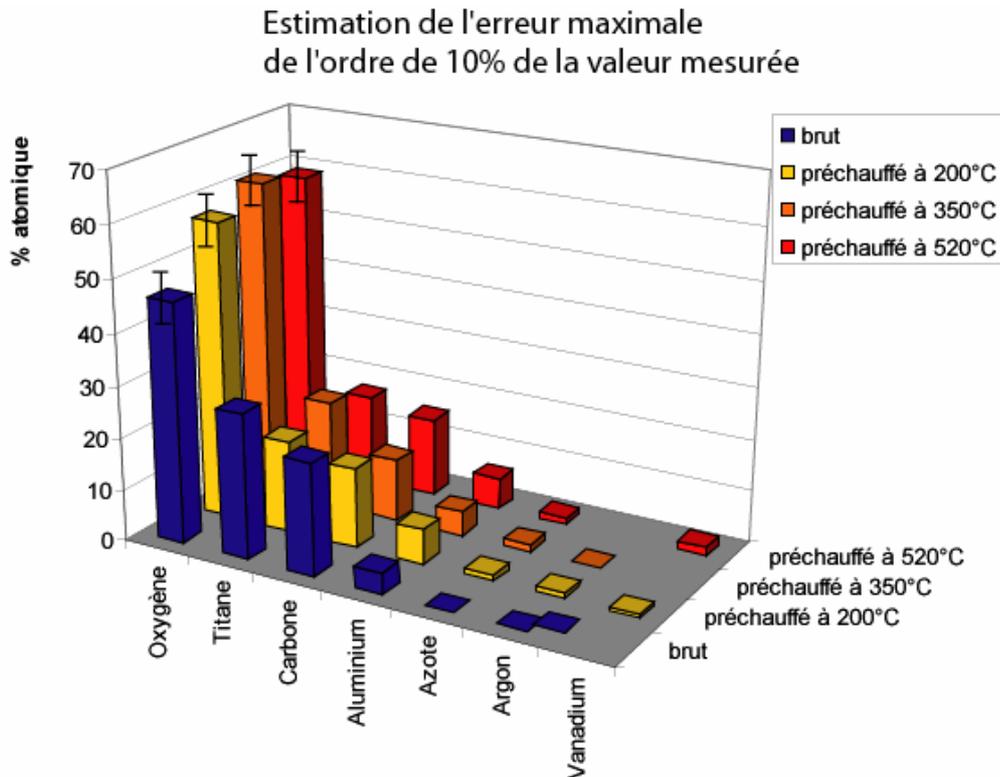


Figure IV-10 : Evolution de la composition de surface (après nettoyage sous plasma d'argon et élimination des pollutions) de l'alliage TA6V en fonction de la température de préchauffage et comparaison avec un échantillon brut.

L'analyse de la composition de surface de 4 échantillons : l'échantillon "brut", et les échantillons prétraités PECVD à 200°C, 350°C et 520 °C, donne les pourcentages atomiques de chaque élément (Figure IV-10). On distingue peu de différences entre les 3 échantillons prétraités : les pourcentages atomiques sont identiques à plus ou moins 2% sachant qu'une erreur maximale de l'ordre de 10% de la valeur mesurée peut être estimée. Le taux d'oxygène est très majoritaire avec environ 55% suivi du titane avec 18%, l'aluminium et le carbone présentent des taux plus faibles de l'ordre de 6 et 15% respectivement. Le taux d'oxygène est proche de la valeur de saturation déterminée par Rinner *et al.*¹⁷⁴ de 66% . En revanche, les différences sont plus franches avec l'échantillon brut où la quantité d'oxygène est 10 à 15% plus faible. En calculant les rapports des pourcentages atomiques Ti/Al et O/Ti, on obtient $Ti/Al_{brut}=6,9$, $Ti/Al_{prétraité}=3,2 \pm 0,9$ et $O/Ti_{brut}=1,7$ et $O/Ti_{prétraité}=3,2 \pm 0,2$ [L'incertitude n'apparaît que pour les échantillons prétraités car la valeur est calculée sur la moyenne des 3

échantillons]. Ces rapports de pourcentages très différents semblent impliquer des oxydes de nature différente.

Afin de valider cette hypothèse et d'identifier la nature des oxydes, il est nécessaire d'observer la position et la forme des pics de titane et d'aluminium dans les spectres XPS.

Toutes les valeurs des énergies de liaison sont données après avoir été recalculées en tenant compte de la position du pic de carbone de contamination à 284,5 eV.

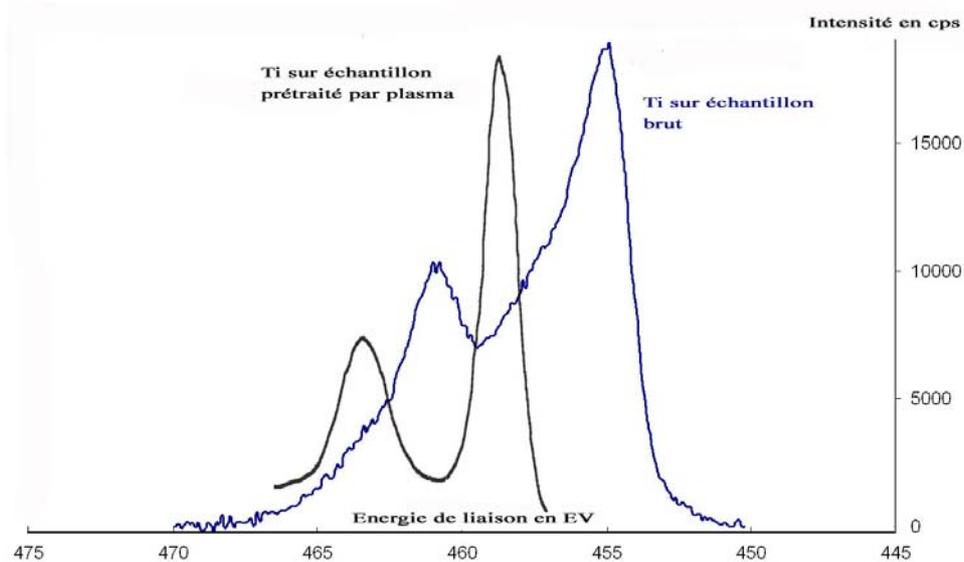


Figure IV-11 : Evolution du spectre XPS de Ti entre échantillon brut et prétraité à 350 °C

Sur la Figure IV-11, sont représentés les spectres de Ti brut et de l'échantillon prétraité à 350 °C (les 3 conditions présentent des pics identiques). En noir le pic de Ti $2p^{3/2}$ pour l'échantillon prétraité se situe à 458,5 eV alors qu'il apparaît à 454,9 eV (en bleu) pour l'échantillon brut. Le deuxième pic qui correspond au Ti $2p^{1/2}$ est situé respectivement à 464,2 et 460,9 eV. A titre de comparaison les pics du titane métallique sont situés à 454,1 et 460,3 eV. La déviation vers les fortes énergies correspond à une oxydation plus importante. Le titane, dans le cas des échantillons prétraités est sous forme TiO_2 alors que dans le cas de l'échantillon brut la position des pics se situe entre TiO^{175} et TiO_2 . La forme du pic Ti $2p^{3/2}$ de l'échantillon brut montre une légère dissymétrie sur son côté gauche. Ceci pourrait avoir pour origine des variations dans la stœchiométrie des oxydes de titane compris entre TiO_2 et TiO que l'on notera TiO_{2-x} (avec $0 < x < 1$).

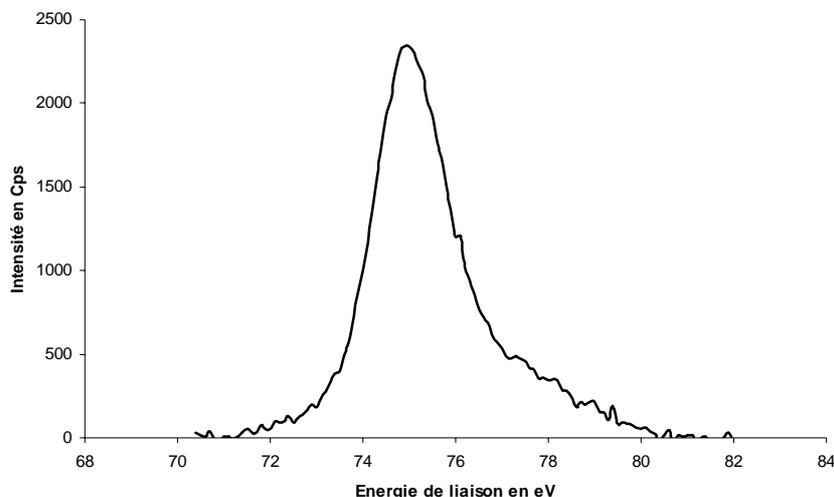


Figure IV-12 : Spectre XPS de l'aluminium d'un échantillon prétraité à 200 °C

Le même type d'analyse montre que, pour les 4 échantillons, l'aluminium est toujours sous forme Al_2O_3 en surface, son énergie de liaison est de $74,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ ¹⁷⁶ (Figure IV-12).

Sur l'échantillon de TA6V brut, la forme native de l'oxyde en surface correspond en majeure partie à TiO_{2-x} avec des traces de TiO_2 en extrême surface et Al_2O_3 avec un rapport atomique titane/aluminium de 85/15. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés dans la littérature^{177,178} sur la composition des oxydes de titane natifs : épaisseur de 10 à 20 nm avec un film externe de TiO_2 et une zone intermédiaire du type TiO_x , amorphe aux rayons X. Lorsque les échantillons sont traités sous plasma d'oxygène, le titane s'oxyde en TiO_2 , l'aluminium migre vers la surface mais, quelle que soit la température, le rapport des concentrations entre les oxydes TiO_2 et Al_2O_3 se stabilise vers le rapport atomique Ti/Al de $3,2 \pm 0,9$. La quantité de vanadium est identique à celle des impuretés, inférieure à 1%.

c) Evolution de la composition en profondeur d'échantillons prétraités à différentes températures

Le décapage par SIMS, suivi de l'analyse XPS, permet d'obtenir la composition et la nature des éléments à une profondeur bien définie sous la surface (Tableau 15). Compte tenu

de cette profondeur (15 à 20 nm) et des résultats obtenus par spectroscopie UV/Visible, l'analyse des échantillons prétraités a été effectuée dans la zone oxydée.

A 17 nm de profondeur [correspondant à la moyenne des valeurs données dans le Tableau 15] (Figure IV-13), la quantité d'oxygène augmente très rapidement en fonction de la température, elle passe de 36 à 61%. Ceci entraîne dans le même temps, une diminution du pourcentage de titane de 50 à 30 %. Le carbone est encore présent, il provient de l'entraînement par les ions Xe^+ lors du décapage SIMS¹⁷⁹. Les pourcentages atomiques de l'échantillon à 520 °C sont similaires aux valeurs obtenues en surface. L'observation de la position des pics de titane, d'aluminium et de vanadium montre qu'à 200 °C, Al est le seul métal à présenter des traces d'oxyde avec un pic faible à 74,2 eV. A 350 °C, l'aluminium est à environ 50 % sous forme oxyde Al_2O_3 . Enfin, pour la température la plus élevée, l'aluminium est entièrement oxydé et le titane comme le vanadium se trouve en grande partie sous forme TiO_2 et V_2O_5 . Ils présentent chacun 4 bandes : pour Ti métal : $2p^{3/2} = 453,8$ eV et $2p^{1/2} = 459,9$ eV avec un écart de 6,1 eV parfaitement corrélé aux valeurs théorique (Handbook) et Ti (TiO_2) (Tableau 35, p224) : $2p^{3/2} = 458,5$ eV et $2p^{1/2} = 464,2$ eV avec un écart de 5,7 eV; pour V métal $2p^{3/2} = 511,9$ eV et $2p^{1/2} = 519,6$ eV avec un écart de 7,7 eV et V (V_2O_5) : $2p^{3/2} = 517,4$ eV et $2p^{1/2} = 524,9$ eV avec un écart de 7,5 eV. L'affinité de l'aluminium pour l'oxygène se manifeste lors de la croissance de la couche. L'oxygène provenant du plasma favorise la création d'oxyde d'aluminium par rapport aux autres oxydes. A 17 nm le rapport Ti/Al augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage passant de 6,2 à 11,3 : la diffusion de l'aluminium doit se faire par appauvrissement (en aluminium) de la zone dans laquelle on passe à un rapport Ti/Al supérieur à celui de la matrice (7,9).

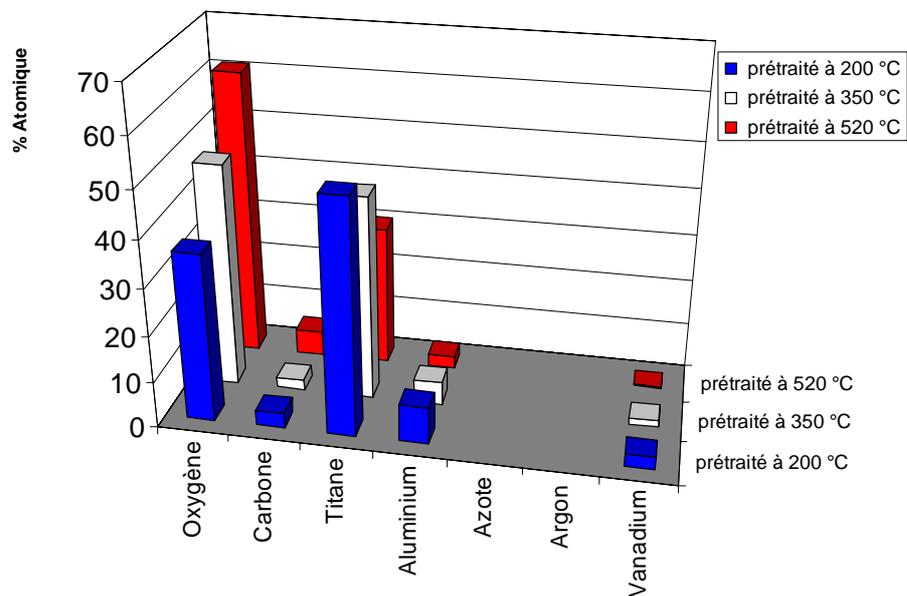


Figure IV-13 : Evolution de la composition par XPS du TA6V à 17 nm de profondeur en fonction de la température

IV.2.2.5. EXES*

Cette technique étudie l'émission de la raie $K\beta$ de l'atome d'aluminium (transition $3p \rightarrow 1s$), qui donne la densité spectrale de valence de Al $3p$. Le faible taux en aluminium dans le TA6V et le petit nombre d'atomes émetteurs dans la zone superficielle analysée conduisent à une émission peu intense. La forme du spectre est très sensible à l'environnement physico-chimique autour des atomes d'aluminium mais des conditions privilégiant l'intensité ont été utilisées. L'émission $K\alpha$ plus intense n'a pas été enregistrée car la résolution insuffisante ne permet pas de distinguer les différentes contributions (métalliques, oxydes ou alliage).

a) Analyse des échantillons de référence

Afin de comparer les spectres obtenus pour les différents échantillons de TA6V, des références ont préalablement été étudiées : Al métal, α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 . L'échantillon

* En collaboration avec P. Jonnard, LCPMR, Université Pierre et Marie Curie, Paris

d'aluminium est une plaque massive stockée à l'air, puis sous vide depuis plusieurs mois dans une chambre de stockage. L'alumine α est une poudre commerciale frittée en plaque de 0,5 mm d'épaisseur. L'alumine γ est un film de 8 μm d'épaisseur obtenu par pulvérisation cathodique magnétron.

Pour sonder des épaisseurs variables de TA6V, l'énergie des électrons incidents est modifiée entre 1900 et 4000 V. Les analyses qui utilisent une énergie de 1900 à 2500 V permettent de sonder la zone superficielle. L'analyse à 4000 V a été effectuée afin d'obtenir un spectre de référence de l'atome d'aluminium dans TA6V. Les épaisseurs calculées avec le modèle IntriX¹⁸⁰, qui permet d'obtenir de manière semi-empirique la production du rayonnement X caractéristique de solides sous impact électronique, ne donnent qu'un ordre de grandeur (erreur de 25%) car les calculs supposent le matériau parfaitement homogène.

Sur la Figure IV-14, le spectre Al K β de référence de TA6V diffère nettement de celui de l'aluminium métallique ou combiné sous forme d'alumines¹⁸¹ : un seul pic est observé à 1557 eV pour l'alliage TA6V alors que ceux de Al métallique et des oxydes en présentent deux respectivement à 1538 eV et 1560 ou 1550 eV. Le spectre du métal a été obtenu sous plusieurs tensions et lorsqu'on analyse une zone superficielle de plus en plus fine (quand l'énergie des électrons décroît) on note clairement la contribution à 1553 eV de l'oxyde qui augmente par rapport à celle du métal à 1560 eV. Les faibles différences entre les deux alumines proviennent de l'environnement autour des atomes d'aluminium dans les deux phases : Al en position octaédrique dans l'alumine α et en position tétraédrique dans l'alumine γ .

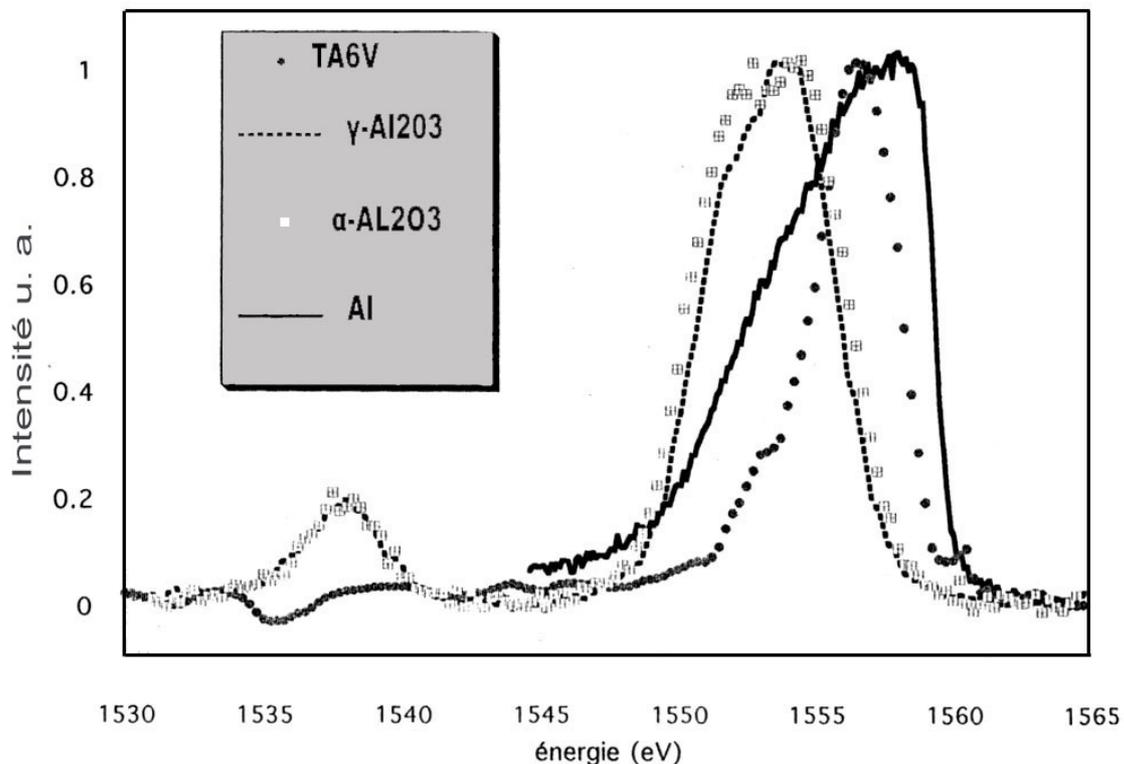


Figure IV-14 : Comparaison des spectres Al $K\beta$ en fonction de son environnement

b) Méthode d'analyse des spectres EXES

Il est possible d'ajuster les spectres de la zone superficielle par une somme pondérée des spectres de référence du métal et des alumines pour déterminer leur pourcentage respectif dans la zone étudiée. A titre d'exemple, l'ajustement du spectre obtenu à 1900 V, donc superficiel, est montré Figure IV-15. On peut noter sur cette figure que l'ajustement est bon du côté métal et moins bon du côté oxyde (1553eV), ce qui laisse supposer que l'oxyde natif à la surface ne peut être identifié comme phase α ou comme phase γ . A partir de la profondeur analysée (15 nm) et de la contribution de l'oxyde, on obtient une estimation de l'épaisseur de cette couche d'oxyde de l'ordre de 5 nm. Cette épaisseur est plus importante que celle généralement indiquée dans la littérature (2 à 3 nm), la différence étant probablement due à la rugosité de surface.

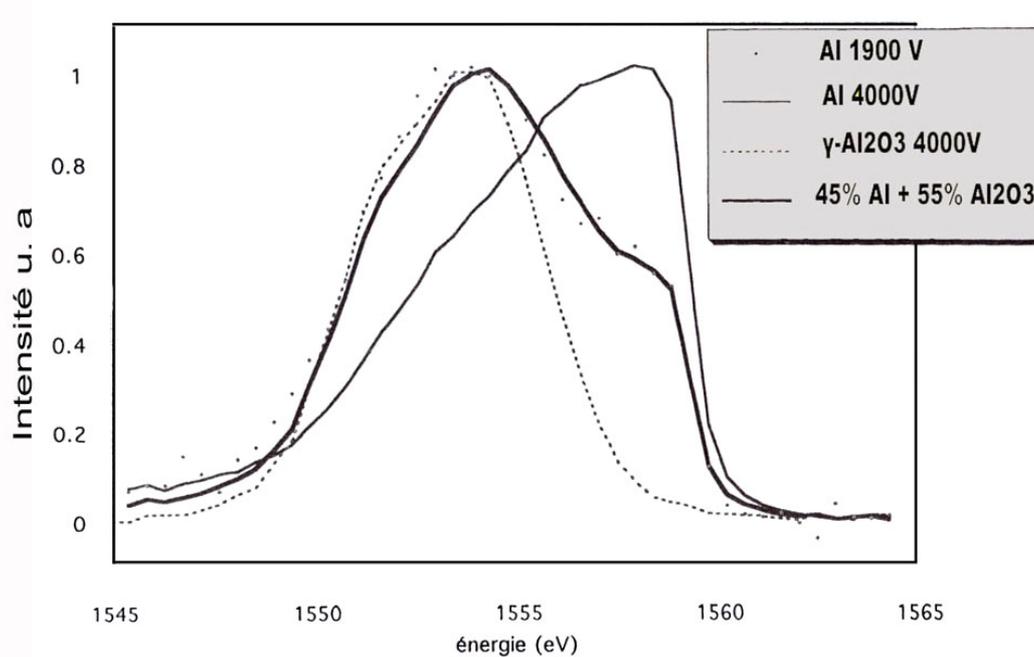


Figure IV-15 : Ajustement du spectre Al K β par une somme pondérée d'Al métal et d'Al oxydé

c) Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction des étapes de prétraitement

L'analyse de l'alliage TA6V de référence avec la contribution d'Al₂O₃ en surface permet d'étudier l'influence des différents traitements sur cet alliage. Une première série d'échantillons similaires à ceux étudiés par XPS a été analysée pour déterminer la contribution de l'oxyde d'aluminium. Le Tableau 16 résume les épaisseurs d'oxyde d'aluminium obtenues sur le TA6V. Ces valeurs sont calculées en tenant simplement compte du pourcentage d'aluminium sous forme oxyde dans l'épaisseur analysée : à titre d'exemple 46 % d'Al sous forme Al₂O₃ sur une zone analysée de 17 nm correspond à une épaisseur de 0,46 x 17 nm, soit environ 7,8 nm. Les spectres obtenus à différentes énergies des électrons confirment ce résultat.

En effet, il est logique de constater que lorsque l'épaisseur analysée augmente, la contribution de la couche modifiée en surface diminue et la contribution du TA6V augmente. Les spectres, par analogie avec l'échantillon d'aluminium, ont été ajustés dans la région 1550 – 1560 eV par des sommes pondérées des spectres de TA6V et d'alumine γ . L'épaisseur de la

couche oxydée en surface est déduite à partir de la contribution de l'oxyde. L'incertitude est d'environ 5% sur chaque contribution.

Tableau 16 : Contribution et épaisseur de l'oxyde d'aluminium en fonction des températures de préchauffage (plasma d'argon 1 Pa, -500V, 15 min, préchauffage variable, plasma d'oxygène 2 Pa, -50V, 1min30)

| N° | Conditions | Energie des électrons en V | Epaisseur analysée (nm) | %Al (TA6V) | %Al (Al ₂ O ₃) | Epaisseur modifiée (nm) |
|----|--|----------------------------|-------------------------|------------|---------------------------------------|-------------------------|
| 1 | 200 °C | 2150 | 17 | 54 | 46 | 7,8 |
| | | 2300 | 22 | 68 | 32 | 7,0 |
| 2 | 350 °C | 2150 | 17 | 43 | 57 | 9,7 |
| | | 2300 | 22 | 56 | 44 | 9,7 |
| 3 | 520 °C | 2150 | 17 | 0 | 100 | >17 |
| | | 2300 | 22 | 18 | 82 | 18 |
| | | 2500 | 29 | 42 | 58 | 16,2 |
| 4 | Aucun traitement | 2000 | 13 | 64 | 36 | 4,7 |
| | | 2150 | 17 | 69 | 31 | 5,3 |
| 5 | 350 °C mais pas de plasma d'oxygène | 2000 | 13 | 76 | 24 | 3,1 |
| | | 2150 | 17 | 87 | 13 | 2,4 |
| | | 4000 | 95 | 100 | 0 | <4 |
| 6 | 100 sccm Ar (au lieu de 50), 350 °C mais pas de plasma d'oxygène | 2150 | 17 | 93 | 7 | 1,2 |

Les échantillons 1 à 3, correspondant à des températures de préchauffage respectives de 200, 350 et 520 °C, révèlent un accroissement de l'épaisseur où l'aluminium est sous forme oxydée. Celle-ci augmente nettement entre 350 et 520 °C de 10 nm à 17 nm environ. Les écarts obtenus entre les différentes profondeurs d'analyse sont dus à l'incertitude de chaque contribution, à la rugosité et sans doute à une interface diffuse.

L'échantillon 4, qui n'a subi aucun traitement (échantillon brut) donne une estimation de l'épaisseur d'oxyde natif d'aluminium sur le substrat (TA6V) : environ 5 nm. Afin d'étudier l'influence du plasma d'argon sur le décapage de l'oxyde présent en surface, les échantillons 5 et 6 ont été décapés par un plasma d'argon, puis préchauffés à 350 °C, mais n'ont pas subi le plasma d'oxygène final. La différence entre les deux échantillons provient du débit d'argon qui est de 100 sccm pour le numéro 6 alors que pour l'échantillon 5 un débit standard de 50 sccm a été utilisé. La présence d'oxyde après décapage est liée au protocole expérimental. En effet, bien que les échantillons soient transportés du lieu de traitement à la chambre d'analyse

dans un conteneur sous atmosphère neutre, ils ont subi une brève remise à l'air (<5 min) mais de durée suffisante pour reformer un oxyde de surface. Les épaisseurs obtenues pour ces deux conditions sont du même ordre de grandeur, voire légèrement inférieures à celles obtenues pour l'échantillon brut (échantillon 4). Le plasma d'argon joue bien son rôle de décapage de la surface. En revanche si l'échantillon est soumis au plasma d'oxygène (échantillon 2), l'épaisseur augmente de façon significative (environ 10 nm).

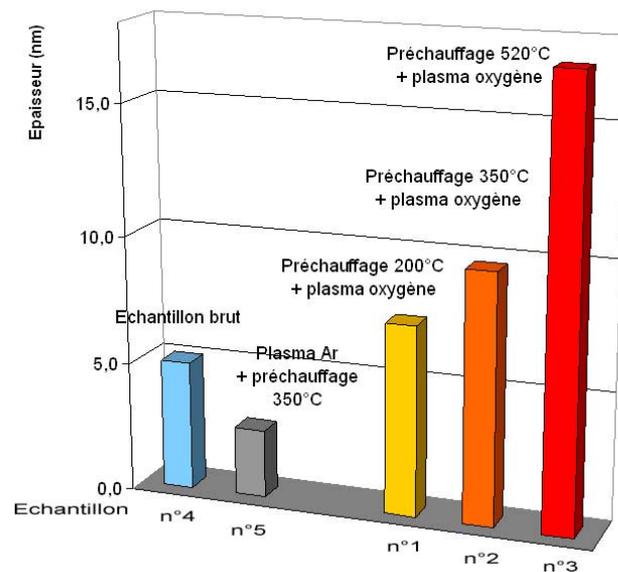


Figure IV-16 : Evolution de l'épaisseur d'aluminium sous forme oxyde en fonction des différents traitements dans le réacteur PECVD

La Figure IV-16 résume les valeurs du Tableau 16 et montre l'évolution de l'oxyde au cours des étapes de pré-dépôt. Le plasma d'argon provoque un décapage de la surface en éliminant les oxydes natifs. L'étape d'oxydation correspond bien à celle du plasma d'oxygène car le préchauffage sous un vide de l'ordre de 10^{-2} Pa, pour lequel on peut estimer une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} Pa, limite la formation d'un nouvel oxyde (échantillon 5 et 6). Une élévation de la température de préchauffage entraîne une augmentation d'épaisseur de la couche oxydée en améliorant la diffusion de l'oxygène dans la matrice.

d) Etude de l'émission $K\alpha$ de l'oxygène

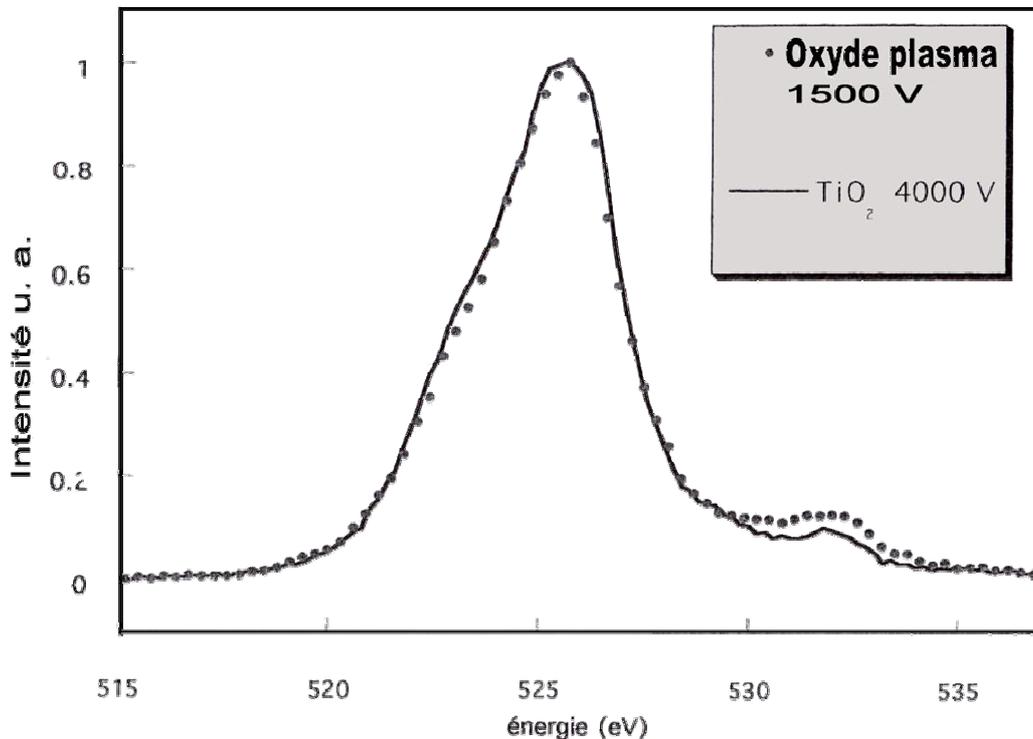


Figure IV-17 : Spectres O $K\alpha$: Comparaison de l'oxyde créé sous plasma d'oxygène (échantillon n°3 à 520 °C) avec l'oxyde TiO_2 de référence.

L'appareillage ne permet pas la détection du titane mais, afin de distinguer les oxydes de titane, l'émission $K\alpha$ de l'atome d'oxygène a aussi été étudiée. Un spectre de référence de TiO_2 , Figure IV-17, réalisé à 4000 V montre une totale similitude avec celui de l'échantillon 3 (Tableau 16) réalisé à 1500 V correspondant à une épaisseur analysée de 14 nm. La structure observée à 533 eV n'est pas à prendre en compte car elle est due au cristal analyseur. Pour cet échantillon et sur cette épaisseur (14 nm), l'oxygène est très majoritairement lié au titane.

En comparant, les spectres des échantillons 3 (oxyde plasma sur la Figure IV-18) et des échantillons 4 et 5 (notés oxyde natif : respectivement échantillon brut et échantillon décapé) on note une déviation des spectres vers les faibles énergies des oxydes natifs. Il semble que ces oxydes soient sous-stœchiométriques en oxygène, de type TiO_{2-x} , mais l'identification précise n'a pas été possible car aucun spectre de référence ne correspond à ces échantillons.

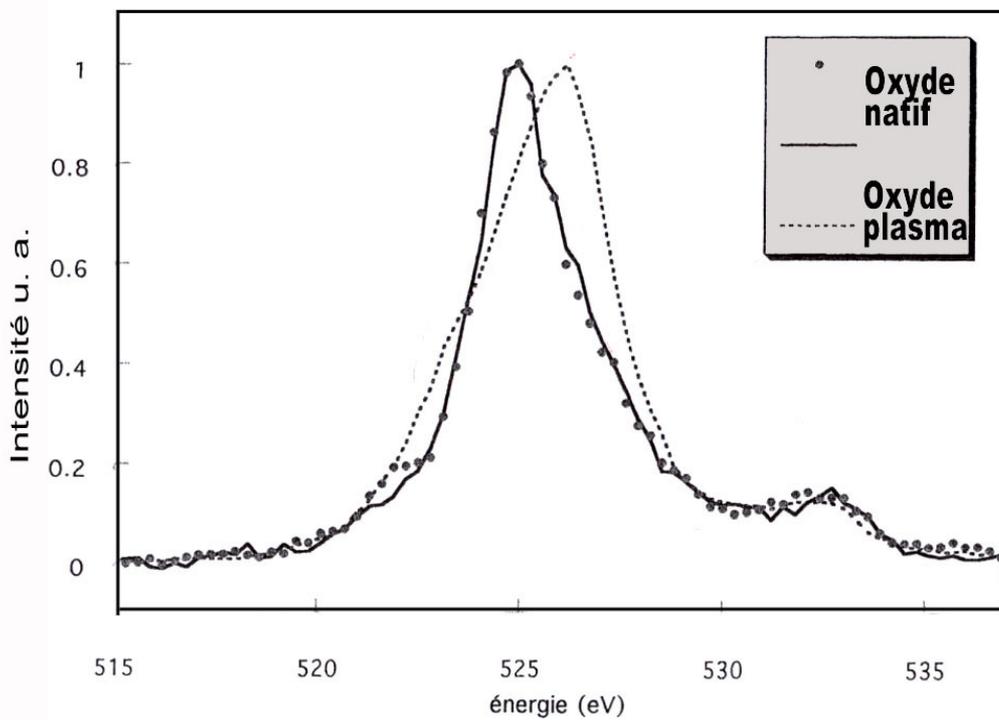


Figure IV-18 : Spectres O $1s$: comparaison de l'oxyde créé sous plasma d'oxygène et de l'oxyde natif (échantillons 4 et 5) à 1500 V

IV.2.2.6. Conclusion

Le rappel des résultats obtenus pour chaque technique est donné dans le Tableau 17.

Tableau 17: Bilan des résultats en fonction de chaque technique sur TA6V après traitement dans le réacteur PECVD

| Techniques | But | Résultats |
|--------------------------|--|--|
| Diffraction des rayons X | Détermination de la structure cristallographique en surface | Uniquement présence de la phase α Diffusion de l'oxygène dans la matrice visible par un épaulement puis un dédoublement des raies |
| Spectroscopie UV/Visible | Détermination de l'épaisseur d'oxyde | Calculées avec l'indice de TiO_2 , les épaisseurs vont de 31 à 41 nm |
| Spectroscopie FTIR | Identification des groupements chimiques | Signal obtenu uniquement à 520 °C Mélange d'oxyde $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ |
| Spectroscopie XPS | Identifications des éléments et détermination de la composition de surface | Surface identique pour toutes les températures avec un enrichissement en aluminium (Ti/Al brut = 6,9 et Ti/Al prétraité= 3,2) Différence d'oxyde de titane entre brut (TiO_{2-x}) et prétraité (TiO_2) En profondeur (17 nm), la présence d'oxygène augmente avec la température |
| EXES | Etude de l'environnement des atomes d'aluminium et d'oxygène | Epaisseur d'oxyde d'aluminium croît de 7 à 18 nm avec la température Décapage probable de l'oxyde de surface par le plasma d'argon dans le réacteur PECVD Oxyde de titane natif sous stoechiométrique, différent de l'oxyde formé sous plasma d'oxygène (TiO_2) |

Le bilan de l'ensemble de ces résultats montre une corrélation et une complémentarité des techniques utilisées. La diffusion de l'oxygène est favorisée par l'augmentation de la température avec une accélération pour la température la plus élevée (520 °C). L'oxydation provient de la présence du plasma d'oxygène malgré un temps d'exposition très bref : en effet,

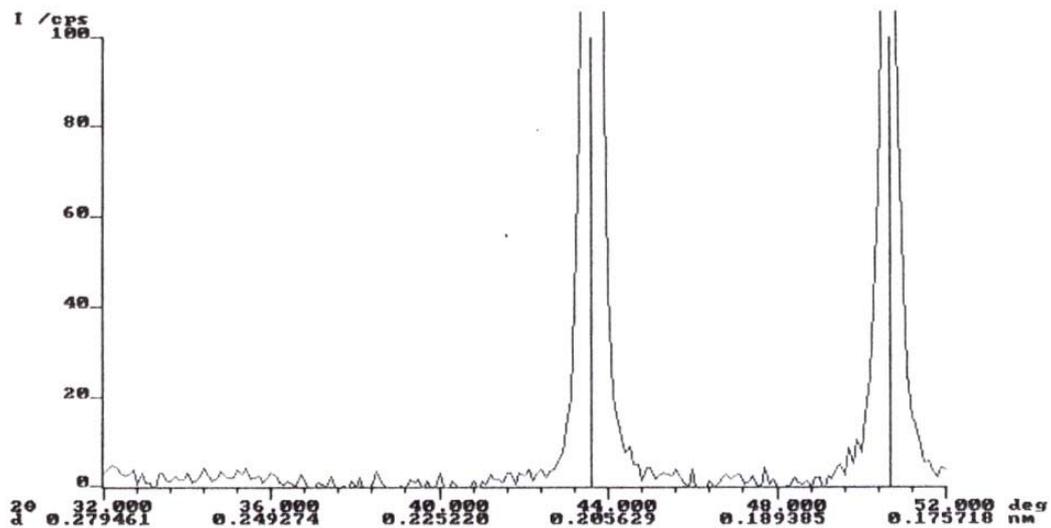
le préchauffage sous une pression résiduelle d'oxygène d'environ 10^{-3} Pa est insuffisant pour obtenir une oxydation significative du substrat. Les informations sur la liaison chimique fournies par XPS et EXES semblent démontrer une différence entre l'oxyde natif et l'oxyde généré après le passage sous plasma d'oxygène, dans un premier temps on trouve un oxyde de titane sous stœchiométrie alors qu'ensuite on distingue la présence de TiO_2 . La composition d'extrême surface est identique quelle que soit la température avec un mélange d'oxyde d'aluminium et de titane dans un rapport atomique voisin de 25/75 en atome. Les analyses d'extrême surface révèlent la présence d'une part importante d'oxyde d'aluminium au niveau de la surface, qui décroît rapidement en profondeur. Ce résultat diffère des études d'oxydation réalisées sans plasma¹⁸² qui privilégient la formation d'oxyde de titane. Le plasma semble, par conséquent, favorable à la formation d' Al_2O_3 au détriment des autres oxydes.

IV.2.3. ACIER 316L

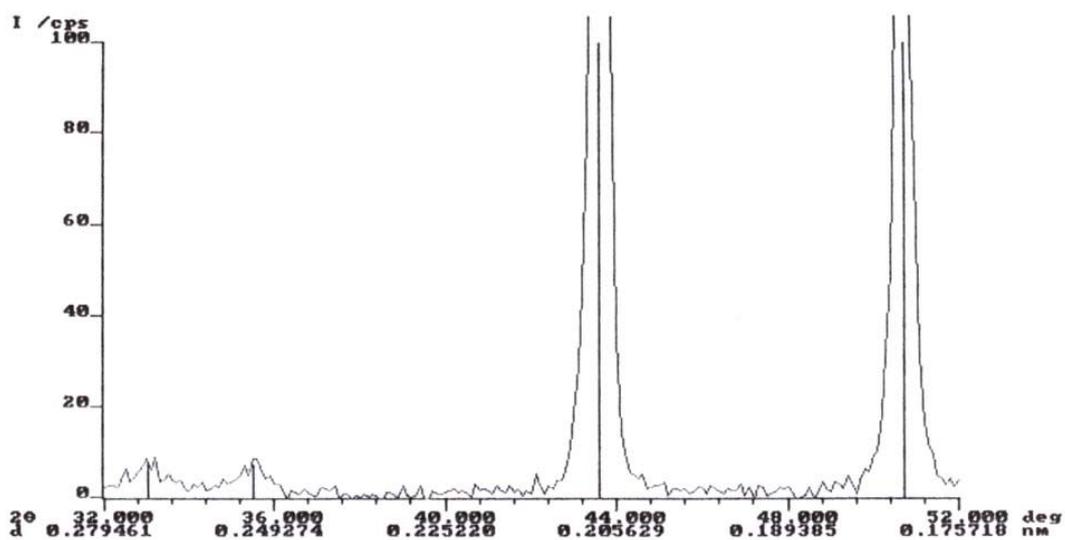
Les analyses présentées pour le TA6V ont été aussi réalisées sur les échantillons en acier avec pour seules différences l'ajout de la spectroscopie Mössbauer qui convient parfaitement à l'étude du fer et le retrait des analyses EXES qui étaient adaptées à l'aluminium.

IV.2.3.1. DRX

La première étape consiste à étudier l'évolution de la structure cristallographique de l'acier pour des échantillons prétraités. Comme dans le cas du TA6V, les 3 températures les plus basses 200, 350 et 430 °C présentent des diagrammes de diffraction identiques (Figure IV-19 (a)) dans lesquels on ne détecte que les pics de l'austénite ($2\theta=43,607$ et $50,678^\circ$).



(a)



(b)

Figure IV-19 : Diffractogrammes X des échantillons en acier préchauffés à 200 °C (a) et 520 °C (b).

En revanche, à 520 °C, Figure IV-19 (b), on retrouve, en plus des pics de l'austénite, 2 pics supplémentaires vers 33° et 35,5° correspondant à une structure spinelle. En se référant aux études bibliographiques, ce composé pourrait être Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , ... mais l'identification avec précision de la nature de la phase spinelle nécessite des analyses complémentaires.

De plus, sur certains nombre d'échantillons analysés (polis – polis et montés en température – après plasma d'argon – après plasma d'oxygène), une phase cubique centré (cc) a été identifiée. Le caractère aléatoire de l'apparition de cette phase soulève de nombreuses interrogations. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de dissocier clairement l'influence de chaque étape.

Différentes hypothèses peuvent être avancées concernant l'influence du plasma d'argon (15 min avec une énergie de -500 eV) sur la formation de cette phase cubique centrée : la création de contraintes dans la structure, une pulvérisation préférentielle d'un élément (le chrome) et une élévation de la température due au bombardement. Afin de déterminer laquelle de ces hypothèses est la plus probable, des expériences complémentaires doivent être effectuées.

En analysant les 2 faces polies d'un même échantillon, dont l'une a subi l'influence du plasma d'argon alors que l'autre était en contact direct avec le porte-substrat, il a été montré que les phases présentes de structure cfc et cc étaient similaires. En revanche, une élévation de la température de la surface provoquée par le plasma d'argon semble limiter la proportion de phase cc. Les expériences suivantes ont été réalisées : augmentation de la température de préchauffage, inversion du mode de préparation entre préchauffage et plasma d'argon ou augmentation du débit d'argon. Dans presque tous les cas, il a été constaté, soit une diminution très importante de cette phase, soit sa disparition totale.

Compte tenu du caractère "aléatoire" de l'apparition de cette phase cc, de la non corrélation avec les traitements subis dans le réacteur, de l'influence de la température, la présence d'une martensite d'écrouissage semble l'explication la plus probable. Elle pourrait être générée durant la phase de polissage des substrats et subirait une restauration partielle ou totale avec une élévation de température.

IV.2.3.2. UV/Visible

La spectroscopie UV/Visible sert à évaluer l'épaisseur d'oxyde en surface.

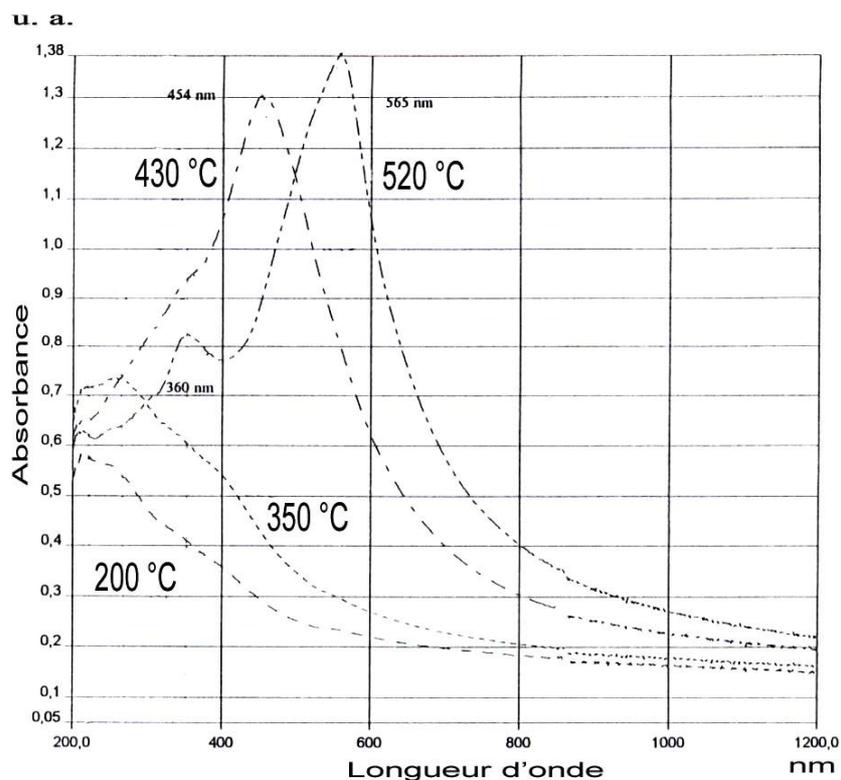


Figure IV-20 : Spectres UV/Visible de l'acier en fonction de la température de préchauffage

Le graphique de la Figure IV-20 représente les franges d'interférence de chaque échantillon en fonction de la longueur d'onde. Entre 200 et 300 nm, on observe des bandes d'absorption qu'il est nécessaire de différencier des franges d'interférences. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions entre niveaux électroniques des oxydes présents, elles apparaissent à des positions caractéristiques alors que les franges se déplacent selon l'épaisseur de l'oxyde sur son substrat métallique. Pour les 2 températures les plus basses, la distinction est très difficile et le spectre ne semble pas présenter de franges. En revanche, pour 430 et 520 °C, on observe respectivement une frange à 454 et 565 nm. Le choix d'un indice standard a été effectué en considérant celui de l'oxyde Fe_2O_3 qui est de 2,5. Selon l'Équation 31 des épaisseurs obtenues sont respectivement de 45 et 56 nm. Seuls ces 2 échantillons semblent présenter, sans ambiguïté, une épaisseur d'oxyde détectable. L'échantillon brut ne présente pas non plus de frange d'interférence permettant d'identifier une épaisseur d'oxyde. A la différence du TA6V, l'oxyde de surface semble plus faible en épaisseur à basse température

mais l'augmentation semble s'accélérer au delà de 350 °C, passant d'une valeur inférieure ou voisine de 20 nm à 45 nm lorsque la température s'élève seulement de 80 °C.

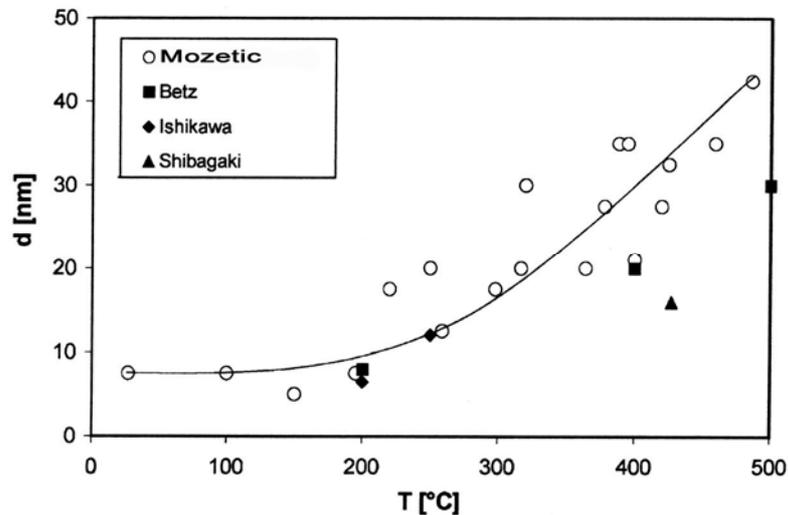


Figure IV-21 : Épaisseur en fonction de la température de préchauffage (Betz¹⁸³, Ishikawa¹⁸⁴ et Shibagaki¹⁸⁵)

Ces résultats sont en accord ceux de Mozetic *et al*^{186,187}. relatifs à un acier 304L soumis à un plasma d'oxygène ayant un taux de dissociation de 10% et une pression de 100 Pa. Les épaisseurs d'oxyde obtenues sont alors de 18,5 nm à 300 °C et 40 nm à 450 °C. De plus, les auteurs ont montré que cette épaisseur est indépendante du temps d'exposition au plasma. Elle est constante jusqu'à 200 °C puis augmente avec la température. La Figure IV-21 proposée par Mozetic, incorpore les résultats d'autres auteurs et montre l'évolution décrite précédemment de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température.

IV.2.3.3. Mössbauer*

Pour affiner les résultats, l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer est parfaitement adaptée à l'étude du fer et de ses oxydes. Elle permet de caractériser les phases en présence et éventuellement le pourcentage relatif de chacune d'elle.

Les spectres Mössbauer des échantillons réalisés à des températures croissantes sont présentés sur la Figure IV-22.

Tableau 18 : Paramètres Mössbauer servant de référence

| Phase | δ en mm^{-1} | EQ en mm^{-1} | H_{eff} en KOe |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Fer α | 0 par convention | ≈ 0 site cubique | 330 |
| Fer γ | -0,102 | 0,172 | 0 |
| Martensite α' | 0,02 | | 270 |
| Fe_3O_4 | 0,28 | | 494 |
| | 0,67 | | 462 |
| Fe_2O_3 | 0,37 | -0,21 | 521 |

δ_{Fe} = déplacement isométrique par rapport au fer métallique, H_{eff} = champ magnétique hyperfin, EQ = Déplacement quadripolaire électrique.

L'ajustement des spectres montre qu'à 200 et 350 °C, seule la phase austénitique est visible. A partir de 430°, l'épaisseur des oxydes nettement plus importante permet de les caractériser et de déterminer l'aire liée aux proportions de chaque phases : la phase oxyde semble être la magnétite dans une proportion de l'ordre de 13 % des atomes de fer avec une très faible teneur en hématite (environ 2%). A 520 °C, la part d'oxyde totale est toujours voisine de 15% par rapport à l'austénite mais le rapport des phases s'inverse : on obtient une quantité d'hématite supérieure à celle de la magnétite avec des pourcentages respectifs de 10 et 5 % at.. L'analyse d'un échantillon réalisé à plus haute température (environ 700 °C) révèle une augmentation de l'épaisseur d'oxyde jusqu'à 76 nm (spectroscopie UV/Visible), et montre que la phase hématite est favorisée au détriment de la phase magnétite.

* En collaboration avec B. Hannyoy, LASTSM, Université de Rouen

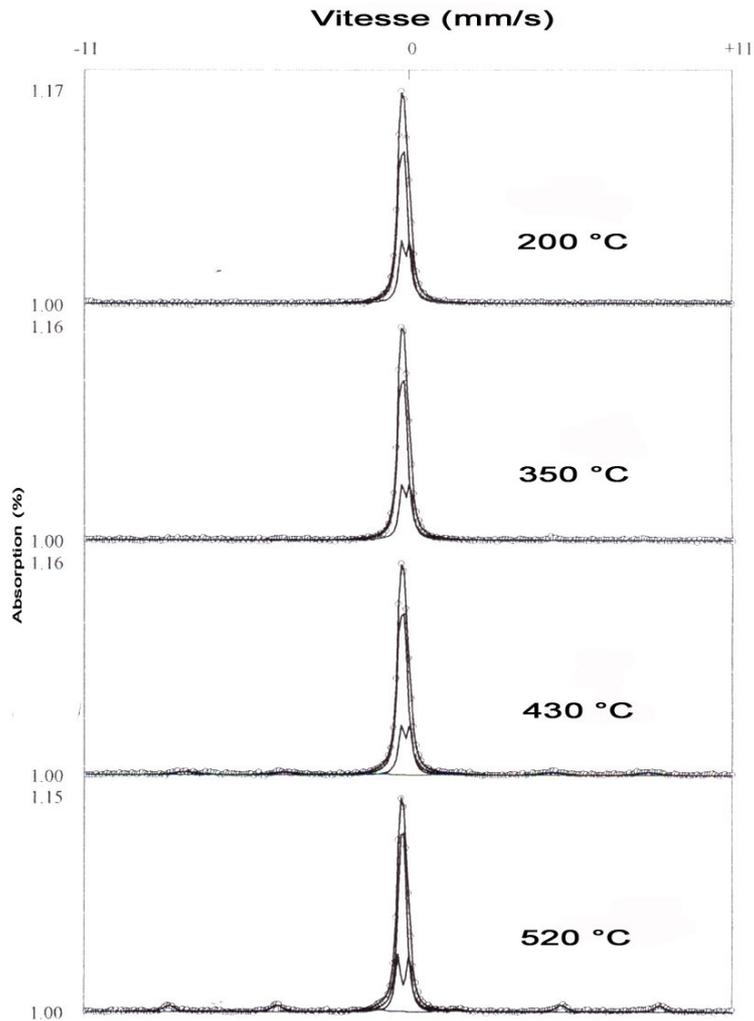


Figure IV-22 : Spectres Mössbauer des échantillons préchauffés à 200, 350, 430 et 520 °C

La présence d'une phase cubique centrée (cc) sur certains échantillons identifiés par diffraction des rayons X (IV.2.3.1) peut correspondre soit à une martensite d'écroissage dont le paramètre peut diverger à cause d'une restauration partielle de la matrice, soit à une phase ferritique sous contraintes. L'identification par spectroscopie Mössbauer donne pour cette phase un champ hyperfin de 300 kOe qui est situé entre le fer α et la martensite α' comme on peut le voir dans le Tableau 18. Il reste donc très difficile d'identifier clairement cette phase.

IV.2.3.4. FTIR

Compte tenu des épaisseurs, seul le spectre de l'échantillon à 520 °C, Figure IV-23, présente des bandes caractéristiques à 669 et 707 cm^{-1} .

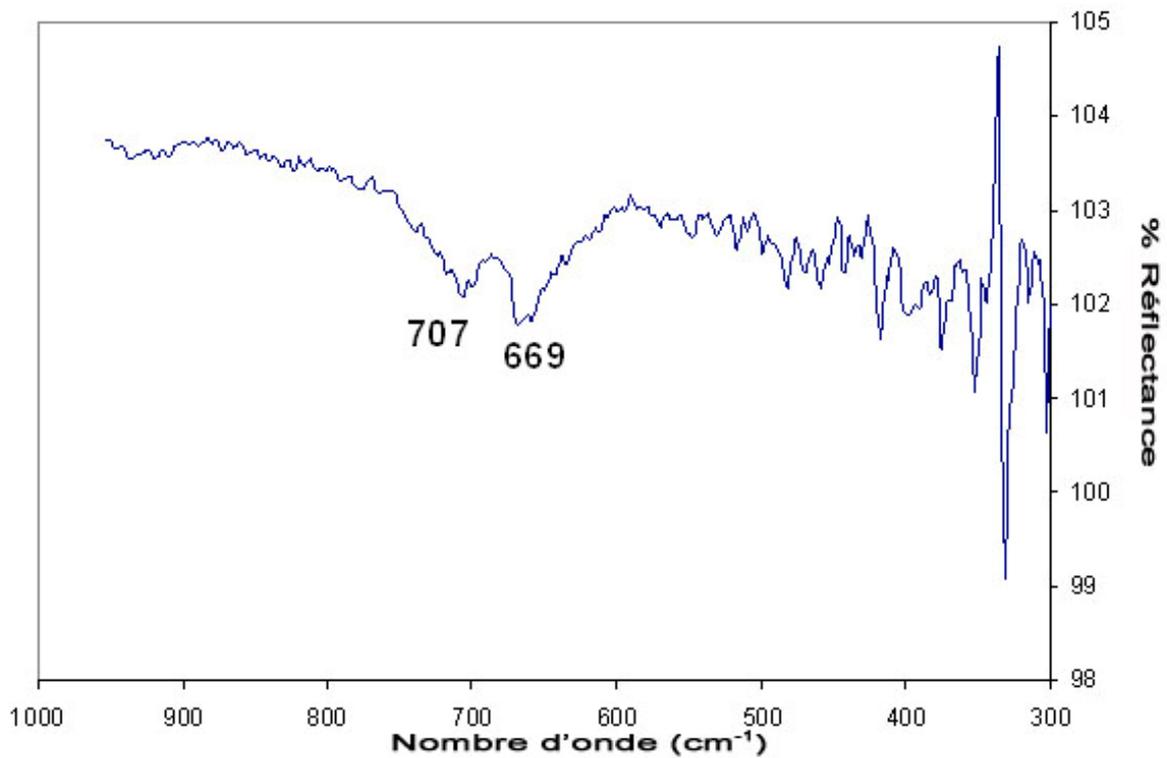


Figure IV-23 : Spectre FTIR de l'échantillon d'acier traité à 520 °C

Concernant les composés susceptibles de se former sur l'acier inoxydable 316L et afin d'exploiter les résultats obtenus, plusieurs spectres ont été modélisés (Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , MnFe_2O_4 et Cr_2O_3). En plus de ces spectres modélisés et représentés sur la Figure IV-24, le spectre de Fe_3O_4 , enregistré par Poling¹⁸⁸, est présenté Figure IV-25. La présence des bandes 707 et 669 cm^{-1} suggère la coexistence sur la surface de deux types d'oxydes. La bande à 669 cm^{-1} est l'hématite (Fe_2O_3) et la deuxième située à 707 cm^{-1} peut correspondre à une phase spinelle encore non identifiée mais déjà détectée par diffraction des rayons X.

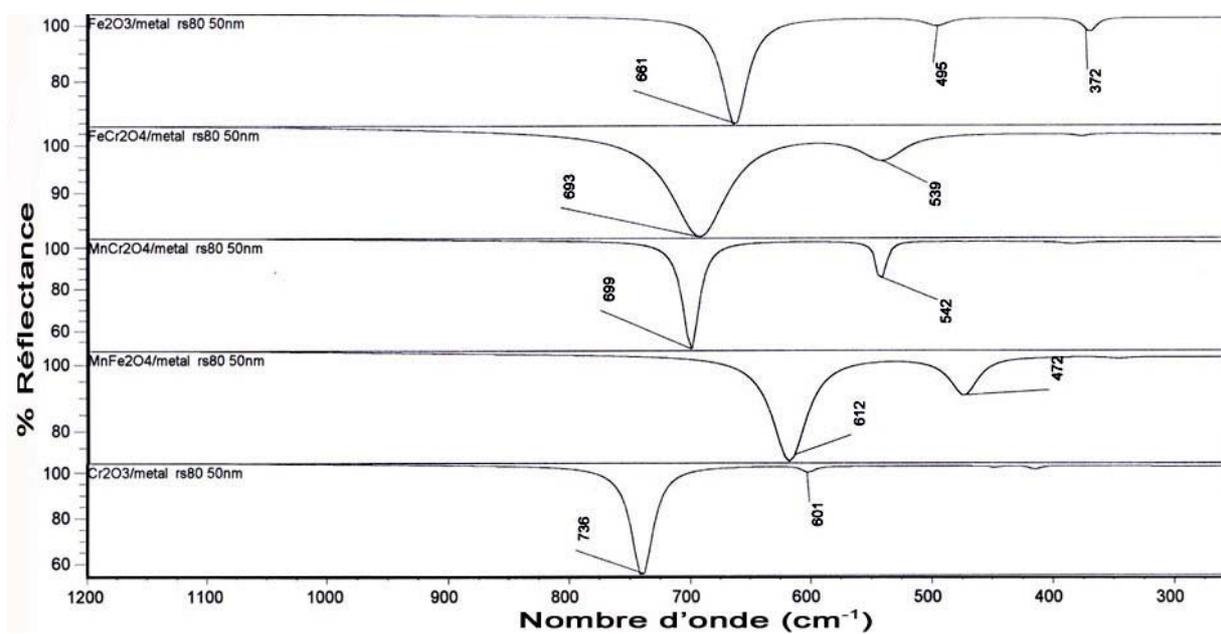


Figure IV-24 : Spectres FTIR modélisés

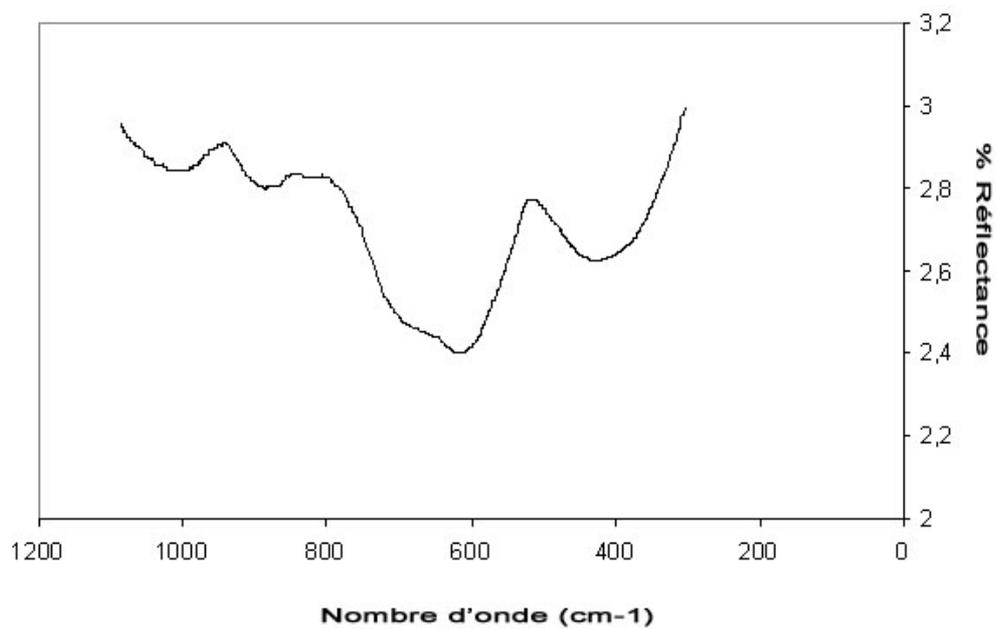


Figure IV-25 : Spectre FTIR en réflexion de Fe_3O_4 selon Poling¹⁸⁸

IV.2.3.5. XPS/SIMS

a) Analyse de surface

Le "survey" (Figure IV-26) obtenu lors de l'analyse XPS de la "matrice" de l'acier 316L, révèle les éléments présents : fer, chrome, oxygène, carbone, nickel et molybdène¹⁸⁹. Ce spectre a été obtenu après un décapage de surface sous plasma d'argon dans l'enceinte d'analyse XPS. La faible intensité du pic de carbone de contamination à 284,5 eV démontre la très bonne élimination des contaminants de surface.

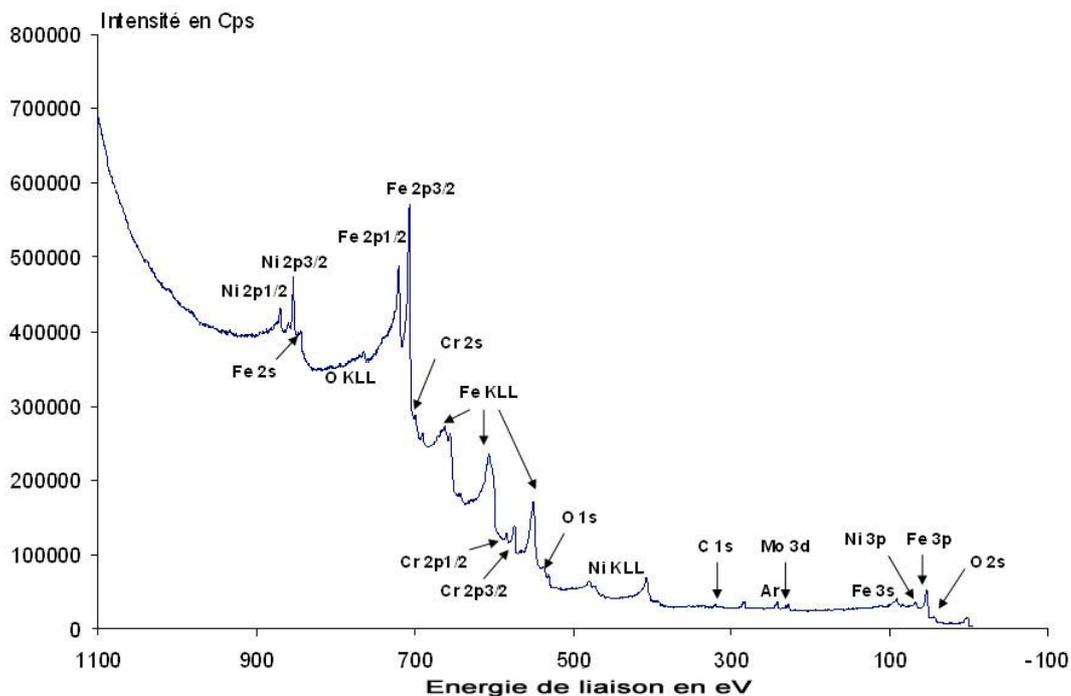


Figure IV-26 : Vue générale du spectre XPS de l'acier 316L après décapage de surface sous plasma d'argon

La Figure IV-27 montre l'évolution de la composition en oxygène, fer, carbone, chrome et nickel en surface de l'acier 316L à l'état brut et prétraité à différentes températures de préchauffage. Les compositions sont constantes pour les différents échantillons : oxygène ($51,8 \pm 1,3$ % at.), fer ($30,1 \pm 2,4$ % at.) et carbone ($15,2 \pm 2,4$ % at.). Seul le taux de chrome varie de façon importante entre l'état brut et les échantillons prétraités : il diminue de 4,3% à des valeurs proches de 1% en moyenne.

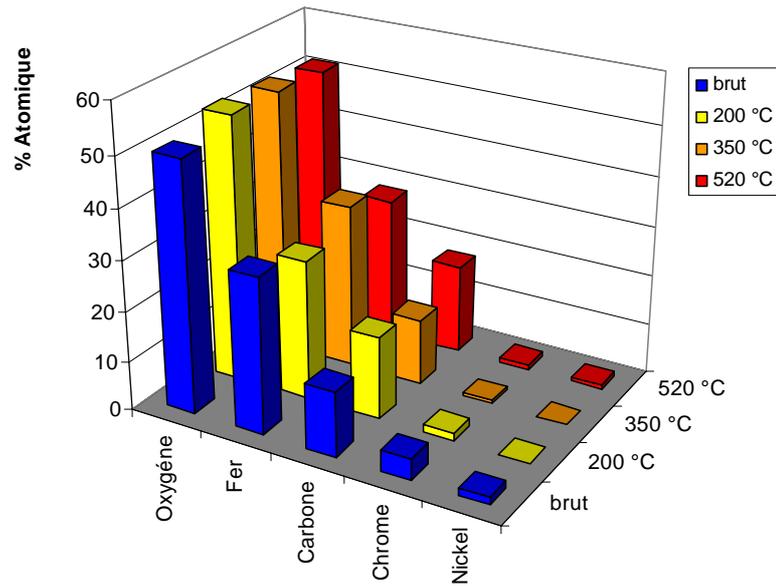


Figure IV-27 : Evolution de la composition de surface de l'acier 316L en fonction des températures de prétraitement avec une comparaison à l'échantillon brut

En considérant la nature des phases répertoriées d'après la position des pics, l'extrême surface des quatre échantillons est identique.

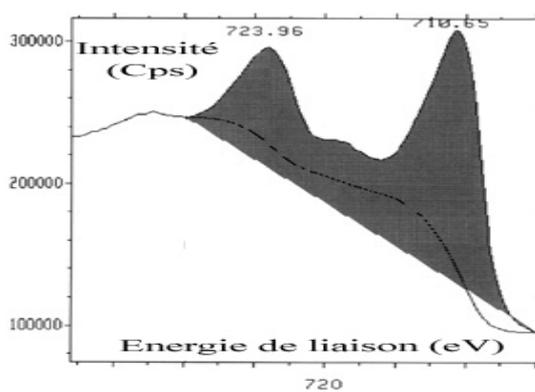


Figure IV-28: Spectre XPS du fer sur substrat préchauffé à 520 °C (avec en noir l'aire des pics)

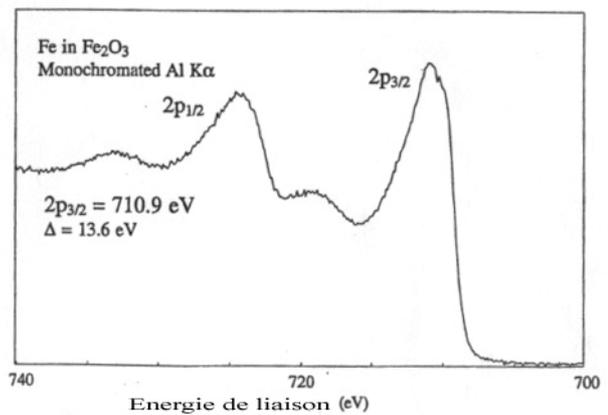


Figure IV-29: Spectre théorique Fe dans Fe₂O₃¹⁷⁵

- le fer se trouve sous la forme d'oxyde Fe_2O_3 : la forme caractéristique des pics (Figure IV-28) ainsi que leur position et leurs écartements correspondent parfaitement aux données de la littérature (Figure IV-29),
- le pic principal du chrome $2p^{3/2}$, situé à 576,8 eV, est décalé de 9,8 eV par rapport au pic $2p^{1/2}$. Cette énergie correspond au chrome sous forme Cr_2O_3 mais la déformation du côté gauche du pic $2p^{1/2}$ semble démontrer qu'une partie du chrome se trouve dans des structures oxydes différentes de Cr_2O_3 (par exemple du type $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$).
- Le nickel est difficilement analysable, compte tenu de sa forme complexe, de la quantité relativement faible et de sa proximité avec le pic Fe 2s mais il semblerait que l'on détecte Ni sous 2 formes : métal et oxyde. La nature de ce dernier reste non identifiée entre NiO et une structure du type $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ou $\text{Fe}_{3-x-y}\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$.

Cependant, si l'on tient compte de la composition de l'acier (matrice de fer), on peut admettre que l'oxyde de surface est composé très majoritairement d'oxyde de fer, comme le montrent les résultats de Mozetic¹⁸⁶ (Figure IV-30) sur un substrat en acier 304 L.

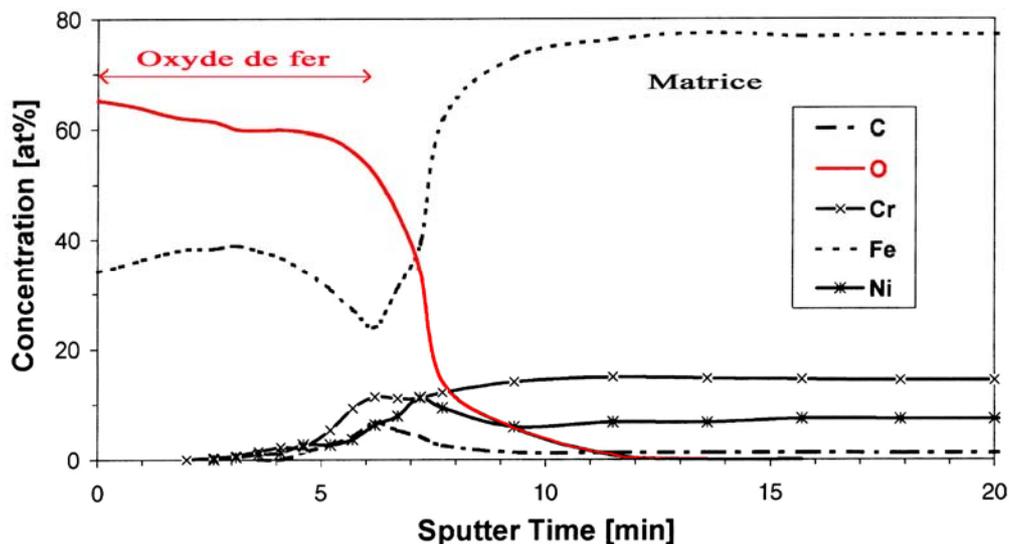


Figure IV-30 : Profils AES de l'acier 304L soumis à un plasma d'oxygène à 220 °C selon Mozetic

b) Analyse de la composition en profondeur après décapage sous SIMS

L'analyse après décapage SIMS jusqu'à une profondeur de 40 nm (Tableau 19) révèle des différences importantes entre les échantillons. La comparaison par rapport à l'échantillon brut n'est pas réalisée car il n'a pas été analysé dans les mêmes conditions de décapage.

Tableau 19 : Profondeur de décapage par SIMS de l'acier 316L

| Echantillons | Profondeur premier cratère | Profondeur | Incertitude |
|--------------|----------------------------|------------|-------------|
| Acier 200 °C | 250 nm | 41 nm | 1 nm |
| Acier 520 °C | 250 nm | 41 nm | 1 nm |

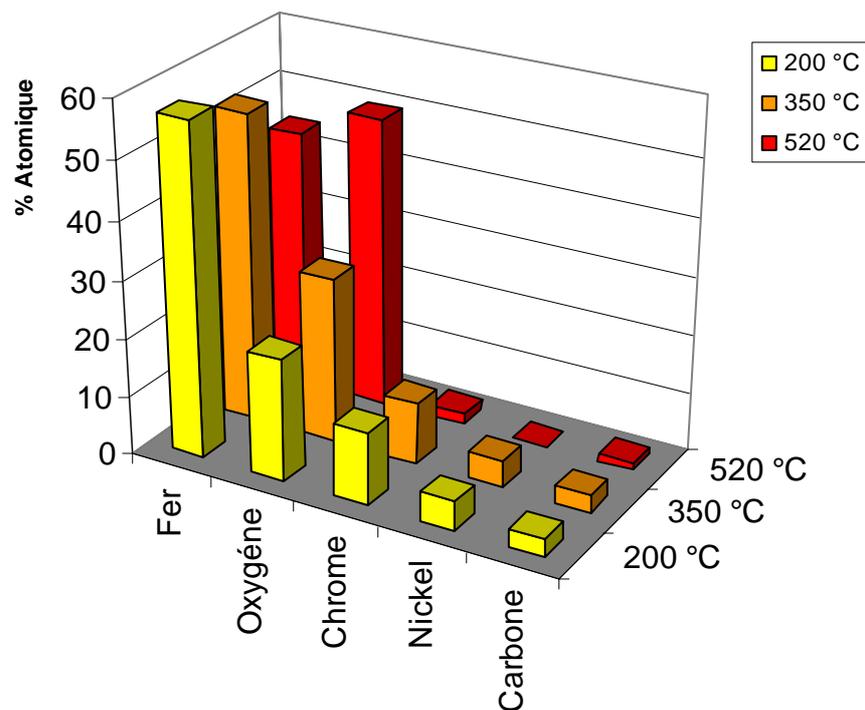


Figure IV-31 : Evolution de la composition à 41 nm de profondeur de l'acier 316L après décapage SIMS en fonction de la température de prétraitement

Sur la Figure IV-31, qui représente l'évolution de la composition de l'acier à 40 nm de profondeur, on note que les pourcentages atomiques de l'oxygène augmentent en fonction de la température en particulier au-delà de 350 °C.

Les pourcentages de fer, de chrome et de nickel diminuent avec l'augmentation de la température. Le calcul des rapports Fe/Cr et O/Cr montre qu'ils sont constants et égaux respectivement à $5,5 \pm 0,5$ et $2,2 \pm 0,5$ pour les 2 plus basses températures mais augmentent de façon très importante pour la plus haute température avec des valeurs de 22,6 et 25,3. A 520 °C, le taux relativement faible de chrome et de nickel semble rédhibitoire pour obtenir la formation d'une structure spinelle comprenant ces éléments. Par conséquent, il est probable que la phase spinelle formée est Fe_3O_4 .

IV.2.3.6. Synthèse des résultats sur acier 316L oxydé dans le réacteur de PECVD

Le bilan de ces analyses (Tableau 20) suggère que l'oxyde formé en surface n'est pas, comme la littérature pouvait le laisser présager, un oxyde de chrome mais plutôt un oxyde de fer. Le temps d'oxydation relativement faible sous plasma d'oxygène favorise les oxydes de fer et le décapage préférentiel du chrome par l'argon peut aussi influencer sur la formation de ces oxydes. La diminution du chrome entre le substrat brut et les échantillons après traitement vient appuyer cette supposition. La composition de surface est identique quelle que soit la température mais des différences apparaissent au niveau de l'épaisseur du film d'oxyde, celui-ci n'est pas détectable par interférométrie en dessous de 430°C mais croît rapidement au delà de cette température.

Tableau 20: Bilan des analyses sur acier 316L dans le réacteur PECVD

| Technique | But | Résultats |
|--------------------------|---|--|
| Diffraction des rayons X | Détermination de la structure cristallographique en surface | Présence d'une phase spinelle visible uniquement à 520 °C Présence d'une phase cc (aléatoirement) |
| Spectroscopie UV/Visible | Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde | Pas de franges pour les deux plus basses températures (< 20 nm) 45 et 56 nm pour 430 et 520 °C |
| Spectroscopie Mössbauer | Etude de l'environnement du fer | 430 °C : magnétite + ϵ hématite 520 °C : hématite majoritaire + magnétite |

| | | |
|--------------------|--|--|
| Spectroscopie FTIR | Identification des groupements chimiques | A 520 °C uniquement : présence d'hématite et d'une phase spinelle non identifiée |
| Spectroscopie XPS | Identifications des éléments et détermination de la composition de surface | Composition de surface identique sur tous les échantillons prétraités avec une diminution importante du chrome par rapport à l'échantillon brut A 40 nm en profondeur, le taux d'oxygène augmente avec la température et pour $T \leq 350$ °C, Fe/Cr et O/Cr sont constants avec la température pour $T > 350$ °C, Fe/Cr et O/Cr augmentent avec la température |

La croissance de l'oxyde est gouvernée par la migration du fer à travers la couche d'oxyde^{185,190} et la surface de l'acier inoxydable est constituée uniquement d'oxyde de fer.

Les analyses montrent la présence d'hématite, dont le taux augmente avec la température, et de magnétite. L'existence de phase cc sur certains échantillons peut être due à une martensite d'écrouissage créée lors du polissage alors que le préchauffage semble restaurer de façon plus ou moins importante la matrice. Par comparaison, l'épaisseur d'oxyde, même si elle est inférieure à celle estimée sur le TA6V aux basses températures, augmente beaucoup plus vite à partir de 430 °C. La combinaison à haute température d'une épaisseur importante avec la formation préférentielle d'hématite pourrait créer une zone de faiblesse lors de la construction du dépôt.

IV.2.4. Bilan sur les substrats

Les deux substrats (TA6V ou l'acier 316L) se recouvrent naturellement à l'air ambiant d'une couche de passivation. Les étapes de préparation précédant la phase proprement dite de dépôt PECVD provoquent le décapage de l'oxyde natif durant la phase de plasma d'argon. Dans le cas de l'acier, cette étape peut être néfaste car elle semble décaper de façon

préférentielle le chrome. Les oxydes se formant durant l'étape de plasma d'oxygène semblent être liés à l'affinité marquée des éléments constitutifs des substrats avec l'oxygène : fer dans l'acier et aluminium dans le TA6V. L'aluminium qui représente uniquement 10% en atome de la matrice TA6V, diffuse préférentiellement vers la surface. Le titane sous-stœchiométrique dans l'oxyde natif se retrouve sous forme de TiO_2 .

Le but étant de réaliser un dépôt d'alumine par PECVD sur chacun de ces substrats, la structure de l'oxyde formé sur le TA6V devrait favoriser grandement l'adhésion des couches d'alumine puisqu'il s'établit un gradient de composition entre le substrat et le dépôt. En revanche, la formation de Fe_2O_3 sur l'acier, compte tenu de sa faible ductilité, semble être défavorable à une bonne tenue, tout particulièrement si le dépôt est réalisé à haute température (supérieure à 430 °C). L'épaisseur importante de cet oxyde peut entraîner une fragilisation du couple substrat-dépôt.

IV.3. Etude de l'évolution de la surface avant dépôt **APS** en fonction de la température de préchauffage

De manière similaire à l'étude effectuée sur la surface des substrats avant dépôt PECVD, les substrats (TA6V et acier 316L) ont été caractérisés avant dépôt APS. Les étapes pré-dépôts sont totalement différentes :

- Mise en place des échantillons sur le porte-substrat,
- Allumage du plasma d'argon puis argon-hydrogène (45/15 NI/min),
- Passage des échantillons devant la torche et montée en température des échantillons pour atteindre la température de consigne à une vitesse voisine de 4 à 5 K/s. L'enregistrement de la montée en température d'un échantillon jusqu'à 400 °C est présenté sur la Figure IV-32.

Dans ces conditions, (puissance dissipée dans la torche, diamètre de la tuyère et pourcentage volumique d'oxygène) les mesures et les calculs ont montré que le gaz qui impactait le substrat, positionné à 100 mm de la tuyère, était constitué de 80 à 90 % vol. d'air et que les températures variaient entre 2000 et 3500 K. Ceci signifie en considérant la

dissociation de O_2 à 3500 K, que le gaz qui impacte la surface contient de l'oxygène atomique en plus ou moins grande quantité.

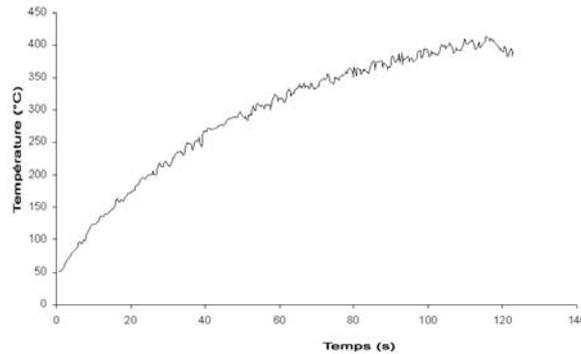


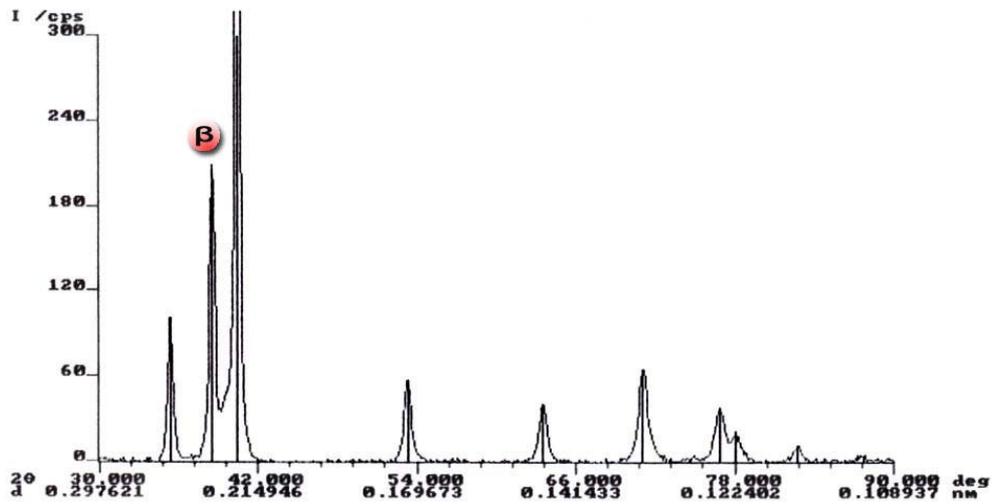
Figure IV-32 : Exemple d'une montée en température (400 °C) par une torche à plasma mesurée par pyrométrie IR

Pour ces analyses, le choix s'est porté sur deux températures (250 °C et 400 °C) qui sont supérieures à la température de transition des lamelles déchiquetées vers des lamelles de type disque (partie V.3.1). La gamme de température plus réduite par rapport au paragraphe précédent (PECVD) est dictée par la nécessité de limiter les contraintes dans le dépôt. Il faut donc avoir une température du substrat la plus basse possible au delà de la température de transition.

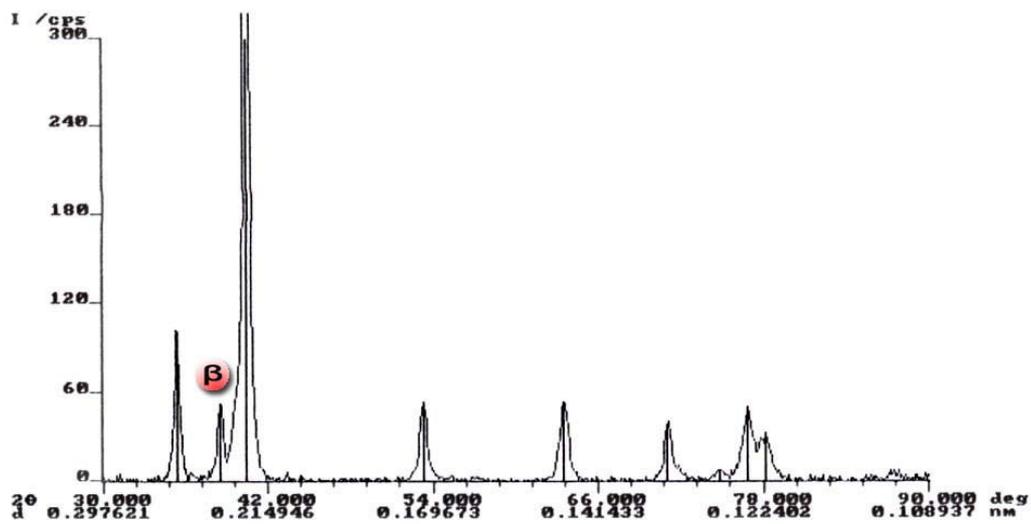
IV.3.1. TA6V

IV.3.1.1. DRX

Les diagrammes de diffraction X réalisés à 2° présentent une différence majeure avec ceux de la partie IV.2.2.1. Un nouveau pic dû à la phase β apparaît avec les pics de la phase α sur l'échantillon à 250 °C (Figure IV-33 (a)) comparé aux mêmes analyses avant dépôt PECVD, puis diminue en intensité sur l'échantillon traité à 400 °C (Figure IV-33 (b)). Les valeurs des largeurs à mi-hauteur diminuent aussi avec l'augmentation de la température de traitement. Ce comportement est probablement dû à une relaxation des contraintes associées au polissage.



(a)



(b)

Figure IV-33 : Diagrammes de diffraction X d'un substrat TA6V traité devant la torche plasma à 250 °C (a) et 400 °C (b)

IV.3.1.2. UV/Visible

Un échantillon brut n'ayant subi aucun traitement sert de référence pour ces analyses. Les spectres UV/Visible/PIR présentés Figure IV-34 ne font apparaître qu'une seule frange bien définie pour chaque échantillon dont la position évolue de 320 et 343 nm à 250 et 400°C

et conduisent à des épaisseurs de 32 et 34 nm, similaires aux valeurs trouvées dans le cas de la PECVD pour des températures voisines. Le faible écart entre ces 2 épaisseurs ne permet pas de conclure sur une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde en surface du substrat avec la température.

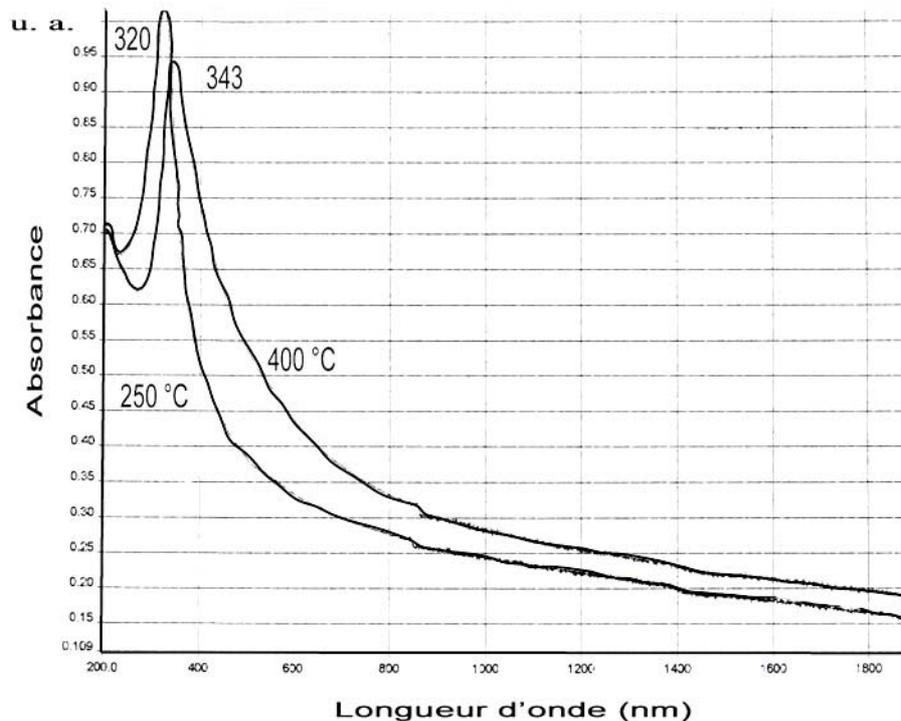


Figure IV-34 : Spectres UV/Visible/PIR des substrats TA6V préchauffés à 250 et 400 °C devant la torche plasma

IV.3.1.3. XPS

A la différence de la procédure de dépôts par PECVD où l'échantillon se trouve sous vide dans un réacteur, les substrats revêtus par projection plasma sont soumis aux pollutions externes. Il est par conséquent nécessaire de procéder à une analyse des impuretés de surface qui pourraient influencer sur l'étalement des particules (I.4.4) et sur la morphologie des premières lamelles. Les analyses XPS ont été conduites de façon à identifier les éléments du substrat mais aussi les impuretés.

Les analyses ont été effectuées avec l'appareil XPS de l'IMP de Nantes, les décapages sont dans ce cas réalisés à l'aide d'un plasma d'argon. Les différentes étapes successives

permettant de creuser la surface sont résumées dans le Tableau 21. Vayer *et al.*¹⁹¹ ont donné une vitesse d'érosion moyenne sur acier de l'ordre de $0,005 \pm 0,001$ nm/s dans les conditions suivantes : $P_{Ar} = 6 \times 10^{-6}$ Pa, 5 keV et $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tableau 21 : Etapes de décapage successives pour l'analyse XPS réalisées dans l'enceinte XPS de l'IMP de Nantes

| Etapes | Paramètres de décapage |
|--------|--|
| 0 | Les échantillons sont analysés sans le moindre nettoyage de surface |
| 1 | Décapage sous plasma d'argon durant 15 min avec $P=2 \times 10^{-3}$ Pa, 9 mA et 5,6V |
| 2 | Décapage sous plasma d'argon durant 15 min avec $P=2 \times 10^{-3}$ Pa, 9 mA et 5,6V avec une tension de polarisation de l'échantillon de 2 keV |
| 3 | Décapage sous plasma d'argon durant 15 min avec $P=2 \times 10^{-3}$ Pa, 9 mA et 5,6V avec une tension de polarisation de l'échantillon de 4 keV |

La Figure IV-35 montre le pourcentage de chaque élément sans aucun décapage (étape 0) en surface pour l'échantillon brut et ceux préchauffés à 250 °C et à 400 °C. Les quantités très importantes de carbone et d'oxygène pour chaque échantillon sont comprises respectivement entre 35 et 46 % at. et 38 à 43 % at.. Le titane et l'aluminium sont présents avec des taux relativement faibles par rapport à la matrice du TA6V : 6% pour le titane et de 2 à 11% pour l'aluminium lorsque la température augmente. De plus deux impuretés qui n'ont pas été détectées lors des analyses des échantillons "PECVD" sont présentes : le silicium sur les 3 échantillons (brut, 250 et 400 °C) et le cuivre pour les 2 échantillons passés devant la torche (250 et 400 °C). L'origine du silicium provient de la solution de polissage à base de silice (solution OPS STRUERS). Généralement observé dans les couches sous forme de lamelle, le cuivre provient de l'érosion de l'anode au niveau de la zone d'accroche de l'arc, il se retrouve sous forme de particule fondue au sein du dépôt. Mais la quantité de cuivre observée est très faible sachant qu'elle n'est plus détectée après un décapage plus sévère. Cette pollution au cuivre provient plus probablement de la vaporisation permanente de l'anode au niveau du pied d'arc.

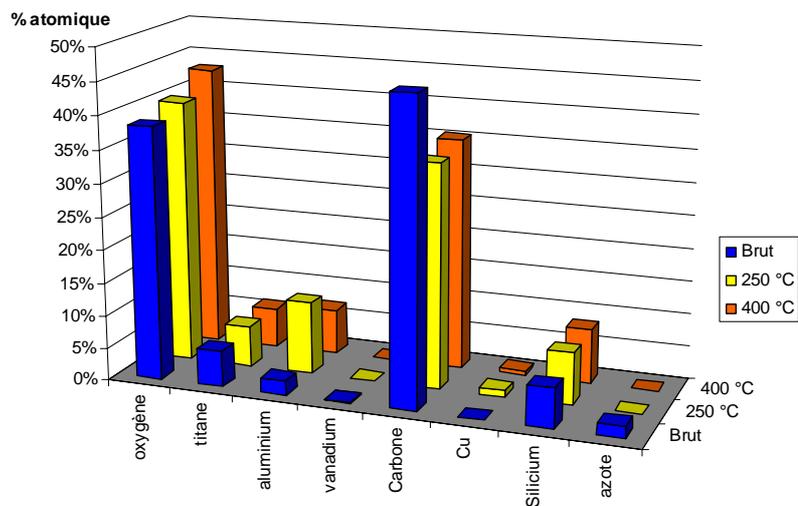


Figure IV-35 : Pourcentages atomiques des éléments en surface du TA6V d'un échantillon brut ou après préchauffage devant la torche à plasma

Le taux d'aluminium croît en surface pour les échantillons prétraités alors que la quantité de titane reste stable. Le rapport des pourcentages atomiques Ti/Al devient donc inférieur à 1 alors qu'il est de l'ordre de 3 pour le substrat brut. Dès que la surface des échantillons traités est décapée plus sévèrement sous plasma d'argon (étape n°2), ce rapport redevient supérieur à 1 mais de façon moins rapide pour celui préchauffé à 400 °C. La zone analysée est donc enrichie en aluminium avec le prétraitement à 400 °C par comparaison avec celui à 250 °C, ce qui témoigne à nouveau d'une diffusion plus importante de l'aluminium vers la surface lorsque la température augmente.

Pour tous les échantillons, les éléments Al et Ti sont sous forme TiO_2 et Al_2O_3 et leurs pics significatifs apparaissent respectivement à 458,4 eV pour Ti 2p 3/2, 464,2 eV pour 2p 1/2 et 74,1 eV pour l'aluminium. Un décapage de plus en plus important de la surface (étapes 1 à 3) induisant une analyse plus profonde permet d'obtenir les éléments sous leur forme métallique mais sans détecter d'oxydes sous-stoechiométriques. De plus, on révèle plus rapidement le titane sous forme métallique que l'aluminium : alors que le titane se retrouve sous forme oxyde et métal, l'aluminium est encore uniquement sous forme oxyde. Et lorsque l'aluminium se retrouve sous les 2 formes, après le 3^{ème} décapage, le titane n'est que sous forme Ti. L'affinité plus importante de l'aluminium avec l'oxygène est à nouveau marquée.

Les analyses effectuées après chaque décapage par plasma d'argon, de manière similaire sur les deux échantillons prétraités, montrent que les oxydes sont présents à une plus grande profondeur pour l'échantillon à 400 °C que celui à 250 °C ou brut. Ce constat prévisible n'avait pas pu être vérifié à partir des résultats de spectroscopie UV/Visible.

IV.3.1.4. EXES

Concernant les états Al 3p, l'ajustement des spectres peut être effectué en faisant une somme pondérée des spectres de l'aluminium dans TA6V massif et l'alumine gamma. Le Tableau 22 résume les épaisseurs d'alumine obtenues pour chaque échantillon en fonction de l'énergie des électrons. De façon logique, l'épaisseur d'aluminium sous forme oxyde augmente en fonction de la température de préchauffage. L'échantillon brut est similaire à l'échantillon n° 4 du Tableau 16 (référence pour les échantillons PECVD) avec une épaisseur d'oxyde d'aluminium natif de l'ordre de 5 nm.

Les valeurs obtenues pour le dernier échantillon sont très dispersées pour différentes énergies des électrons incidents, ce qui semble résulter d'une intensité collectée très faible. Le signal proviendrait d'atomes situés en profondeur et non en surface.

Tableau 22 : Epaisseurs d'alumine déterminées par EXES

| N° | Conditions | Energie des électrons en V | Epaisseur analysée (nm) | %Al (TA6V) | %Al (Al ₂ O ₃) | Epaisseur modifiée (nm) |
|----|--|----------------------------|-------------------------|------------|---------------------------------------|-------------------------|
| 1 | Brut | 2150 | 17 | 75 | 25 | 4,3 |
| | | 2300 | 22 | 81 | 19 | 4,2 |
| | | 2500 | 29 | 81 | 19 | 5,5 |
| 2 | Préchauffé à 250 °C avec torche plasma | 2150 | 17 | 53 | 47 | 8,0 |
| | | 2300 | 22 | 58 | 42 | 9,2 |
| 3 | Préchauffé à 400 °C avec torche plasma | 2150 | 17 | 12 | 88 | 15,0 |
| | | 2300 | 22 | 16 | 84 | 18,5 |
| | | 2500 | 29 | 20 | 80 | 23,2 |

Concernant les états O2p, la comparaison a été réalisée avec les spectres de référence TiO, TiO₂ et Al₂O₃. Pour l'échantillon brut, on retrouve en surface la phase TiO₂ et lorsqu'on augmente l'énergie des électrons, on trouve un mélange TiO_{2-x} – TiO₂. A 250 °C, la surface (1000 V) est identifiée comme étant composée de TiO mais plus en profondeur les résultats

diffèrent des spectres de référence. Par ailleurs, l'échantillon à 400 °C présente en surface TiO_2 et TiO_{2-x} plus en profondeur (analysé à 4000 V).

IV.3.1.5. Synthèse

Le bilan des résultats est donné de façon synthétique dans le Tableau 23.

Tableau 23: Bilan des résultats en fonction de chaque technique sur TA6V après traitement devant la torche plasma

| Technique | But | Résultats |
|--------------------------|--|---|
| Diffraction des rayons X | Détermination de la structure cristallographique en surface | Présence de phase α et β mais la phase β diminue lorsque la température augmente |
| Spectroscopie UV/Visible | Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde | Épaisseur voisine pour les deux températures : 32 et 34 nm |
| Spectroscopie XPS | Identifications des éléments et détermination de la composition de surface | Présence d'impuretés sur la surface Si et Cu Diffusion de l'aluminium vers la surface avec un taux $\text{Al/Ti} > 1$ Oxyde formé TiO_2 et Al_2O_3 |
| EXES | Étude de l'environnement des atomes d'aluminium et d'oxygène | Épaisseur d'oxyde d'aluminium augmente avec la température Oxyde de titane identifié comme étant TiO_2 en surface et TiO_{2-x} plus en profondeur |

La présence d'un grand nombre d'impuretés a été détectée (carbone et oxygène) en surface mais aussi du cuivre et du silicium. En revanche, les résultats des analyses ne présentent pas de très bonnes corrélations. Les épaisseurs assez voisines obtenues par spectroscopie UV/Visible, diffèrent des valeurs obtenues par XPS.

La nature des oxydes identifiée varie en fonction de la technique utilisée. Par EXES, on obtient en surface TiO_{2-x} et l'oxyde d'aluminium en profondeur, alors que par XPS, uniquement TiO_2 est détecté pour les échantillons traités sous le plasma avec une proportion très importante d'oxyde d'aluminium en surface.

Ces résultats diffèrent probablement en raison de problèmes de reproductibilité du traitement des échantillons sous la torche. En effet, le contrôle de la température couplé à la régulation ne permet pas d'obtenir des montées en température parfaitement similaires. Donc les variations de vitesses de montée en température peuvent conduire à la formation d'oxydes différents en surface. A contrario, les résultats obtenus sur l'échantillon brut montrent une bonne cohérence des résultats donnés par chaque technique de caractérisation.

IV.3.2. Acier 316L

IV.3.2.1. DRX

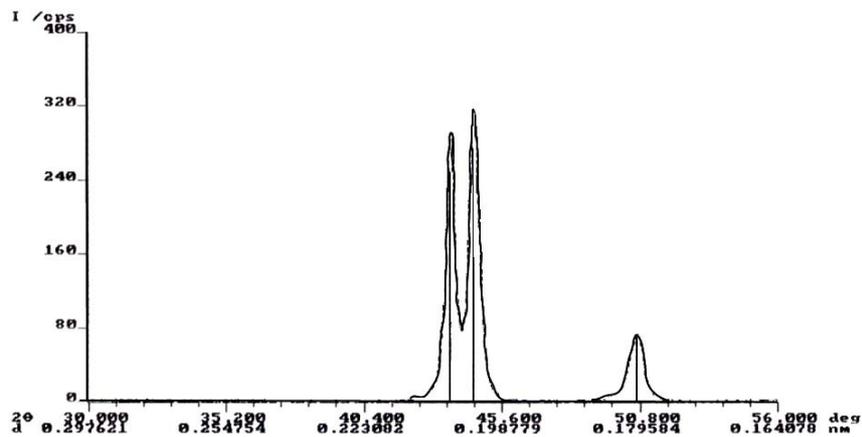


Figure IV-36 : Diagramme de diffraction X de l'échantillon d'acier 316L préchauffé à 250 °C

Sur la Figure IV-36, qui correspond au diagramme de diffraction à 2°, l'acier présente une phase cfc (austénite) et une phase cc. De plus les valeurs de largeur des pics présentent, comme dans le cas du TA6V, un affinement avec l'accroissement de la température probablement dû à une légère restauration de matrice.

IV.3.2.2. UV/Visible

Les spectres obtenus (non représentés ici) montrent pour l'échantillon préchauffé à 250 °C, une frange mal définie et positionnée à 256 nm. Pour celui réalisé à température plus élevée, on remarque 2 bandes : une à 270 nm qui est une bande d'absorption et une frange

d'interférence à 400 nm. Ceci se traduit par conséquent par des épaisseurs de 25 et 40 nm selon les températures 250 et 400 °C.

IV.3.2.3. FTIR

Le spectre FTIR (Figure IV-37) révèle plusieurs bandes caractéristiques à 782, 694, 600, 492 et 418 cm^{-1} . Seules les bandes à 694, 600 et 462 sont identifiées et correspondent à la magnétite (bande caractéristique à 600 cm^{-1} , Figure IV-25) et une phase spinelle (694 et 462 cm^{-1}). L'identification de la structure spinelle nécessite la connaissance de la composition atomique.

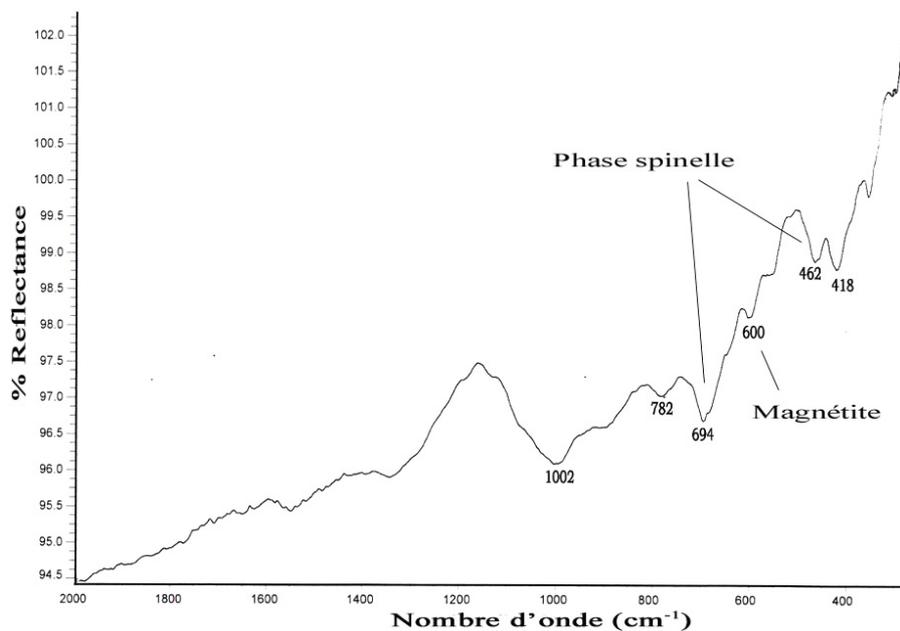


Figure IV-37 : Spectre FTIR de l'échantillon acier 316L préchauffé à 400 °C

IV.3.2.4. XPS

Le graphique, Figure IV-38, représente l'évolution de la composition atomique en fonction des températures de traitement. Sans décapage (étape 0), on remarque un taux d'impuretés très élevé de l'ordre de 80 à 90 % at. comprenant les atomes de carbone, d'oxygène et de silicium.

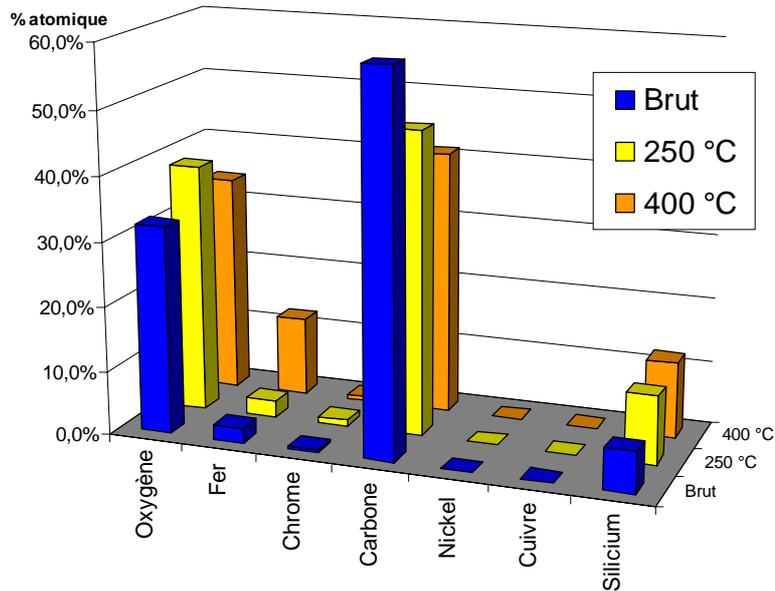


Figure IV-38 : Composition de la surface de l'acier 316L obtenue par XPS

Après deux décapages (Etape 2 du Tableau 21), les pourcentages présentés sur la Figure IV-39 révèlent des différences entre les échantillons beaucoup plus marquées. L'échantillon brut présente un taux d'oxygène relativement faible et les éléments sont tous à l'état métallique. Le taux important de carbone est lié à la formation de carbure déjà observé lors d'un décapage de la surface sous argon avec des énergies très élevées (plusieurs keV). La concentration en nickel est en revanche supérieure à celle du chrome. Pour les deux échantillons traités, les compositions sont très similaires, mais les degrés d'oxydation diffèrent : à 400 °C, le fer est sous forme oxyde alors qu'à la même profondeur mais à 250 °C l'échantillon présente une phase oxyde et une phase métal (Figure IV-40). La nature du chrome et du nickel ne semble pas varier entre les deux échantillons : le premier (Cr) est sous forme oxyde avec le pic $2p^{3/2}$ situé à 576,3 eV, et le deuxième (Ni) sous forme métallique majoritairement. Mais, compte tenu de la forme très aplatie du pic de Ni, sa nature est difficile à déterminer, il semble toutefois que ce soit un mélange oxyde-métal.

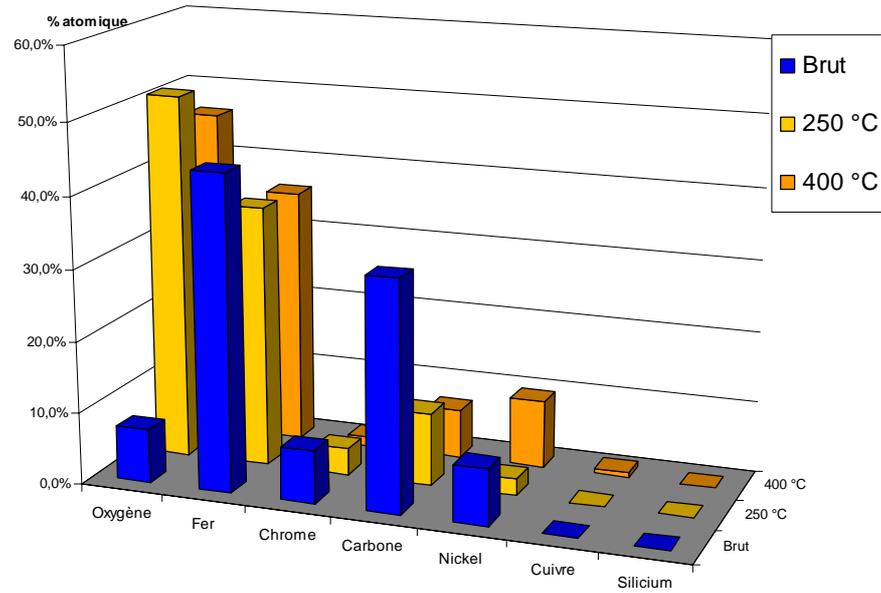


Figure IV-39 : Composition de la surface de l'acier 316L obtenue par XPS après 2 décapages successifs (étape 1 et 2)

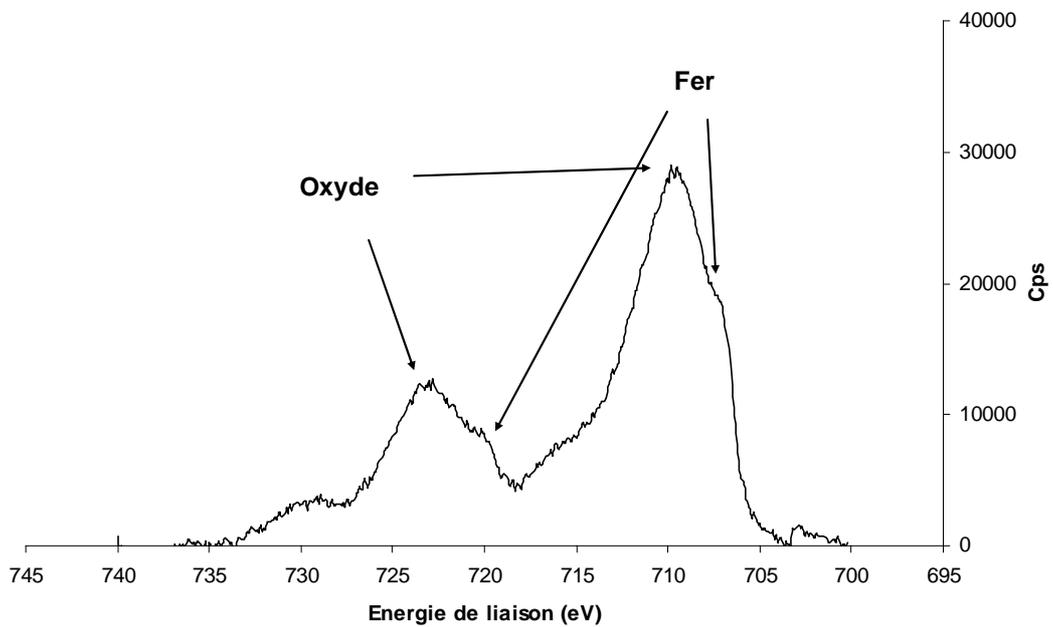


Figure IV-40 : Spectre XPS des pics du fer enregistré après 2 décapages successifs de l'échantillon à 250 °C

En observant un profil de composition reconstruit à partir des différentes étapes de décapage (Figure IV-41), on remarque que les 2 échantillons ont des compositions très proches malgré les valeurs d'épaisseurs différentes obtenues par spectroscopie UV/Visible.

La seule différence notable concerne le taux de nickel. Sur l'échantillon à 400 °C et après 2 décapages (étape 2 de la Figure IV-41), il est d'environ 10 % alors qu'à 250 °C, il est inférieur à 5%. Si l'on calcule le rapport Fe/Ni on obtient une valeur de 3,8 alors que dans la matrice ce rapport est de 6. Il y aurait donc un enrichissement de la surface en nickel. Un dernier décapage (étape 3) permet d'obtenir tous les éléments dans leur état métallique et les rapports Fe/Ni et Fe/Cr se rapprochent de ceux attendus dans la matrice. Toute la couche d'oxyde a été traversée.

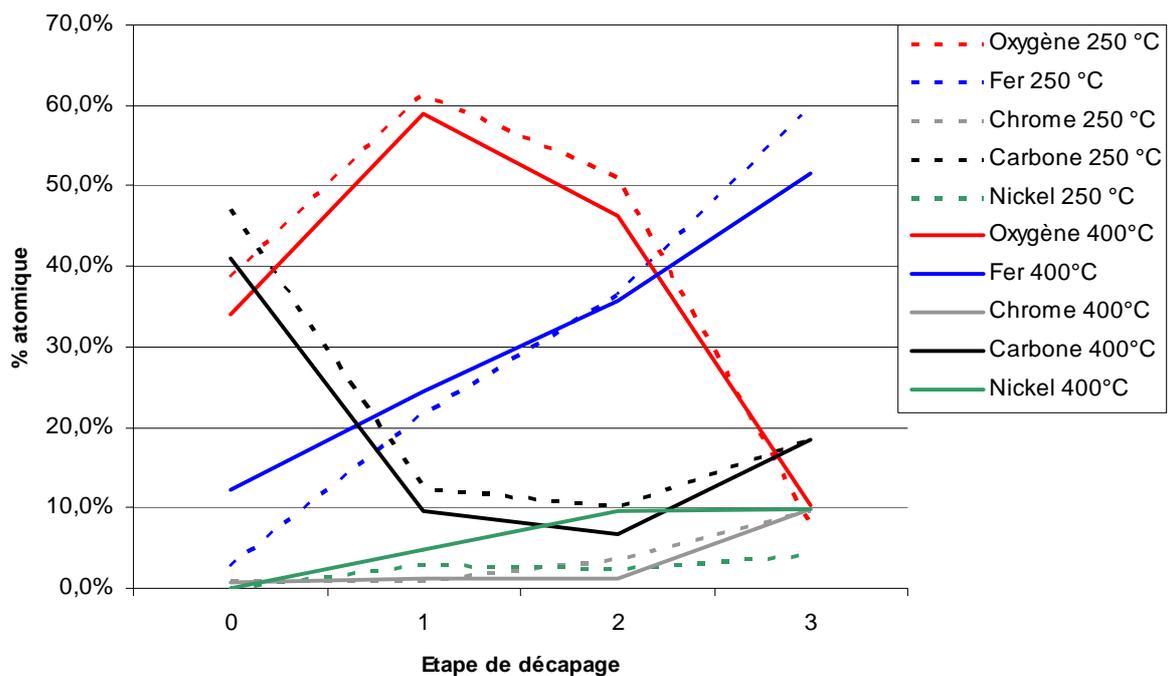


Figure IV-41 : Profil de composition des échantillons en fonction des étapes de décapage

IV.3.2.5. Synthèse

Le Tableau 24 résume les résultats obtenus sur l'acier 316L préchauffé devant la torche plasma. Les analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie FTIR montrent la présence d'une phase spinelle à 400 °C. L'analyse de composition par XPS montre un taux de chrome très faible dans la zone oxydée mais un taux de nickel relativement important par rapport à sa quantité dans la matrice. Ces résultats qui suggèrent la formation d'une phase spinelle de type NiFe_2O_4 sont difficilement explicables et sont en contradiction avec des études précédentes sur l'acier 304L^{56,192} qui ont montré la formation de $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ avec un préchauffage sous plasma (APS).

Tableau 24 : Bilan des résultats en fonction de chaque technique sur acier 316L après traitement devant la torche plasma

| Technique | But | Résultats |
|--------------------------|--|--|
| Diffraction des rayons X | Détermination de la structure cristallographique en surface | Affinement des pics dû à une légère restauration de la matrice |
| Spectroscopie UV/Visible | Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde | 25 et 40 nm pour 250 et 400 °C |
| Spectroscopie FTIR | Identifications des groupements chimiques | A 400 °C présence de magnétite et d'une phase spinelle |
| Spectroscopie XPS | Identifications des éléments et détermination de la composition de surface | Taux d'impureté de la surface très élevé (80 à 90 %) En profondeur, le taux de nickel diffère entre 250 et 400 °C, il est nettement plus important à 400 °C avec un rapport Fe/Ni = 3.8 (6 dans la matrice) |

IV.3.3. Bilan sur les substrats

La concordance des résultats d'analyses n'est pas aussi précise que celle obtenue sur les surfaces avant dépôt PECVD. Une amélioration de la reproductibilité devrait être effectuée pour corrélérer ces résultats. Il semble difficile de faire un bilan précis des effets du préchauffage à l'aide de la torche plasma sur les substrats. Par conséquent, la température, la

vitesse de montée en température ainsi que la fréquence de passage des échantillons devant le plasma influent grandement sur la formation des oxydes en surface.

IV.4. Conclusion et comparaison entre les effets des procédés sur les surfaces avant dépôts

Pour conclure sur l'influence des procédés de dépôt sur l'oxydation générée par la phase de pré-dépôt, il convient de mettre en avant une meilleure reproductibilité des expériences réalisées dans un réacteur sous une pression d'oxygène parfaitement contrôlée et dont la température est fixée. En effet, lors des dépôts PECVD, la création du plasma d'oxygène à l'origine de l'oxydation du substrat intervient uniquement lorsque la température est stabilisée, contrairement à la projection plasma pour laquelle l'oxydation de la surface du substrat se produit lors de la montée en température. De plus dans ce deuxième cas, la température a une valeur temporelle moyenne mesurée sur une large zone par pyrométrie infrarouge et ne rend pas compte des effets de cyclages thermiques créés par les gaz chaud lors du passage devant le plasma.

Dans le cas de la PECVD, le plasma d'oxygène favorise la formation d'oxyde avec les éléments ayant la plus grande affinité avec l'oxygène. Sur le substrat TA6V, on trouve un taux d'oxyde d'aluminium en surface bien supérieur à la quantité d'aluminium dans la matrice et, de façon similaire, sur l'acier, les oxydes de fer semblent majoritaires face aux oxydes de chrome attendus sur un acier inoxydable. Ce dernier effet peut aussi venir d'un décapage préférentiel du chrome lors de la phase de décapage sous plasma d'argon dans le réacteur. Il pourrait d'ailleurs être très préjudiciable à la tenue à la corrosion des échantillons¹⁹³ et une diminution de la polarisation du porte-substrat lors de la phase de décapage par le plasma d'argon dans le réacteur PECVD pourrait réduire ce phénomène.

La pollution de surface des échantillons est nettement plus importante dans le cas de la projection plasma car les premières particules fondues vont venir directement s'y étaler et interagir avec les éléments présents. A la différence de la PECVD, pour laquelle la surface est nettoyée préalablement par un plasma d'argon. La présence de carbone et d'oxygène est normale et ne dépend pas du procédé. En revanche le silicium provient de la phase de

polissage. Le cuivre quant à lui doit provenir de l'érosion de l'anode par l'arc électrique qui le vaporise dans le plasma. L'entraînement par les gaz plasmagènes permet à une quantité infime de cuivre de venir se condenser sur la surface.

Ce chapitre a permis à l'aide de nombreuses techniques de caractérisation d'obtenir la composition, l'épaisseur et la structure des oxydes formés lors de l'exposition des substrats à un plasma, soit d'oxygène à basse pression (2 Pa) dans un réacteur PECVD, soit à l'air ambiant avec un mélange initial d'argon et d'hydrogène mais avec 80 à 90% d'air entraîné et des températures variant entre 2500 et 3500 K. Cette étude a permis un approfondissement de la connaissance de la structure et de la composition de la surface des substrats et par extension de l'interface qui est le point clé de l'adhésion des dépôts. Ce sont ces interfaces qui font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V. : Etudes préliminaires, interfaces et propriétés des couches d'alumine

Le Chapitre IV a permis d'identifier la nature des oxydes formés sur la surface des substrats durant les phases précédant la construction du dépôt. Ces oxydes se retrouvent alors situés à l'interface. Pour les dépôts d'alumine PECVD, sur chaque substrat, une étude chimique et structurale va permettre d'obtenir le profil de composition jusqu'à l'interface ce qui vient compléter les résultats obtenus dans le Chapitre IV. Dans le cas de la projection plasma, la liaison de nature mécanique est liée au contact entre les particules étalées et le substrat. La morphologie des splats et la détermination d'une température de transition sont les facteurs les plus cruciaux. Ces points particuliers seront étudiés sur trois types de substrat par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique.

La fin du chapitre est consacrée à deux propriétés : l'adhésion des films APS sur chaque type de substrat, obtenue par des essais de traction et la porosité pour chaque type de film déterminée par la méthode de la résistance de polarisation. Ces deux propriétés ont une influence majeure sur le choix des applications des couches et sur les potentialités d'un revêtement duplex obtenu par couplage de ces deux procédés.

V.1. Interface substrat-alumine obtenue par PECVD

Après avoir étudié de façon rigoureuse la surface des substrats dans le Chapitre IV, la création d'un dépôt sur la surface va générer une interface qui constitue généralement la zone de faiblesse d'un couple substrat-dépôt. La difficulté réside dans la caractérisation et la détermination de la position et de la nature de l'interface. Pour rappel, les substrats prétraités par un plasma d'argon, puis à des températures variables par un bref plasma d'oxygène, forment des oxydes en surface :

- TA6V : formation de TiO_2 et de Al_2O_3 dans un rapport 75/25 en atome,

- Acier 316L : formation majoritaire d'oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

En premier lieu, il est par conséquent nécessaire de déterminer la structure et la composition de l'alumine déposée par PECVD. Trois techniques de caractérisations ont été utilisées : XPS et ERDA pour la composition et les liaisons chimiques, MET pour la structure cristallographique sachant que cette alumine est amorphe d'après les résultats d'études préalables par diffraction des rayons X.

V.1.1. Alumine déposée par PECVD

Dans cette partie, les films d'alumine ont été obtenus dans les conditions "standard" de dépôt décrites dans le Tableau 12 : température 350 °C, pression 2 Pa, polarisation du porte-substrat -50 V, distance injecteur porte-substrat 4 cm.

V.1.1.1. XPS

L'analyse XPS du film d'alumine PECVD, malgré sa faible épaisseur de 200 nm, a donné des spectres identiques sur TA6V et acier 316L. La nature du substrat n'influe pas sur la composition du film d'alumine déterminée par XPS. De ce fait, un seul spectre est présenté.

Le spectre général obtenu après un décapage de la surface (Figure V-1), montre la présence d'oxygène à 531,5 eV, d'aluminium Al 2p à 74,5 eV et Al 2s à 119,5 eV. Ces énergies sont en accord avec les valeurs tabulées pour l'oxygène et l'aluminium dans l'alumine. Une faible proportion de carbone (3,4 %) est encore présente sous forme de carbure dû à la pulvérisation de la surface par le plasma d'argon dans l'enceinte d'analyse XPS. Les pourcentages atomiques donnent comme valeurs pour l'oxygène 56,4 % at. et pour l'aluminium 40,2 % at., soit un rapport de 1,4. La comparaison des spectres après plusieurs décapages successifs montre que quelle que soit la profondeur, la composition du film est identique, de par la position et l'intensité des pics.

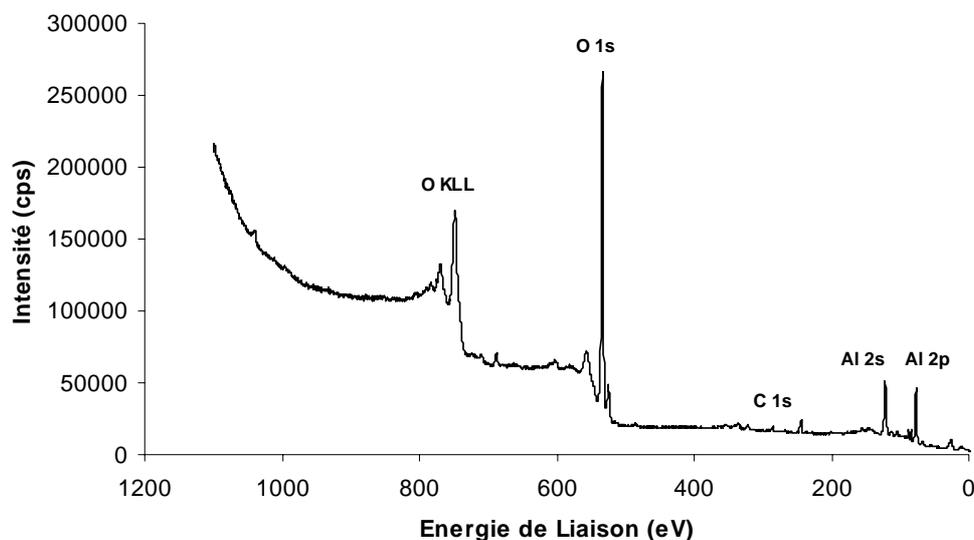


Figure V-1 : Vue générale XPS (MgK α) d'un échantillon d'alumine PECVD sur TA6V après nettoyage de la surface sous plasma d'argon

V.1.1.2. ERDA*

L'analyse de la composition par ERDA à ions lourds permet de déterminer le rapport O/Al de manière plus précise que par XPS et surtout d'obtenir les taux d'impuretés dans le film. L'analyse a été effectuée pour des films de 200 nm d'épaisseur déposés sur acier 316L et TA6V. Le rapport atomique O/Al obtenu pour différents échantillons et calculé sur 150 nm, est de 1.57 ± 0.09 . Les couches sont donc légèrement sur stœchiométriques en oxygène.

La particularité de l'ERDA provient de la possibilité de détecter l'hydrogène. La Figure V-2 représente les pourcentages d'hydrogène et de carbone dans les films d'alumine PECVD. On note pour le premier une valeur maximale située au centre du film comprise entre 8 et 9 % at. Pour le carbone, le taux est nettement plus faible : environ 1% at. mais réparti de façon homogène dans le film. Ces impuretés proviennent de la dissociation du précurseur de l'aluminium (TMA) et d'une mauvaise désorption des produits de réaction.

* Research Infrastructure AIM, Rossendorf (Allemagne) HPRI-CT-1999-00039

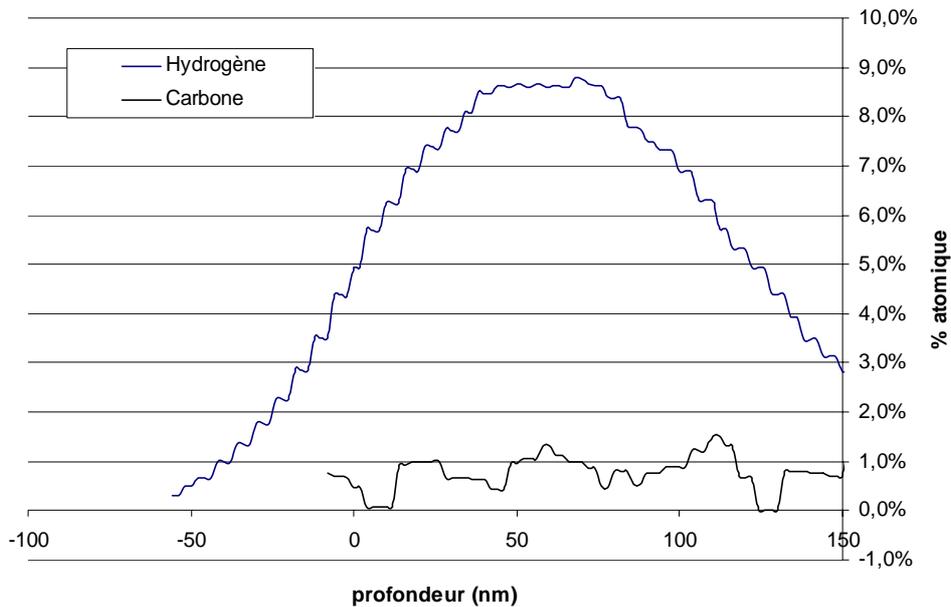


Figure V-2 : Profil ERDA des impuretés dans un film de 200 nm

V.1.1.3. MET*

La structure amorphe aux rayons X et la présence importante d'hydrogène dans les couches ont nécessité l'utilisation d'un microscope électronique à transmission afin d'identifier la structure du film PECVD. Le cliché MET obtenu (Figure V-3) présente des cristaux d'alumine d'une taille comprise entre 10 et 20 nm représentés par des îlots sombres dans une matrice amorphe plus claire. La présence d'anneaux sur le cliché de diffraction qui diffère d'un diagramme constitué de taches ponctuelles démontre l'absence d'ordre à longue distance. Le rayon des anneaux est lié à la distance réticulaire selon l'Équation 24 :

$$d = \frac{L\lambda}{R} \quad \text{Équation 24}$$

où d est la distance réticulaire (Å), L : la longueur de chambre (mm), λ : longueur d'onde (Å) et R : le rayon (mm)

* En collaboration avec B. Soulestin, ENSCI, SPCTS

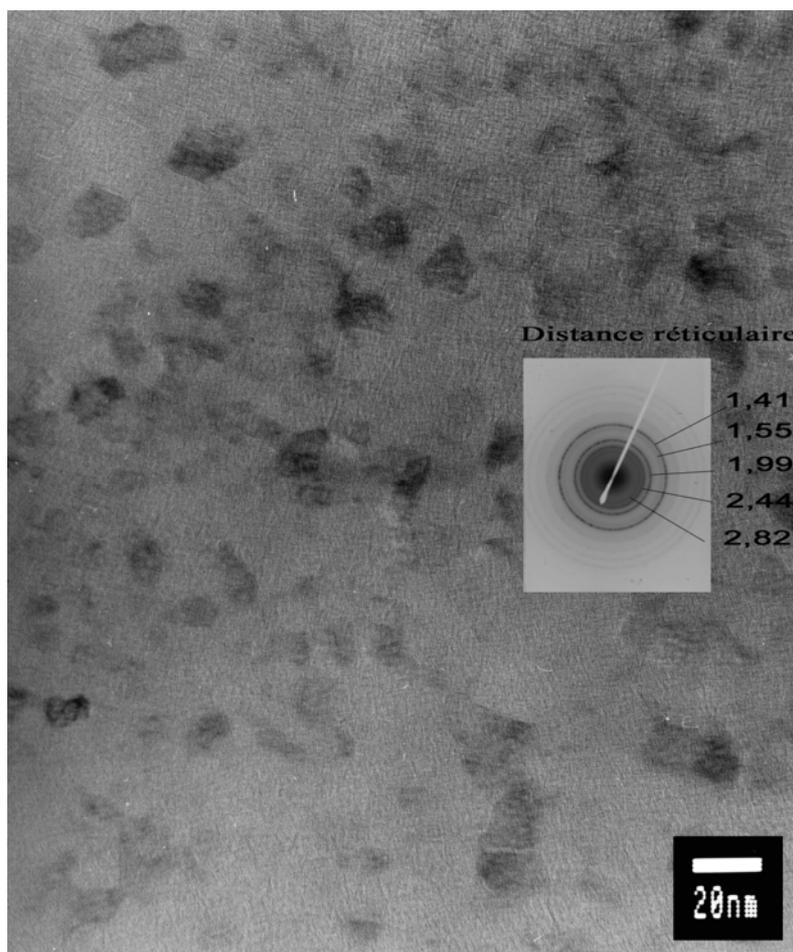


Figure V-3 : Structure de l'alumine PECVD obtenue par MET

L'indexation du diagramme (Tableau 25) de diffraction des cristaux (Figure V-3) conduit à l'alumine γ .

Tableau 25 : Indexation du cliché de diffraction

| Distance réticulaire (Å) | | Indexation | | |
|--------------------------|------------------|------------|---|---|
| Cliché expérimental | Alumine γ | h | k | l |
| 2,82 | 2,80 | 2 | 2 | 0 |
| 2,44 | 2,39 | 3 | 1 | 1 |
| 1,99 | 1,98 | 4 | 0 | 1 |
| 1,55 | 1,53 | 5 | 1 | 1 |
| 1,41 | 1,40 | 4 | 4 | 0 |

La présence importante d'hydrogène et le rapport O/Al proche de 1,57 correspondent parfaitement à la bibliographie sur l'alumine γ (paragraphe II.3.2). Cette alumine peut

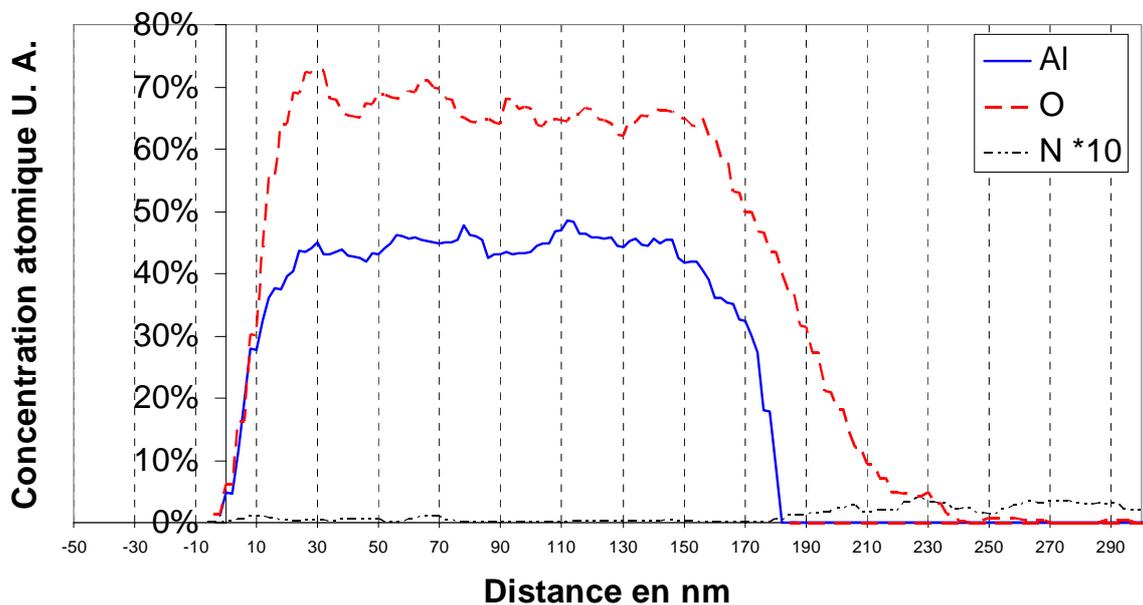
présenter une composition de type HAl_5O_8 avec un rapport $\text{O}/\text{Al} = 1,6$ at. correspondant à une alumine plus ou moins hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3, n(\text{H}_2\text{O})$.

V.1.2. Interface

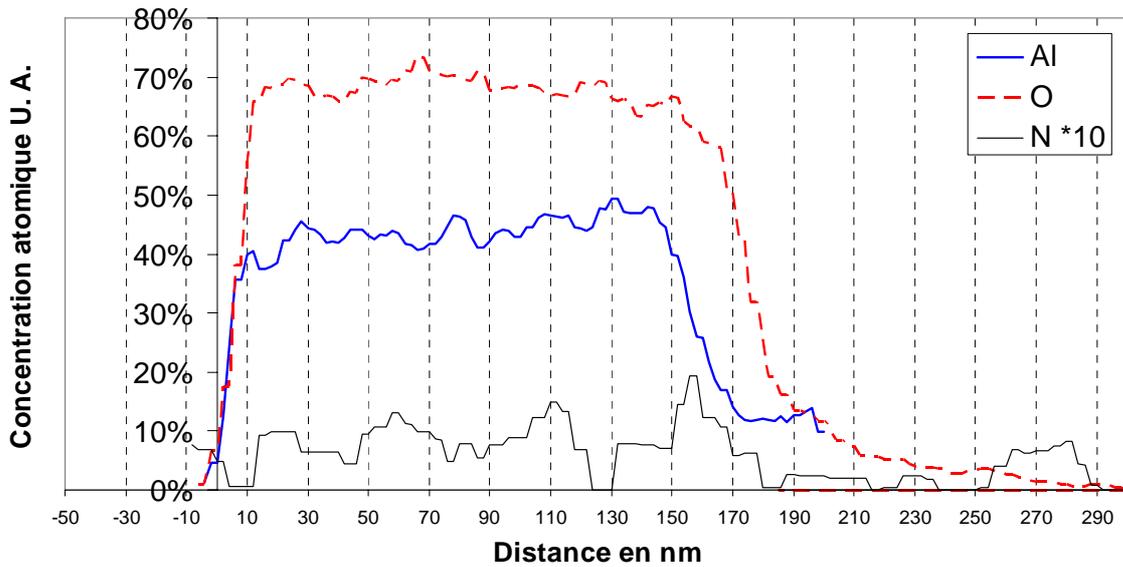
Connaissant la nature de l'alumine PECVD, il est à présent possible d'étudier l'interface entre cette alumine et les oxydes formés sur la surface de l'acier et de l'alliage de titane.

V.1.2.1. ERDA

Les profils ERDA résolus permettent l'analyse des éléments dont la masse est inférieure à celle de l'atome de chlore, en allant de la surface du film d'alumine jusqu'à l'interface. Il est donc impossible d'analyser le titane dans le TA6V ainsi le fer et le chrome dans l'acier.



(a)



(b)

Figure V-4 : Profils ERDA des concentrations des atomes Al, O, N d'un film d'alumine sur acier (a) et TA6V (b)

La Figure V-4 représente les profils de composition en aluminium, oxygène et azote sur deux substrats différents. Les films d'alumine PECVD ont été réalisés en même temps et présentent donc des épaisseurs identiques. L'azote a été représenté, bien qu'en quantité négligeable dans les couches car il a aussi été détecté en surface par XPS. Il servira donc de marqueur afin d'identifier la position de l'interface.

Sur l'acier (Figure V-4 (a)), on constate qu'à partir de 150 nm, l'oxygène décroît de façon régulière jusqu'à 220 nm et l'aluminium diminue à partir de 150 nm jusqu'à 180 nm de manière plus rapide. C'est à cette profondeur que l'azote est présent : cette zone doit correspondre à l'interface, où le taux d'oxygène est de 40 %.

Sur le TA6V (Figure V-4 (b)), la diminution du taux d'aluminium et d'oxygène intervient de manière similaire à partir de 150 nm mais dans ce cas l'oxygène décroît de façon plus rapide que l'aluminium. L'épaisseur du dépôt d'alumine semble identique à celle sur acier mais le taux d'oxygène n'est plus que de 20 % à 180 nm et sa diffusion dans la matrice se fait plus en profondeur car le taux n'atteint 0 % qu'à 280 nm. Ce résultat est en adéquation avec les résultats de diffraction des rayons X sur le substrat prétraité (Chapitre IV) qui ont

montré une variation des paramètres de maille due à la diffusion de l'oxygène dans la matrice. La concentration en aluminium diminue jusqu'à 175 nm et se stabilise sur une vingtaine de nanomètres puis diminue à nouveau. Comme la limite de détection de l'aluminium en profondeur est de 200 nm, il est normal que le signal disparaisse totalement à cette profondeur. Le carbone n'est pas représenté sur cette figure mais son taux, de l'ordre de 1 % dans le film, est divisé par 2 après 180 nm.

L'interface sur l'acier possède un taux d'oxygène plus important que sur le TA6V mais sa diffusion en profondeur est plus faible. La présence d'oxyde d'aluminium sur l'alliage TA6V permet d'obtenir une bonne continuité chimique qui devrait être favorable à la tenue du dépôt sur le substrat.

V.1.2.2. MET

Afin d'observer la structure de l'interface la microscopie électronique en transmission s'avère très performante malgré la difficulté à préparer les échantillons et à amincir ces derniers sans entraîner de modifications structurales ni de rupture du couple substrat-dépôt.

a) Alumine sur acier 316L

La Figure V-5 représente l'interface entre l'alumine déposée par PECVD à 350°C et l'acier 316L. Sur la partie gauche, on détecte les nano cristaux d'alumine déjà présentés sur la Figure V-3. Entre l'acier (sur la droite) et l'alumine, on détecte une interface d'épaisseur 25 ± 4 nm, assez régulière et compatible avec les épaisseurs d'oxyde obtenues par spectroscopie UV/Visible. De plus sur l'acier, à droite de l'interface, aucune différence de texture ne révèle la présence d'oxyde. Par conséquent cette zone interfaciale doit correspondre aux oxydes de fer détectés sur les substrats après traitement par plasma d'oxygène et l'aspect plus contrasté doit être le signe d'une cristallisation.

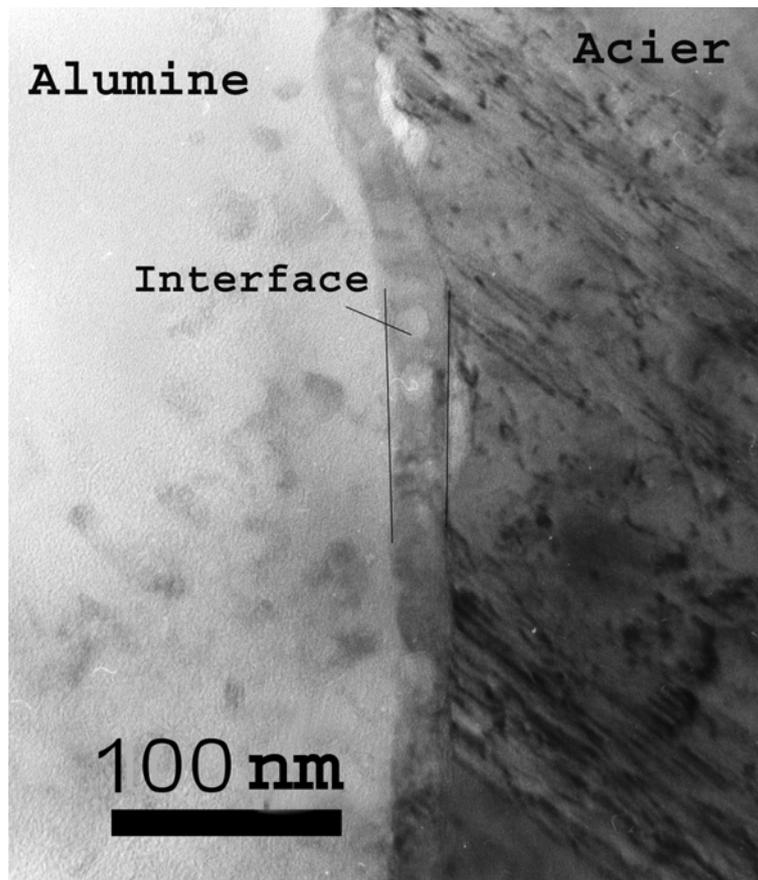


Figure V-5 : Interface alumine-acier observée par MET

b) Alumine sur TA6V

Le cliché obtenu en coupe (Figure V-6) par microscopie électronique en transmission révèle sur la partie droite la structure du substrat TA6V. Au milieu, apparaît une zone claire sans contraste (zone 2) de 29 ± 3 nm d'épaisseur, suivie d'une zone plus contrastée (zone 1) de 14 ± 3 nm d'épaisseur et enfin sur la partie gauche la structure de l'alumine. A la différence de l'acier, l'interface présente deux zones distinctes.

La zone 1 semble cristallisée alors que la zone 2 ne présente aucun contraste et semble amorphe. Les transitions de structure sont peu contrastées entre les différentes zones. La zone 2 doit correspondre à l'oxyde à la surface du TA6V, par analogie avec l'acier. Mais la difficulté de compréhension réside dans le fait que cette zone soit amorphe et dans la présence de la zone 1 plus fine et cristallisée.

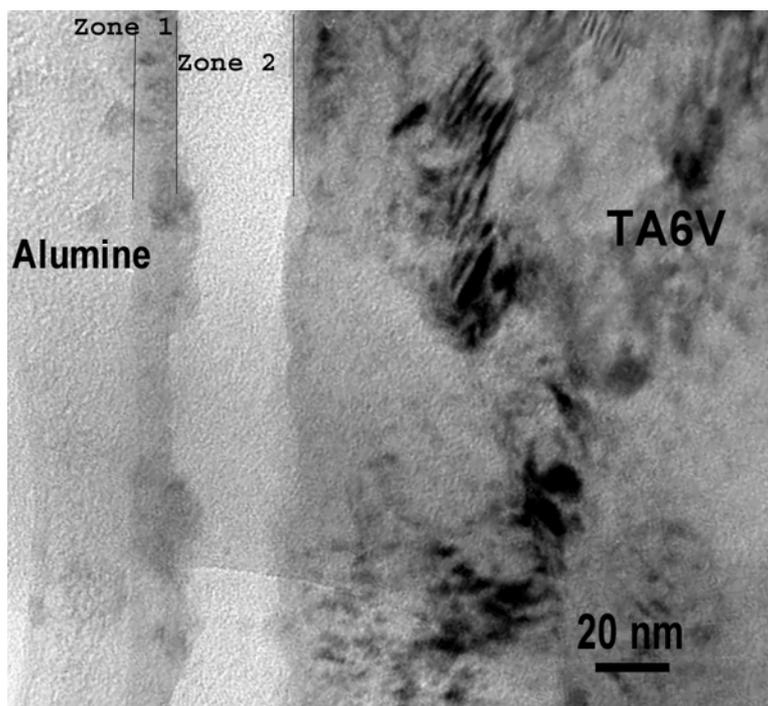
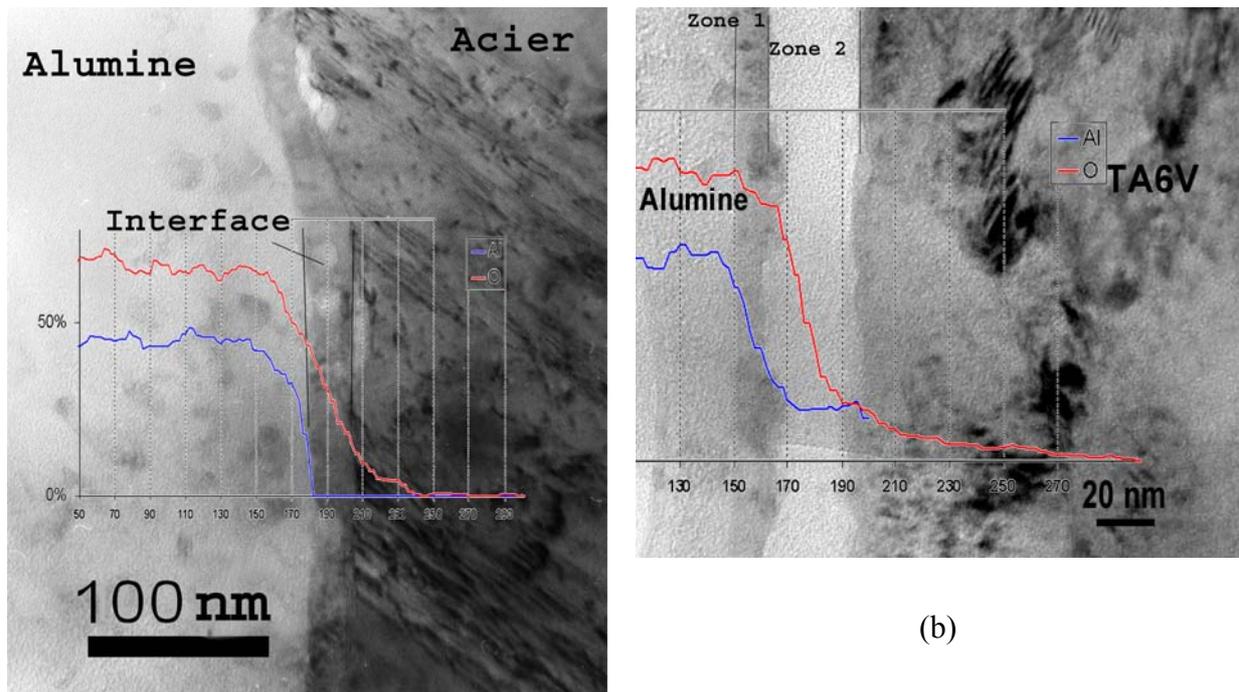


Figure V-6 : Interface alumine-TA6V par MET

Comme Pouilleau *et al.*¹⁷⁷ l'ont montré dans le cas d'une anodisation contrôlée du TA6V, on retrouve la présence d'un film amorphe d'oxyde de titane. Le mélange non stœchiométrique entre TiO_2 et TiO rend cette zone amorphe. Les analyses de composition par XPS sur l'extrême surface ont montré la présence d'une zone riche en aluminium. La cristallisation de la zone 1 peut provenir soit d' Al_2O_3 soit de TiO_2 , soit d'un oxyde mixte, en considérant que cette zone provient aussi de l'oxydation du substrat. Cette épaisseur correspond aux épaisseurs d'oxyde d'aluminium déterminées par EXES sur la surface.

Les échantillons étant réalisés dans des conditions similaires, il est possible de superposer les profils de composition (ERDA) et la structure obtenue par MET sur la Figure V-7. Les épaisseurs considérées sont parfaitement en accord pour les 2 techniques. Sur TA6V, l'aluminium se retrouve en proportion importante dans la zone 1 et décroît très rapidement jusqu'à la zone 2 où la quantité d'aluminium est stable. Ceci tant à montrer que la structure cristallisée de la zone 1 provient, comme la zone 2, de l'étape de prétraitement du substrat TA6V mais serait essentiellement due à l'oxyde d'aluminium.



(a)

(b)

Figure V-7 : Superposition des profils de concentration et des microstructures des interfaces : alumine PECVD - acier (a) et alumine PECVD – TA6V (b)

V.1.2.3. Synthèse

Si le substrat ne semble pas influencer sur le film, il modifie forcément la nature et la structure de l'interface. Les épaisseurs confirment les valeurs déterminées par spectroscopie UV/Visible avec des épaisseurs de l'ordre de 30 nm. La composition de l'oxyde en surface riche en aluminium est en adéquation avec les compositions définies par XPS. Au final, les interfaces sont :

- Sur l'acier : les oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 déterminés dans le chapitre précédent avec une structure cristallisée,
- Sur le TA6V : une zone sans contraste en contact avec la matrice pourrait correspondre à des oxydes de titane dont la stœchiométrie varie entre TiO_2 et TiO et entraîne la formation d'une zone amorphe. Au dessus de cette zone se trouve une zone cristallisée plus mince (10 nm) riche en oxyde d'aluminium.

V.2. Influence de l'interface : rupture des dépôts sur acier

Des essais préliminaires ont montré qu'à une température de consigne de 800 °C (720 °C sur l'échantillon), il y avait des problèmes d'adhérence du dépôt d'alumine sur acier. La Figure V-8 présente sur 3 échantillons en acier 316L, le décollement des dépôts révélé par la présence de nombreuses boursouflures sur la surface. Au contraire, le dépôt sur le TA6V (pion noir sur l'image) présente visiblement une bonne adhésion.

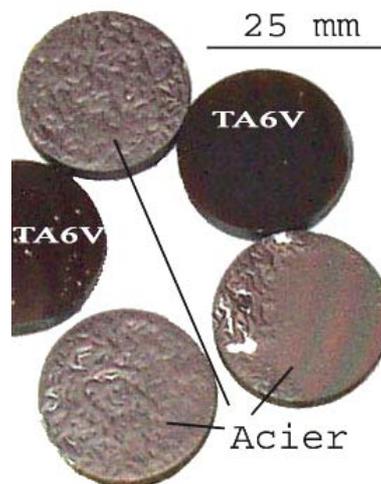
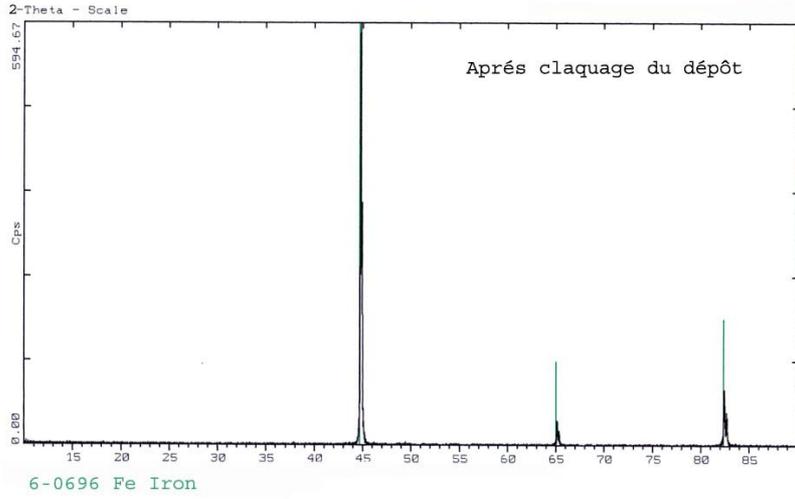


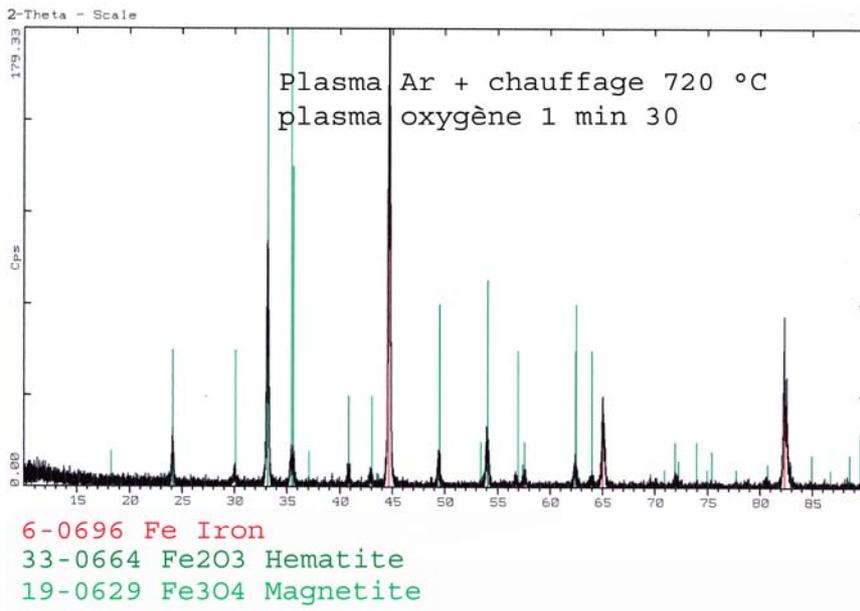
Figure V-8 : Rupture du dépôt d'alumine PECVD obtenu à 800 °C sur acier

Le décollement d'un dépôt noirâtre (alors que l'alumine est transparente) est également observé dans le cas d'un substrat de type XC38. Son analyse par diffraction des rayons X (Figure V-9 (a)), après retrait complet du film, montre qu'il ne présente plus aucun oxyde détectable en surface. La différence est flagrante avec le diagramme de la Figure V-9 (b) qui correspond à l'analyse d'un échantillon juste après 1 min 30 de plasma d'oxygène (conditions similaires au Chapitre IV) où la composition de surface présente une proportion importante d'oxyde de fer : magnétite et hématite.

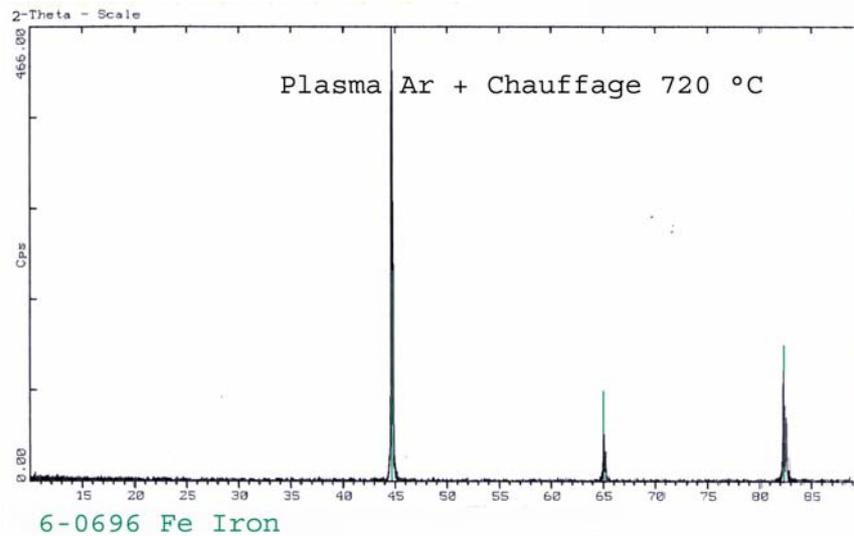
Afin de confirmer que l'oxydation de l'acier intervient durant le plasma d'oxygène et non durant la phase de chauffage sous vide ($P = 10^{-2}$ Pa), un échantillon a été traité de manière similaire (Figure V-9 (c)) mais sans réaliser le plasma d'oxygène : le diagramme révèle uniquement la présence de fer.



(a)



(b)



(c)

Figure V-9 : Diagramme de diffraction X en incidence normal du substrat XC 38 après claquage du dépôt d'alumine (a), après le plasma d'oxygène à 720 °C (b), sans le plasma d'oxygène à 720 °C (c).

En établissant un parallèle entre les substrats d'aciers 316L et XC38 qui présentent le même phénomène de décollement du dépôt et des natures d'oxydes identiques (Fe_2O_3 et Fe_3O_4), il semble donc que la disparition des oxydes de surface après décollement du dépôt s'explique par une rupture au niveau de l'interface métal-oxyde de fer et non pas à l'interface alumine-oxyde. L'épaisseur de cette couche d'oxyde, qui croît avec la température, ainsi que sa nature sont déterminantes pour l'adhésion du dépôt. Cette couche très peu ductile possède une faible adhésion au métal et les contraintes générées par le dépôts sont critiques pour sa tenue.

En revanche, la nature de l'oxyde formé sur TA6V (riche en Al_2O_3) favorise une bonne continuité chimique avec le dépôt d'alumine. De ce fait seul le substrat de TA6V, parmi les deux substrats choisis initialement, peut être utilisé pour des températures de dépôt élevées. De par la large gamme de températures utilisée pour l'étude d'optimisation des films PECVD (paragraphe VI.5) seuls deux substrats seront utilisés : TA6V et silicium.

L'étude de la nature des surfaces et des interfaces créées dans le réacteur PECVD a permis de comprendre l'origine de la rupture du dépôt sur acier lorsque la température de préchauffage est très élevée.

Dans le procédé de projection plasma, la génération du dépôt se fait par empilement de lamelles, l'étude est donc basée sur l'analyse de la morphologie des premières lamelles sur la surface puisque ce sont elles qui contribuent essentiellement à l'adhésion du dépôt au substrat.

V.3. Morphologie des lamelles (ou splats) sur substrat non recouvert

L'ensemble des résultats présentés ici concerne des particules d'alumine de type [-22, 45 μm] projetées à l'aide de la torche décrite dans le paragraphe III.3.1 et selon les paramètres donnés dans le Tableau 9. Les particules sont recueillies sur les substrats préalablement polis ($R_a = 0,01 - 0,02 \mu\text{m}$) avec un débit de poudre beaucoup plus faible que celui nécessaire à la réalisation des dépôts : de l'ordre de 50 g/h (au lieu de 1500 g/h).

V.3.1. Influence de la température

La Figure V-10 (a) montre la morphologie des splats lorsque le substrat (acier dans ce cas) n'est pas préchauffé avec un agrandissement de la zone centrale sur la Figure IV-10 (b). Les splats d'alumine apparaissent très déchiquetés, présentant des bras de matière qui ont été éjectés (Figure V-10 (a)) et d'autres plus épais qui restent liés à la partie centrale. La Figure V-10 (b) montre que la partie centrale est relativement compacte avec la présence de fissures. Les irisations présentes au centre de la lamelle révèlent une différence d'épaisseur et semblent montrer la position de l'impact initial de la particule.

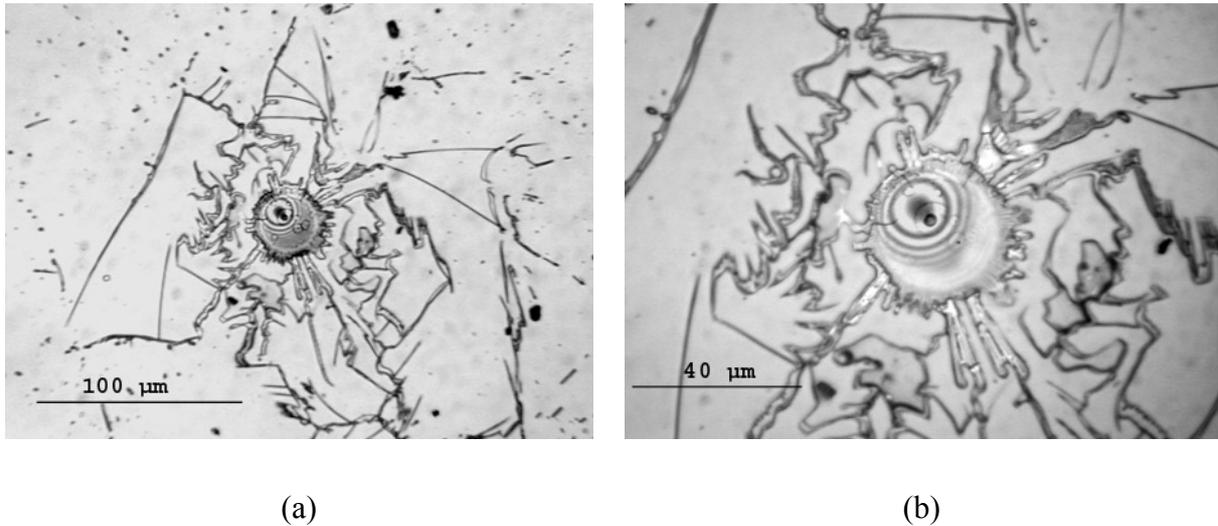


Figure V-10 : Observation au microscope optique d'une particule d'alumine sur un substrat d'acier non préchauffé, (a) zone large et (b) zone centrale

L'origine de cette morphologie pourrait provenir de l'eau adsorbée sur la surface des substrats car les analyses XPS ont révélé une présence importante d'oxygène provenant de molécules d'eau sur l'extrême surface (3 nm de profondeur maximale analysée) (paragraphe IV.2.2.4). En effet 50 à 90 % at. de l'oxygène présent sur la surface est lié à H₂O (le reste aux oxydes), sachant que l'oxygène représente 30 % à 40 % de la contamination de surface. L'impact des particules peut provoquer l'évaporation de l'eau sous forme gazeuse et induire cette morphologie déchiquetée. Le préchauffage de la surface jusqu'à la température de transition peut permettre de désorber l'eau avant l'impact des particules fondues.

Bianchi¹⁴¹ a déterminé une température de transition de l'alumine sur acier 304L de 300 °C à partir de laquelle la morphologie des splats est en forme de disque dite "normale". Les premiers essais réalisés pour cette étude montrent qu'à 250 °C, on obtient déjà une morphologie totalement différente présentant des disques quasi parfaits (Figure V-11). Ces lamelles ont un réseau dense de microfissures recouvrant entièrement la surface qui prouvent un très bon contact avec le substrat.

Ces microfissures proviennent de la relaxation des contraintes de trempe lors du refroidissement et de la solidification rapide de la particule liquide (de l'ordre de 100 μs). La gouttelette s'étale en forme de disque et lors de la solidification son volume diminue. Lorsque

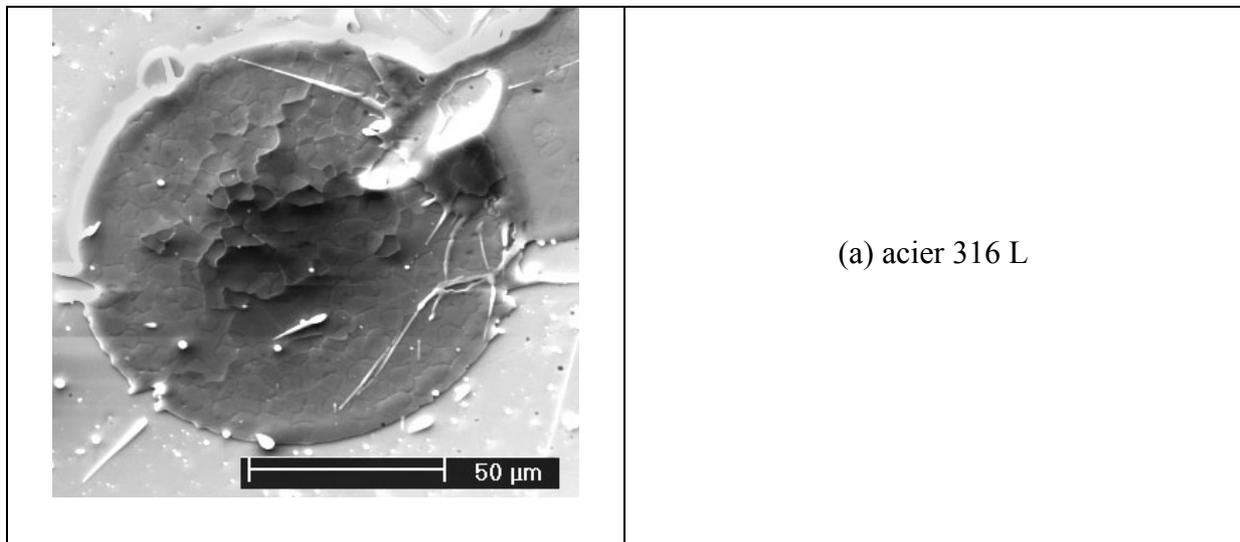
les contraintes deviennent supérieures au module d'Young de la lamelle, cette dernière se microfissure pour relâcher les contraintes de tension induites au niveau du substrat.

V.3.1.1. Influence de la nature des substrats

Afin d'étudier l'influence des substrats sur la température de transition, trois substrats de nature différente ont été utilisés : acier 316L, TA6V et silicium monocristallin (dont le R_a mesuré par AFM est inférieur à 1 nm et le coefficient de dilatation est de $2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Des observations par microscopie électronique à balayage (Figure V-11) permettent de révéler des structures de splats similaires obtenues sur chacun des substrats.

Pour les trois substrats, la température de transition est proche car malgré une rugosité et une nature très différente, les splats présentent à 250 °C une forme de disque microfissuré. Ceci va permettre d'utiliser le silicium pour étudier la morphologie des splats d'alumine sur une couche d'alumine PECVD vue de dessus et en coupe après fracture (paragraphe VI.2). La fragilité du silicium permet de fracturer facilement les dépôts en conservant leur microstructure.



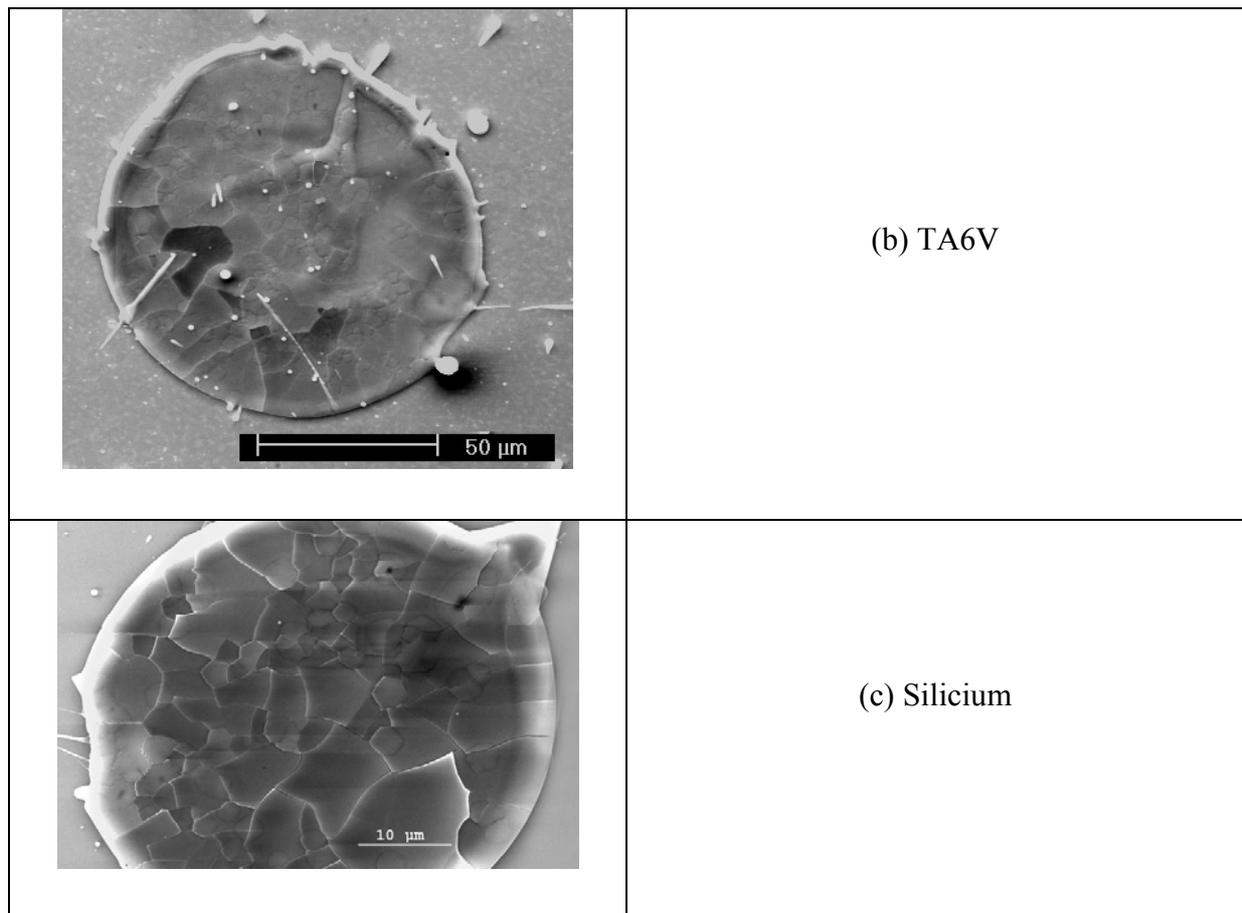
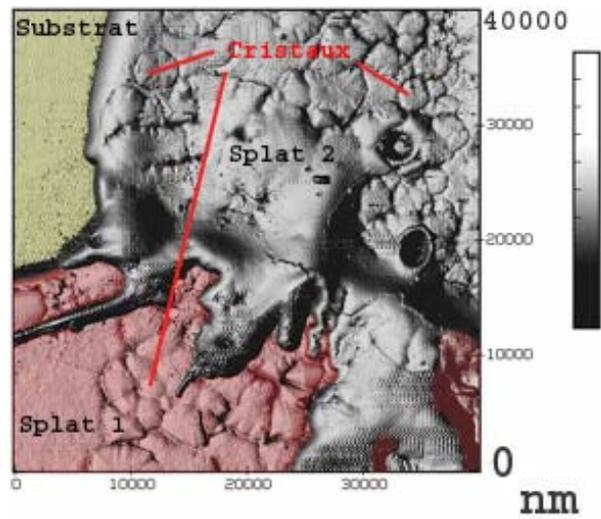


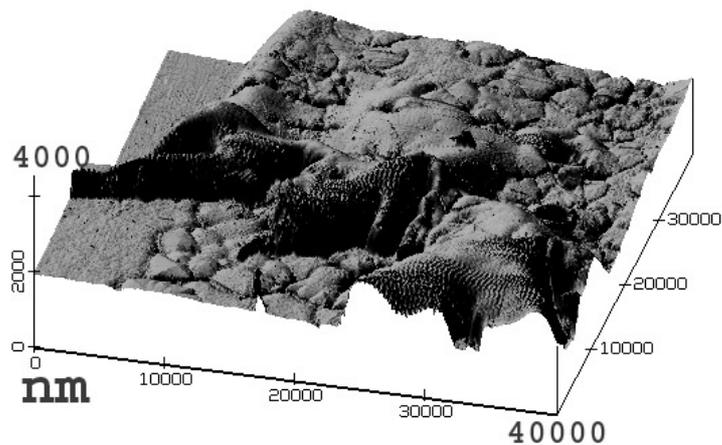
Figure V-11 : Morphologie des splats d'alumine sur différents substrats préchauffés à 250 °C étudiée par MEB

Les clichés MEB (Figure V-11) permettent difficilement de distinguer les cristaux d'alumine perpendiculaires aux substrats. Des observations plus précises ont donc été conduites par microscopie à force atomique (AFM).

V.3.1.2. Morphologie des splats par AFM



(a)



(b)

Figure V-12 : Observations AFM d'un splat d'alumine sur acier préchauffé à 250 °C en 2D (a) et 3D (b)

La Figure V-12 représente un splat d'alumine sur acier observé par AFM. On remarque que ce splat vient se superposer sur un deuxième (situé sur la partie basse) et dont l'épaisseur est de 2 μm . Sur la partie en haut à droite de la Figure V-12 (a), on remarque un grand nombre de cristaux dont la taille varie de 1,5 à 5 μm et qui semblent perpendiculaires à la surface. Dans la zone centrale, sur la partie du splat chevauchant le premier splat (en bas à

gauche), on ne perçoit aucun cristal. La Figure V-12 (b) révèle que le bord du splat présente un bourrelet dont la hauteur est en moyenne légèrement supérieure à celle du splat.

Ces microcolonnes perpendiculaires à la surface sont révélatrices de zones de bon contact avec le substrat. Suivant le modèle de conduction thermique¹⁹⁴, les cristaux croissent selon la direction de refroidissement. Des observations similaires ont été obtenues sur tous les types de substrat.

Ce paragraphe sur la morphologie des splats a permis de montrer quelle est la structure "normale" des splats d'alumine sur un substrat lisse, préchauffé au dessus de la température de transition, du point de vue de leur forme et de la microfissuration. Cette étude permettra de comparer ces morphologies "classiques" avec celles obtenues sur l'alumine PECVD. L'étape suivant la détermination de la température de transition est la réalisation de dépôts selon des conditions similaires, à cette température de préchauffage, afin de tester l'adhésion des dépôts.

V.4. Adhésion des couches d'alumine obtenues par projection plasma

Les dépôts d'alumine ont été réalisés par projection plasma selon les paramètres décrits dans le Tableau 9, afin d'évaluer l'adhésion et la cohésion de ces revêtements sur les deux types de substrats. Les essais ont été effectués en faisant varier la rugosité et le mode de préparation des substrats allant du sablage, préparation type de la projection plasma, au polissage. Quatre types de préparation ont été choisis : sablage conduisant à des Ra de 2 et 5 μm et polissage avec Ra = 0,01 et 0,05 μm .

Une nette différence apparaît entre le TA6V et l'acier 316L. Sur l'acier, le dépôt n'adhère que si le substrat est préalablement sablé. En revanche sur le TA6V poli, l'adhérence est déjà excellente avec des valeurs comprises entre 31,4 et 63,8 MPa. Cette différence pourrait provenir des écarts de coefficient de dilatation entre les substrats et l'alumine : pour le TA6V l'écart est inférieur à $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors qu'avec l'acier il est de $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cet écart important génère de très fortes contraintes thermiques qui sont responsables du décollement de l'alumine lors du refroidissement sur l'acier.

Tableau 26 : Résultats d'adhésion/cohésion des dépôts d'alumine APS avec un préchauffage à 250 °C selon le test de traction (III.6.1.2)

| <i>Substrat</i> | <i>Préparation (rugosité Ra)</i> | <i>Adhésion en MPa</i> |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| TA6V | poli miroir (0.01 µm) | 36,5 ± 4,5 |
| Acier 316L | poli miroir (0.01 µm) | Décollé lors du refroidissement |
| TA6V | poli 1000 SiC (0.05 µm) | 48,0 ± 12,7 |
| Acier 316L | poli 1000 SiC (0.05 µm) | Décollé lors du refroidissement |
| TA6V | sablage corindon (2 µm) | 69,4 ± 6,8 |
| Acier 316L | sablage corindon (2 µm) | 66,0 ± 4,7 |
| TA6V | sablage corindon (5 µm) | 58,4 ± 5,5 |
| Acier 316L | sablage corindon (5 µm) | 57,9 ± 8,6 |

Les valeurs en italiques correspondent à une rupture dans la colle (la valeur de résistance de la colle a été dépassée sans rupture du dépôt).

Les valeurs élevées d'adhésion obtenues sur un substrat poli pour le TA6V diffèrent des comportements généralement observés, ce résultat présente par conséquent un intérêt majeur.

V.4.1. Adhésion de l'alumine APS sur TA6V

Si les contraintes thermiques expliquent le décollement lors du refroidissement sur acier, les valeurs d'adhésion importantes obtenues avec un substrat TA6V proviennent d'un phénomène différent. L'adhésion généralement mécanique ne peut intervenir sur des substrats polis donc par conséquent, seule une adhésion de type chimique est possible. Si l'on observe le diagramme de phases du système $TiO_2-Al_2O_3$ ¹⁹⁵ de la Figure V-13, on peut envisager la formation d'un composé intermédiaire de type Al_2TiO_5 .

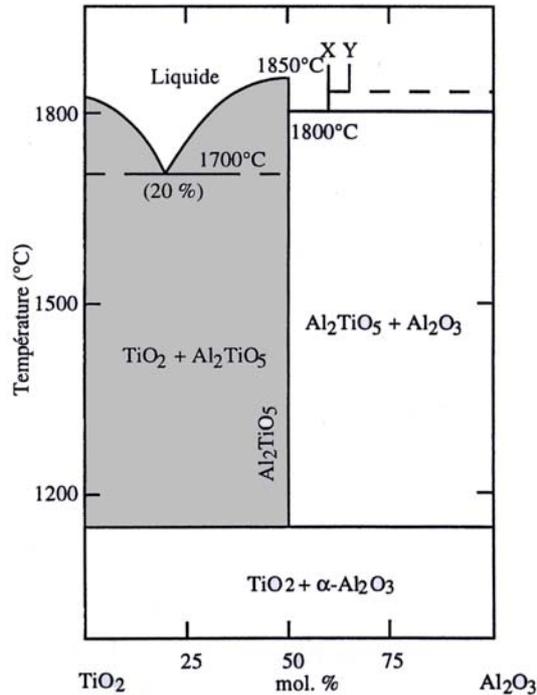


Figure V-13 : Diagramme de phases du système $TiO_2-Al_2O_3$

Pourtant, la valeur élevée de température (1150 °C) nécessaire à la formation de cette phase intermédiaire et des essais de dépôt d'alumine sur du titane non allié et poli ayant donné un décollement du dépôt semblent infirmer cette supposition.

L'analyse des oxydes formés sur la surface (IV.3.1.3) a mis en évidence un taux très important d'oxyde d'aluminium sur la surface, mélangé à TiO_2 . Si l'adhésion n'est ni due à la présence de l'oxyde de titane ni à la formation d'une phase intermédiaire, elle peut alors provenir d'une continuité chimique entre le substrat et le dépôt. L'oxyde d'aluminium sur la surface assure une continuité avec le dépôt d'alumine en mettant à profit les liaisons pendantes à la surface du substrat.

Ce résultat original conduit donc naturellement à imaginer la création d'une interface d'alumine sur des substrats polis dont la composition est différente du TA6V, en déposant un film d'alumine par PECVD. On peut alors envisager de réaliser des dépôts APS sans sablage préalable de la surface. Une autre propriété d'usage des dépôts qui pourrait être améliorée lors

de la réalisation de duplex est le taux de porosité interconnecté qui est le facteur le plus important pour une utilisation sous contraintes environnementales.

V.5. Taux de porosité dans les dépôts

Le but de ce dernier paragraphe est d'évaluer le taux de porosité interconnectée dans les dépôts obtenus par projection plasma et ceux obtenus par PECVD dans les conditions standard, en fonction de l'épaisseur des couches et de la rugosité du substrat.

V.5.1. Procédure d'analyse

La procédure d'analyse met en jeu une cellule conventionnelle d'électrochimie dans laquelle l'électrode de travail est constituée par l'échantillon à analyser. La contre-électrode utilisée est une électrode plate de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). Un pont salin constitué d'une solution de KCl saturée permet à l'électrode de référence de ne pas être contaminée par des ions de l'électrolyte comme le montre la Figure V-14. L'électrolyte consiste en une solution corrosive d'acide sulfurique à 0,5 mol/l. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

L'appareil permettant de mesurer le potentiel est un potentiomètre de type EGG model 273A couplé à un système informatique qui permet d'enregistrer les valeurs. Préalablement au début des mesures, la solution est désaérée avec un bullage d'azote.

La procédure débute par la détermination du potentiel d'abandon (E_{corr}) en maintenant l'échantillon durant 1h dans l'électrolyte.

La résistance de polarisation, en supposant que le dépôt soit inerte, permet d'estimer la porosité selon la relation :

$$P = \left(\frac{R_{p_s}}{R_p} \right) \times 100 \quad \text{Équation 25}$$

Avec R_{p_s} la résistance de polarisation du substrat et R_p la résistance de polarisation de l'échantillon recouvert d'alumine.

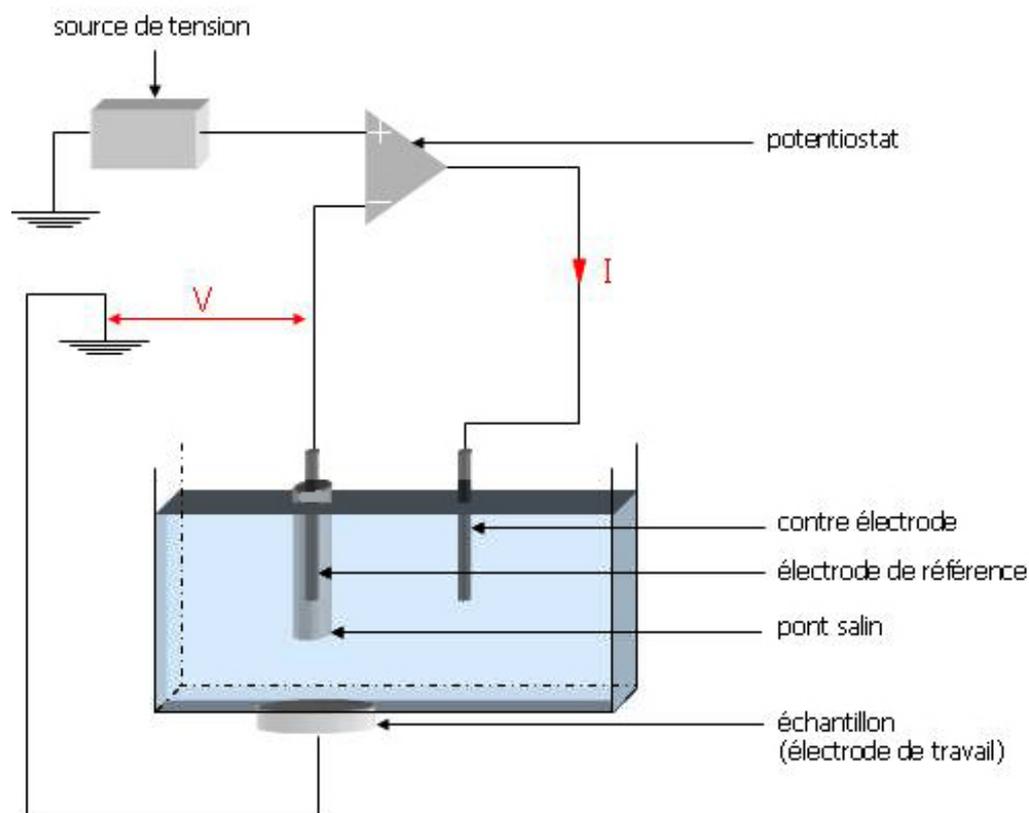


Figure V-14 : Schéma de principe de la mesure de résistance de polarisation

Les mesures de résistance de polarisation sont effectuées entre ± 20 mV autour du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 0,166 mV/s. La résistance de polarisation est déterminée après une série de cycles (entre 5 et 8) permettant d'obtenir une valeur stable. La répétition des cycles est nécessaire afin d'avoir une pénétration de l'électrolyte dans tous les pores, car durant les premiers cycles l'électrolyte ne pénètre que dans les pores les plus larges.

Les échantillons testés sur substrat TA6V sont présentés dans le Tableau 27 alors que les détails sur les étapes de polissage et de sablage sont donnés au paragraphe III.2 :

Tableau 27 : Liste des échantillons étudiés

| N° | Type de dépôt | Rugosité | Epaisseur du dépôt |
|--------|---------------|--------------------|--------------------|
| S1 | Nu | Poli, Ra = 0.02 µm | - |
| S2 | Nu | Sablage, Ra = 2 µm | - |
| S3 | Nu | Sablage, Ra = 5 µm | - |
| APS1 | Alumine APS | Sablage, Ra = 5 µm | 150 µm |
| APS2 | Alumine APS | Sablage, Ra = 5 µm | 300 µm |
| PECVD3 | Alumine PECVD | Poli, Ra = 0.02 µm | 2 µm |
| PECVD4 | Alumine PECVD | Poli, Ra = 0.02 µm | 6 µm |
| PECVD5 | Alumine PECVD | Sablage, Ra = 5 µm | 2 µm |
| PECVD6 | Alumine PECVD | Sablage, Ra = 2 µm | 2 µm |

V.5.2. Résultats électrochimiques

V.5.2.1. APS

Dans le Tableau 28, on constate que la porosité interconnectée des dépôts APS décroît avec l'épaisseur du dépôt passant de 1,82 à 0,79 % lorsque l'épaisseur de dépôt double. Sur ce sujet, plusieurs auteurs^{196,197} ont montré qu'il existait une relation entre épaisseur (t) et porosité (P) interconnectée du type :

$$P = \frac{k}{t^m} \quad \text{Équation 26}$$

où *k* et *m* sont des constantes dépendantes des paramètres de projection et de la nature de la couche.

Tableau 28 : Porosité des dépôts APS et PECVD

| N° | $R_{ps} (\Omega.m^2) \times 10^4$ | $R_p (\Omega.m^2) \times 10^4$ | E_{corr}^{TA6V} (mV vs. ECS) | E_{corr} (mV vs. ECS) | % Porosité |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------|
| S1 | 396 | - | | | |
| S2 | 125 | - | | | |
| S3 | 101 | - | | | |
| APS1 | 101 | 5.6×10^3 | -598.0 | 2.8 | 1.82 |
| APS2 | 101 | 13.7×10^3 | -598.0 | 16.6 | 0.79 |
| PECVD3 | 396 | 4.0×10^6 | -721.2 | 93.2 | 0.013 |
| PECVD4 | 396 | 27.1×10^6 | -721.2 | -26.6 | 0.0015 |
| PECVD5 | 101 | 58.9×10^3 | -598.0 | -234.6 | 0.17 |
| PECVD6 | 125 | 53.8×10^3 | -586.6 | -181.1 | 0.05 |

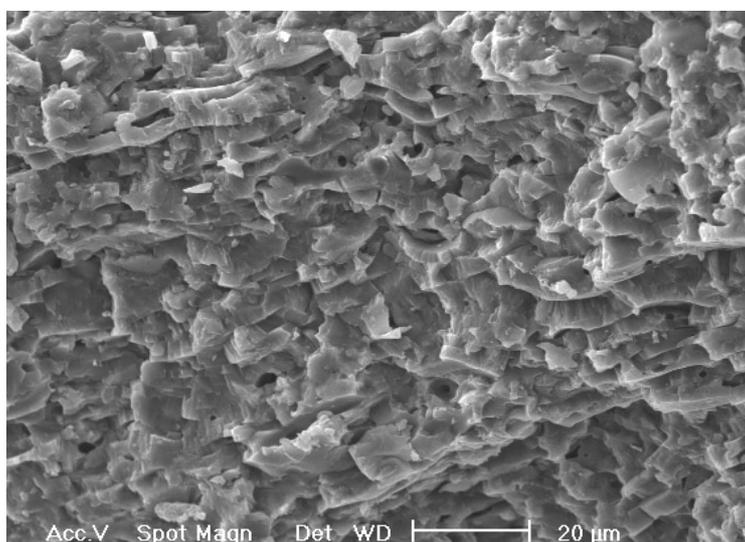


Figure V-15 : Fracture d'un dépôt d'alumine APS

La Figure V-15 montre la morphologie type d'un dépôt APS avec l'empilement des splats et la porosité importante entre les splats. Si l'augmentation de l'épaisseur n'influe pas sur le taux de porosité, elle diminue la probabilité d'avoir une porosité interconnectée allant du substrat à la surface.

V.5.2.2. PECVD

Les dépôts PECVD ont été effectués sur des substrats présentant des rugosités différentes afin d'évaluer le recouvrement sur des surfaces "torturées". La comparaison des résistances de polarisation des substrats non revêtus (S1, S2 et S3) permet d'estimer la surface développée comme une fonction linéaire de la surface en contact avec l'électrolyte :

- La surface sablée ($R_a = 5 \mu\text{m}$) possède donc une surface développée 4 fois plus importante que la surface polie ($R_a = 0,02 \mu\text{m}$)
- En comparant les 2 surfaces sablées, celle possédant un $R_a = 5 \mu\text{m}$ a une surface développée 25 % supérieure à celle ayant un $R_a = 2 \mu\text{m}$.

La valeur de porosité obtenue dans des conditions standard (PECVD3) montre une porosité 50 à 100 fois plus faible que celle obtenue sur les dépôts APS. De manière similaire aux résultats observés sur les dépôts APS, l'augmentation de l'épaisseur par un facteur 3 conduit à une diminution de la porosité d'un facteur 10.

En revanche lorsque la rugosité augmente par sablage des substrats, la porosité croît de façon importante (PECVD5 et 6). Ce phénomène peut provenir soit de l'augmentation de la surface développée, qui pour un temps de dépôt identique conduira à une épaisseur plus faible, soit à la difficulté de pénétration des réactifs dans les aspérités comme le montre la Figure V-16. L'épaisseur plus faible de dépôt au fond du creux accroît les chances de contact entre substrat et électrolyte. On observe de plus sur cette image, la structure colonnaire des films PECVD pouvant être responsable de la porosité détectée.

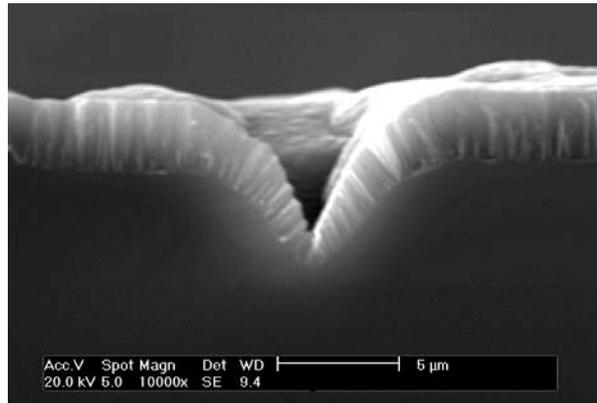


Figure V-16 : Dépôt d'alumine PECVD à l'intérieur d'un défaut de surface

Les dépôts PECVD présentent des taux de porosité très nettement inférieurs à ceux des dépôts APS par conséquent le couplage de ces deux dépôts pourrait permettre de limiter le taux de porosité. L'utilisation d'un dépôt d'alumine PECVD peut par conséquent permettre de venir résoudre le défaut majeur des dépôts obtenus par APS.

V.6. Conclusion

Ce paragraphe suit l'étude des surfaces du Chapitre IV. La détermination de l'interface créée lors des dépôts d'alumine PECVD sur les substrats d'acier et de TA6V fait suite aux analyses du Chapitre IV sur la nature des oxydes formés lors de la préparation des substrats. Sur le TA6V, l'interface présente deux zones bien distinctes de 10 et 30 nm environ, à la différence de l'acier qui n'en présente qu'une seule. Le couplage de ces résultats à ceux obtenus dans le chapitre précédent a permis d'identifier leur nature, à savoir des oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) dans le cas de l'acier et, pour l'alliage TA6V, Al_2O_3 et TiO_2 en surface avec une couche sous-jacente constituée de sous oxydes de titane dont la stœchiométrie varie entre TiO et TiO_2 .

De plus, l'analyse de la morphologie des splats a permis de déterminer la température de transition (250 °C) en projection plasma pour laquelle les splats, recueillis sur des substrats polis ($R_a < 0,02 \mu\text{m}$) ont une forme de disque parfaitement microfissuré. Par conséquent, les dépôts sur TA6V et acier 316L seront réalisés à cette température.

Enfin, des études préliminaires sur deux propriétés d'usage concernant les dépôts seuls ont été effectuées. Le test de traction a conduit à déterminer l'adhésion des dépôts APS sur chaque type de substrat. Dans tous les cas, lorsque le substrat est préalablement sablé l'adhésion est supérieure à 60 MPa avec une rupture au sein de la colle. En revanche lorsque le substrat est poli, l'alumine se décolle de l'acier lors du refroidissement alors que le TA6V présente encore une très bonne tenue (40 MPa environ). Cette excellente adhésion pourrait s'expliquer par la présence d'oxyde d'aluminium sur la surface du TA6V créé par le préchauffage initial.

La méthode électrochimique de résistance de polarisation a permis d'évaluer la porosité interconnectée pour chaque type de dépôt. Pour la projection plasma, elle est de 1 à 2 % en fonction de l'épaisseur déposée. En ce qui concerne la PECVD, des valeurs nettement plus faibles sont obtenues : elles varient entre 0,001 et 0,1 % suivant l'épaisseur et la rugosité.

Ces résultats permettent donc d'envisager l'utilisation des dépôts d'alumine PECVD pour accroître les fonctionnalités des dépôts obtenus par projection plasma en créant un duplex de dépôts : soit comme sous-couche d'adhésion, soit pour obturer la porosité.

Chapitre VI. : Réalisation et propriétés des duplex

VI.1. Introduction

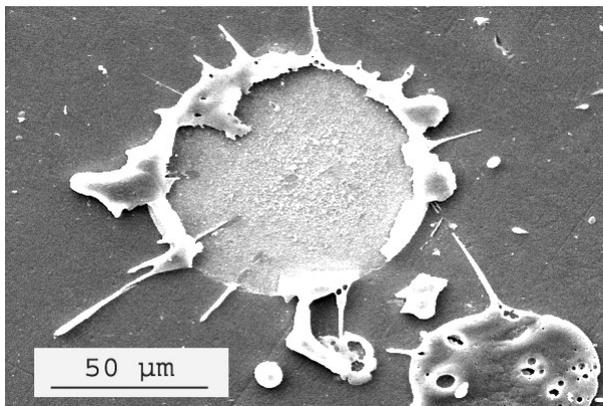
Aux vues des résultats obtenus dans le chapitre précédent, il peut être envisagé d'utiliser les films d'alumine PECVD soit pour obturer la porosité des couches APS, soit pour permettre leur adhésion sur une surface polie. Dans ce cadre, la couche d'alumine PECVD sert de sous couche d'accrochage pour les premiers splats d' Al_2O_3 APS. Le duplex de dépôt ainsi créé afin d'accroître les potentialités des couches APS nécessite une optimisation des paramètres de procédés. Le début de ce chapitre est donc consacrée à l'étude des propriétés des films d'alumine obtenus par PECVD en fonction des paramètres de dépôts les plus importants et qui seront par la suite couplés à la morphologie des splats déposés sur ces films. L'observation en fracture des premiers splats a été possible grâce à l'utilisation de silicium comme substrat. La fin du chapitre permettra de définir l'apport des films PECVD sur les propriétés d'usage que sont la porosité et l'adhésion.

VI.2. Optimisation de l'étalement des splats sur l'alumine PECVD

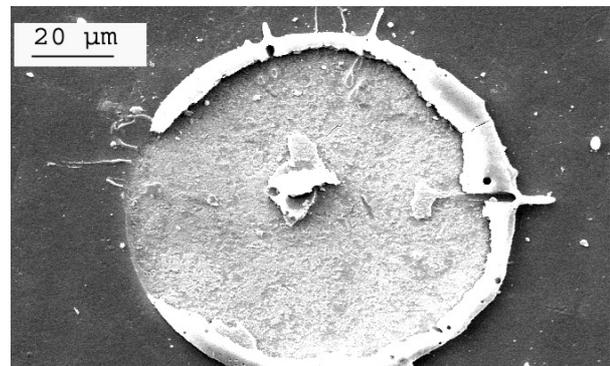
VI.2.1. Morphologie des splats sur l'alumine PECVD dans les conditions standard

Lors des premiers essais pour réaliser des duplex substrat/alumine PECVD/alumine APS, seulement quelques particules ont été projetées sur un film PECVD (conditions standard décrites dans le Tableau 12) préchauffé à 250 °C. Les observations par microscopie électronique à balayage de la morphologie des splats ont révélé des structures très particulières. Sur la Figure VI-1 sont représentés plusieurs splats d'alumine déposés sur un substrat d'acier ou de TA6V préalablement recouvert d'alumine PECVD. Le changement de substrat n'induit aucune différence et des essais similaires montrent qu'une morphologie identique est obtenue avec un substrat en silicium.

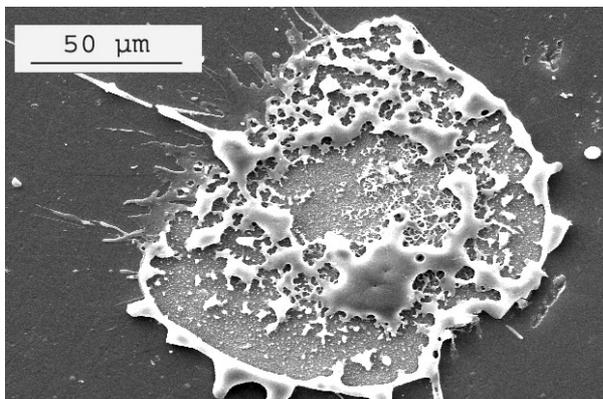
Les splats présentent 2 types de morphologie bien distincts. Le premier type (Figure VI-1 (a) et (b)) est un splat de forme circulaire (type 1) avec tout ce qu'il reste de matière localisé en périphérie de la lamelle. La taille du splat, comprise entre 50 et 100 μm , révèle que l'étalement s'est déroulé de façon normale à la différence d'un substrat non-préchauffé (paragraphe V.3.1). Au centre, la différence de contraste avec l'alumine PECVD peut provenir des restes du splat. La photographie (d) permet de voir en détails le « bourrelet » formé sur la bordure qui contient quelques pores ainsi que la zone centrale.



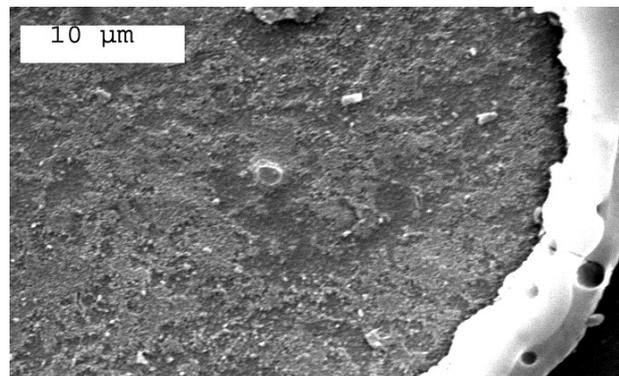
(a)



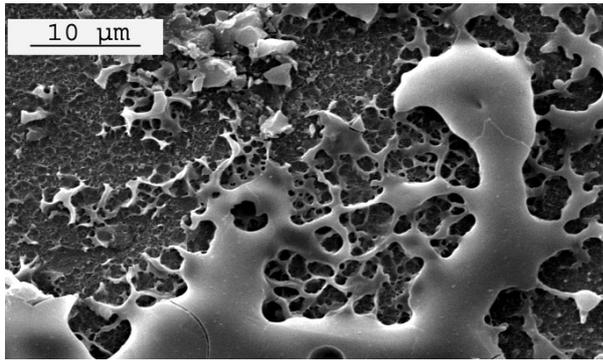
(b)



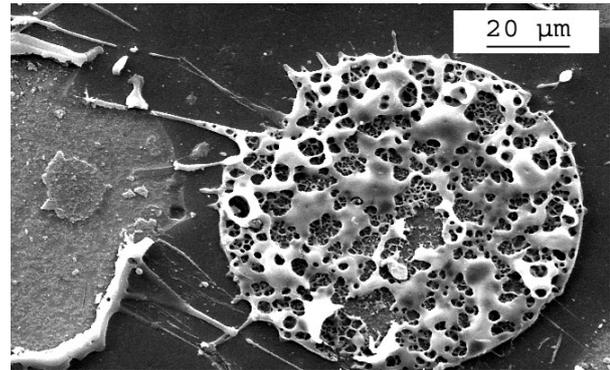
(c)



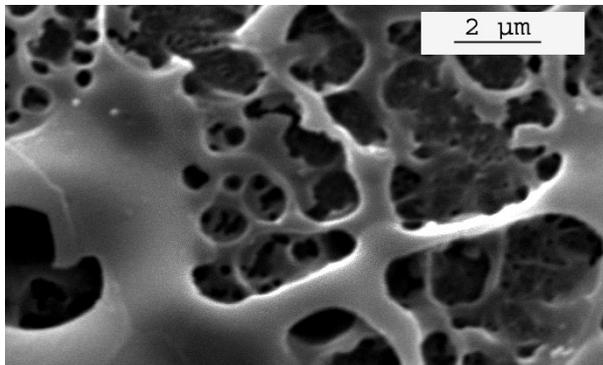
(d)



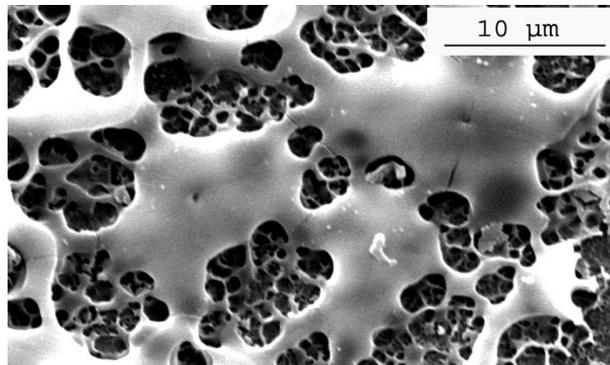
(e)



(f)



(g)



(h)

Substrat acier

Substrat TA6V

Figure VI-1 : Observations MEB de différentes morphologies des splats déposés sur alumine PECVD préchauffée à 250 °C

Le deuxième type de morphologie est visible sur les clichés (c) et (f) où les splats possèdent une structure spongieuse, (structure observable en détail sur les clichés (e), (g) et (h)). Leur densité est très faible mais les diamètres sont aussi en accord avec la taille des particules initiales $[-45 +22 \mu\text{m}]$ dans le cas d'un étalement « normal ». La formation de cette structure n'intervient par conséquent qu'après la fin de l'étalement.

L'observation de la zone centrale de certains splats dans laquelle il ne reste qu'une couronne de matière (type 1), révèle un reste de structure spongieuse similaire à la zone en haut à gauche de la Figure VI-1 (e). Par conséquent, il semble que cette morphologie découle

des structures spongieuses. Leur fragilité a provoqué leur rupture et la perte de matière avant l'observation.

Afin de comprendre le lien existant entre ces structures et la couche d'alumine PECVD, les mêmes essais ont été effectués sur différents substrats d'alumine :

- Alumine projetée (structure γ) et polie,
- Alumine frittée (structure α) et polie,
- Alumine obtenue par ablation laser (épaisseur 200 nm),
- Alumine PECVD obtenue dans des conditions identiques mais avec une épaisseur de 200 nm.

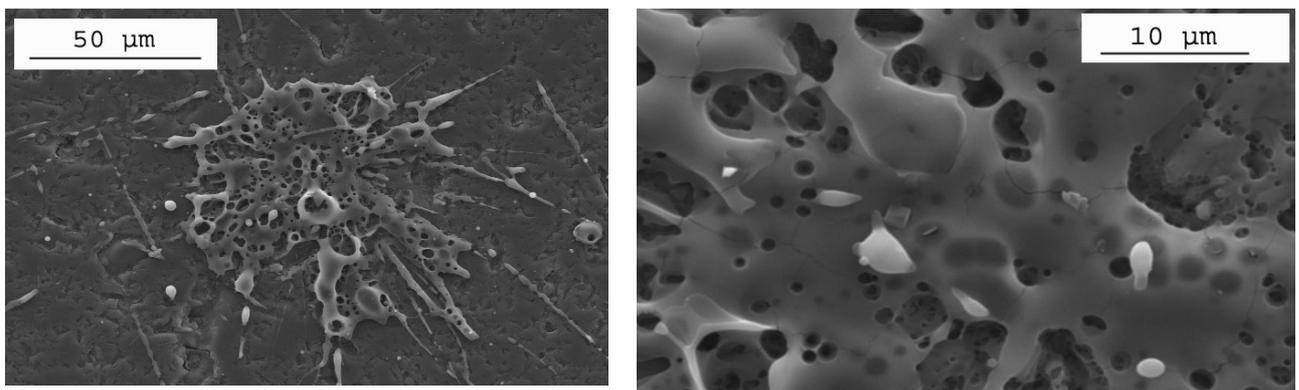


Figure VI-2 : Observations MEB sur alumine projetée et polie d'un splat d'alumine avec un préchauffage à 250 °C

Les lamelles d'alumine obtenues sur de l'alumine préalablement projetée et polie ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) ont une structure très poreuse, similaire à celles observées précédemment sur l'alumine PECVD mais avec une densité qui semble malgré tout plus importante (Figure VI-2).

L'étude de la morphologie des splats sur l'alumine frittée α , avec un préchauffage à 250 °C, a été impossible car aucune lamelle n'a pu être observée sur la surface. Par comparaison au résultat précédent sur l'alumine γ , il semble que la superposition d'alumine α et d'alumine γ provoque une rupture au sein du splat ou de l'interface. La différence importante de volume de maille (60 % supérieure pour la phase γ) entre ces deux phases

pourrait être à l'origine de ce comportement. Ce résultat est en adéquation avec les essais effectués par Bianchi *et al.*¹⁹⁸ sur l'adhésion de dépôts d'alumine sur différentes alumines.

Dans le cas de dépôts APS sur des films minces (200 nm) d'alumine réalisés par ablation laser (PLD) ou PECVD, la structure des splats a un aspect « normal » (Figure VI-3). Il semble que l'épaisseur du film joue un rôle important dans la création de la morphologie spongieuse. En effet, au delà de 500 nm d'épaisseur de film d'alumine PECVD, les splats retrouvent leur structure poreuse.

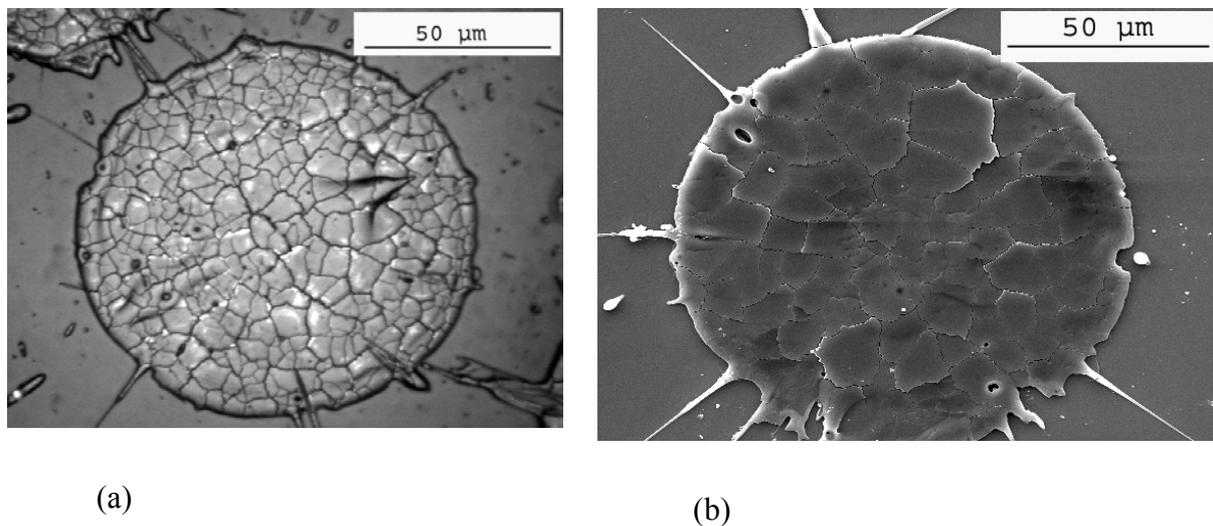


Figure VI-3 : Splat d'alumine sur alumine PLD (a) (microscope optique) et alumine PECVD (b) (MEB) de 200 nm d'épaisseur

En résumé, l'étalement des splats sur une couche d'alumine est totalement influencé par les caractéristiques de celle-ci (épaisseur, cristallinité,..) et non par celle du substrat métallique initial. Cependant, il est probable que la présence d'une structure spongieuse, au moins sur les premières lamelles de la couche APS, réduise considérablement les caractéristiques mécaniques du duplex.

Si l'épaisseur du film PECVD est facilement contrôlable, sa cristallinité et ses caractéristiques (densité, taux d'impureté, etc...) dépendent directement des paramètres expérimentaux utilisés lors du dépôt (paragraphe III.4.7).

Il convient donc dans un premier temps de mettre en évidence les caractéristiques des films d'alumine responsables du bon ou du mauvais comportement des premiers splats. Compte tenu de la complexité et du nombre important d'inconnues, le choix a été fait d'utiliser des outils statistiques tels les plans d'expériences et l'analyse en composantes principales pour essayer de déterminer les propriétés les plus critiques et leurs corrélations avec la morphologie des splats. Dans un deuxième temps, ces outils permettront de définir les paramètres optimaux de dépôt PECVD afin d'obtenir un étalement « normal » des premiers splats d'alumine et donc d'améliorer les caractéristiques mécaniques des duplex ainsi réalisés.

VI.2.2. Influence des caractéristiques des films PECVD sur l'étalement des premiers splats

VI.2.2.1. Rappels des résultats du plan de criblage

La détermination des paramètres les plus importants (paragraphe III.4.7), effectuée dans une étude de criblage préalable (H. Hidalgo⁹⁶), a permis de révéler que 4 paramètres se détachent nettement des autres sur la qualité des films :

- La pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 10 Pa qui est régulée par la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire.
- La température de préchauffage des substrats obtenue à l'aide du porte-substrat. La gamme de température de consigne est comprise entre 100 et 800 °C.
- La distance entre l'injecteur de TMA et le porte substrat. Sachant que la position de l'injecteur est fixe dans l'enceinte, la distance est contrôlée par la position du porte substrat. Cette distance varie de 4 à 8 cm.
- La polarisation du porte substrat en radio-fréquence permet d'avoir une autopolarisation comprise entre 0 et -500 V.

Les autres paramètres, moins influents à savoir les débits de TMA et d'oxygène ainsi que la puissance micro-onde sont fixés à 3 et 125 sccm et 1600 W, respectivement.

VI.2.2.2. Corrélations entre propriétés des films et morphologie des splats par ACP

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode statistique qui a pour but de présenter, sous forme graphique, le maximum d'informations contenues dans un tableau de données. Cette technique permet d'étudier l'évolution des propriétés entre elles de manière linéaire sans faire de différence entre les paramètres expérimentaux et les propriétés des films.

Comme l'ACP est un outil statistique aucune expérience n'a été réalisée spécifiquement pour ce traitement. En revanche, tous les essais qui répondaient aux conditions PECVD définies par les conclusions du plan de criblage ont été pris en compte afin d'obtenir le maximum d'informations concernant les propriétés des films. Différents types de substrats sont placés en même temps dans le réacteur, mais pour limiter l'influence de l'inhomogénéité en épaisseur du dépôt, pour chaque type de caractérisation les échantillons sont systématiquement placés de manière identique sur le porte-substrat. Les dépôts sont caractérisés en terme de vitesses de dépôt : vitesse de croissance ($\mu\text{m}/\text{min}$) et prise de masse par unité de temps et de surface ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) et à l'aide de marqueurs de qualité du dépôt et du couple substrat-dépôt :

- La densité déterminée à partir de la masse du film et de son épaisseur. La masse est obtenue en pesant les substrats avant et après dépôt. Le volume est déduit de l'épaisseur du film (par profilométrie après attaque de la couche) et de l'aire (avec la masse du silicium dont l'épaisseur est parfaitement connue).
- La quantité d'OH dans le film notée OH/e (sur substrat de silicium) est déterminée par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). En exprimant, le rapport de l'aire de la bande OH avec l'épaisseur du film. En effet selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une bande peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur du film (e) et de la concentration en liaisons (C).

$$C \propto \frac{\text{Aire.de.la.bande}}{\text{Epaisseur.du.film}}$$

Équation 27

- La vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique (solution aqueuse à 2 %). A l'aide d'un masquage à l'APIEZON, cette vitesse est mesurée après une immersion de 30 à 60 s dans la solution. La réaction est la suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.
- L'adhésion des films par scratch test (III.6.1.1). Comme le substrat ne doit pas subir de modifications sous l'effet des charges appliquées seul l'alliage TA6V a été utilisé.
- Les contraintes dans les films déterminées par la méthode de la flèche (III.6.3) sur chaque type de substrat (TA6V et acier 316L).

VI.2.3. Liste des expériences et corrélation des propriétés

La liste des expériences présent en compte est présentée dans le Tableau 29. Les réponses pour chaque propriété de chaque expérience sont données en annexe II. L'utilisation du logiciel XLSTAT permet de représenter les différentes ACP. Le nombre important de données ne nécessite dans ce cas qu'un seul graphique pour obtenir le maximum d'information. La lecture de ces représentations se fait de la manière suivante :

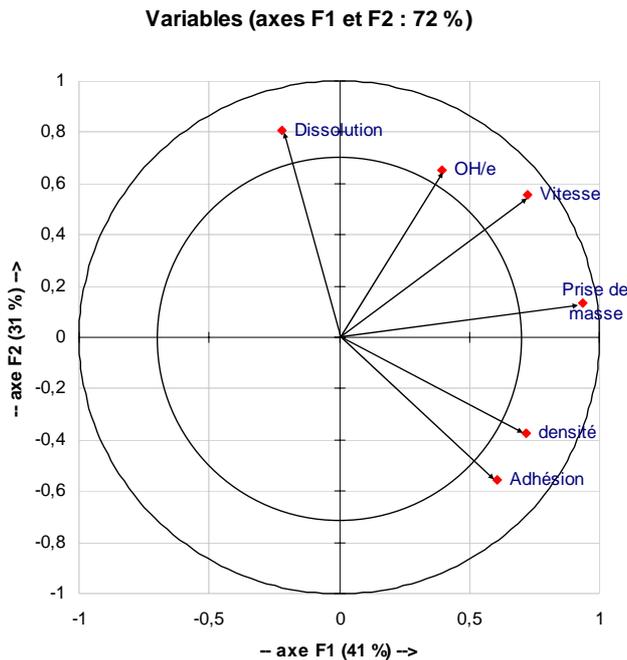
- 2 vecteurs parallèles et dans le même sens indiquent une corrélation dans le sens direct,
- 2 vecteurs parallèles et de sens contraire indiquent une corrélation dans le sens indirect,
- 2 vecteurs perpendiculaires indiquent que ces paramètres sont indépendants,
- les valeurs comprises entre les angles 0, 90 ou 180 ° montre que ces corrélations n'expliquent pas l'ensemble de la réponse mais y contribuent pour une part plus ou moins grande en fonction de la valeur de cet angle.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons uniquement aux relations existant entre les propriétés des couches PECVD. A partir d'un espace à 6 dimensions (6 caractéristiques différentes), l'ACP permet de représenter 72 % de l'information suivant deux axes (Figure VI-4). Compte tenu de la limite de significativité, toutes les projections ayant une norme inférieure à 0,7, ne sont pas prises en compte sur le cercle des corrélations (disque intérieur).

La significativité des coefficients de corrélations est, par définition, fixée à $2/N^{1/2}$ avec N : nombre d'expériences soit dans ce cas 0,32 avec 39 expériences (Tableau 29).

Tableau 29 : Liste des expériences en fonction des paramètres de dépôts PECVD

| | Pression (Pa) | Polarisation (V) | Température (°C) | Distance (cm) |
|----|---------------|------------------|------------------|---------------|
| 1 | 9,6 | 243 | 460 | 6 |
| 2 | 1,0 | 250 | 455 | 6 |
| 3 | 7,2 | 467 | 460 | 6 |
| 4 | 3,15 | 34 | 500 | 6 |
| 5 | 7,4 | 34 | 465 | 6 |
| 6 | 3,1 | 465 | 465 | 6 |
| 7 | 7,1 | 322 | 770 | 6 |
| 8 | 3,2 | 178 | 164 | 6 |
| 9 | 7,5 | 178 | 164 | 6 |
| 10 | 5,2 | 394 | 164 | 6 |
| 11 | 3,1 | 322 | 736 | 6 |
| 12 | 5,2 | 106 | 736 | 6 |
| 13 | 7,5 | 320 | 526 | 7,6 |
| 14 | 3,1 | 178 | 379 | 4,4 |
| 15 | 7,5 | 178 | 379 | 4,4 |
| 16 | 5,7 | 394 | 395 | 4,4 |
| 17 | 5,1 | 250 | 655 | 4,4 |
| 18 | 2,9 | 330 | 530 | 7,6 |
| 19 | 5,2 | 110 | 535 | 7,6 |
| 20 | 5,5 | 250 | 236 | 7,6 |
| 21 | 5,3 | 250 | 450 | 6 |
| 22 | 1 | 0 | 100 | 4 |
| 23 | 2 | 50 | 375 | 4 |
| 24 | 4 | 100 | 550 | 4 |
| 25 | 10 | 200 | 800 | 4 |
| 26 | 1 | 50 | 550 | 5 |
| 27 | 2 | 0 | 800 | 5 |
| 28 | 4 | 200 | 100 | 5 |
| 29 | 10 | 100 | 375 | 5 |
| 30 | 1 | 100 | 800 | 6 |
| 31 | 2 | 200 | 550 | 6 |
| 32 | 4 | 0 | 375 | 6 |
| 33 | 10 | 50 | 100 | 6 |
| 34 | 1 | 200 | 375 | 7 |
| 35 | 2 | 100 | 100 | 7 |
| 36 | 4 | 50 | 800 | 7 |
| 37 | 10 | 0 | 550 | 7 |
| 38 | 10 | 100 | 100 | 6 |
| 39 | 4 | 0 | 800 | 7 |



| | Prise de masse | vitesse | Dissolution | OH/e | densité | Adhésion |
|----------------|----------------|--------------|---------------|--------|--------------|----------|
| Prise de masse | 1 | | | | | |
| vitesse | 0,846 | 1 | | | | |
| Dissolution | -0,170 | 0,217 | 1 | | | |
| OH/e | 0,306 | 0,441 | 0,370 | 1 | | |
| densité | 0,528 | 0,162 | -0,310 | 0,121 | 1 | |
| Adhésion | 0,394 | 0,080 | -0,416 | -0,037 | 0,560 | 1 |

Figure VI-4 : Cercle des corrélations par ACP et matrice des corrélations.

Les coefficients significatifs (positifs ou négatifs) sont exprimés en gras dans le tableau sous la Figure VI-4 tandis que ceux non significatifs correspondent à des valeurs inférieures à 0,1 en valeur absolue.

L'analyse du graphique, Figure VI-4, révèle les corrélations suivantes entre les propriétés des films :

- La prise de masse est liée à la vitesse de dépôt (en épaisseur). Le rapport des deux correspond à la densité,
- La vitesse de croissance est liée au taux d'impureté (OH/e) dans le film. La désorption des sous-produits en cours de formation du dépôt est limitée par la croissance rapide du film,

- Le taux d'OH influe sur la vitesse de dissolution dans HF,
- L'augmentation de la densité permet d'accroître la charge critique de rupture du film par scratch test,
- L'adhésion du film est inversement corrélée avec la dissolution donc de faibles valeurs de cette dernière favorisent l'adhésion du film,
- Enfin l'adhésion est liée à la prise de masse par l'intermédiaire de la densité,
- Les paramètres qui semblent totalement "décorrélés" sont les suivants : OH/e et vitesse avec l'adhésion, dissolution avec la prise de masse, densité et OH/e,
- Pour les autres paramètres, il n'est pas possible de se prononcer (coefficients de corrélation compris entre 0,1 et 0,32).

Les variations des quatre paramètres expérimentaux dans l'intervalle considéré modifient donc de façon importante les propriétés des films. Maintenant que les différences de caractéristiques sont connues entre les échantillons, quelques particules d'alumine ont été projetées sur les films disposés sur un substrat en silicium afin d'observer leur morphologie.

VI.2.4. Morphologie des splats en fonction des propriétés des films PECVD

La corrélation entre morphologie des splats et propriétés des films d'alumine PECVD est réalisée à l'aide d'un graphique "bi-plot" sur lequel sont représentées simultanément la position des expériences et les propriétés des films (Figure VI-5). Sur le graphique représentant le cercle des corrélations, la position des expériences correspond à la projection sur l'axe de chaque propriété. De plus, seule une partie de l'information est représentée (72 %) et le point central donne la valeur moyenne de chaque caractéristique. La représentation sur ce graphique, pour certaines expériences (compte tenu de la taille de l'image), de la photographie des splats à la position des expériences permet de noter les évolutions majeures des morphologies en fonction des paramètres de dépôts PECVD.

Les splats notés 18, 11 et 30, dans la partie basse, présentent une morphologie quasi normale en forme de disque microfissuré. Sur la partie droite, échantillons 22 et 23, la matière se retrouve uniquement sur la bordure. Sur la partie en haut à gauche, les splats ne présentent

en effet plus de morphologie circulaire dans cette zone, l'étalement semble influencé par les propriétés des films. On note sur les splats n° 9 et 33, deux zones différentes : la première, au centre, semble marquer l'impact de la particule fondue et la seconde, autour de la première, montre un étalement inhomogène de la particule. Dans la zone à gauche, comme les splats réalisés dans les conditions n°21, on observe un défaut important d'adhésion des films PECVD entraînant un décollement du film sous le splat. De même, pour le splat n°18 malgré une morphologie « normale », il présente, compte tenu de la zone importante décollée en son centre, une rupture de la couche PECVD. La forme incurvée vers le haut des microfissures montre la présence des contraintes en tension dues à la solidification.

En observant le sens et la direction des flèches montrant l'évolution de chaque caractéristique, il est possible de déterminer les paramètres ayant une influence importante sur la morphologie des splats, en sachant que ces propriétés sont aussi liées entre elles. Il s'avère donc qu'une densité élevée et une faible vitesse de dissolution semblent être les paramètres principaux. Les autres propriétés influant aussi, mais de façon moindre, sur la morphologie des splats.

Une densité élevée permet de limiter la formation de pores dans les splats et une vitesse de dissolution importante semble jouer directement sur l'étalement des lamelles. Par exemple, l'échantillon n°1 (Figure VI-6 (a)) dont la couche PECVD possède une très faible densité (environ 0,9) et une vitesse de dissolution très élevée (218 nm/s) présente à la fois une lamelle avec des défauts d'étalement (avec un splat éclaté) et une porosité très importante à l'intérieur de celui-ci.

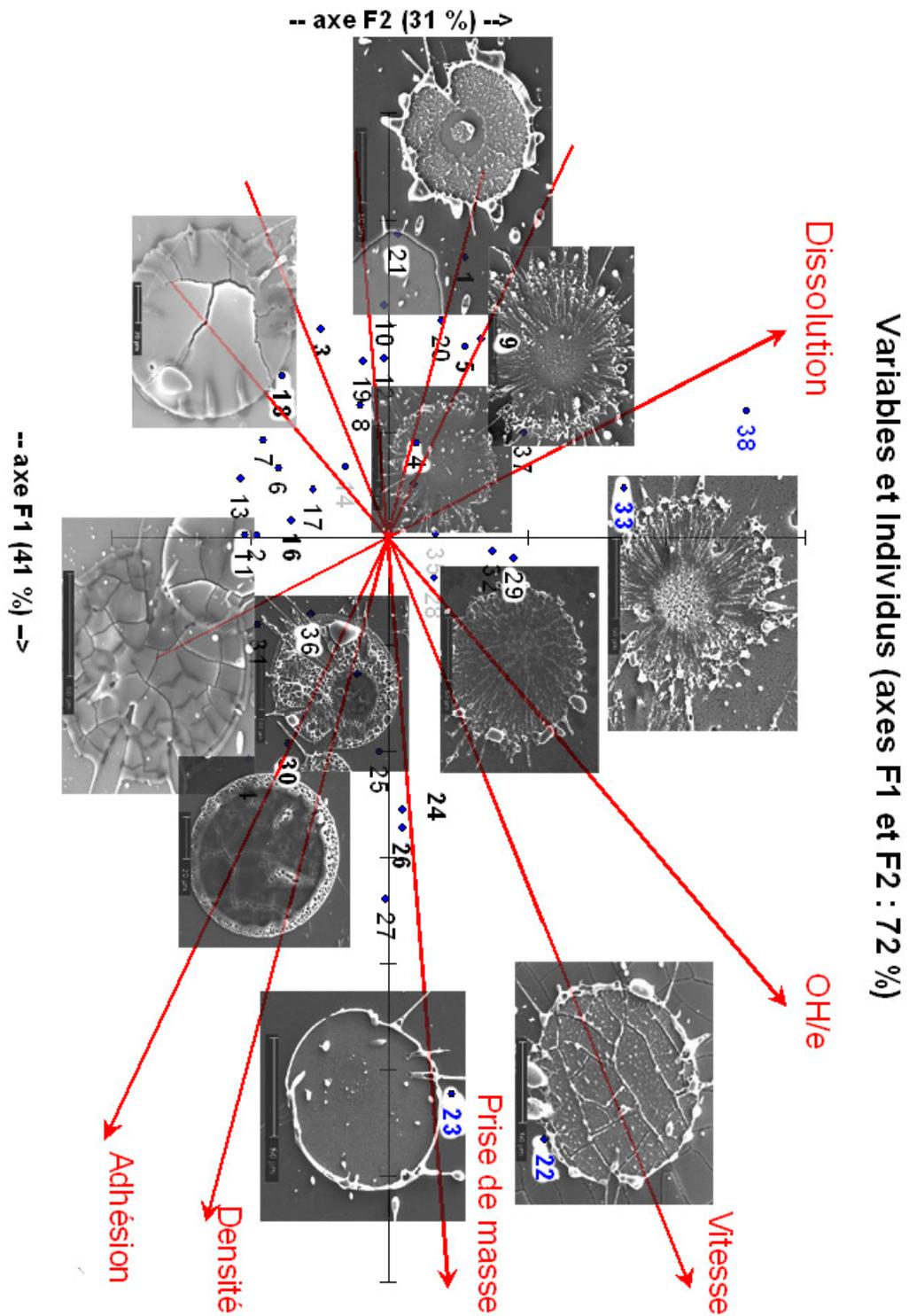
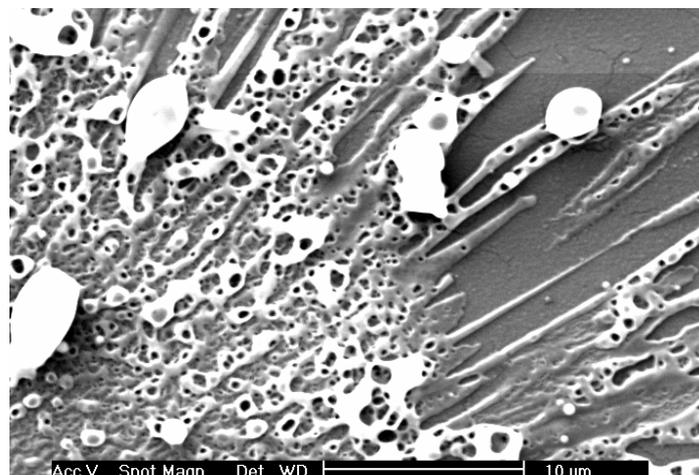


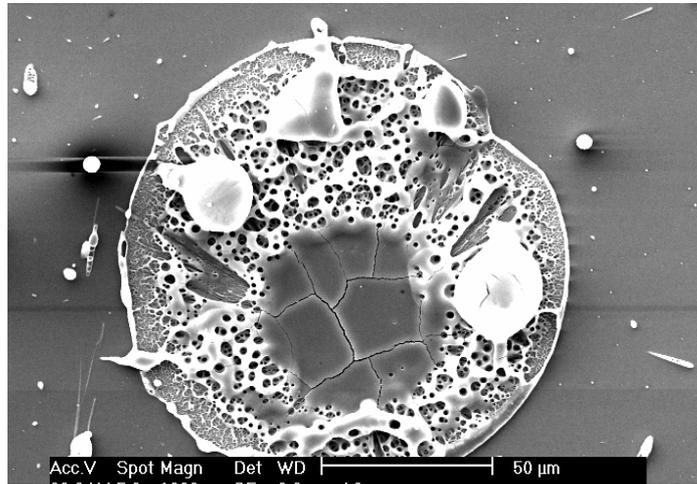
Figure VI-5 : Diagramme bi-plot : morphologie des splats en fonction des propriétés des sous-couches d'alumine PECVD

Le taux d'OH agit aussi sur la formation des pores mais à moindre échelle (*Figure VI-6 (b)*). L'échantillon n°27 possède une couche PECVD avec une densité élevée, une vitesse d'attaque faible, une très bonne adhésion mais en revanche un taux d'OH très élevée (127,5 u.a.). Dans ce cas, comme la zone centrale du splat est parfaitement formée, on peut supposer que la formation des pores est intervenue après le début de la solidification. La zone centrale, qui se refroidit en premier, a eu le temps de se solidifier et elle présente un bon contact de par la présence de microfissures alors que la zone extérieure était toujours à l'état liquide.

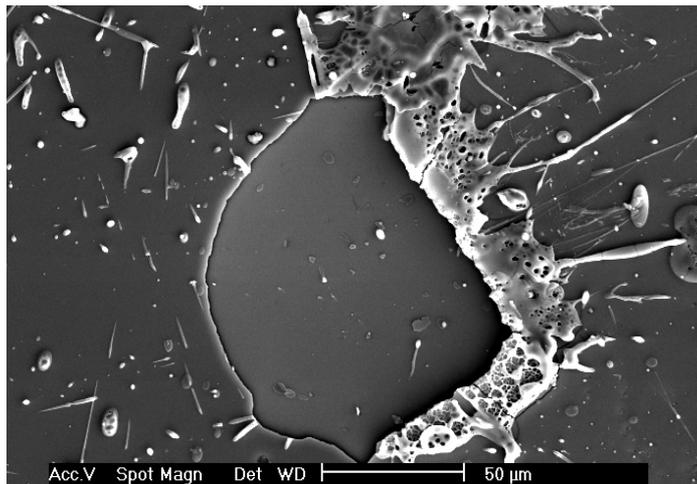
Les valeurs d'adhésion du film PECVD ne doivent pas être trop faibles. Même si elles ne semblent pas influencer sur la morphologie, ni sur l'étalement, elles sont critiques au moment du refroidissement de la lamelle et de l'accumulation des contraintes. Si l'adhésion n'est pas suffisante au niveau de l'interface film PECVD-substrat, une rupture peut intervenir à cet endroit et l'on observe un décollement du film avec le splat. Il est cependant important de rappeler que ce paramètre dépend de la nature du substrat. L'échantillon présenté sur la *Figure VI-6 (c)*, similaire à l'échantillon n°21 (*Figure VI-5*), montre que les contraintes lors du refroidissement deviennent supérieures à l'adhésion du film ce qui entraîne une rupture au niveau de l'interface substrat-film PECVD et un décollement du splat avec un arrachement de la couche PECVD. Ces décollements sont généralement observables lorsque l'étalement et la morphologie des splats sont corrects, dans le cas contraire la valeur de contrainte n'est pas suffisante, ce qui correspond plutôt à la zone en haut à gauche de la *Figure VI-5*.



(a) conditions n°1



(b) conditions n°27



(c) conditions n°6

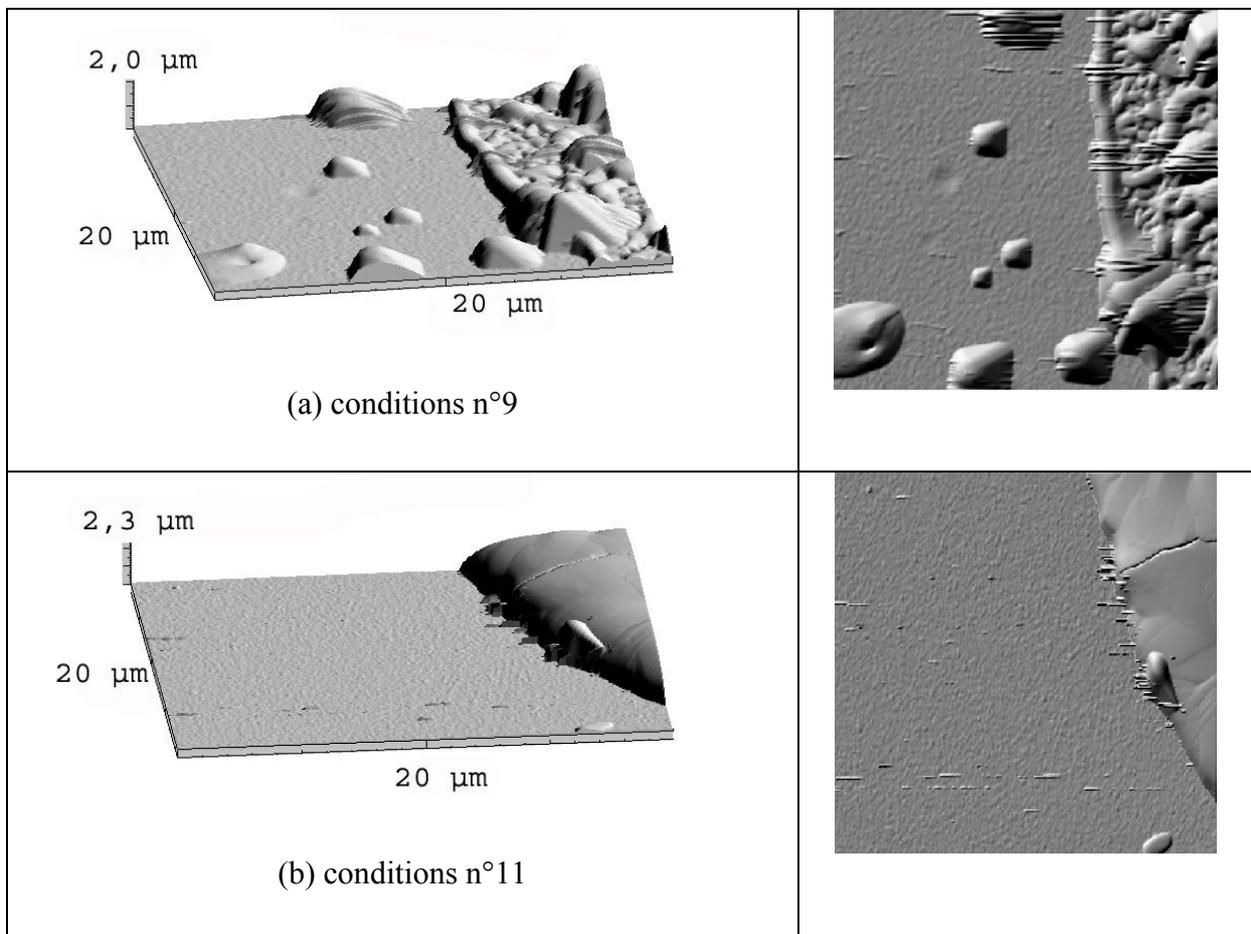
Figure VI-6 : Morphologies des splats selon différentes conditions de sous-couches

Les résultats montrent donc que la morphologie des splats est corrélée aux propriétés des films PECVD ; jusqu'à présent les données de la littérature concernaient l'influence de la température de préchauffage, de la nature du substrat, de la rugosité, de l'oxydation, et de la mouillabilité (paragraphe I.4.4). Dans ce travail, les particules sont toujours projetées sur un film d'alumine dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm, la rugosité inférieure à 10 nm, avec

une mouillabilité sensée idéale (alumine γ sur alumine γ). De plus la nature du matériau, l'alumine, permet de s'affranchir de l'oxydation due au préchauffage. Bien que ces paramètres soient maintenus constants, l'utilisation de sous-couche d'alumine PECVD montre que d'autres propriétés des "substrats", peuvent influencer grandement sur la formation des lamelles de particules fondues (étalement et microstructure).

VI.2.5. Structure des splats par AFM

L'apport de l'AFM va permettre d'observer la morphologie des lamelles du point de vue de la topographie et d'en faire une représentation en 3 dimensions.



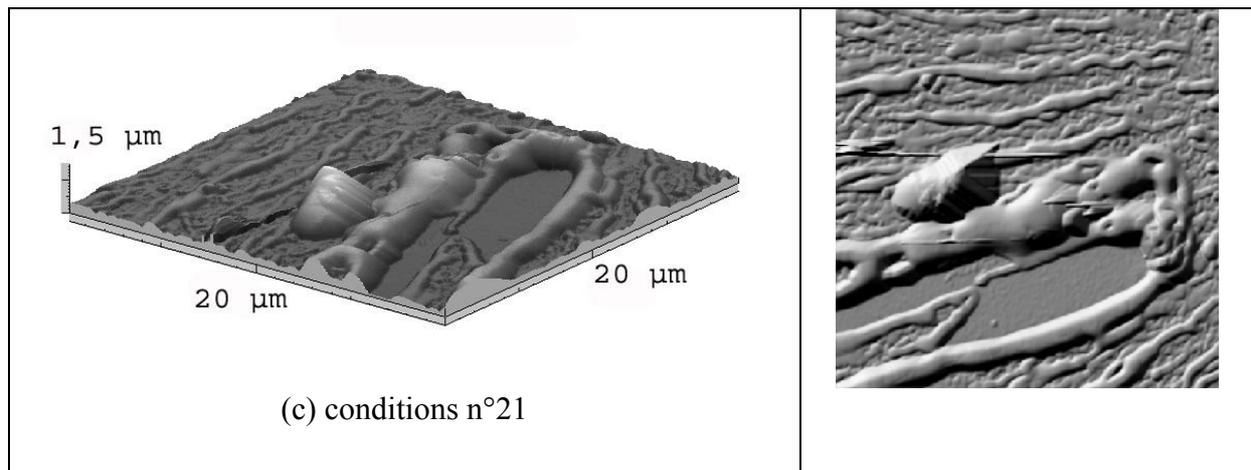


Figure VI-7 : Représentation en 2D et 3D par AFM de la morphologie des splats selon 3 conditions de sous-couches

La Figure VI-7 (a) montre la topographie d'un splot obtenu dans les conditions n°9 : un important amas de matière est présent sur le bord du splot sous forme de "bourrelet". L'intérieur très torturé, est probablement du fait de la présence de nombreux pores dans lesquels la pointe AFM ne peut pénétrer complètement. Cette représentation découle de la forme de la pointe. De plus, le centre de la lamelle présente des dômes de matière plus élevés que le bord du splot. La Figure (b) qui correspond aux splats obtenus dans les conditions n°11 ne présente aucun bourrelet. Par ailleurs, l'angle de contact entre la lamelle et le film PECVD est inférieur à celui de la Figure (a). Ce bon contact est confirmé par la présence typique d'une microfissure nécessaire au relâchement des contraintes. La Figure VI-7 (c) montre une zone de film CVD non recouverte par l'étalement du splot (surface lisse) ainsi que la direction de l'étalement de l'alumine liquide allant de droite à gauche sur la figure en 2 dimensions.

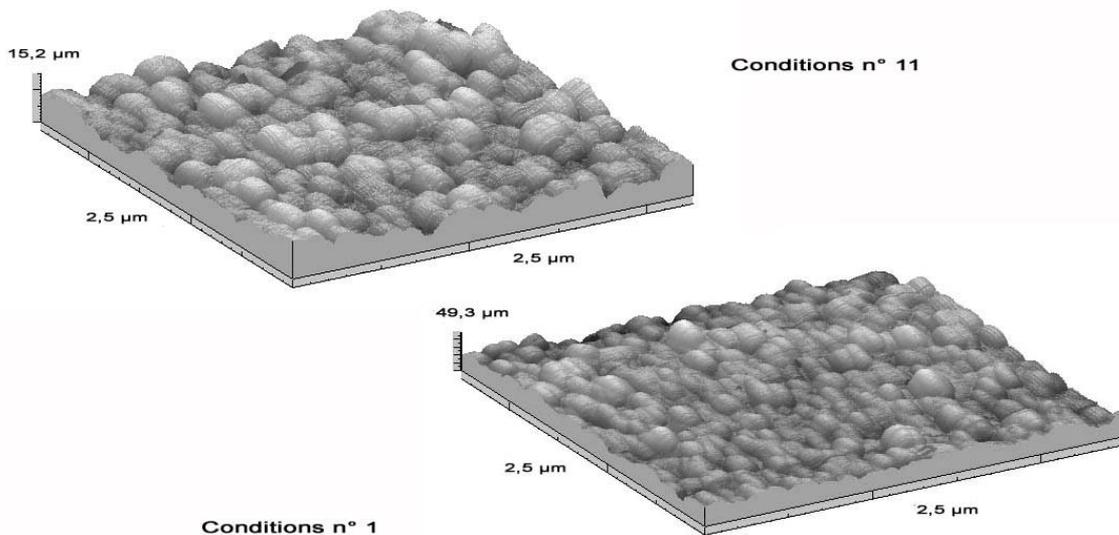
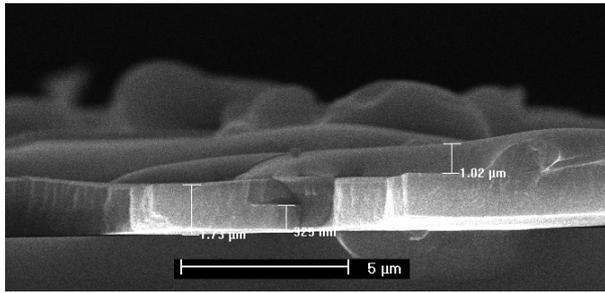


Figure VI-8 : Morphologies des films PECVD pour deux conditions de dépôts

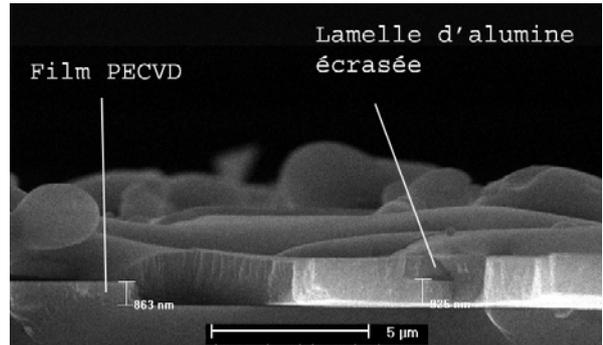
En se plaçant dans une zone éloignée de l'impact des particules, la morphologie des films PECVD est mise en évidence Figure VI-8. Dans deux conditions (n°1 et 11), ainsi que pour toutes les autres, la structure du film est colonnaire avec une rugosité qui reste très faible (< 10 nm) comparée aux dimensions d'un splat.

VI.2.6. Morphologie des duplex en fracture

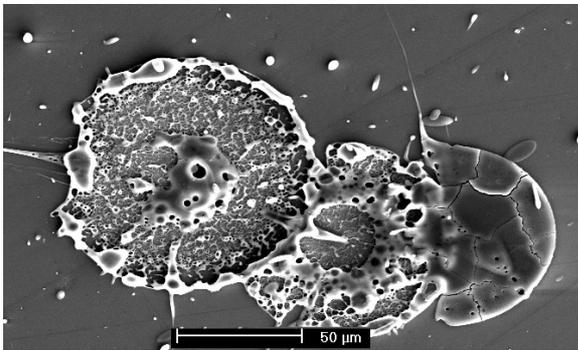
Pour mieux comprendre l'origine et l'influence de la morphologie des lamelles sur la formation du dépôt d'alumine, une étude en fracture des dépôts obtenus selon les conditions précédentes a été menée. Comparée à l'étude des splats en surface, le débit de poudre a été augmenté pour correspondre à celui d'un dépôt standard (1,5 kg/h). L'expérience a consisté à faire un seul passage devant la torche. Le nombre de splat impactant sur la surface et donc le recouvrement de la surface sont beaucoup plus importants. Par conséquent, en plus d'observer les splats en contact direct avec le film PECVD, il est possible d'avoir un aperçu de la morphologie des suivants au dessus de ces premiers splats. Ces résultats permettront de savoir si cette morphologie se poursuit à travers le dépôt ou si elle n'est présente que sur les splats en contact avec le film d'alumine PECVD.



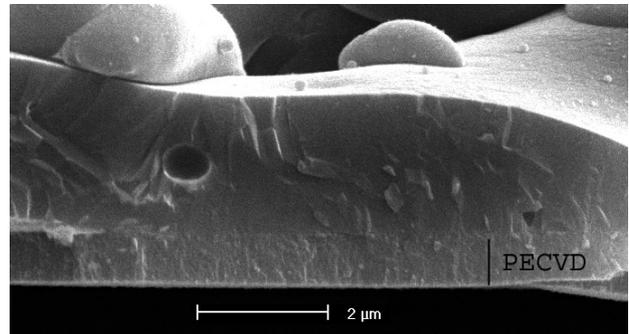
(a) conditions n°11



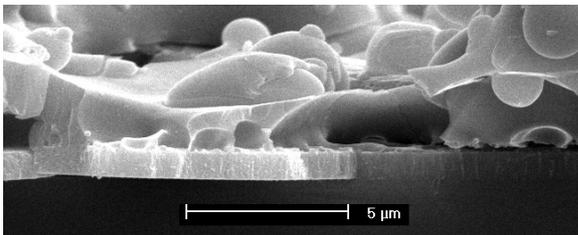
(b) conditions n°11



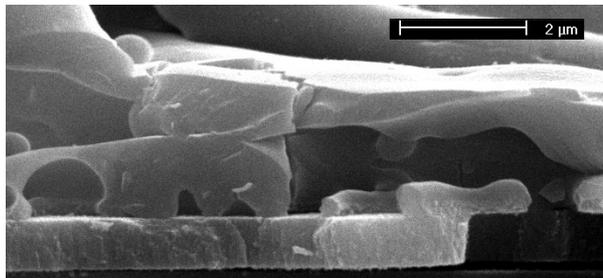
(c) conditions n°12



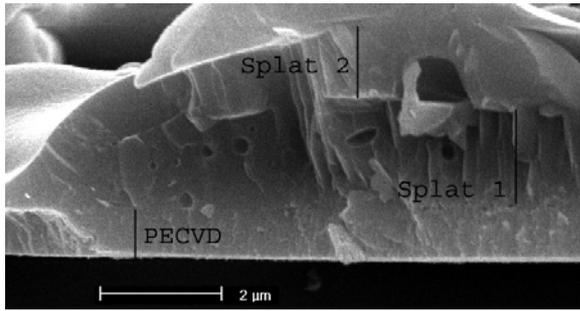
(d) conditions n°12



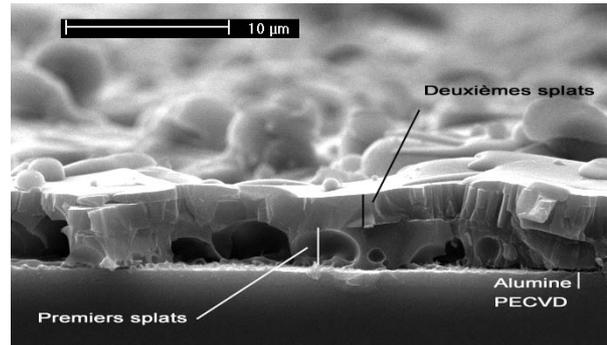
(e) conditions n°12



(f) conditions n°12



(g) conditions n°12



(h) conditions n°16

Figure VI-9 : Image MEB des fractures de splats sur film PECVD

Sur la Figure VI-9 (a) et (b), on observe un film d'alumine (n° 11) de l'ordre de 900 nm apparemment dense au dessus lui, les splats sont légèrement colonnaires (Figure (b)) leur structure ne se différencie pas du film PECVD. Ces lamelles (épaisseur de l'ordre d'1 μm) présentent une « cohésion » parfaite avec la sous-couche. La morphologie en surface du splat (Figure VI-5) est caractéristique du comportement des premiers splats sur la surface avec un contact parfait sur le film.

L'échantillon n°12 (Figure VI-9 (c)) présente différentes morphologies de splat, caractérisées par un bon contact et une microfissuration normale, ou une morphologie spongieuse. Sur les images de fractures (Figure VI-9 (d), (e), (f), (g)), on retrouve toutes ces différences. La Figure (d) met en évidence un très bon contact avec le film PECVD mais aussi la présence d'un pore au sein même du splat. Les Figures (e) et (f) révèlent de nombreux pores prenant naissance au dessus de la couche PECVD : certains sont débouchants et d'autres restent fermés. Enfin sur la Figure (g), des pores de petites tailles sont présents, uniquement dans le splat en contact avec le film d'alumine PECVD.

La fracture de l'échantillon n°16 (Figure VI-9 (h)) montre également la formation de pores juste au dessus de la couche PECVD dans le premier splat mais en revanche le deuxième splat situé sur le premier ne semble pas affecté par la morphologie spongieuse.

En faisant un bilan de l'ensemble des observations, il est possible de dégager 2 cas bien différents :

- En ce qui concerne les splats dont l'étalement a été modifié par les propriétés des films (faible densité et vitesse de dissolution dans HF élevée), il semble que ce comportement soit lié à un phénomène de surface qui perturbe et nuit à l'étalement de la particule. Il se produit dès l'impact de la particule. Le diamètre des splats, en revanche, reste normal, compris entre 50 et 100 μm à la différence de particules projetées sur un substrat non préchauffé (Figure V-10).
- Le deuxième comportement concerne les splats avec des morphologies spongieuses. Cette étude a permis de montrer que cette structure n'affecte pas la taille de la lamelle (diamètre normal), que les pores se retrouvent lors des observations en fracture au dessus du film d'alumine PECVD et enfin que cette morphologie particulière est uniquement localisée au niveau des premières lamelles.

Ce deuxième comportement met en évidence un dégagement gazeux localisé au niveau du film d'alumine PECVD et non pas un phénomène de surface (adsorbats ou condensats). Ce phénomène ne peut provenir que de la libération d'espèces gazeuses par le film qui intervient au moment du refroidissement des splats. Dans certains cas (Figure VI-6 (b)), la partie centrale a le temps de se solidifier avant que n'intervienne la libération de gaz.

Enfin, tous les échantillons ont été préparés de façon identique mais le taux de collage (correspondant au nombre de splats sur une même surface avec un flux identique) des particules augmente de façon significative lorsque la morphologie des splats est normale. Le recouvrement de la surface est nettement plus important.

VI.3. Interface alumine-alumine par MET

Afin d'apporter des informations complémentaires à la structure du duplex d'alumine, l'utilisation du MET s'est avérée judicieuse pour caractériser l'interface entre le film d'alumine PECVD et les premiers splats déposés dessus mais aussi l'impact de la particule fondue sur le film PECVD.

L'interface du film d'alumine PECVD (Figure VI-10) avec le premier splot présente quatre zones :

- La première zone (sombre) correspond au film d'alumine PECVD,
- La deuxième zone au dessus qui présente une continuité parfaite avec la première et une structure identique comme le montre les clichés de diffraction. Ces clichés sont similaires à ceux obtenus sur l'alumine PECVD (paragraphe V.1.1),
- La troisième zone plus claire est amorphe comme le montre le cliché de diffraction,
- La dernière zone nettement plus sombre montre en revanche une organisation à longue distance.

Les 2 premières zones semblent correspondre au film d'alumine PECVD avec une épaisseur de l'ordre de 900 nm, identique à l'épaisseur mesurée par microscopie électronique à balayage. La zone claire (zone 2) doit correspondre à la zone ayant subi l'effet de la température lors du transfert thermique au moment de l'impact du splat et de son refroidissement. Sa structure, compte tenu des diagrammes de diffraction, ne présente pas de variation de la taille des anneaux, seule la taille des grains semble avoir augmenté de par la discontinuité observée sur les anneaux.

Le cliché de diffraction de la zone claire dans le film PECVD démontre l'effet de la température qui a généré sur 500 nm une augmentation de la taille des cristaux d'alumine. La troisième zone qui est amorphe correspond à une zone de transition entre les 2 structures. La structure de l'alumine PECVD et celle de l'alumine APS (zone 4) présente des tailles de cristaux très différentes, le passage d'une structure à l'autre passe par une zone amorphe dépourvue de cristaux.

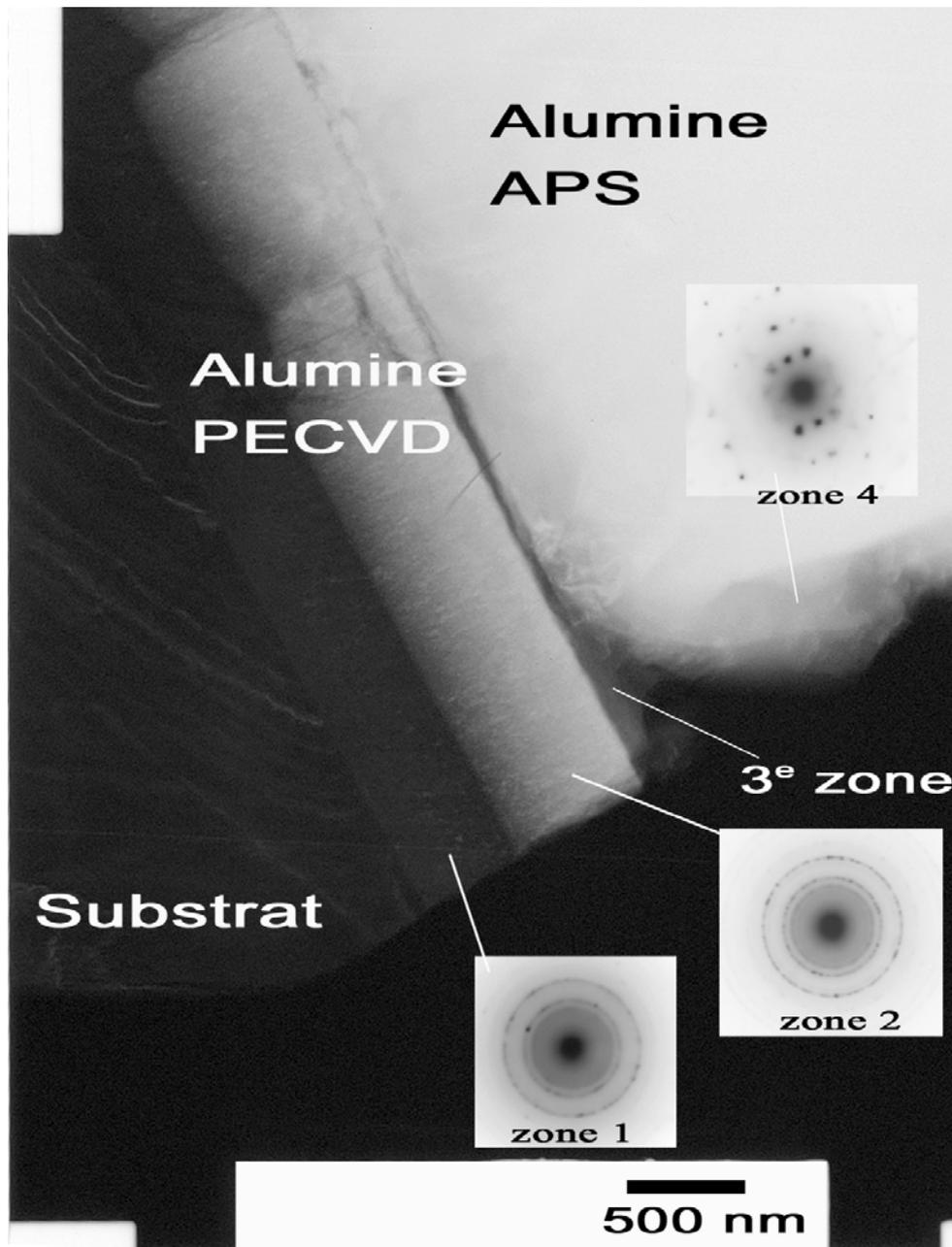


Figure VI-10: Cliché MET de l'interface du duplex substrat-PECVD-APS

VI.4. Origine de la structure spongieuse

Le paragraphe VI.2 a permis de montrer que l'origine de cette morphologie originale des splats réside dans la libération d'espèces gazeuses provenant de la sous-couche d'alumine réalisée par PECVD. En comparant le volume des pores (Figure VI-9 (h)) dans les premiers

splats au volume du film PECVD du même ordre de grandeur ($> 1 \mu\text{m}^3$), le gaz ne peut se trouver initialement sous forme gazeuse. L'alumine PECVD (paragraphe V.1.1) ayant une structure alumine γ nano-cristallisée devrait avoir selon la littérature la composition HAl_5O_8 . Mais cette alumine γ (paragraphe II.3.2) peut se déshydrater avec une migration d'hydrogène vers la surface. La recombinaison avec l'oxygène adsorbé en surface libère de l'eau sous forme gazeuse. Cette hypothèse est confortée par la présence d'hydrogène avec un taux proche de 10 % au maximum ainsi qu'un rapport $\text{O}/\text{Al} = 1,6$ obtenu par les analyses par ERDA (paragraphe V.1.2).

De plus, la Figure II-4 (page 45), qui décrit l'évolution de la densité de l'alumine γ en fonction de la valeur de n , dans la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ donne la relation entre le taux d'hydrogène à la densité (diminution du taux d'hydrogène avec une augmentation de la densité). Cette évolution est en accord avec les expériences montrant que le phénomène de dégazage (dédié de l'observation de la morphologie des splats) diminue lorsque la densité du film augmente.

Cette vitesse de déshydratation est liée à la température, selon le graphique Figure II-6 (page 46). L'élévation de la température d'un substrat d'alumine impacté par une particule d'alumine fondue a été étudiée par Mostaghimi (Figure VI-11) lors de l'étalement avec le substrat préchauffé à 800 K. L'augmentation de température du substrat (alumine) n'intervient qu'après 25 μs lorsque l'étalement se termine et que le splat a atteint son diamètre maximal.

En revanche, les températures calculées au niveau du substrat dépendent de façon drastique de la résistance thermique de contact considérée (R_{th}), Mostaghimi dans ce cas a choisi $R_{\text{th}} = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ ce qui correspond à la valeur pour un substrat non préchauffé. En considérant, un bon contact donc, $R_{\text{th}} = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$, les températures sur la surface du substrat peuvent atteindre plus de 1500 K²⁸ pendant l'étalement du splat.

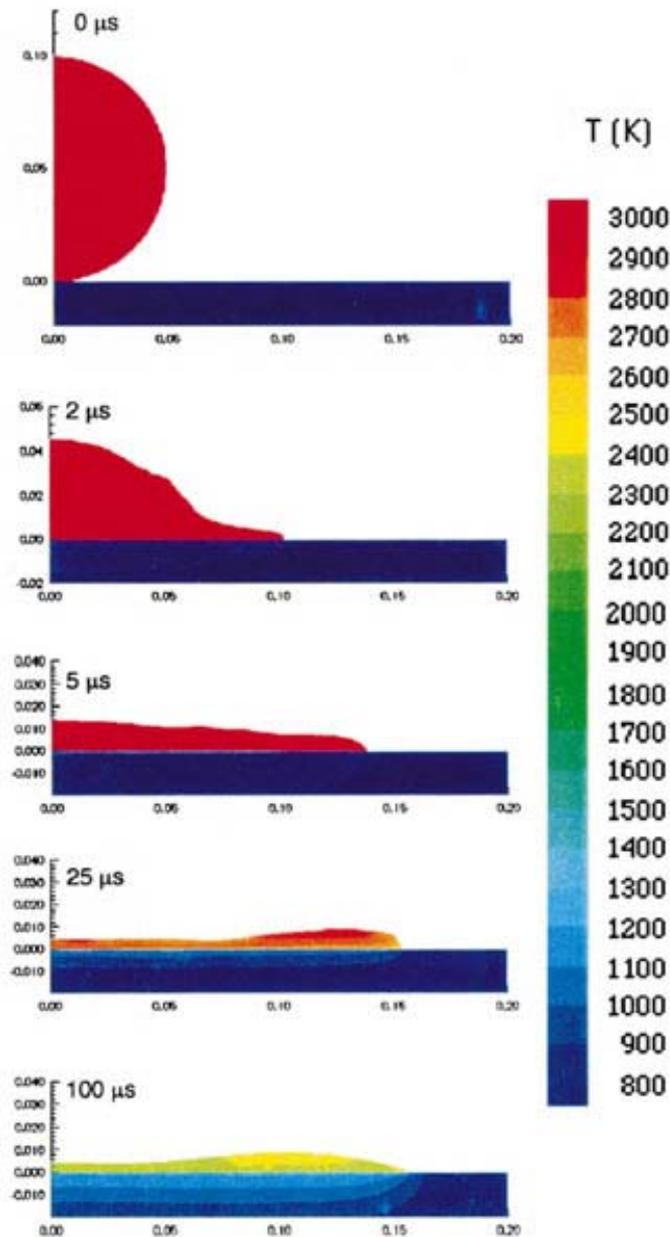


Figure VI-11 : Evolution de la température d'un substrat en alumine sur lequel s'étale une goutte d'alumine fondue par Mostaghimi et al.

L'origine du dégazage identifiée, il reste à relier les propriétés des films PECVD aux paramètres de dépôt. Les caractéristiques recherchées pour les dépôts d'alumine PECVD sont : une densité élevée, un taux de dissolution faible mais aussi un taux d'OH bas et une adhésion suffisamment importante pour résister aux contraintes de refroidissement dans les

splats. L'utilisation des plans d'expériences va permettre de lier les paramètres du procédé PECVD aux propriétés des films.

VI.5. Optimisation des paramètres de dépôt PECVD à l'aide d'un plan d'expériences

La densité, la vitesse de dissolution et le taux d'OH dans la couche sont trois paramètres jouant un rôle important sur la morphologie des splats comme l'a montré le paragraphe précédent. Il est par conséquent nécessaire de définir des conditions de dépôts optimales. L'adhésion pouvant être aussi un paramètre critique, elle a également été étudiée au travers des résultats des essais de multifissuration par flexion-4-points. Le but de cette étude est donc d'optimiser les marqueurs de qualité des couches PECVD pour obtenir une morphologie normale des premiers splats et ainsi accroître les caractéristiques des duplex.

L'utilisation d'un plan d'expériences de type Doehlert permet d'obtenir une représentation continue de la réponse (propriété) en fonction des paramètres d'entrée. Cependant, le nombre de paramètres conditionne la représentation du système : 4 paramètres plus une sortie induisent une représentation en 5 dimensions. Une visualisation de l'ensemble du système nécessite 9 graphiques en 3 dimensions comme le montre la Figure VI-12. La lecture de ces figures se fait de la manière suivante : chaque graphique donne les variations de la propriété en fonction de 2 paramètres en fixant les 2 autres. Les évolutions de ces 2 derniers paramètres sont représentées en comparant ce premier graphique aux 8 autres. Six représentations sont possibles en modifiant le couple de paramètres qui permet de dessiner le graphique en 3 dimensions.

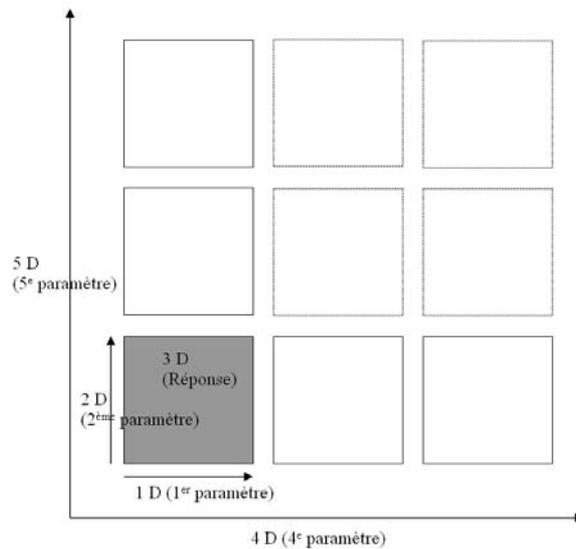


Figure VI-12 : Représentation de la réponse en 5 dimensions

Afin de simplifier les représentations, les valeurs affichées sur les graphiques seront normalisées par rapport au maximum que peut atteindre la sortie dans le domaine exploré et le code couleur est basé sur le fait que plus la valeur est élevée plus la couleur représentative de la gamme est chaude.

VI.5.1. Détermination des expériences

Afin d'avoir une répartition la plus homogène possible dans l'espace, le logiciel NEMROD^W © a positionné les 21 expériences qui correspondent aux 21 premières expériences du Tableau 29. Des valeurs légèrement différentes peuvent être obtenues lors de la réalisation des expériences mais doivent être corrigées dans les valeurs d'entrées. De plus, afin d'éviter une dérive au fur et à mesure des expériences, une "randomisation" de l'ordre est appliquée.

VI.5.2. Résultats du plan

A partir des données du Tableau 30, le calcul des coefficients de la fonction de réponses à l'aide du logiciel NEMROD^W permet d'obtenir l'équation de la courbe et de représenter graphiquement chaque propriété en fonction des paramètres de dépôt.

Tableau 30 : Valeurs des propriétés des dépôts pour les 21 expériences

| Expérience | densité | [OH]/e | Vitesse dissolution | Multifissuration par flexion-4-points | |
|------------|---------|--------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| | | | nm.s ⁻¹ | Pente | Déformation X 10 ⁻⁶ |
| 1 | 0,92 | 59,7 | 218,0 | 5634 | 7500 |
| 2 | 1,73 | 0,0 | 1,9 | 8909 | 6650 |
| 3 | 1,98 | 18,2 | 7,8 | 15773 | 5920 |
| 4 | 1,78 | 65,3 | 19,0 | 202703 | 4330 |
| 5 | 1,62 | 71,6 | 262,8 | 3117460 | 4230 |
| 6 | 2,66 | 0 | 1,4 | 36330 | 8400 |
| 7 | 2,22 | 35,4 | 38,3 | 165877 | 6550 |
| 8 | 2,05 | 24,0 | 10,9 | 156250 | 4750 |
| 9 | 1,32 | 53,9 | 316,3 | 307692 | 4230 |
| 10 | 1,09 | 12,4 | 12,0 | 218750 | 4960 |
| 11 | 3,26 | 0,1 | 0,3 | 51020 | 7560 |
| 12 | 1,67 | 56,2 | 22,4 | 61162 | 6020 |
| 13 | 2,45 | 33,0 | 36,0 | 353800 | 6133 |
| 14 | 2,22 | 9,1 | 2,4 | 184211 | 7820 |
| 15 | 1,93 | 40,5 | 108,3 | 214592 | 3600 |
| 16 | 2,32 | 22,3 | 2,0 | 146580 | 5280 |
| 17 | 2,21 | 6,5 | 0,8 | 156250 | 6970 |
| 18 | 1,70 | 0 | 1,4 | 4119 | 7760 |
| 19 | 1,97 | 52,0 | 10,8 | 236967 | 4750 |
| 20 | 0,93 | 41,5 | 131,0 | 540541 | 4860 |
| 21 | 0,81 | 36,9 | 3,5 | 476190 | 6020 |

VI.5.2.1. Densité

L'évolution de la densité en fonction des quatre paramètres principaux est représentée sur la Figure VI-13. Elle est décrite suivant le plan principal pression / polarisation.

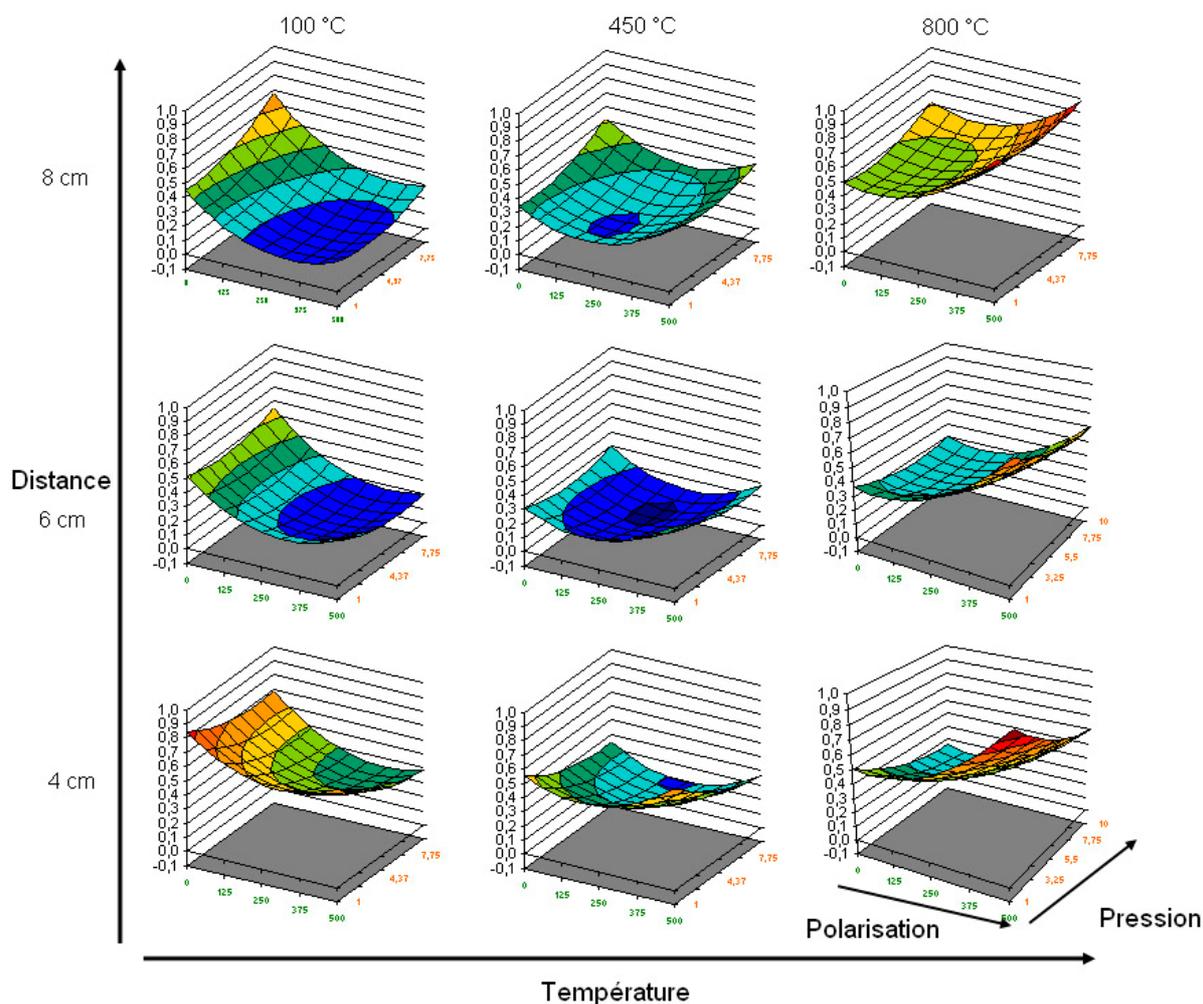


Figure VI-13 : Evolution de la densité en fonction des paramètres de dépôt

Définie en pourcentage sur la Figure VI-13, elle simule des valeurs pouvant être supérieures à la densité théorique de l'alumine α (3,98) pour les valeurs extrêmes. La gamme de densité simulée varie de 0,75 à 8,41. L'incertitude très importante sur les valeurs extrêmes due au positionnement des expériences selon Doelhert (Figure III-20) et le fait que le plan ne tient pas compte des limites physiques, peut induire des valeurs aberrantes de densité calculées par le modèle (un polynôme de degré 2). Au niveau des coins (couplage de 2 valeurs extrêmes), cette équation du second ordre ne peut pas rendre compte d'une asymptote due à la limite physique. Malgré tout, même si certaines valeurs sont fausses, on obtient une tendance significative de la valeur de la densité dans ces zones.

D'une façon globale, les plus basses valeurs de densité seront obtenues pour de fortes pressions et de basses températures. A l'opposé, pour avoir une densité élevée, une certaine énergie est nécessaire, apportée soit par le plasma (avec une faible distance ou une basse pression), soit par une température élevée, soit par une forte polarisation : trois sur quatre au moins de ces conditions doivent être réunies pour obtenir une densité importante. Donc aucun des paramètres ne semble jouer seul le rôle majeur dans la densification des films.

VI.5.2.2. Taux d'impureté [OH]/e

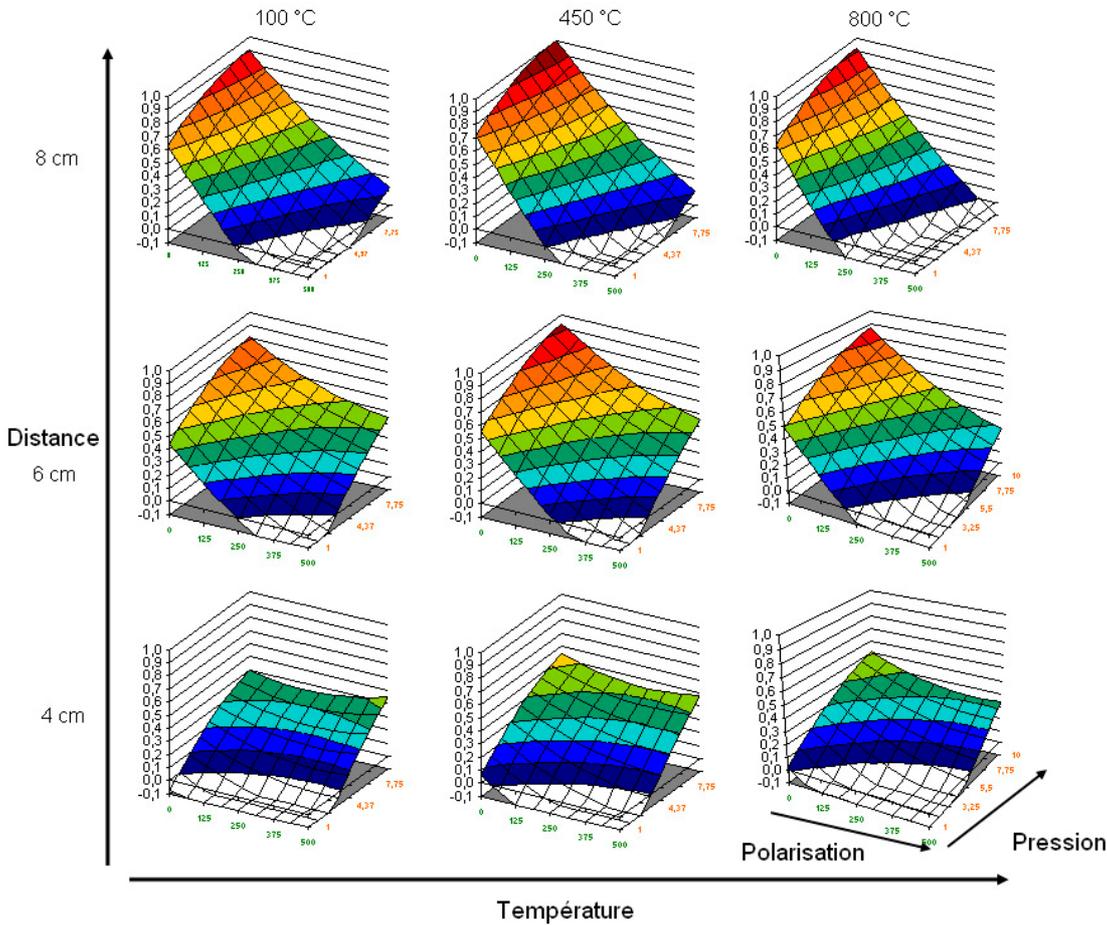


Figure VI-14: Evolution du taux d'OH dans les films en fonction des paramètres

Le taux d'OH dans les films est représenté de façon similaire à l'évolution de la densité avec le plan principal pression / polarisation. Les facteurs principaux influant sont visibles sur la Figure VI-14. Pression et polarisation sont les paramètres les plus importants.

En effet une basse pression et une forte polarisation permettent de limiter l'incorporation d'OH ou de faciliter sa désorption. Une faible distance injecteur-substrat permet aussi de diminuer le taux d'impureté dans le film. Le fait le plus marquant est l'indépendance de cette réponse vis-à-vis de la température. Par conséquent, afin de limiter l'incorporation d'OH dans les films, il est nécessaire de travailler à basse pression (1 Pa) et forte polarisation (500 V), les deux autres paramètres sont moins influents mais une température de 800 °C et une distance de 4 cm vont dans le sens d'une augmentation de la densité

VI.5.2.3. Vitesse de dissolution

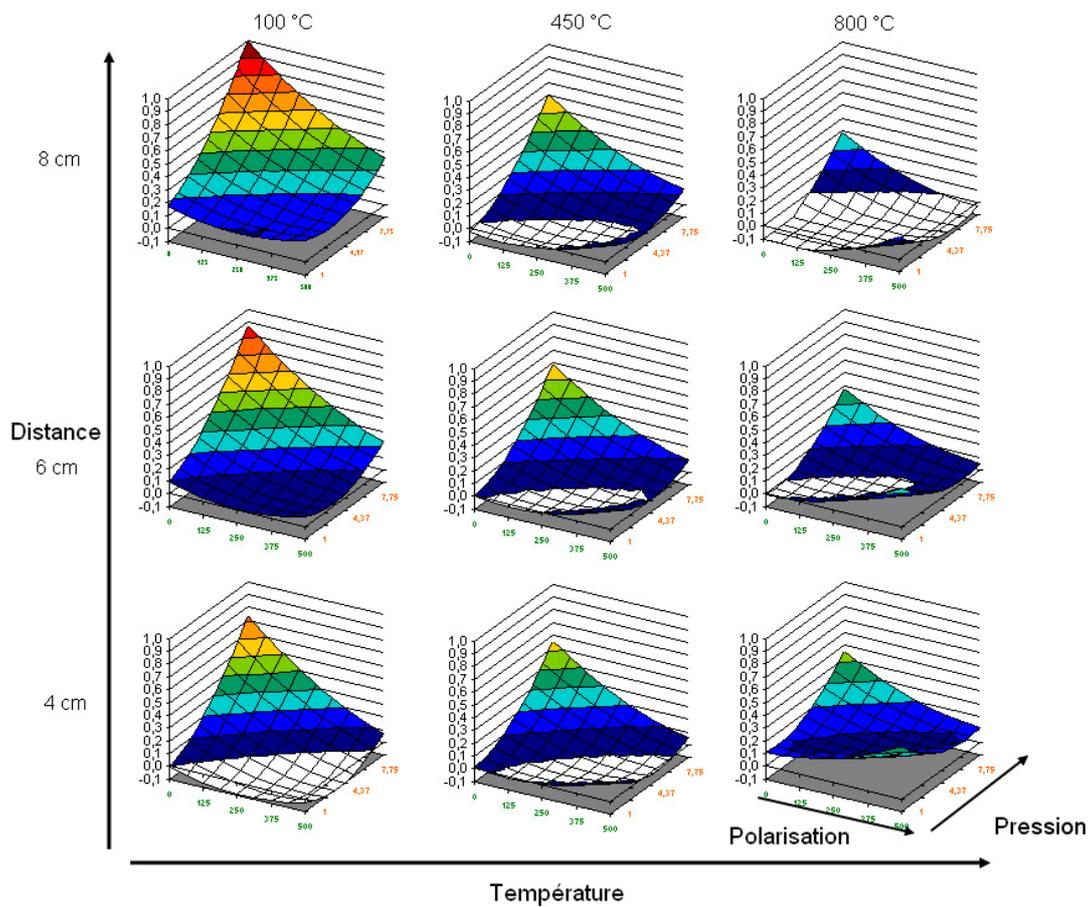


Figure VI-15: Evolution de la vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique en fonction des paramètres

L'évolution de la vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique à 2 % en fonction des paramètres est représentée sur la Figure VI-15. Globalement, une diminution de la

pression ainsi qu'une augmentation de la polarisation et de la température entraînent une diminution sensible de la vitesse de dissolution du film. Au contraire la distance n'a que peu d'effet dans ce domaine. Si le maximum de vitesse de dissolution est obtenu pour une distance relativement élevée (> 6 cm), sans polarisation à forte pression et basse température, il convient pour limiter ce facteur de se placer vers $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, loin de l'injecteur (8 cm) avec une polarisation et une pression intermédiaires ou à l'inverse proche de l'injecteur mais avec une température faible ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

VI.5.2.4. Multifissuration par flexion-4-points

Réalisé sur des barrettes de TA6V de dimensions $100 \times 5 \times 1,5\text{ mm}^3$, le test de multifissuration-4-points (paragraphe III.6.1.3) permet d'étudier la formation d'un réseau de fissures sous l'action d'une contrainte extérieure. La détermination du nombre et de la position de chaque fissure permet de connaître la densité de probabilité de rupture en fonction de la déformation. La pente de cette courbe permet de caractériser l'homogénéité de la taille des pavés et par conséquent l'homogénéité du film d'alumine. La valeur de la pente ne dépend pas dans ce résultat de la charge nécessaire à l'apparition des premières fissures. La Figure VI-16 représente l'évolution de la valeur de la pente en fonction des 4 paramètres opératoires : température, polarisation, pression et distance substrat-injecteur. Dans presque tous les cas, la pente passe par un maximum. Une valeur élevée se lit comme une apparition de fissure avec des distances inter-fissure (pavés) de taille homogène. Par conséquent, ces extrema ne tiennent ni compte de la charge appliquée, ni du nombre de fissures mais uniquement des écarts entre les fissures. Lorsque le nombre de défauts est très faible, la taille des zones ne sera pas homogène. A contrario des films de mauvaises qualités avec une apparition rapide et un grand nombre de défauts peuvent présenter une très bonne homogénéité.

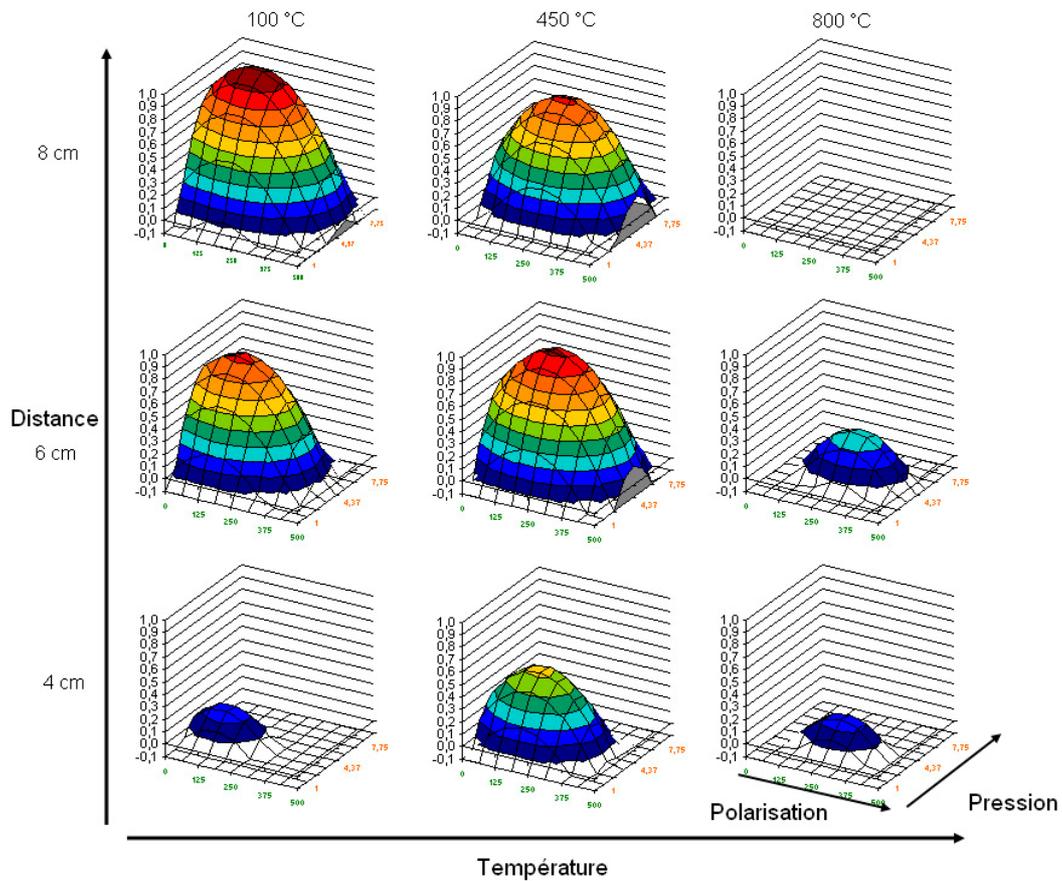


Figure VI-16 : Evolution de la pente de la courbe de probabilité de rupture selon les paramètres de dépôts PECVD

Le deuxième paramètre étudié grâce à l'essai de multifissuration est la détermination de la charge nécessaire pour l'apparition de la première fissure. Cette étude permet d'obtenir une information sur l'adhésion du film d'alumine sur le substrat. La Figure VI-17 montre des variations importantes sur la valeur de la charge liée à l'apparition des premières fissures. Les valeurs les plus élevées sont visibles à 8 cm, avec une forte polarisation, forte pression et une température importante. Les positions intermédiaires du porte-substrat (6 cm) semblent les plus défavorables. En revanche en observant les mêmes figures selon des axes différents, on remarque plus distinctement la présence d'un autre maximum avec 1 Pa et -500 V de polarisation.

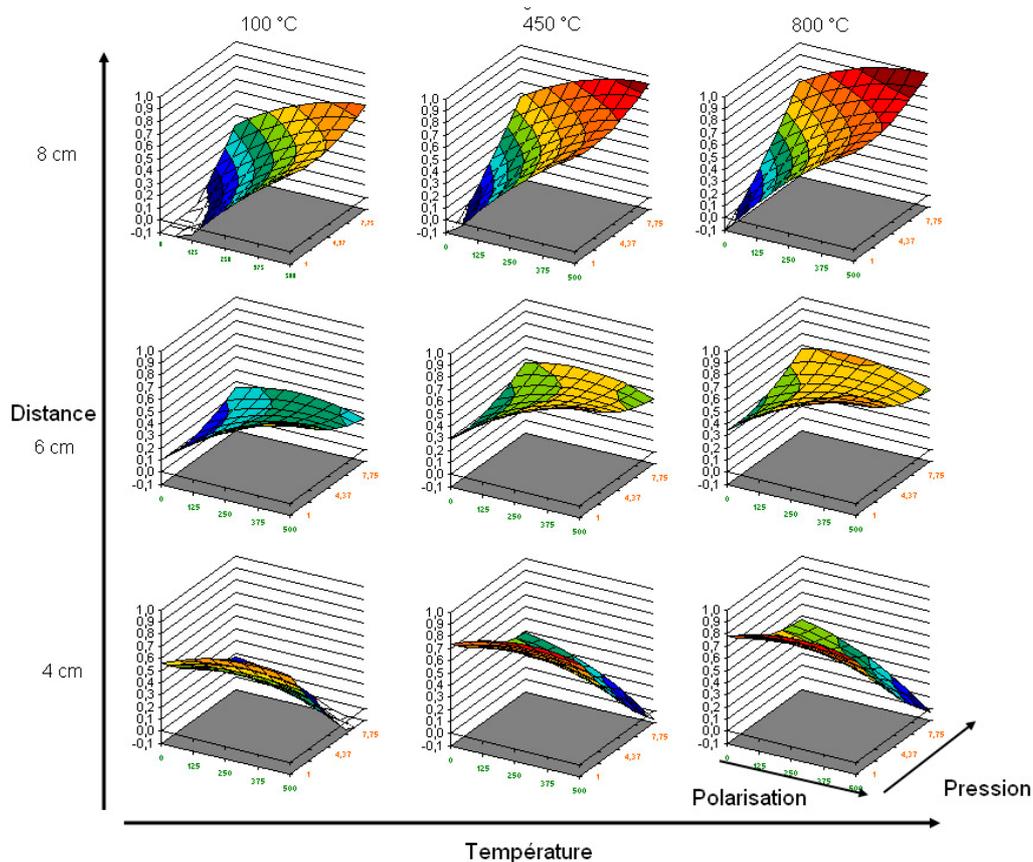


Figure VI-17: Evolution de la charge correspondant à l'apparition des premières fissures selon les paramètres de dépôt PECVD

L'application de l'ACP aux résultats des essais de mutifissuration par flexion-4-points a permis de montrer l'existence d'une corrélation entre la déformation correspondant à la charge appliquée, qui évolue inversement à la quantité d'OH dans la couche et à la valeur de la pente. Ce dernier résultat est en accord avec les commentaires précédents. En effet moins bonne sera l'adhésion du dépôt et plus la répartition des défauts sera homogène.

VI.5.2.5. Bilan sur les paramètres de dépôt

Le Tableau 31 résume les conditions opératoires correspondant aux optimums pour chacune des propriétés recherchées. Une pression minimale et une polarisation de 500 V sont les facteurs critiques. En supposant que la densité est le paramètre le plus crucial pour la morphologie des splats : la température maximale et la proximité du porte substrat sont favorables. Il est à noter qu'il n'existe pas d'incompatibilité majeure pour le choix des

conditions. Un compromis doit être défini pour la vitesse de dissolution, par conséquent il faudra choisir une pression de l'ordre de 1 Pa, une forte polarisation (-500 V) et une température de 800 °C avec une distance de 4 cm.

Tableau 31 : Bilan des paramètres optimaux de chaque propriété étudiée

| Propriétés | Optimum recherché | Pression | Polarisation | Température | Distance |
|--|---------------------------------------|----------|--------------|-------------|----------|
| Densité | Le plus proche de la valeur théorique | 1 Pa | -500 V | 800 °C | 4 cm |
| Vitesse de dissolution (1 ^{ère} possibilité) | 0 ou la plus faible | 1 Pa | -500 V | 100 °C | 4 cm |
| (2 ^{ème} possibilité) | | 1 Pa | -500 V | 800 °C | 8 cm |
| Taux d'OH | 0 ou le plus faible | 1 Pa | -500 V | - | - |
| Déformation | La plus élevée | 1 Pa | -500 V | - | - |
| Compromis | | 1 Pa | -500 V | 800 °C | 4 cm |

L'influence des paramètres se manifeste à différents niveaux. La pression et la polarisation modifient le comportement du plasma. Une diminution de la pression entraîne un élargissement du plasma par une augmentation du libre parcours moyen. Les espèces arrivant sur la surface sont par conséquent plus énergétiques. La polarisation quant à elle crée un potentiel négatif au niveau du substrat qui a pour effet d'accélérer les ions positifs du plasma et provoquer un bombardement ionique du film en croissance. La température de chauffage intervient au niveau de la construction du film sur la surface.

Après avoir pu définir les paramètres optimaux de dépôts PECVD, il est nécessaire de tester les propriétés mécaniques du duplex obtenu dans ces conditions.

VI.5.3. Evaluation des propriétés mécaniques du duplex substrat (TA6V) / alumine (PECVD) / alumine (APS)

L'utilisation d'une sous-couche d'alumine pour obtenir une adhésion sur substrat poli-miroir présente un intérêt majeur dans le cas où le sablage est impossible. Par exemple, si les contraintes générées par le sablage entraînent des déformations du substrat ou si l'arrachement de matière supprime un traitement préalable du substrat.

L'optimisation de la morphologie des splats avec les paramètres de dépôts PECVD ainsi que l'observation de l'interface entre les premiers splats et le film montrent que le contact entre les deux semble excellent. En revanche, lors de la réalisation de dépôts dans les conditions optimales déterminées précédemment, il est apparu des ruptures cohésives au sein de la couche d'alumine projetée (Figure VI-18). Dans tous les cas, il restait sur l'échantillon une partie du dépôt APS accroché au film PECVD. La zone de rupture ne se situe plus au niveau du film PECVD mais au sein même de la couche APS. L'origine de ce défaut reste encore à déterminer, l'optimisation des couches APS avec une sous-couche d'alumine PECVD devient par conséquent nécessaire afin de réaliser des duplex polyvalents.

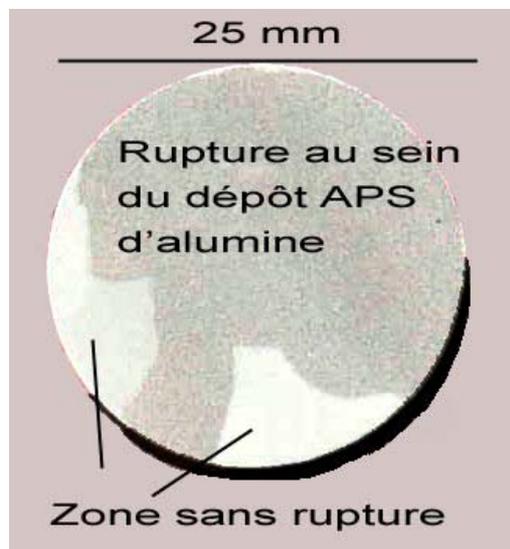


Figure VI-18 : Rupture cohésive du dépôt d'alumine APS

VI.5.4. Détermination de la porosité par la résistance de polarisation

Les valeurs de porosité de l'ordre de 0,01 % obtenues pour les dépôts d'alumine PECVD au paragraphe V.5 permettent d'envisager une réduction importante du taux de porosité interconnecté en couplant les dépôts APS (1 à 3 % de taux de porosité) avec les dépôts PECVD. Les mesures ont été réalisées sur des substrats TA6V revêtus.

Tableau 32 : Liste des échantillons duplex testés en électrochimie

| Echantillon | Duplex | Ra du substrat | Epaisseur couche alumine APS | Epaisseur film alumine PECVD (équivalente à un substrat lisse) |
|-------------|--------------------|-----------------|------------------------------|--|
| Duplex 1 | Substrat-APS-PECVD | 5 μm | 150 μm | 2 μm |
| Duplex 2 | Substrat-APS-PECVD | 5 μm | 150 μm | 6 μm |
| Duplex 3 | Substrat-PECVD-APS | 5 μm | 150 μm | 2 μm |

Le Tableau 32 présente les différents échantillons sélectionnés pour tester à la fois l'influence de l'épaisseur entre Duplex 1 et Duplex 2 et l'inversion d'ordre entre Duplex 1 et Duplex 3.

Tableau 33 : Détermination du pourcentage de porosité interconnectée sur les duplex

| Echantillons | Rp ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) | % de porosité interconnectée |
|--------------|---------------------------------|------------------------------|
| Duplex 1 | 6.5×10^3 | 1.12 % |
| Duplex 2 | 55.3×10^3 | 0.20 % |
| Duplex 3 | 23.4×10^3 | 0.38 % |

La détermination de la résistance de polarisation est définie par rapport à l'échantillon nu sablé à 5 μm (échantillon S3 du paragraphe V.5.1). De plus, en ce qui concerne l'échantillon Duplex 3, la rugosité d'un dépôt d'alumine APS, est proche de 5 μm quelle que soit la valeur de Ra de la surface initiale, du substrat.

En comparant les valeurs du Tableau 33 et la valeur de l'échantillon APS1 du Tableau 28 (page 164), on note une réduction significative du taux de porosité avec une diminution de 67 % à 95 % par rapport à un dépôt d'alumine APS seul. Les différences entre ces 3 échantillons s'expliquent par les rôles différents du film PECVD en fonction de sa position dans le duplex. Dans les 2 premiers (Duplex 1 et Duplex 2), le dépôt PECVD se trouve sur la

couche APS avec pour but de boucher la porosité en surface. Pour l'échantillon Duplex 1, la faible épaisseur du film (2 μm) ne permet d'obturer que les pores les plus petits (de l'ordre du micromètre ou inférieur) mais en augmentant l'épaisseur d'un facteur 3 on obture la majeure partie des pores interconnectés.

Pour l'échantillon Duplex3, compte tenu de la rugosité initiale du substrat ($R_a = 5 \mu\text{m}$), la valeur de porosité est similaire à celle d'une couche PECVD seule sur le même substrat. Par conséquent, le couplage des deux effets ne semble pas se cumuler mais il est défini par le film présentant le plus faible taux de porosité.

L'observation MEB de la fermeture de la porosité ouverte des couches APS est impossible compte tenu de la rugosité et du manque de contraste des matériaux de même composition. Il a donc été envisagé d'utiliser des substrats ayant une porosité parfaitement calibrée (diamètre de 10 μm). La Figure VI-19 illustre sur un substrat en verre comment le film PECVD vient obturer les pores, en pénétrant peu à l'intérieur. Le film croît de façon perpendiculaire à la direction du pore et lorsque l'épaisseur est suffisante il comble entièrement ce dernier. Si les espèces mises en jeu pendant la réaction sont très réactives, la réaction de construction du film se fera principalement en surface, sans pénétrer à l'intérieur des pores. Par conséquent, le bouchage complet des pores sera plus rapide. En revanche, si le pore est trop large ou le film trop mince, l'électrolyte pénètre et la surface du substrat en contact avec l'électrolyte reste inchangée. Afin d'optimiser l'efficacité des films PECVD, il serait nécessaire de calibrer la taille de la porosité débouchante sur les couches APS.

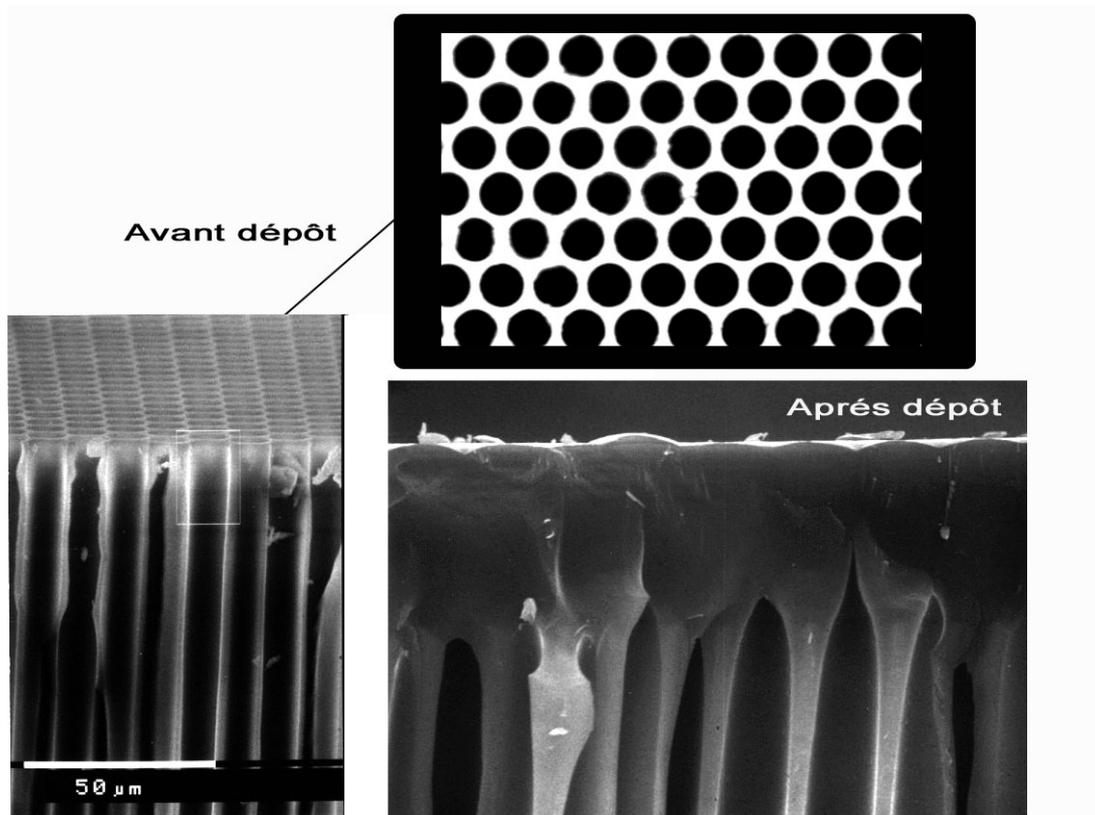


Figure VI-19 : Obturation de pores par PECVD

VI.6. Conclusion

Le couplage de 2 types de dépôts réalisés par des procédés différents que sont les Dépôts Chimiques en Phase Vapeur Assistée par Plasma et la Projection Plasma nécessite une optimisation de chacun d'eux en fonction de l'utilisation souhaitée. Dans un premier temps, l'étude de la morphologie des splats d'alumine projetés sur un film d'alumine PECVD a révélé des structures « originales ». Une étude approfondie à l'aide d'outils statistiques tels l'analyse en composantes principales et les plans d'expériences a permis de démontrer que les propriétés intrinsèques des films d'alumine influent directement sur la morphologie des splats.

La densité du film est le paramètre le plus important. La structure spongieuse des splats trouve son origine dans la présence d'hydrogène dans les films d'alumine PECVD qui

au moment de l'impact se libère sous forme d'eau par recombinaison avec les oxygènes de surface.

Des observations par microscopie électronique à transmission ont permis d'obtenir la structure de l'interface film d'alumine PECVD avec les premiers splats. L'effet thermique lors de l'impact du splat influe sur la structure du film PECVD sur une épaisseur de 500 nm environ. Au niveau du contact entre les 2 types d'alumine, une zone de transition amorphe est observée entre les 2 structures.

L'optimisation des paramètres de dépôts par un plan d'expériences de Doelhart révèle que la pression et la polarisation sont les paramètres les plus influents : une valeur minimale pour la pression et une valeur forte de polarisation favorisent la qualité du film. Température et distance injecteur-substrat n'interviennent que pour la densité et la vitesse de dissolution du film dans l'acide fluorhydrique.

L'ordre dans lequel sont réalisés les dépôts permet d'envisager 2 types de duplex selon l'application choisie : soit le film PECVD servira de sous-couche d'adhésion, soit il permettra de boucher la porosité en surface des dépôts APS.

L'utilisation de couche d'alumine PECVD pour limiter la porosité a permis de diminuer son taux jusqu'à 95% par comparaison au dépôt APS seul. L'utilisation de l'alumine comme sous-couche d'adhésion sur un substrat poli et malgré les optimisations des couches PECVD induit un défaut de cohésion au sein de l'alumine projetée. Une optimisation du dépôt APS sur cette sous-couche est nécessaire afin de déterminer d'où provient ce défaut et comment y remédier.

Conclusion

L'évolution naturelle vers la recherche de traitements de surface offrant des propriétés d'usage de plus en plus performantes, tout en respectant les normes environnementales, a conduit à envisager de coupler deux techniques de dépôt par voie sèche afin de bénéficier de leurs avantages respectifs.

La projection plasma (APS) et la CVD assistée par plasma (PECVD) sont des procédés complémentaires de par leur mode opératoire et les structures obtenues. Dans le cadre de ce travail avec l'alumine (Al_2O_3) comme dépôt, les substrats utilisés sont un alliage de titane TA6V et un acier inoxydable (AISI 316L). Le but principal de ce travail est d'accroître les possibilités d'utilisation des dépôts APS par la réalisation de dépôts multicouches en combinant les propriétés de chaque type de dépôt.

Comme dans toute technique de revêtement visant à préserver le substrat, le point clé réside, en premier lieu, dans l'adhésion du dépôt sur la surface. Celle-ci dépend de la nature et de la structure des interfaces. La caractérisation de ces dernières se révèle être d'un intérêt majeur pour la compréhension des mécanismes et l'amélioration des propriétés d'usage. D'autant plus que dans le cas de la réalisation d'un duplex, une deuxième interface existe entre les deux dépôts d'alumine.

Au cours de ce projet deux configurations prometteuses liées au couplage des deux procédés se sont dégagées, permettant d'élargir les domaines d'applications des revêtements obtenus par projection plasma :

La première vise à obturer à l'aide d'un dépôt PECVD dense la porosité interconnectée présente dans les dépôts obtenus par projection plasma afin de rendre possible leur utilisation sous contraintes environnementales.

Le deuxième consiste à se servir des films PECVD comme d'une sous-couche permettant l'adhésion des dépôts APS sur un substrat lisse, en supprimant par conséquent l'étape jusque-là nécessaire et parfois dommageable de sablage du substrat.

La mise en point de ce duplex s'est articulée logiquement autour de plusieurs étapes. La première vise à étudier en détail les différentes interfaces existant dans le cas du duplex, substrats (TA6V et 316L) / alumine PECVD ou substrats / alumine APS et enfin alumine PECVD / alumine APS. La seconde a conduit à optimiser les paramètres de dépôt afin d'améliorer l'adhésion et favoriser l'obturation des pores.

L'utilisation de procédés assistés par plasma conduit obligatoirement à l'exposition des substrats à des espèces très réactives telles l'oxygène atomique. Une étude systématique de leur surface après préchauffage est corrélée avec des analyses de l'interface substrat / dépôt.

Dans le cas de la PECVD, les échantillons sont initialement nettoyés sous vide par un plasma d'argon mais l'utilisation d'un plasma d'oxygène (pression de l'ordre du pascal) est nécessaire pour réaliser les films d'alumine. L'exposition brève, de l'ordre de 90s, au plasma après la phase de préchauffage conduit de par la configuration du réacteur à une oxydation rapide des substrats. La corrélation des résultats d'un grand nombre de techniques d'analyse a pu montrer que les oxydes formés sur la surface diffèrent de ceux obtenus sans plasma.

En effet, dans le cas de TA6V, la surface présente une quantité importante d'oxyde d'aluminium, mélangée avec TiO_2 . Au dessous de cette couche où le taux d'aluminium décroît très rapidement (jusqu'à obtenir une valeur inférieure à celle de la matrice), on retrouve une zone amorphe qui semble constituée d'oxyde de titane non stœchiométrique. L'épaisseur croît avec la température et plus rapidement au delà de 430 °C. La diffusion importante de l'oxygène dans la matrice a conduit à l'observation d'une phase unique (α) dans cet alliage bi-phasé.

Sur acier 316L, l'exposition conduit à la formation non pas d'oxyde de chrome mais d'oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . L'augmentation de la température de préchauffage favorise la

phase hématite au détriment de la phase magnétite. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission montre que ces oxydes sont cristallisés. L'épaisseur faible en dessous de 350 °C (< 20 nm) augmente très rapidement avec la température. Le taux d'oxyde de chrome sous la couche d'oxyde de fer est très faible. L'action du nettoyage sous plasma d'argon dans le réacteur pourrait induire un décapage préférentiel du chrome.

Concernant la projection plasma, le préchauffage résulte de l'exposition des surfaces au panache du jet plasma (Ar/H₂) dont la température est comprise entre 2500 et 3500 K à l'air ambiant. Dans ces conditions, il contient de l'oxygène sous forme monoatomique induisant aussi une rapide oxydation des substrats durant la phase de montée en température. Les résultats d'analyse visant à déterminer les oxydes formés en surface ont révélé des problèmes liés à la reproductibilité du système. De plus, l'utilisation de techniques de caractérisation d'extrême surface a mis en évidence de nombreuses impuretés sur la surface susceptibles de jouer un rôle lors de l'étalement des premières particules fondues sur le substrat. Il semble que sur TA6V, comme dans le cas des oxydations dans le réacteur PECVD, on retrouve un enrichissement de la surface en aluminium mais avec la présence des deux phases α et β qui pourraient traduire une plus faible diffusion de l'oxygène dans la matrice. L'acier, pour sa part, présente sur sa surface de l'hématite et une phase spinelle qu'il n'a pas été possible d'identifier avec certitude.

Après l'identification de la nature des interfaces créées lors des phases de préchauffage, ce travail a consisté à isoler les paramètres optimaux pour chaque procédé. Les connaissances antérieures, au sein du laboratoire dans le domaine de la projection plasma, n'ont conduit à étudier que le paramètre "température de préchauffage" afin de déterminer la température de transition conduisant à la formation de lamelles en forme de disque significatif d'une bonne adhésion. La température de 250 °C a été choisie pour tous les substrats mais lors des premiers essais sur des films PECVD, les lamelles ont présenté une morphologie très particulière de forme spongieuse. Des essais complémentaires sur différents types d'alumine montrent que la structure, l'épaisseur et les propriétés des films sont responsables de ces structures.

La compréhension des phénomènes qui apparaissent au niveau des premières lamelles d'alumine en contact avec le film PECVD d'alumine a nécessité l'aide d'outils statistiques (Analyse en Composantes Principales). Un lien est établi entre les propriétés des films PECVD, la morphologie et l'étalement des premières lamelles. La densité, le taux d'OH et la vitesse de dissolution dans une solution d'acide fluorhydrique des films PECVD semblent influencer grandement sur la structure des lamelles. Ces analyses statistiques, couplées à l'étude de cet interface (MEB et MET) et à la nature de l'alumine obtenue par PECVD (MET et ERDA), permettent d'isoler l'origine de ce phénomène :

La morphologie spongieuse des lamelles provient d'un dégagement d'hydrogène, inclus dans la structure γ de l'alumine PECVD lors de l'augmentation brutale de température au moment de l'impact des particules fondues. Par une recombinaison probable avec les oxygènes en surface, le dégagement gazeux provoque la formation de pores sur les premiers splats en contact avec le film PECVD. De façon globale, une augmentation de la densité des films, la diminution de la quantité d'OH et une limitation de la vitesse de dissolution diminuent le dégagement gazeux lors de l'impact des particules fondues.

Ayant identifié, les propriétés responsables de ce phénomène, il a été possible par l'utilisation d'un plan d'expériences (de type surface de réponse) d'optimiser les paramètres de dépôt PECVD afin d'obtenir des lamelles "traditionnelles" en forme de disque microfissuré. L'utilisation d'une pression minimale (1 Pa) et d'une forte polarisation du porte-substrat (-500 V) permet donc d'améliorer de manière significative leur morphologie.

L'étude des propriétés des duplex pour les applications envisagées a été réalisée. Concernant l'utilisation d'une sous-couche pour l'adhésion des couches APS, la zone de fragilité ne se situe plus à l'interface (au niveau du film PECVD ou des premiers splats) mais au sein même du dépôt obtenu par projection plasma dans lequel on observe des ruptures cohésives. Il convient donc à présent, après avoir identifié les paramètres favorables à la réalisation de dépôts PECVD, d'optimiser les paramètres de dépôt APS.

La deuxième application concerne l'obturation de la porosité ouverte des dépôts APS, pour accroître leur performance comme revêtement anti-corrosion. La détermination des valeurs de pourcentage de porosité interconnectée a été possible en utilisant une méthode électrochimique de résistance de polarisation. Sur les dépôts seuls, la porosité obtenue est de l'ordre de 1 à 3 % pour l'APS et de 0,01 % pour la PECVD. Le couplage a permis de réduire le taux de porosité de 95 % par rapport aux dépôts APS seuls.

Cette première approche de dépôt duplex couplant des techniques de couches épaisses (APS) et de couches minces (PECVD) a permis de montrer que les interfaces constituent le point le plus délicat et tout particulièrement le préchauffage sous plasma de substrats métalliques. La température, la vitesse de montée, et la composition du plasma sont des paramètres déterminants pour la formation des oxydes, il convient donc d'étudier les espèces présentes au niveau de la surface et les phénomènes d'oxydation liés au plasma. Les résultats obtenus sur la limitation du taux de porosité sont encourageants pour la résistance à la corrosion et montrent l'utilité de ce procédé multitechnique qui mériterait d'être approfondi.

Annexes

Annexe I : Techniques de caractérisation de surface et d'interface

Annexe I-A : Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage, couplé à un système d'analyse en énergie des rayons X émis, est un outil très performant pour l'étude des matériaux. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Le MEB utilisé est un modèle Philips XL30, couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie (EDS) de type EDAX 9100/60. L'analyse s'effectue en profondeur selon une poire de pénétration de rayon compris entre 1 et 10 μm .

Annexe I –B : Microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission permet l'étude de la structure morphologique interne et de la structure cristalline des échantillons. Le MET utilisé est de type *JEOL-2010*. Compte tenu du faible pouvoir de pénétration des électrons dans la matière, l'analyse nécessite un amincissement de l'échantillon préalable à l'observation : la procédure complexe débute par un amincissement mécanique puis se termine par un amincissement ionique.

Il permet d'obtenir des informations à caractère morphologique, cristallographique et chimique si il est équipé comme le MEB d'une sonde EDS. Pour ce faire, 2 modes d'observations sont possibles :

- Mode image : permettant une observation morphologique de l'échantillon, à l'aide du système optique, avec une image très fortement agrandie,
- Mode diffraction : permettant d'atteindre les informations cristallographiques.

Annexe I-C : Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semiconducteurs. En effet, dans cette technique, la pointe-sonde est placée à l'extrémité libre d'une poutre élastique et le paramètre clé est de nature mécanique. Plusieurs types de forces sont impliqués dans l'interaction pointe/surface, dont la plus connue est bien sûr la force de Van der Waals (VdW). La dépendance de cette force de van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique :

- le mode "contact", pour lequel l'interaction VdW est fortement répulsive,
- le mode "non-contact", où elle est faiblement attractive,
- enfin un mode plus complexe de "contact intermittent", intermédiaire des deux précédents.

La pointe est donc placée au contact de l'échantillon avec une force choisie, la déflexion d'un faisceau laser focalisé sur la face supérieure du cantilever permet d'accéder à la variation de hauteur au niveau de la surface.

Une zone carrée de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant la déflexion du levier à la valeur de consigne au moyen d'une boucle d'asservissement qui ajuste en permanence la position verticale de l'échantillon. On obtient au final une cartographie de la zone explorée, dont la résolution dépend à la fois du rayon de courbure de la pointe utilisée et de la taille du carré balayé.

Le microscope utilisé est un de type NANOSCOPE II (DIGITAL INSTRUMENT) ; les données brutes sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (MONTAIN MAP).

Annexe I-E : Diffraction des rayons X (DRX) sous faible incidence

Cette méthode d'analyse classique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractants. La longueur d'onde du rayonnement incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ) sont reliés par la loi de Bragg : $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$. L'entier naturel (n) représente l'ordre de diffraction.

L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Le fichier de référence J.C.P.D.S (JOINT COMMITTEE POWDER DIFFRACTION STANDARD) recense à lui seul la plupart de ces informations.

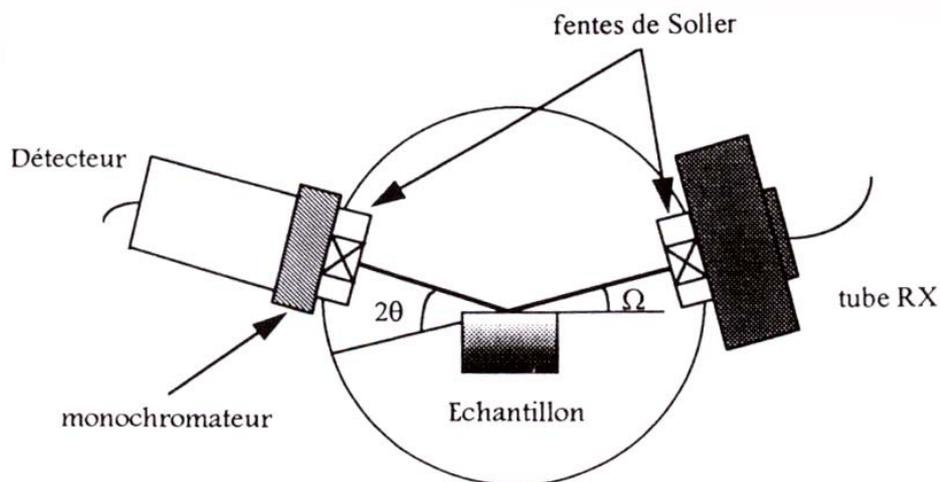


Figure Annexe 1: Géométrie de détection du diffractomètre

L'analyse de la surface des échantillons a été obtenue avec un diffractomètre XRD7 de la société SEIFERT, dont la géométrie de détection est schématiquement représentée Figure

Annexe 1. La surface analysée est alors d'environ 1 cm² et la pénétration dans le matériau dépend des propriétés d'absorption du milieu. Pour un matériau et une irradiation incidente donnés, la loi de Beer-Lambert permet d'obtenir la profondeur investie en fonction de l'angle d'attaque du faisceau X (Tableau 34).

Tableau 34 : Epaisseur de matière contribuant à 97% de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence⁵⁶

| Nature de la couche | Angle d'incidence (°) | Profondeur investie (μm) |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Cr ₂ O ₃ | 2 | 1,1 |
| | 7 | 3,7 |
| | 25 | 9,7 |
| Acier courant | 2 | 0,5 |
| | 7 | 1,6 |
| | 25 | 4,2 |

Annexe I-F : Spectroscopie UV/Visible

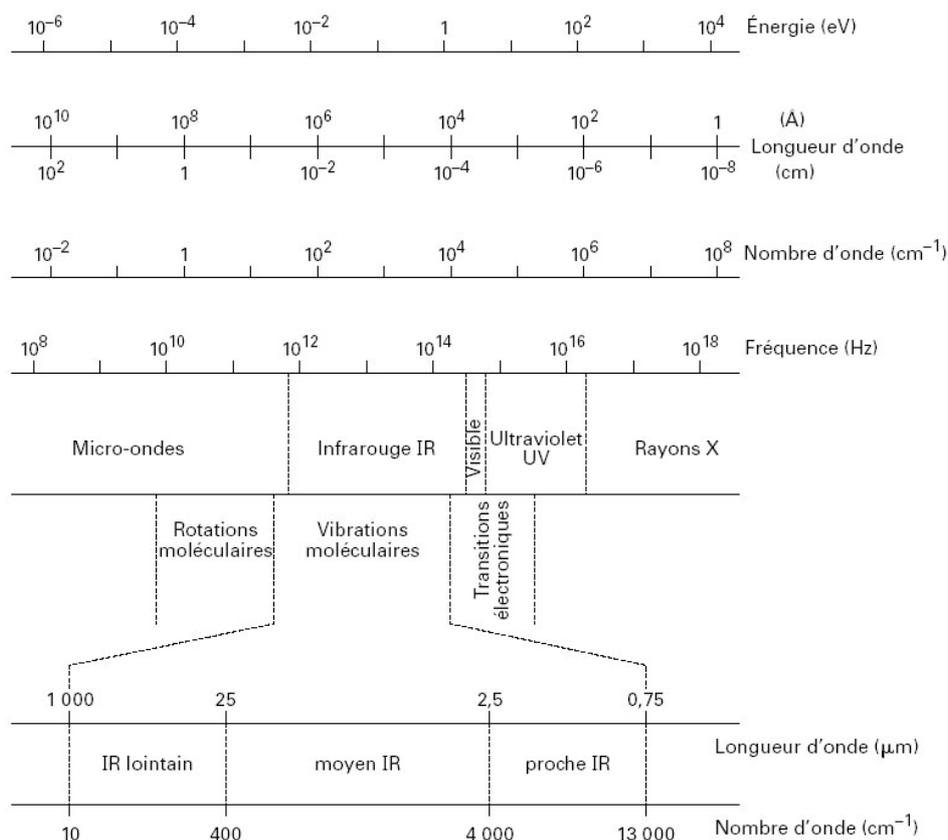


Figure Annexe 2: Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique

L'objectif des spectroscopies optiques est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement. Selon la fréquence (Figure Annexe 2) du rayonnement incident (c'est-à-dire son énergie), typiquement l'ultraviolet (UV), le visible ou l'infrarouge (IR), l'interaction matière-rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière. Le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage et de la nature de l'échantillon. En pratique, l'analyse peut être qualitative : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale, celle-ci dépendant des niveaux d'énergie "sondés" par le rayonnement.

La spectroscopie UV/Visible/proche infrarouge concerne un large domaine optique [200 – 2500] nm. Elle met en jeu les transitions électroniques au voisinage du niveau de Fermi entre les premiers niveaux occupés, la bande de valence et la bande de conduction ; elle se rapporte donc à l'intérieur de l'atome. Dans le cas de composés propres aux métaux de transition, le passage d'un niveau fondamental à un niveau excité d'une orbitale 3d incomplète est alors observable. De même les transferts de charge métal-oxygène sont mis en évidence lorsque ces composés sont des oxydes.

Les spectres de réflexion diffus ou totale sont enregistrés entre 200 et 2500 nm par un spectrophotomètre PERKIN-ELMER *Lambda* 9. L'évaluation de l'épaisseur nécessite l'observation et la reconnaissance des franges d'interférence dans le domaine spectroscopique considéré. Pour des épaisseurs comprises entre 10 nm et 5 µm, ces franges sont présentes dans les plages de longueur d'onde propres aux spectroscopies UV-Vis-PIR ou IRTF. Cette évaluation suppose que le film ou la couche d'oxydes puisse s'apparenter à une lame à face parallèle disposée la surface du métal. Les franges résultent alors de l'interférence optique entre 2 faisceaux, l'un issu d'une réflexion à l'interface air-oxydes, l'autre à l'interface oxydes-substrat. La nature et la position de chacune d'elles dépendent de la différence de marche optique (d) entre ces 2 faisceaux (Figure Annexe 3). L'épaisseur est déduite de l'Équation 28.

$$d \approx 2 \times n \times e$$

Équation 28

où n est l'indice de réfraction du milieu.

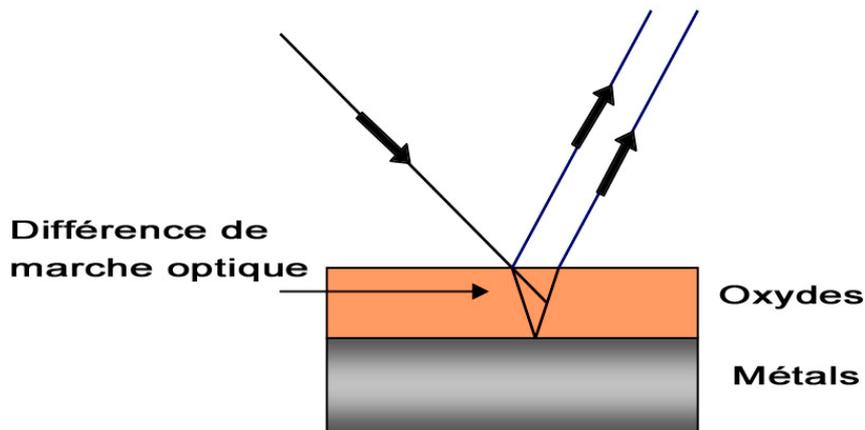


Figure Annexe 3: Différence de marche optique en spectroscopie interférométrique

Les interférences sont soit constructives si les deux optiques sont en phase, soit destructives dans le cas contraire. La différence de marche est alors, selon la configuration envisagée, donnée par l'Équation 29 et l'Équation 30 où λ correspond à la longueur d'onde relative à la position de la frange et k l'entier naturel qui définit son ordre. Cette relation montre que la première frange est naturellement destructive. L'Équation 31 est alors fréquemment utilisée.

$$e = \frac{k \times \lambda}{2 \times n} \quad \text{Équation 29}$$

$$e = \frac{\left(k + \frac{1}{2}\right) \times \lambda}{2 \times n} \quad \text{Équation 30}$$

$$e = \frac{\lambda}{4 \times n} \quad \text{Équation 31}$$

Cette méthode est cependant fortement conditionnée par les rugosités de la couche d'oxyde et de l'interface métal-oxydes. De plus, l'indice de réfraction (n), souvent estimé à partir de données de la littérature, constitue un facteur supplémentaire d'incertitude.

Annexe I-G : Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. L'absorption par la surface d'un échantillon du

rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes. La dégénérescence de ces niveaux en plusieurs niveaux vibrationnels se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde. Celui propre aux oxydes s'étend de 250 à 1000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé pour les analyses de surface est un spectromètre NICOLET 710 FTIR, équipé d'accessoires de réflexion spéculaire (montage adapté à la caractérisation des surfaces des échantillons massifs). Compte tenu de l'épaisseur, l'analyse se fait en incidence quasi-rasante RS80. Les profondeurs d'analyse varient de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.

Le spectromètre pour l'analyse des films d'alumine est un spectromètre de marque JOBIN-YVON : il est utilisé en transmission avec des dépôts transparent dans cette gamme optique réalisés sur silicium.

Annexe I-H : Spectrométrie Mössbauer

La résonance gamma nucléaire ou spectrométrie Mössbauer utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonnante sans recul de photons γ . Comme les autres sondes nucléaires, la spectrométrie Mössbauer donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ces données renseignent sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leurs positions dans le réseau cristallin.

Un atome isolé possède un état nucléaire non perturbé. Par opposition, dans la matière, un noyau est généralement placé dans un environnement électrique et magnétique crée par les électrons et noyaux voisins. Les différents champs vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines. La spectroscopie Mössbauer met en évidence trois types d'interactions hyperfines (Figure Annexe 4) :

- Déplacement isomérique (δ) en mm/s,

- Déplacement quadripolaire électrique (EQ) en mm/s,
- Champ magnétique effectif (H_{eff}) en kOe.

Les principales données obtenues par spectrométrie Mössbauer sont :

- Les paramètres d'interactions hyperfines, qui permettent de caractériser la nature et la proportion des phases présentes ainsi que les changements de phases éventuels,
- Le facteur Lamb-Mössbauer f (proportionnel à l'intensité du spectre Mössbauer) qui, via le déplacement quadratique moyen, fournit des informations sur les propriétés dynamiques du réseau.

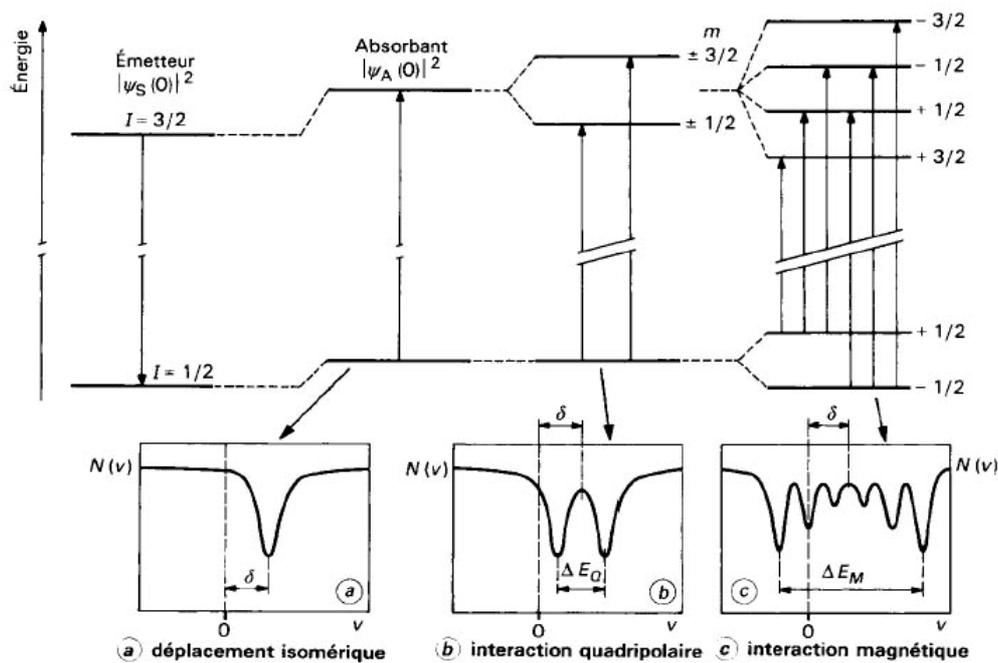


Figure Annexe 4 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spins 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer

Annexe I-I : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), encore appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est basée sur l'effet photoélectronique.

Le principe réside dans l'interaction de la matière avec un photon X monoénergétique qui peut disparaître en donnant naissance à un ion et un électron, appelé photoélectron. L'atténuation d'un faisceau de photons dans un solide se traduit par la loi suivante :

$$I(x) = I_0 \exp(-N_v \sigma_{n,l} x) \quad \text{Équation 32}$$

où N_v est le nombre par unité de volume, $\sigma_{n,l}$ la section efficace de photoionisation et x l'épaisseur traversée.

La section efficace pouvant être exprimée de la façon suivante :

$$\sigma_{nl} = \frac{7,45 \cdot 10^{-2}}{h\nu} \left[\frac{h\nu}{E_b^{nl}} \right]^{5/2} (\text{nm}^2) \quad \text{Équation 33}$$

Elle devient résonnante pour $h\nu = E_b^{nl}$. Ainsi les niveaux électroniques qui ont leur énergie de liaison la plus proche de l'énergie excitatrice sont ceux qui seront préférentiellement ionisés. De plus l'énergie de liaison étant proportionnelle au numéro atomique Z , l'efficacité du processus de photoionisation sera meilleure pour des atomes ayant un numéro atomique Z grand. Les photoélectrons, émis dans le vide, sont caractérisés par leur vecteur d'onde et leur énergie cinétique. La direction d'éjection n'a une importance que si l'échantillon est un monocristal. Dans le cas d'échantillons polycristallins ou non cristallins, seule l'information énergétique est importante. Le transport de l'électron vers la surface doit donc se faire sans interaction inélastique avec la matière. Les électrons étant adsorbés par la matière selon une loi exponentielle, 95% du signal photoélectronique provient d'une épaisseur analysée de l'ordre de $3 \cdot \lambda \cdot \sin\theta$, où θ est l'angle d'éjection du photoélectron par rapport à la surface de l'échantillon. Le libre parcours moyen λ des photoélectrons produits étant de 3 à 5 nm environ, l'XPS est donc une technique permettant l'analyse des couches superficielles d'un solide.

L'analyse d'un spectre en énergie cinétique permet ainsi d'accéder directement aux énergies de liaison des photoélectrons. Celle-ci étant caractéristique de l'atome émetteur, elles permettent ainsi une analyse élémentaire de tous les éléments (sauf H et He). Les variations observées sur les énergies de liaison des différents niveaux électroniques fournissent alors des informations sur l'état et l'environnement chimique de l'atome émetteur.

$$E_b^{nl} = h\nu - E_c$$

Équation 34

L'obtention d'un spectre XPS consiste à l'enregistrement de courbes $N=f(E)$ représentant la variation du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique.

Les pics XPS sont caractérisés par :

- leur position en énergie (Tableau 35). Elle permet l'identification des éléments constituant l'échantillon mais également de déterminer l'état d'oxydation et d'identifier des espèces chimiques par mesure du déplacement chimique,
- leur largeur à mi-hauteur qui dépend de leur largeur naturelle, de paramètres instrumentaux et de l'état chimique de l'espèce étudiée,
- leur intensité, lié au nombre de photoélectrons reçus.

Tableau 35 : Référence pour l'identifications des pics XPS

| Eléments | Pics | Energie de liaison (eV) | Ecart entre $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$ |
|--------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------------------|
| C (contamination) | 1s | 284,5 | |
| Carbure | 1s | 281-283 | |
| O | 1s | 531,0 | |
| Ti | $2p^{3/2}$ | 454,1 | 6,17 |
| Ti (TiO ₂) | $2p^{3/2}$ | 458,8 | 5,54 |
| TiO | $2p^{3/2}$ | 455,0 | |
| Al | 2p | 72,9 | |
| Fe | $2p^{3/2}$ | 707,0 | 13,1 |
| Fe (Fe ₂ O ₃) | $2p^{3/2}$ | 710,9 | 13,6 |
| Cr | $2p^{3/2}$ | 574,4 | 9,2 |
| Cr (Cr ₂ O ₃) | $2p^{3/2}$ | 576,9 | 9,8 |
| Ni | $2p^{3/2}$ | 852,7 | 17,27 |

| | | | |
|------------------------|-------------------|-------|-------|
| Ni (NiO) | 2p ^{3/2} | 853,8 | 17,49 |
| Si (SiO ₂) | 2p | 103,3 | |

Pour quantifier les éléments par XPS, des facteurs de sensibilité ont été déterminés : chaque pic photoélectrique de chaque élément possède donc un facteur de sensibilité atomique.

L'analyse XPS d'un échantillon commence toujours par l'obtention d'un spectre général (survey) permettant d'identifier tous les éléments présents. Les régions correspondantes aux éléments intéressants font l'objet d'une acquisition de spectre en haute résolution.

Les alliages que nous avons étudiés sont l'alliage TA6V et l'acier inoxydable 316L. L'ensemble des énergies des éléments susceptibles d'être analysés est donné dans le Tableau 35.

Annexe I-J : Electron-induced X-ray Emission Spectroscopy (EXES)

L'EXES est une méthode non destructive de caractérisation élémentaire de surface. L'échantillon est bombardé par un faisceau électronique et l'ionisation des atomes entraîne l'émission d'un rayonnement X caractéristique. En faisant varier l'énergie des électrons incidents depuis l'énergie d'ionisation E_s jusqu'à plusieurs fois cette énergie, l'épaisseur analysée (c'est-à-dire l'épaisseur pour laquelle les électrons ont une énergie plus grande qu' E_s dans l'échantillon) est graduellement augmentée de quelques nanomètres (extrême surface) jusqu'à quelques centaines de nanomètres.

Compte tenu de la très grande gamme d'énergie du rayonnement incident et du dispositif expérimental, seuls quelques éléments sont étudiables : aluminium et oxygène sont les seuls intéressants dans cette étude mais il est toutefois possible d'observer l'environnement chimique du silicium.

La position en énergie des pics EXES ainsi que leur forme sont caractéristiques de l'environnement. Les pourcentages de phases seront déterminés comme des sommes pondérées des pics de référence.

Annexe I-K : Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

L'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) est une technique de caractérisation par faisceau d'ions très répandue pour l'analyse de la teneur en hydrogène des couches. Elle consiste à bombarder l'échantillon par des hélium ($^4\text{He}^{2+}$) et à collecter les particules éjectées (seules celles plus légères que l'hélium le sont). Les hélium rétrodiffusés sont arrêtés par une feuille de mylar ou d'aluminium tandis que les atomes d'hydrogène sont détectés par un détecteur à semi-conducteur (SSB). L'ERDA est résolue en profondeur car en connaissant les pouvoirs d'arrêt du matériau-cible, on peut obtenir un profil de la teneur en hydrogène dans le film (plus l'énergie sera élevée, plus l'ion éjecté proviendra d'une zone proche de la surface).

L'ERDA à ions lourds (Heavy-Ion ERDA) est une généralisation de l'ERDA à hélium. Dans ce cas, on utilise des ions chlore ($^{35}\text{Cl}^{7+}$) à 35 MeV pour bombarder la surface. A une telle énergie, l'accélérateur de type VAN DE GRAAF doit être remplacé par un accélérateur de type TANDEM 5 MV. Les éléments plus légers que l'élément incident sont détectés : dans notre cas l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'aluminium par conséquent les éléments tels le titane, le fer le chrome, le nickel ne seront pas enregistrés.

Deux détecteurs sont utilisés pour collecter les particules éjectées : un détecteur à semiconducteur classique pour l'hydrogène (SSB) et une chambre d'ionisation de Bragg (BIC) pour les éléments plus lourds. Le principe de la BIC est le suivant : les ions qui entrent dans la chambre sont ralentis par du butane et perdent leur énergie en créant une trace chargée. Ces charges sont collectées par une anode puis amplifiées. Il est possible de déduire l'énergie de la particule incidente (intégration de l'énergie des charges créées) ainsi que sa masse (profondeur de pénétration dans la chambre). La profondeur d'analyse est limitée par la gamme d'énergie pour laquelle des ions sont rétrodiffusés (environ 200 nm pour l'aluminium et 500 nm pour les autres éléments).

Annexe II Propriétés des films PECVD pour les 39 conditions

| | Pression | Polarisation | Température | dm/St | vitesse | attaque | OH/e | densité | Adh | Distance |
|----|----------|--------------|-------------|-------|---------|---------|-------|---------|------|----------|
| 1 | 9,5 | 243 | 460 | 7,3 | 110,5 | 218 | 59,7 | 0,9 | 3,5 | 6,0 |
| 2 | 1,0 | 250 | 455 | 25,9 | 125,1 | 2 | 0,0 | 1,7 | 22,0 | 6,0 |
| 3 | 7,2 | 467 | 460 | 13,9 | 70,3 | 8 | 18,2 | 2,0 | 3,0 | 6,0 |
| 4 | 3,2 | 34 | 500 | 23,5 | 121,5 | 19 | 65,3 | 1,8 | 2,0 | 6,0 |
| 5 | 7,2 | 34 | 465 | 15,7 | 93,8 | 263 | 71,6 | 1,6 | 2,0 | 6,0 |
| 6 | 3,2 | 465 | 465 | 23,9 | 92,0 | 1 | 0,0 | 2,7 | 6,0 | 6,0 |
| 7 | 7,8 | 322 | 770 | 9,6 | 59,8 | 38 | 35,4 | 2,2 | 18,0 | 6,0 |
| 8 | 3,0 | 178 | 164 | 21,7 | 112,8 | 11 | 24,0 | 2,1 | 1,0 | 6,0 |
| 9 | 8,0 | 178 | 164 | 20,1 | 114,5 | 316 | 53,9 | 1,3 | 2,0 | 6,0 |
| 10 | 5,2 | 394 | 164 | 19,9 | 122,5 | 12 | 12,4 | 1,1 | 1,0 | 6,0 |
| 11 | 3,0 | 322 | 736 | 24,6 | 83,3 | 0 | 0,1 | 3,3 | 8,0 | 6,0 |
| 12 | 5,2 | 106 | 736 | 16,6 | 82,3 | 22 | 56,2 | 1,7 | 3,0 | 6,0 |
| 13 | 8,2 | 320 | 526 | 11,9 | 52,3 | 36 | 33,0 | 2,4 | 20,0 | 7,6 |
| 14 | 3,0 | 178 | 379 | 30,0 | 128,5 | 2 | 9,1 | 2,2 | 1,5 | 4,4 |
| 15 | 7,8 | 178 | 379 | 22,4 | 168,0 | 108 | 40,5 | 1,9 | 5,0 | 4,4 |
| 16 | 5,2 | 394 | 395 | 27,5 | 95,8 | 2 | 22,3 | 2,3 | 12,0 | 4,4 |
| 17 | 5,2 | 250 | 655 | 25,4 | 130,5 | 1 | 6,5 | 2,2 | 8,0 | 4,4 |
| 18 | 3,1 | 330 | 530 | 18,4 | 82,3 | 1 | 0,0 | 1,7 | 11,0 | 7,6 |
| 19 | 5,7 | 110 | 535 | 12,6 | 79,5 | 11 | 52,0 | 2,0 | 3,0 | 7,6 |
| 20 | 5,5 | 250 | 236 | 15,7 | 138,5 | 131 | 41,5 | 0,9 | 4,0 | 7,6 |
| 21 | 5,2 | 250 | 450 | 9,3 | 99,0 | 3,5 | 36,9 | 0,8 | 2,0 | 6,0 |
| 22 | 1,0 | 0 | 100 | 85,0 | 370,0 | 22 | 95,5 | 2,6 | 9,0 | 4,0 |
| 23 | 2,0 | 50 | 375 | 70,0 | 300,0 | 13 | 100,5 | 2,8 | 20,0 | 4,0 |
| 24 | 4,0 | 100 | 550 | 49,2 | 237,0 | 16 | 57,0 | 2,3 | 15,0 | 4,0 |
| 25 | 10,0 | 200 | 800 | 38,5 | 173,0 | 89 | 75,9 | 2,5 | 18,0 | 4,0 |
| 26 | 1,0 | 50 | 550 | 52,3 | 216,0 | 10 | 68,4 | 2,5 | 14,0 | 5,0 |
| 27 | 2,0 | 0 | 800 | 45,4 | 160,0 | 7 | 127,5 | 3,2 | 19,0 | 5,0 |
| 28 | 4,0 | 200 | 100 | 37,1 | 199,0 | 17 | 43,4 | 2,0 | 1,0 | 5,0 |
| 29 | 10,0 | 100 | 375 | 30,0 | 164,0 | 329 | 83,4 | 2,5 | 0,5 | 5,0 |
| 30 | 1,0 | 100 | 800 | 41,8 | 132,0 | 1 | 40,3 | 2,9 | 18,0 | 6,0 |
| 31 | 2,0 | 200 | 550 | 30,7 | 140,0 | 0 | 2,0 | 2,6 | 18,0 | 6,0 |
| 32 | 4,0 | 0 | 375 | 26,1 | 158,0 | 304 | 83,8 | 2,4 | 3,0 | 6,0 |
| 33 | 10,0 | 50 | 100 | 25,3 | 224,0 | 594 | 79,5 | 1,7 | 0,5 | 6,0 |
| 34 | 1,0 | 200 | 375 | 40,2 | 142,0 | 2 | 11,3 | 3,5 | 16,0 | 7,0 |
| 35 | 2,0 | 100 | 100 | 19,6 | 139,0 | 22 | 97,8 | 2,5 | 2,0 | 7,0 |
| 36 | 4,0 | 50 | 800 | 25,0 | 103,0 | 7 | 63,1 | 2,7 | 15,0 | 7,0 |
| 37 | 10,0 | 0 | 550 | 17,1 | 90,0 | 423 | 111,8 | 2,2 | 2,0 | 7,0 |
| 38 | 10,0 | 100 | 100 | 21,8 | 225,0 | 1100 | 82,0 | 1,5 | 0,2 | 6,0 |
| 39 | 4,0 | 0 | 800 | 23,4 | 113,0 | 3 | 111,0 | 2,7 | 17,0 | 7,0 |

-
- ¹ D. I. Pantelis, P. Psyllaki and N. Alexopoulos, "Tribological behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings under severe wear conditions," *Wear* 237 (2000): 197-204.
- ² D. A. J. Ramn; T. W. Clyne, A. J. Sturgeon and S. Dunkerton, "Correlation between spraying conditions and microstructure for alumina coatings produced by HVOF and VPS," in C. C. Berndt, S. Sampath (Eds.), *Proc 7th National Thermal Spray Conference, Boston, June 1994, ASM International* (1994): 239-243.
- ³ J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann and D. Neuschütz, "Chemical vapor deposition of smooth alpha-Al₂O₃ films on nickel base superalloys as diffusion barriers," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 16-21.
- ⁴ S. Widjaja, A. M. Limarga and T. H. Yip, "Oxidation behavior of a plasma-sprayed functionally graded ZrO₂/Al₂O₃ thermal barrier coating," *Mater. Lett.* 57 (2002):628-634.
- ⁵ M. Andritschky, "Protective coatings on high temperature steel applied by PVD deposition techniques," *J. Mater. Process. Tech.* 53 (1995): 33-46.
- ⁶ S. El Hajjaji, M. T. Maurette, E. Puech-Costes, A. Guenbour, A. Ben Bachir and L. Aries, "Duplex conversion - alumina coating on stainless steel for high temperature applications," *Surf. Coat. Tech.* 110 (1998): 40-47.
- ⁷ H. D. Van Corbach, V. A. C. Haanappel, T. Fransen and P. J. Gelling, "The protective properties of alumina coatings deposited by LP-MOCVD against high temperature sulphidation of alloys," *Br. Ceram. Proc.* 54 (1995): 41-55.
- ⁸ I. Gurappa, "Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316L stainless steel for biomedical applications," *Surf. Coat. Tech.* 161 (2002): 70-78.
- ⁹ N. D. Hoivik, J. W. Elam, R. J. Linderman, V. M. Bright, S. M. George and Y. C. Lee, "Atomic layer deposited protective coatings for micro-electromechanical systems," *Sensor Actua. A-Phys.* 103 (2003): 100-108.
- ¹⁰ T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda and Y. Hirota, "Effect of pyrolytic Al₂O₃ deposition temperature on inversion-mode InP metal-insulator field-effect transistor," *J. Appl. Phys.* 52 (1981): 6434-6436.
- ¹¹ P. Ericsson, S. Bengtsson and J. Sharp, "Properties of Al₂O₃-films deposited on silicon by atomic layer epitaxy," *Microelectron.* 36 (1997): 91-94.
- ¹² Kalenborn – [en ligne]. Disponible sur < http://www.kalenborn.de/Francais/Protection-anti-usure/les_materiaux.htm > (consulté le 06.08.2003)
- ¹³ Chauvin Arnoux – [en ligne]. Disponible sur < http://www.chauvin-arnoux.com/Groupe/pdf_mag/gaines.pyro_cam_F_55.pdf > (consulté le 06.08.2003)
- ¹⁴ Y. Endo, K. Suzuki, T. Aoki, K. Yasuoka, and S. Ishii, "Study of the pulse-jet-discharge for efficient ozone production," *International Conference on phenomena in ionized gases, Proceedings 25 th, Nagoya, Japan*, (2001), 157-158.
- ¹⁵ C. E. Kenedy, R. V. Smilgys, D. A. Kirkpatrick and J. S. Ross, "Optical performance and durability of solar reflectors protected by an alumina coating," *Thin Solid Films* 304 (1997): 303-309.

-
- ¹⁶ M. Frietsch, L. T. Dimitrakopoulos, T. Schneider and J. Goschnick, "Wedge-shaped ceramic membranes for gas sensor applications produced by a variety of CVD techniques," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 265-271.
- ¹⁷ I. Levin and D. Brandon, "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences," *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998): 1995-2012.
- ¹⁸ Centre de Transfert de Technologie céramique – [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.ceramic-center.com/alumine.php> > (consulté le 06.08.2003)
- ¹⁹ A. Galerie, in *Traitement de surfaces en phase vapeur*; Ed. Lavoisier, Paris, 2002, 614.
- ²⁰ R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuscütz, G. Erkens, T. Leyendecker and M. Feldhege, "Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 213-218.
- ²¹ J. Gottmann and E. W. Kreutz, "Pulsed laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coatings," *Surf. Coat. Tech.* 116-119 (1999): 1189-1194.
- ²² J. M. Schneider, W. D. Sproul, R. W. J. Chia, M. S. Wong and A. Matthews, "Very-high-rate reactive sputtering of alumina hard coatings," *Surf. Coat. Tech.* 96 (1997): 262-266.
- ²³ M. T. Duffy and W. Kern, "Chemical vapor deposition of aluminium oxide films from organo-aluminium compounds," *RCA review A25* (1970): 754-770.
- ²⁴ H. Katto and Y. Koga, "Preparation of aluminium oxide films obtained by glow discharge technique," *J. Electrochem. Soc.* 118/B76 (1971): 1619-1623.
- ²⁵ K. L. Choy, "Chemical Vapor Deposition of coatings progress," *Materials Science* 48 (2003): 169-175.
- ²⁶ A. Caballero, D. Leinen, A. Fernandez, A. R. Gonzalez-Elipe, "Preparation of Al₂O₃ thin films by ion-beam-induced CVD: structural effects of the bombardment with accelerated ions," *Surf. Coat. Tech.* 10/D193 (1998): 23-26.
- ²⁷ P. Ho, C.-P. Chou, S. Mokhtari, J. Bailey and Y. Senzaki, "Atomic layer deposition of alumina from trimethylaluminium and ozone," *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVI 14* 1 (2003): 503-510.
- ²⁸ P. Fauchais, A. Vardelle and B. Dussoubs, "Quo vadis thermal spraying?," *J. Therm. Spray Tech.* 10 (2001): 44-66.
- ²⁹ M. L. Thorpe and H. J. Richter, "A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes," *J. Therm. Spray Tech.* 1 (1992): 161-170.
- ³⁰ Y. N. Tyurin and A. D. Pogrebnyak, "Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition," *Surf. Coat. Tech.* 111 (1999): 269-275.
- ³¹ M. A. Aegerter, M. Mennig, P. Müller and H. Schmidt – Institut du verre [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.institutduverre.fr/vol%206-5/aegerter.pdf> > (consulté le 14.05.2003)
- ³² J.-W. Lee, "Dip coating of alumina films by the sol-gel method," *J. Mater. Res.* 8 (1996): 3151-3157.
- ³³ Equipe du lycée Aristide Briand – Olympiade de physique 1998 [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.ac-nantes.fr/peda/disc/scphy/doctype/olymp98/> > (consulté le 14.05.2003)

-
- ³⁴ A. V. Baskakov, V. N. Lyasnikov, Y. V. Seryanov and Y. I. Surov, "X-ray study of the kinetics of thick layer pulse anodization of aluminium," *Prot. Met+*. 37/6 (2001): 569-571.
- ³⁵ I. Stark, M. Stordeur and F. Syrowatka, "Thermal conductivity of thin amorphous alumina films," *Thin Solid Films* 226 (1993): 185-190.
- ³⁶ B. Préauchaat and S. Drawin, "Properties of PECVD-deposited thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Tech.* 142-144 (2001): 835-842.
- ³⁷ M. Vardelle, A. Vardelle and P. Fauchais, "Spray parameters and particle behavior relationship during plasma spraying," *J. Therm. Techn.* 2 (1993): 79-91.
- ³⁸ E. Pfender and C. G. Pentecost, "Laminar to turbulent transition and entrainment in thermal plasmas jets", HTD-Vol. 161, *Heat Transfert in Thermal Plasma Processing*, ASME, 101-106 (1991)
- ³⁹ G. Espie, *Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés de dépôt* Université de Limoges, (Limoges) 2000, 183.
- ⁴⁰ K. Wittman, J. Fazilleau, J. F. Coudert, P. Fauchais and F. Blein, "A new process to deposit thin coatings by injecting nanoparticles suspensions in a d.c. plasma jet," *Tagungsband Conference, (Ed) E. Lugscheider, Pub. DVS, Deutscher Verband für Schweißen*, Essen (Germany), (2002): 519-522.
- ⁴¹ M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K. I. Li, B. Dussoubs, N. J. Themelis, "Controlling particle injection behavior relationship in plasma spraying," *J. Therm. Spray Tech.* 10/2 (2001): 267-284.
- ⁴² Y. Lu, A. M. Yu and J. X. Yang, "Two factors having a striking influence on plasma spraying coatings", in 2nd plasma technik symposium, (Ed.) S. Blum-sandmeier, H. Escnauer, P. Huber and A. R. Nicoll, *Plasma Technik*, Wolhen, Switzerland, 1(1991) 127-135
- ⁴³ M. P. Planche, *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Applications à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*, Université de Limoges, (Limoges), 1995, 227.
- ⁴⁴ B. Pateyron, G. Delluc, M. F. Elchinger, P. Fauchais, "Study of the behavior of the heat conductivity and transport properties of a simple reacting system," *J. High Temp. Chem. Proc.* 1/3 (1992): 325-332.
- ⁴⁵ J. Madejski, "Solidification of droplets on a cold surface," *Int. J. Heat Mass Transfer.* 19 (1976): 1009-1013.
- ⁴⁶ T. Bennet and Poulidakos, "Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of droplet impacting a solid surface," *J. Matter. Sci.* 28 (1993): 963-970.
- ⁴⁷ A. C. Leger, *Contribution à l'étude expérimentale de la formation de lamelles de zircone, de leur étalement et des contraintes résiduelles de dépôts projetés plasma*, Université de Limoges, (Limoges), 1997, 179
- ⁴⁸ V. V. Kudinov, P. Y. Pershev, V. A. Saffiullin, "Forming of the structure of plasma-sprayed materials," *High. Temp.* (1989): 381-410.
- ⁴⁹ L. Bianchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Lucchese and P. Fauchais, "Comparison of plasma sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying," *J. Therm. Spray Thech.* 4/1 (1995): 59-66.
- ⁵⁰ N. Sakakibara, H. Tsukuda and A. Notomi, "The splat morphology of plasma sprayed particles and the relation to coating properties," *Thermal Spray: Surface engineering via applied research* Ed. C. C. Berndt, Pub. ASM International, Materia Park, OH (2000): 753-758.

-
- ⁵¹ L. Pershin, A. L. Thomann, J. M. Bauchire and E. Robert, "Effect of substrate temperature on nickel coating adhesion," (*Pub.*) GREMI, CNRS, Univ of Orléans, FRANCE 6 (2001): 2633-2637.
- ⁵² P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle and M. Vardelle, "Knowledge concerning splat formation," *J. Therm. Spray Tech.* (2003): In Press.
- ⁵³ S. Sampath and X. Jiang, "Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effect," *Mat. Sci. Eng.* A304-306 (2001): 144-150.
- ⁵⁴ X. Jiang, Y. Wan, H. Herman and S. Sampath, "Role of condensates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray," *Thin Solid Films* 385 (2001): 132-141.
- ⁵⁵ M. fukumoto, E. Nishioka and T. Matsubara, "Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto a flat substrat," in *Thermal Spray: Meeting the challenge of the 21th century*, (ed) C. Coddet (pub.) ASM International, Materials Park. OH, Nice (FRANCE), (1998): 401-407.
- ⁵⁶ J. Pech, *Préoxydation générée par jet plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxydation et ahérence de dépôts*. Université de Rouen, (Rouen) 1999, 177.
- ⁵⁷ L. Bianchi, A. Denoirjean, F. Blein and P. Fauchais, "Microstructural investigation of plasma-parayed ceramic splats," *Thin Solid Films* 299 (1997): 125-135.
- ⁵⁸ J. Madesjski, "Solidification of droplets on a cold surface," *J. Heat Mass. Transfer.* [19] (1976): 1009-1013.
- ⁵⁹ M. Fukumoto, E. Nishioka and T. Matsubara, "Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperature," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 131-137.
- ⁶⁰ R. Ghafouri, S. Shakeri, S. Chandra and J. Mostaghimi, "Interactions between molten metal droplet impinging on a solid surface," *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 46 (2003): 1395-1407.
- ⁶¹ Z. Navid, N. Z. Mehdizadeh, S. Chandra and J. Mostaghimi, "Adhesion of tin droplet impinging on a stainless steel plate effect of substrate temperature roughness," *Sci. Technol. Adv. Mat.* 4 (2003): 173-181.
- ⁶² Y. K Chae, J. Mostaghimi and T. Yoshida, "Deformation and solidification process of a super cooled droplet impacting on the substrate under plasma spraying conditions," *Sci. Technol. Adv. Mat.* 1 (2000): 147-156.
- ⁶³ L. Pawlowski, *Optimisation des paramètres de projection des céramiques par plasma d'arc. Etude des propriétés physiques et thermiques des couches projetées. Exemple d'application : substrat pour la microélectronique hybride*, Université de Limoges, (Limoges), 1985, 183.
- ⁶⁴ S. Tobe, "A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings," in *Thermal Spray: Meeting the challenge of the 21th century*, ed. C. Coddet (pub.) ASM International, Materials Park. OH, Nice (FRANCE), (1998): 3- 11.
- ⁶⁵ K. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Kitaruma and S. Tobe, "Corrosion of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution," *J. Therm. Spray. Technol.* 8/2 (1998): 273-278.
- ⁶⁶ T. Valente and F. P. Galliano, "Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings," *Surf. Coat. Tech* 127 (2000): 86-92.
- ⁶⁷ J. Wigren and L. Pejryd, "Thermal barrier coatings - Why; How, Where and Where to," *Proceedings of the 15th Internationnal Thermal Spray Conference*, Nice, France (25-29 May 1998): 1531-1542.

-
- ⁶⁸ W. Beele, G. Marijnissen and A. van Lieshout, "The evolution of thermal barrier coatings - status and upcoming solutions for today's key issues," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 61-67.
- ⁶⁹ G. C. Gualco, E. Cordano, F. Figino, C. Gambaro, S. Ahmaniemi, S. Tuurna, T. Mäntylä and P. Vuoristo, "An improved deposition process for very thick porous thermal barrier coatings," *Tagungsband Conference, (Ed) E. Lugscheider, Pub. DVS, Deutscher Verband für Schweißen, Essen (Germany), (2002): 196-201.*
- ⁷⁰ E. Kreyszig, in *Advanced Engineering Mathematics*, third éd. John Wiley and Sons, (1972), 365.
- ⁷¹ L. Palacio, P. Pradanos, J. I. Calvo and A. Hernandez, "Porosity measurement by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization," *Thin Solid Film* 348 (1999): 22-29.
- ⁷² J. Ilavsky, C. C. Berndt and J. Karthikeyan, "Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic," *J. Mat. Sci.* 32 (1997): 3925-3932.
- ⁷³ S. J. Gregg and K. S. W. Sing, in *Adsorption surface area and porosity*, éd. Londres: Academic Press (1982), 173.
- ⁷⁴ T. Valente and F. P. Galliano, "Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings," *Surf. Coat. Tech.* 127 (2000): 86-92.
- ⁷⁵ B. Normand, F. Renaud, C. Coddet and F. Tourenne, "The effect of spraying conditions on the corrosion resistance of titanium coatings for surgical implants," *Thermal Spray: Surface engineering via applied research* Ed. C. C. Berndt, Pub. ASM International, Material Park, OH, (2000): 73-78.
- ⁷⁶ I. Yu; Konyashin and T. V. Chukalovskaya, "A technique for measurement of porosity in protective coatings," *Surf. Coat. Technol.* 88 (1996): 5-11.
- ⁷⁷ C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. Matthews, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," *Corros. Sci.* 45 (2003): 1243-1256.
- ⁷⁸ P. Siitonen, T. Konos, and P. O. Kettunen, "Corrosion of stainless steel coatings made by different methods of thermal spraying," *Thermal Spray Industrial Applications,* Ed. C. C. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Material Park, OH, USA, (1994): 105-110.
- ⁷⁹ K. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Kitamura and S. Tobe, "Corrosion resistance of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution," *J. Therm. Spray Technol.*, 8/2 (1999): 273-278.
- ⁸⁰ C. L. Li, H. X. Zhao, T. Takahashi, and M. Matsumura, "Improvement of corrosion resistance of materials coated with a Cr₂O₃/NiCr dilayer using a sealing treatment," *Mat. Sci. Eng. R* A308 (2001): 268-276.
- ⁸¹ R. Sivakumar and B. L. Mordike, "High temperature coatings for gas turbine blades: A review," *Surf. Coat. Tech.* 7 (1989): 139-160.
- ⁸² I. Zaplatynsky, "Performance of laser-glazed zirconia thermal barrier coatings in cyclic oxidation and corrosion burner rig tests," *Thin Solid Film* 95 (1982): 275-284.
- ⁸³ K. A. Khor and Y. W. Gu, "Hot isostatic pressing of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia," *Mater. Lett.* 34 (1998): 263-268.

-
- ⁸⁴ C. S. Yip, K. A. Khor, N. L. Loh and P. Cheang, "Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment," *J. Mater. Process. Tech.* 65 (1997): 73-79.
- ⁸⁵ K. A. Khor, C. S. Yip, P. Cheang, "Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite coatings," *J. Mater. Process. Tech.* 71 (1997): 280-287.
- ⁸⁶ P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi and A. C. Leger, "Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings," *Plasma Chem. Plasma P.* 16/1 (1996): 99S-125S.
- ⁸⁷ S. Kuroda, T. Fukushima and S. Kitahara, "Significance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings," *J. Therm. Spray Tech.* 1 (1992): 325-323.
- ⁸⁸ S. Kuroda and T. W. Clyne, "The quenching stress in thermally sprayed coatings," *Thin Solid Films* 200 (1991): 49-66.
- ⁸⁹ T. Renault, *Contrôle des propriétés d'un dépôt élaboré par projection thermique : mise au point d'un appareil de diagnostic "in-situ" du procédé sur site industriel* Université de Limoges, (Limoges), 2001, 210.
- ⁹⁰ J. Comyn, "Surface treatment and analysis for adhesive bonding," *Int. J. Adhes. Adhes* 10 (1990): 161-165.
- ⁹¹ M. Mellali, P. Fauchais and A. Grimaud, "Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings," *Surf. Coat. Tech.* 81 (1996): 275-286.
- ⁹² D. T. Gawne, B. J. Griffiths and G. Dong, "The influence of pretreatment on the adhesion of ceramic coatings on steel," *Trans IMF* 75 (1997): 205-207.
- ⁹³ J. Pech, B. Hannoyer, A. Denoirjean and P. Fauchais, "Influence of substrate preheating monitoring on alumina splat formation in d. c. plasma process," *Thermal Spray: Surface engineering via Applied Research*, C. C. Berndt (pub.) ASM Int. Materials Park, OH, USA, (2000): 759-765.
- ⁹⁴ Y. Arnal, "Traitement de surface par plasmas – Introduction à l'interaction particules-surfaces," *17e session - Formation continue CNRS Grenoble FRANCE 24 - 28 mars* (2003).
- ⁹⁵ M. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender, in *Thermal Plasmas - Fundamentals and Applications - Volume 1* éd. : New York and London: Plenum Press, 1994, 452.
- ⁹⁶ H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde* Université de Limoges, (Limoges), 2003, 189.
- ⁹⁷ R. Etemadi, C. Godet, J. Perrin, B. Drévilon, J. Huc, J. Y. Parey, J. C. Rostaing and F. Coeuret, "Dual-plasma reactor for low temperature deposition of wide band-gap silicon alloys," *J. Vac. Sci.* A15 (1997): 1-12.
- ⁹⁸ R. Etemadi, C. Codet and J. Perrin, "Phenomenology of a dual-mode microwave/RF discharge used for deposition of silicon oxide layers," *Plasma Sources Sci. T.* 6 (1997): 323-333.
- ⁹⁹ K. Hayama, T. Togun, M. Ishida, "Heteroepitaxial growth of Al₂O₃ film on Si using dimethylethylamine-alane and O₂," *J. Cryst. Growth* 179 (1997): 433-437.
- ¹⁰⁰ C. H. Lin, H. L. Wang and M. H. Hon, "Preparation and characterization of aluminium oxide films by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Surf. Coat. tech.* 90 (1997): 102-106.

-
- ¹⁰¹ K. M. Gustin and R. G. Gordon, "A study of aluminium oxide thin films prepared by atmospheric-pressure chemical vapor deposition from trimethylaluminium + oxygen and / or Nitrous oxide," *J. Electron. Mater.* 17 (1988): 509-517.
- ¹⁰² V. Shanov, C. Popov and B. Ivanov, "LCVD of aluminium stripes obtained by pyrolysis of TMAA and TMA," *J. Phys. IV* 3 (1993): 255-260.
- ¹⁰³ C. E. Chryssou, C. W. Pitt, "Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using trimethylamine alane (TMAA) as the Al precursor," *Appl. Phys. A-Mater.* A65 (1997): 469-475.
- ¹⁰⁴ K. Tsubouchi and K. Masu, "Precursor design and selective aluminium CVD," *Vacuum* 46 (1995): 1249-1253.
- ¹⁰⁵ D. A. Mantell, "The role of oxygen in chemical vapor deposition nucleation barriers of triisobutylaluminium on silicon," *J. Vac. Sci. Technol.* A7 (1989): 630-633.
- ¹⁰⁶ M. C. Ntsama-Etoundi, J. Desmaison, P. Tristant and C. Tixier, "Remote microwave plasma enhanced chemical vapour deposition of alumina on metallic substrates," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 233-237.
- ¹⁰⁷ A. C. Jones, S. A. Rushworth and J. Auld, "Recent developments in metalorganic precursors for metalorganic chemical vapour deposition," *J. Cryst. Growth* 146 (1995): 503-510.
- ¹⁰⁸ Y. Someno, M. Sasaki and T. Hirai, "Preparation of Al-N-Al₂O₃ composite films by microwave plasma chemical vapor deposition," *JPN J. Appl. Phys.* 30 (1991): 1792-1797.
- ¹⁰⁹ M. C. Ntsama-Etoundi, J. Desmaison, P. Tristant and C. Tixier, "Remote microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of alumina on metallic substrates," *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 233-237.
- ¹¹⁰ H. Hidalgo, P. Tristant, A. Denoirjean and J. Desmaison, "Microwave plasma enhanced CVD of aluminium oxide films: influence of the deposition parameter on the film characteristics," *J. Phys. IV* 11 (2001): 723-729.
- ¹¹¹ C. Täschner, B. Ljunberg, I. Endler and A. Leonhardt, "Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by pulsed d.c. PACVD," *Surf. Coat. Tech.* 116-119 (1999): 891-897.
- ¹¹² H. Vigue, *Etude vibrationnelle de surfaces d'alumines de transition gamma, brutes et traités par des ions Cl-* Université de Limoges (Limoges), 1999, 192.
- ¹¹³ Office Technique pour l'Utilisation de l'Acier [en ligne]. Disponible sur : < http://www.otua.org/default_net.htm > (consulté le 11.06.2003)
- ¹¹⁴ P. Lacombe, B. Baroux et G. Beranger, "Les aciers inoxydables martensiques," in *Les aciers inoxydables* éd., vol.: Les éditions de physique, Paris, (1990), 1016.
- ¹¹⁵ J.-P. Bailon et J.-M. Dorlot, "Modification des propriétés mécaniques," in *Des Matériaux*, 3 éd. : Québec: Presses internationales Polytechnique, (2000), 736.
- ¹¹⁶ P. Marshall, in *Austenitic stainless steel, Microstructure and mechanical properties* éd. : Elsevier Applied Science Publishers LTD, (1984), 160.
- ¹¹⁷ Goodfellow [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.goodfellow.com> > (consulté le 12.05.2003)
- ¹¹⁸ P. Moulin, A. M. Huntz et P. Lacombe, "Effect of diffusion phenomena on the oxidation mechanism of nickel-chromium alloys," *Acta Metall.* 28 (1980): 1295-1300.

-
- ¹¹⁹ A. J. Sedriks, "Corrosion of stainless steel," in *The corrosion Monograph Series*, Ed.: Wiley interscience publication, (1985), 233.
- ¹²⁰ G. C. Wood, T. Hodgkiess, D. P. Whittle, "A comparison of the scaling behavior of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen," *Corros. Sci.* 6 (1966): 129-147.
- ¹²¹ H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelras and A. Perez, "Influence of nickel, silico and molybdenum on the corrosion of iron-chromium-nickel austenitic alloys in superheated steam," *Mem. Sci. Rev. Met.* 65/9 (1968): 643-650.
- ¹²² R. L. Tobler, A. Nishimura and J. Yamamoto, "Design-relevant mechanical properties of 316-type steels for superconducting magnets," *Cryogenics* 37 (1997): 533-550.
- ¹²³ I. Weiss and S. L. Semiatin, "Thermomechanical processing of beta titanium alloys - an overview," *Mat. Sci. Eng.* A243 (1998): 46-65.
- ¹²⁴ I. Weiss, "Thermomechanical processing of alpha titanium alloys-an overview," *Mat. Sci. Eng.* A263 (1999): 243-256.
- ¹²⁵ G. Welsh and W. Bunk, "Deformation modes of the alpha-phase of Ti-6Al-4V as a function of oxygen concentration and aging temperature," *Metall. Trans.* 13 A (1982): 889-.
- ¹²⁶ Z. Liu and G. Welsh, "Effect of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys," *Mett. Trans.* 19 A (1988): 527-.
- ¹²⁷ A. M. Chaze and C. Coddet, "Influence of aluminium on the oxidation of titanium between 550 and 750 °C," *J. Less-Common Met.* 157 (1990): 55-70.
- ¹²⁸ J. W. Fergus, "Review of the effect of alloy composition on the growth rates of scales formed during oxidation of gamma titanium aluminide alloys," *Mat. Sci. Eng.* A338 (2002): 108-125.
- ¹²⁹ P. Kofstad, in *Nonstoichiometry, Diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides* éd.: Malabar: Robert W. Krieger Publishing Co, (1983), 137.
- ¹³⁰ R. R. Boyer, "An overview on the use of titanium in the aerospace industry," *Mater. Sci. Eng.* A213 (1996): 103-114.
- ¹³¹ J. Schrooten and J. A. Helsen, "Adhesion of bioactive glass coating to Ti6Al4V oral implant," *Biomaterials* 21 (2000): 1461-1469.
- ¹³² ATLAS® des résultats probants [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.atlas-hip.com/fr/dixans.htm> > (consulté le 25.07.2003)
- ¹³³ D. Fargeot, *Etude des phases métastables de l'alumine projetée au chalumeau à plasma* Université de Limoges, (Limoges), 1987, 125.
- ¹³⁴ J. M. Guilemany, J. Nutting and M. J. Dougan, "A transmission electron microscopy study of the microstructures present in alumina coatings produced by plasma spraying," *J. Therm. Spray Techn.* 6/4 (1997): 425-429.
- ¹³⁵ J. Ilavsky, C. C. Berndt, H. Herman, P. Chraska and J. Dubsky, "Alumina-base plasma-sprayed materials- Part II : Phase transformations in aluminas," *J. Therm. Spray. Techn.* 6/4 (1997): 439-444.

-
- ¹³⁶ B. C. Lippens and J. J. Steggerda, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, éd.: Academic Press, London (1970), 253.
- ¹³⁷ D. A. Dowden, "Heterogeneous catalysis I. Theoretical basis," *J. Chem. Soc.* 1-2 (1950): 242-265.
- ¹³⁸ J. H. de Boer and G. M. Houben, *Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids* 1 (1952): 237.
- ¹³⁹ K. Sohlberg, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides, "Hydrogen and the structure of the transition aluminas," *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999): 7493-7499.
- ¹⁴⁰ K. Sohlberg, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides, "The bulk and surface structure of gamma-alumina," *Chem. Eng. Comm.* 181 (2000): 107-135.
- ¹⁴¹ L. Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques: mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts* Université de Limoges (Limoges), 1995, 203.
- ¹⁴² M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, I. Saray, "Comparison of classical and axial injection torches for spraying alumina coating," *Mater. Manuf. Process.* 9/4 (1994): 735-755.
- ¹⁴³ O. Betoule, *Influence des distributions de vitesse et de température de jet plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine* Université de Limoges, (Limoges): 1994, 167.
- ¹⁴⁴ C. H. Bamford, D. L. Levi and D. M. Newitt, "Physical and chemical properties of organometallic compounds. Part. The vapor pressures and freezing points of simple metal alkyls of groups II, III, V.,," *J. Chem. Soc.* (1946): 468-471.
- ¹⁴⁵ Visitec [en ligne]. Disponible sur : < http://www.visitec-em.de/image_2.html > (consulté le 28.07.2003)
- ¹⁴⁶ A. Darbeida, *Mise au point d'une démarche expérimentale de caractérisation de la tenue mécanique des dépôts durs protecteur de chrome et d'acier inoxydable. Mécanisme d'endommagement sous sollicitation avec contact en relation avec les caractéristiques mécaniques* Université de Nancy, (Nancy), 1995, 104.
- ¹⁴⁷ S. J. Bull, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test," *Tribol. Int.* 30 (1997): 491-498.
- ¹⁴⁸ C. K. Lin and C. C. Berndt, "Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings," *J. Therm. Spray.* 3/1 (1994): 75-104.
- ¹⁴⁹ American Society for Testing and Materials, ASTM C633-79, *Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Flame Sprayed Coatings*, ASTM, Philadelphia, PA, 1979
- ¹⁵⁰ A. Mezin, "Aspects statistiques de la multifissuration unidirectionnelle des revêtements," *Acta. Metall. Mater.* 8 (1994): 3151-3157.
- ¹⁵¹ A. Mezin, N. Pacia, M. Nivoit and B. Weber, "Etude statistique de la fissuration des revêtements : théorie," *Thin Solid Films* 172 (1989): 1989.
- ¹⁵² C. Le Niniven, *Développement d'un dispositif de flexion 4 points destiné à caractériser la fragilité et l'adhérence de revêtements à caractère fragile. Application aux dépôts de SiO₂ sur substrat TA6V élaborés par la technique RMPECVD*, Université de Limoges: Mémoire CNAM, (1997), 113.

-
- ¹⁵³ E. Abgrall, *Caractérisation par l'essai de multifissuration de la fragilité et de l'adhérence de couches minces d'oxydes sur des substrats métalliques-modélisation des phénomènes* Université de Limoges, (Limoges), 2002, 164.
- ¹⁵⁴ Y. Hayashi, M. Masuda, J. Lee and M. Kojima, "Study on corrosion properties of sputter coating of oxides on stainless steels," *Mater. Sci. Eng.* A198 (1995): 71-74.
- ¹⁵⁵ C. Kerr, D. Barker and F. Walsh, "Porosity and corrosion rate measurement for electroless nickel deposits on steel using electrochemical techniques," *Trans. IMF* 75/2 (1997): 81-87.
- ¹⁵⁶ E. Lugscheider, J. P. Kaltefleiter and D. A. Jäger, "Corrosion behaviour of vacuum plasma sprayed titanium coatings," *Thermal Spray Coatings : Properties, Processes and applications*, Ed. T. F. Bernecki Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (1990): 297-301.
- ¹⁵⁷ F. J. Perez, M. P. Hierro, C. Gomez, L. Martinez, P. G. Viguri, "Ion implantation as a surface modification technique to improve localised corrosion of different stainless steel," *Surf. Coat. Tech.* 155 (2002): 250-259.
- ¹⁵⁸ C. Rochaix, in *Electrochimie - Thermodynamique - Cinétique* éd.: Nathan, Paris, 1996, 316.
- ¹⁵⁹ C. Tixier, *Dépôt chimique en phase vapeur de carbone amorphe hydrogéné sur des substrats métalliques (TA6V) dans une post décharge micro-onde assistée par polarisation RF* Université de Limoges, (Limoges), 1995, 180.
- ¹⁶⁰ P. J. Withers and H. K. D. H., "Residual stresses Part 1 : measurement techniques," *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001): 355-365.
- ¹⁶¹ G. G. Stoney, "The tension of mettalic film deposited by electrolysis," *Proc. Roy. Soc.* A82 (1909): 172-175.
- ¹⁶² T. W. Clyne Residual stresses in thick and thin surface coating, in "Encyclopaedia of Materials: Science and Technology", 4.1.3b, PJ Withers (ed.), Elsevier, The Netherlands (2001)
- ¹⁶³ P. Schimmerling, J.- C. Sisson and A. Zaïd, in *Pratique des plans d'expériences* éd.: Lavoisier, Paris, (1998), 526.
- ¹⁶⁴ H. Hotelling, in *Méthode de base de l'analyse des données* éd. : Eyrolle et France Telecom-Cent, Paris , 1999, 412.
- ¹⁶⁵ B. D. Cullity, in *Elements of X-ray diffraction* Adison-Wesley, éd.: Reading (Mass)-London, Londres, 1978, 411-3.
- ¹⁶⁶ S. Malinov, W. Sha, C. C. Tang and A. E. Long, "Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloy," *Mater. Chraract.* 48 (2002): 279-295.
- ¹⁶⁷ M. Le-Calvar, *Contribution de la spectroscopie photoélectrique et de spectroscopie optique à l'étude de l'oxydation du nickel, du chrome et d'un alliage nickel-chrome* Université de Rouen, (Rouen), 1990), 143.
- ¹⁶⁸ G. Aupee, *Caractérisation physico-chimique d'aciers ayant subi un traitement de surface et leur produits de corrosion*, Université de Rouen, Mémoires d'ingénieurs C.N.A.M., 1999), 92.
- ¹⁶⁹ B. Lefez and M. Lenglet, "Theoretical and Experimental Study of the Infrared Reflectance of Multilayer Oxide Films on Metals," *Surf. Interface Anal.* 22 (1994): 456-461.

-
- ¹⁷⁰ A. Aubry and E. Garcia, "Influence du bombardement d'ions argon sur TiO₂ et NiCr₂O₄. Convolution des pics obtenus par analyse XPS," *Mat. Techn.* (1989): 28-30.
- ¹⁷¹ J. P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux" in *Analyse des surfaces par spectrométrie d'émission d'ions secondaire*. Ed Paris : DUNOD, (1997), 419-437, ISBN 210003367.
- ¹⁷² P. Gésan, *Modification par implantation ionique de films minces de TiC*, Université de Poitiers, (Poitiers), 1994, 102.
- ¹⁷³ P. Stefanov, D. Stoychev, M. Stoycheva, A. R. Gonzalez-Elie and Ts. Marinova, "XPS, SEM and TEM characterization of stainless-steel 316L surfaces after electrochemical etching and oxidizing," *Surf. Interface Anal.* 28 (1999): 106-110.
- ¹⁷⁴ M. Rinner, J. Gerlach and W. Ensiger, "Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O₂-plasma immersion ion implantation," *Surf. Coat. Tech.* 132 (2000): 111-116.
- ¹⁷⁵ *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* Ed. Salle Leybold.
- ¹⁷⁶ A? Quade, H. Wulff, H. Steffen, T. M. Tun and R. Hippler, "Investigation of the aluminium oxidation in an oxygen plasma excited by microwaves," *Thin Solid Films* 626-630 (2000): 377-378.
- ¹⁷⁷ J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal and E. Mahé, "Structure and composition of passive titanium oxide films," *Mat. Sci. Eng.* B47 (1997): 235-243.
- ¹⁷⁸ W. Xue, C. Wang, R. Chen and Z. Deng, "Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution," *Mat. lett.* 52 (2002): 435-441.
- ¹⁷⁹ J. Likonen, M. Hautala and I. Koponen, "The ultimate depth resolution in SIMS profiling: low-energy ion beam mixing of Au-Pt interface," *Nucl. Instrum. Meth.* B80/81 (1993): 151-155.
- ¹⁸⁰ P. -F. Staub, P. Jonnard, F. Vergand, J. Thirion and C. Bonnelle, "IntriX: a model for electron probe analysis at high depth resolution. Part II-test and confrontation," *X-ray Spectrom.* 27 (1998): 58-66.
- ¹⁸¹ M. Kefi, P. Jonnard, F. Vergand, C. Bonnelle and E. Gillet, "Hybridization of aluminium and oxygen states in α - and β - alumina," *J Phys.-Condens. Mat.* 5/45 (1993): 8629-8642.
- ¹⁸² M. R. Shanabargr, "Comparative study of the initial oxidation behavior of a serie of titanium-aluminium alloys," *Appl. Surf. Sci.* 134 (1998): 179-186.
- ¹⁸³ G. Betz, G. K. Wehner, L. Toth and A. Joshi, "Composition-vs-depth profiles obtained with Auger electron spectroscopy of air-oxidized stainless-steel," *J. Appl. Phys.* 45/12 (1974): 5312-5316.
- ¹⁸⁴ S. Ohkido, Y. Ishikawa and T. Yoshimura, "POSAP analysis of the oxide-alloy interface in stainless steel," *Appl. Surf. Sci.* 76-77/1-4 (1994): 261-265.
- ¹⁸⁵ S. Shibagaki, A Koga, Y. Shirakawa, H. Onishi, H. Yokokawa, J. Tanaka, "Chemical reaction path for thin film oxidation of stainless steel," *Thin Solid Film* 303 (1997): 101-106.
- ¹⁸⁶ A. Vesel, M. Mozetic and A; Zalar, "oxidation of AISI 304L stainless steel surface with atomic oxygen," *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002): 94-103.
- ¹⁸⁷ M. Mozetic and A. Zalar, "Recombination of neutral oxygen atoms on stainless steel surface," *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000): 263-267.

-
- ¹⁸⁸ G. W. Poling, "Infrared studies of protective films formed by acetylenic corrosion inhibitors," *J. Elect. Soc.* 114 (1967): 1209-1214.
- ¹⁸⁹ X. Y. Wang, Y. S. Wu, L. Zhang and Z. Y. Yu, "Atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study on the passive film for type 316L stainless steel," *Corrosion* (2001): 540-546.
- ¹⁹⁰ Y. Ishikawa and K. Odaka, "Reduction of outgassing from stainless surfaces by surface oxidation," *Vacuum* 41 (1990): 1995-1997.
- ¹⁹¹ M. Vayer, I. Reynaud and R. Erre, "XPS characterisations of passive films formed on martensitic stainless steel: qualitative and quantitative investigations," *J. Mater. Sci.* 35 (2000): 2581-2587.
- ¹⁹² J. Pech and B. Hannoyer, "Influence of oxide layer by d. c. plasma preheating on the adhesion coating and role of the initial surface pretreatment," *Surf. Interface Anal.* 30 (2000): 585-588.
- ¹⁹³ H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur d'alumine sur substrat métalliques dans une post-décharge micro-onde : influence de la température* DEA Matériaux Céramiques et Traitement de Surface, Université de Limoges, (Limoges), 1999, 23.
- ¹⁹⁴ P. G. Boswell, "Solidification models for high cooling rates," *Met. Forum* 1 (1979): 40-54.
- ¹⁹⁵ S. Kurita, Z. Q. Zeng, H. Takebe and K. Morinaga, "Reaction and phase relations in the AlN-B₂O₃ system," *Mater. Trans.* 35/4 (1994): 258-261.
- ¹⁹⁶ H. L. Tsai, P. C. Tsai and D. C. Tu, "Characterization of laser glazed plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings," *Mater. Sci. Eng. A* 191 (1993): 167-173.
- ¹⁹⁷ M. Fukumoto, Y. Wada, M. Umemoto, I. Okane, "Effect of connected pores on the corrosion behavior of plasma alumina coatings," *Surf. Coat. Tech.* 39-40 (1989): 711-720.
- ¹⁹⁸ L. Bianchi, O. Postel, A. Denoirjean and P. Fauchais, "Generation of alumina plasma sprayed coatings on alumina substrates," *Thermal spraying practical for engineering problems*, C. C. Berndt (Ed.), Published by ASM international, Materials Park, Ohio-USA_ (1996): 747-755.