

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département de Métallurgie



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



مخبر العلوم وهندسة المواد

Thèse
En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat Es. Sciences

Thème

**Préparation et étude de dépôts solidifiés rapidement
à base d'alliage Al-Si-Cu-Mg par procédé PVD (Physical
Vaporisation Deposition) sur différents types de substrats**

Option : Métallurgie

Par

Elyés SAOUDI

Soutenue publiquement le 12/12/2024

Devant le Jury :

Président : Pr. Merzak LARIBI

ENP Alger

Directeur de Thèse : Pr. Nadir MESRATI

ENP Alger

Examineurs :

Pr. Omar BOURAS

USTBlida1

Pr. Mohamed HADJI

USTBlida1

Pr. Samira DJAKNOUN

USTBab Ezzouar

Pr. Mohamed CHITROUB

ENP Alger

ENP 2024

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département de Métallurgie



Thèse
En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat Es. Sciences

Thème

**Préparation et étude de dépôts solidifiés rapidement
à base d'alliage Al-Si-Cu-Mg par procédé PVD (Physical
Vaporisation Deposition) sur différents types de substrats**

Option : Métallurgie

Par

Elyés SAOUDI

Soutenue publiquement le 12/12/2024

Devant le Jury :

Président : Pr. Merzak LARIBI

ENP Alger

Directeur de Thèse : Pr. Nadir MESRATI

ENP Alger

Examineurs :

Pr. Omar BOURAS

USTBlida1

Pr. Mohamed HADJI

USTBlida1

Pr. Samira DJAKNOUN

USTBab Ezzouar

Pr. Mohamed CHITROUB

ENP Alger

ENP 2024

Dédicaces

A mes chers défunts : mon père et ma mère.

A ma femme et mes enfants.

A toute ma grande famille.

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans le concours de personnes qui ont contribué à son élaboration par le biais de conseil et d'expertise.

Je remercie par conséquent :

- Mon encadreur Pr. N. Mesrati pour son apport indispensable aussi bien au niveau scientifique qu'au niveau conseil.
- Dr. M. Ouchabane (CDTA) qui a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de nos expériences.
- Pr. Bradai et son doctorant monsieur Y. Rassim (université Bejaia) pour leur aide précieuse pour la réalisation de l'article.
- Professeurs O. BOURAS, M. HADJI, S. DJAKNOUN, M. CHITROUB pour avoir acceptés d'expertiser notre travail.
- Pr. M. LARIBI d'avoir accepté de présider ce jury.
- A toutes les personnes qui nous ont aidé d'une façon ou d'une autre, de loin ou de près.

ملخص

تضمن بحثنا دراسة تأثير محتوى السيليكون وطبيعة الركيزة على طبقات رقيقة من Al-Si (1% نحاس، 1% مغنيسيوم) المتصلدة بسرعة. لهذا الغرض، تم ترسيب أغشية رقيقة من Al-Si عن طريق طريقة PVD Deposition (Physical Vaporisation) على ثلاث ركائز مختلفة: الفولاذ المقاوم للصدأ والسيليكون والزجاج، ويتم الاحتفاظ بها في درجة حرارة الغرفة. الحد الأدنى لسرعة التبريد التي تم تحقيقها هو حوالي 10^3 درجة مئوية / ثانية. أظهرت اختبارات nanoindentation: أن الصلابة ومقاومة التشوه عن طريق الاحتراق تزيد بشكل ملحوظ حتى 13% Si (محتوى سهل الانصهار) بعد ذلك، ولا تظهر إضافة Si أي تأثير كبير. ينتقل السلوك المرن للأغشية الرقيقة من الوضع البلاستيكي للركائز المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ والسيليكون إلى الوضع المرن إلى حد ما للركيزة الزجاجية. للسيليكون تأثير مفيد على مقاومة التآكل للطلاءات التي تمت دراستها. يبدو الأمر أكثر أهمية بالنسبة للطبقات الموجودة على ركيزة زجاجية مقارنة بكليهما (الركيزة المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ والسيليكون). عمومًا، يعمل السيليكون الذي يحتوي على محتوى سهل الانصهار بنسبة 13% بالوزن على تحسين الخواص الميكانيكية والاحتكاكية بشكل فعال. يتطور حجم البلورات بطريقة معاكسة تمامًا لكثافة التفكك والتشوهات الدقيقة، مع حد أدنى لنفس قيم محتوى السيليكون (10 إلى 12%). وقد أتاح التحليل المجهرى تسليط الضوء على أهمية السيليكون في تكوين المركبات بين المعادن وتأثيره على التوزيع المتجانس لهذه المركبات، وكذلك جزيئات السيليكون وتكريرها. يوضح الاختلاف في سلوك الطبقات الرقيقة المترسبة اعتمادًا على الركيزة المستخدمة أنها تؤثر بشكل مباشر على خصائص صلابتها الهيكلية والميكانيكية.

الكلمات المفتاحية: AISi ، محتوى Si، التصلب السريع، الطلاء، التسنن النانوي، الصلابة النانوية، PVD، المرونة، البنية.

ABSTRACT

Our research consisted of studying the effect of the silicon content and the nature of the substrate on thin layers of Al-Si (1% Cu and 1% Mg) quickly solidified. For this, thin films of Al-Si were deposited by the PVD (Physical Vapor Deposition) method on three different substrates: stainless steel, silicon and glass, maintained at room temperature. The minimum cooling speed achieved is around 10^3 °C/s. Nanoindentation tests have shown that the hardness, resistance to deformation by penetration increases significantly up to 13% Si (eutectic content) beyond, the addition of Si does not show any significant effect. The elastoplastic behavior of thin films goes from a plastic mode for the stainless steel and silicon substrates to a rather elastic mode for the glass substrate. Silicon has a beneficial effect on the wear resistance of the coatings studied. It appears to be much more so for films on a glass substrate than for both (stainless steel and silicon substrate). Overall, silicon with a eutectic content of 13% by weight effectively improves the mechanical and tribological properties. The size of the crystallites evolves in a completely opposite manner to that of the dislocation density and micro-deformations, with a minimum for the same values of silicon content (10 to 12%). The micro-structural analysis made it possible to highlight the importance of silicon in the formation of intermetallic compounds and its influence on the homogeneous distribution of these compounds, as well as of Si particles and their refining. The difference in behavior of the thin layers deposited depending on the substrate used shows that it directly influences their micro-structural and mechanical hardness characteristics.

Keywords: AlSi alloys, Si content, rapid solidification, coating, nanoindentation, nanohardness, PVD, elastoplasticity, structure.

RESUME

Notre recherche a consisté à étudier l'effet de la teneur en silicium et de la nature du substrat sur des couches minces en Al-Si (1%Cu et 1% Mg) solidifiés rapidement. Pour cela, des films minces (sous forme de couches minces) d'Al-Si ont été déposés par la méthode PVD (Physical Vapor Deposition) sur trois substrats différents : acier inoxydable, silicium et verre, maintenus à température ambiante. La vitesse de refroidissement minimale atteinte est de l'ordre de 10^3 °C/s. Les tests de nanoindentation ont montré que la dureté et la résistance à la déformation par pénétration augmentent sensiblement jusqu'à 13% Si (teneur eutectique) au-delà, l'ajout de Si ne montre aucun effet sensible. Le comportement élastoplastique des films minces passe d'un mode plastique pour les substrats inox et silicium à un mode plutôt élastique pour le substrat verre. Le silicium a un effet bénéfique sur la résistance à l'usure des dépôts étudiés. Il paraît l'être beaucoup plus pour les films sur substrat verre que pour les deux (substrat inox et silicium). Globalement, à une teneur eutectique de 13% en poids, le silicium améliore efficacement les propriétés mécaniques et tribologiques. La taille des cristallites évolue de manière complètement opposée à celle de la densité de dislocation et des micro-déformations, avec un minimum pour les mêmes valeurs de teneur en silicium (10 à 12%). L'analyse microstructurale a permis de mettre en évidence l'importance du silicium dans la formation des composés intermétalliques et son influence sur la répartition homogène de ces composés, ainsi que des particules de Si et leur affinage. La différence de comportement des couches minces déposées selon le substrat utilisé, montre que celui-ci influe directement sur leurs caractéristiques microstructurales et mécaniques de dureté.

Mots clé : Alliages AlSi, teneur en Si, solidification rapide, dépôt, nanoindentation, nanodureté, PVD, élastoplasticité, structure.

Liste des figures

Figures

- Figure I.1** : Diagramme d'analyse thermique de la solidification d'un corps pur [2]
- Figure I.2** : Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ d'un corps pur à T_A [2]
- Figure I.3** : Evolution de la structure : a. colonnaire – b. équiaxe en fonction de la concentration de soluté C [3].
- Figure I.4** : a) Schéma d'une structure à la transition colonnaire-équiaxe. b) En haut, structure colonnaire cellulaire. En bas, structure colonnaire dendritique. c) En haut, schéma d'un grain équiaxe globulaire (ou compact). En bas, un grain équiaxe dendritique [4].
- Figure I.5** : Schéma des énergies mises en jeu lors de la nucléation et de la croissance des germes à la surface des échantillons [6].
- Figure I.6** : Fonction caractéristique d'une sphère solide d'aluminium entourée d'aluminium liquide en fonction de son rayon, pour une surfusion de (a) $\Delta T = -0,1^\circ\text{C}$ et (b) $\Delta T = -1^\circ\text{C}$ ainsi que ses composantes surfacique et volumique. R_c est le rayon critique pour la croissance libre.
- Figure I.7** : Forces s'exerçant sur la particule en cours de solidification sur un substrat [8].
- Figure I.8** : Diagramme d'évolution du volume en fonction de la température [15]
- Figure I.9** : la viscosité en fonction de la température réduite lors de la solidification [16]
- Figure I.10** : Distance entre bras dendritiques [24] : λ_1 bras dendritiques primaires (DAS), λ_2 bras dendritiques secondaires (SDAS)
- Figure I.11** Distance entre bras dendritique en fonction de la vitesse de solidification [3]
- Figure I.12** : Evolution de la taille des grains non dendritiques (11 à 13) et des paramètres dendritiques (1 à 10) sur la vitesse de refroidissement à l'état fondu pour les alliages d'aluminium (1 à 8, 11), les alliages de magnésium (9, 12) et les alliages de nickel à température élevée (1, 13) [11].
- Figure I.13** : Diagramme d'équilibre aluminium silicium [32].
- Figure I.14** : Diagramme de phase et les phases correspondantes selon la composition chimique [28].
- Figure I.15** : Abaissement de la température eutectique en fonction du taux de magnésium pour les alliages Al-Si non modifiés et modifiés au strontium [46]
- Figure II.1** : Processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance : (a) déposition, (b) diffusion, (c) nucléation, (d) attachement, (e) détachement, (f) diffusion aux sites adjacents, (g) diffusion par étape, (h) nucléation au-dessus des îlots, (i) formation d'un dimère et (j) atome évaporé [57].
- Figure II.2** : Classification des techniques de dépôt en phase vapeur [60].
- Figure II.3** : Étapes de formation d'une couche mince : (i) nucléation, (ii) croissance de noyaux et formation d'îlots, (iii) coalescence d'îlots et formation de grains, (iv) coalescence de grains, (v) développement d'une couche continue [64].
- Figure II.4** : Modes de croissance d'une couche mince : (a) 3D : formation d'îlots tridimensionnels, (b) 2D – formation de monocouches successives, et (c) mode mixte.
- Figure II.5** : Diagramme des zones de structure en fonction des paramètres de dépôt : (a) Movchan-Demchishin [67], (b) Thornton [68], et (c) Messier [69].
- Figure II.6** : Modèle de zone de microstructure selon Anders 2010 [70] en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, de la température du plasma, et de l'épaisseur totale du film.
- Figure II.7** : Évaporateur par bombardement électronique. [71]
- Figure II.8** : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule [73].
- Figure II.9** : Schéma de principe du dépôt par évaporation par arc électrique [74]
- Figure II.10** : Schéma simplifié d'un évaporateur à induction typique [75].
- Figure II.11** : Schéma de principe du dépôt par pulvérisation cathodique.
- Figure II.12** : Courbe typique d'un cycle charge-décharge de nanoindentation [77]
- Figure II.13** : Aire de contact : projetée (A_p) – développée (A_d) [79]
- Figure II.14** : Illustration schématique des définitions du phénomène de « Sink-in » et « Pile-up » lors de l'enfoncement de l'indent au cours d'un essai de nanoindentation [80]
- Figure II.15** : Exemples schématiques de courbes charge-déplacement pour différents types matériaux. (a) solide élastique, (b) solide cassant, (c) solide ductile, (d) solide cristallin, (e) solide fragile avec fissuration pendant le chargement, et (f) polymère présentant un fluage [78]

Figure II.16 : Images SEM des pointes des pénétrateurs (a) Berkovich, (b) Knoop et (c) à coins de cube utilisés pour les tests de nanoindentation. Le rayon de la pointe d'un pénétrateur pyramidal en diamant typique est de l'ordre de 100 nm. [78]

Figure II.17 : Paramètres d'indentation pour les pénétrateurs (a) sphériques, (b) coniques, (c) Vickers et (d) Berkovich (pas à l'échelle) [84]

Figure II.18 : (a) Géométrie d'un pénétrateur Knoop. (b) La longueur de la diagonale longue de l'empreinte résiduelle reste approximativement la même de la pleine charge au déchargement complet. La taille de la diagonale courte diminue de b à b' en raison de la reprise élastique lors du déchargement.

Figure III.1 : Moulage en sable

Figure III.2 : Grains de matière (chariotage)

Figure III.3 : Technique de montage à froid

Figure IV.1 : Evolution de la dureté des couches minces en fonction de la teneur en Si

Figure IV.2 : Evolution de la dureté et du module élastique des films Al - Si - N des séries B (déposée sur substrat à 200°C) et C (déposée sur substrat à 500°C) en fonction de la composition du silicium, tel que déterminé à partir des mesures de nanoindentation [90].

Figure IV.3 : Dureté des différents substrats

Figure IV.4 : Evolution de la dureté des couches minces en fonction de la dureté du substrat

Figure IV.5 : (a) Courbe charge-déplacement, montrant les valeurs utilisées dans la méthode d'Oliver et Pharr. (b) coupe transversale d'une indentation [105]

Figure IV.6 : Courbes maîtresses d'indentation ($p - h$) pour différents types de comportements matériau et de chargements [106].

Figure IV.7 : graphes de nanoindentation des couches minces sur substrat en Inox : a- AS7, b- AS10, c- AS13 et d- AS22

Figure IV.8 : graphes de nanoindentation des couches minces sur substrat en Silicium : a- AS7, b- AS10, c- AS13 et d- AS22

Figure IV.9 : graphes de nanoindentation des couches minces sur substrat en Verre : a- AS7, b- AS10, c- AS13 et d- AS22

Figure IV.10 : Evolution de la charge appliquée en fonction de la teneur en Si pour différents substrats pour différentes profondeurs de pénétration : Substrat Inox - b) Substrat Silicium - c) Substrat Verre

Figure IV.11 : Evolution du rapport (h_p/h_m) en fonction de la teneur en Si

Figure IV.12 : Géométrie d'indentation montrant l'empilement (Pile-up) et l'enfoncement (Sink-in) [80].

Figure IV.13 : Evolution du rapport (h_p/h_m) en fonction de la nature du substrat

Figure IV.14 : Evolution du rapport H/E en fonction de la teneur en Si

Figure IV.15 : Taille moyenne des particules de Si dans les alliages Al-Si [114]

Figure IV.16 : Evolution du rapport H/E en fonction de la nature du substrat

Figure V.1 : Spectre DRX du dépôt en couche mince Al-Si.

Figure V.2 : Evolution de la taille des cristallites et de la densité des dislocations en fonction de la teneur en silicium.

Figure V.3 : Evolution des micro-déformations en fonction de la teneur en Si

Figure V.4 : Evolution de la surface moyenne des cristaux de Si en fonction de la vitesse de solidification

Figure V.5 : a) Diamètre des cristaux de l'AS22 b) Morphologie des cristaux (AS22)

Figure V.6 : Image MEB de coupe transversale des dépôts Al-Si : a) AS7, b) AS10, c) AS13, AS22

Figure V.7 : Structure des couches pour un substrat à 360°C : a) AS7, b) AS22 et à 25°C : c) AS7, d) AS22

Figure V.8 : Structure microscopique des couches sur substrat à 360°C à 7%Si (a) et 22%Si (b)

Figure V.9 : Micrographie SEM du dépôt tel que pulvérisé ; a) AS7 b) AS10 c) AS13 d) AS22 à fort grossissement.

Figure V.10 : Micrographie MEB du dépôt AS7 : a) amas de particules grossières, b) amas de particules entrelacées.

Liste des tableaux

Tableaux
Tableau I.1 : Alliages à durcissement structural et leurs précipités intermétalliques [31].
Tableau I.2 : Séquence de précipitation de phases intermétalliques dans les alliages hypoeutectiques Al-Si [34]
Tableau II.1 : Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide [61].
Tableau III.1 : Analyses chimiques des alliages utilisés
Tableau III.2 : analyse chimique des alliages Al-Si avec ajout de 1%Cu et 1%Mg
Tableau III.3 : Conditions d'obtention des couches minces en Al-Si (1%Cu et 1%Mg)
Tableau IV.1 : Dureté en fonction de la teneur en Si pour différents types de substrat
Tableau IV.2 : Dureté des différents substrats
Tableau IV.3 : Charge de pénétration appliquée en fonction de la teneur en Si pour des profondeurs de pénétration allant de 50 à 200 nm pour différents substrats : a) Inox, b) Silicium et c) Verre.
Tableau IV.4 : Valeurs du rapport (h_p/h_m) en fonction de la teneur en Si pour différents substrats
Tableau IV.5 : Valeurs de (H/E) en fonction de la teneur en Si pour différents substrats
Tableau V.1 : Résumé des propriétés structurales des couches minces Al-Si en fonction de la teneur en Si
Tableau V.2 : Variation de la surface moyenne des cristaux de Si en fonction de la vitesse de solidification

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale13

Chapitre I : Solidification des métaux et alliages - cas des alliages

Al-Si

I.1. Phénomène de solidification des métaux et alliages.....17

I.1.1. Phénomène de solidification17

I.1.1.1. Introduction17

I.1.1.2. Germination et croissance17

I.1.1.3. Microstructure et solidification18

I.1.1.4. Mécanismes de la germination19

I.1.1.5. Barrière pour la croissance libre20

I.1.1.6. Germination thermique homogène22

I.1.1.7. Germination thermique hétérogène22

I.2. Solidification Rapide24

I.2.1. Introduction24

I.2.2. Principe physique de la solidification rapide24

I.2.3. Structures des alliages d'aluminium solidifiés rapidement.....25

I.2.4. Transition vitreuse26

I.2.5. Aspect cinétique de l'état vitreux27

I.2.6. Solidification rapide et microstructure27

I.3. Alliages Aluminium-Silicium30

I.3.1. Introduction30

I.3.2. Généralités sur les alliages d'aluminium31

I.3.3. Physico-chimie des alliages Al-Si32

I.3.3.1. Diagramme d'équilibre Al-Si32

I.3.3.2. Phases intermétalliques et précipités33

I.3.3.3. Effet de la vitesse de solidification34

I.3.3.4. Effet de la modification chimique35

I.3.4. Alliages Al-Si-Mg ; Al-Si-Cu ; Al-Si-Cu-Mg36

I.3.4.1. Système d'alliage Al-Si-Mg36

I.3.4.2. Système d'alliage Al-Si-Cu37

Chapitre II : Formation des couches minces et étude des propriétés par nanoindentation

II.1. Formation de couches minces40

II.1.1. Notions de couches minces40

II.1.2. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince41

II.1.2.1. Processus atomistiques de croissance des films et paramètres de dépôt41

II.1.2.2. Techniques d'élaboration des couches minces42

II.1.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)43

II.1.2.4. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)44

II.1.3. Dépôt en couches minces en phase vapeur par voie physique (PVD)45

II.1.3.1. Croissance et microstructure des couches minces45

II.1.3.2. Microstructure de couches minces déposées par PVD	48
II.1.4. Procédés PVD (Physical Vapour Deposition) de dépôt de couches minces.....	51
II.1.4.1. Evaporation sous vide	52
II.1.4.1.1. Evaporation par bombardement d'électrons	52
II.1.4.1.2. Evaporation par effet joule (résistance)	52
II.1.4.1.3. Evaporation par arc électrique	53
II.1.4.1.4. Evaporation par induction	54
II.1.4.2. Pulvérisation cathodique (PVD)	54
II.2. Nanoindentation	56
II.2.1. Principe de la nanoindentation	56
II.2.2. Test de nanoindentation	59
II.2.3. Types de pénétrateur	60
II.2.4. Dureté et module d'indentation	62
II.2.4.1. Pénétrateur Sphérique	62
II.2.4.2. Pénétrateur Vickers	63
II.2.4.3. Pénétrateur Berkovich	63
II.2.4.4. Pénétrateur Knoop	64
Chapitre III : Préparation des couches minces – Techniques expérimentales	
III.1. Préparation des couches minces	66
III.1.1. Elaboration des alliages et Al-Si (avec 1% Cu et 1% Mg)	66
III.1.2. Préparation des substrats	67
III.1.3. Elaboration des couches minces.....	68
III.1.4. Système d'évaporation thermique (PVD) utilisé pour le dépôt des couches minces...	69
III.2. Techniques expérimentales	70
III.2.1. Nanoindentation	70
III.2.2. Microscopie optique	70
III.2.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	70
III.2.4. Diffraction de rayons X	70
Chapitre IV : Etude expérimentale du comportement de dureté, élastoplastique et à l'usure des couches minces Al-Si	
IV.1. Comportement de dureté	72
IV.1.1. Effet de la teneur en silicium sur la dureté des couches déposées	72
IV.1.2. Effet de la nature du substrat sur la dureté des couches déposées	75
IV.1.3. Conclusion	79
IV.2. Comportement élastoplastique et à l'usure	80
IV.2.1. Comportement élastoplastique des couches déposées	80
IV.2.1.1. Etude du comportement en charge des couches déposées	81
IV.2.1.2. Etude de l'élastoplasticité des couches déposées en fonction du rapport (h_p/h_m) ...	85
IV.2.2. Comportement à l'usure des couches déposées	89
IV.2.3. Conclusion	91
Chapitre V : Analyse structurale et microscopique des couches minces Al-Si	
V.1. Analyse structurale	94
V.1.1. Analyse aux rayons X	94
V.1.2. Analyse de la morphologie structurale des couches minces	96
V.1.3. Analyse de l'influence des facteurs : taille des cristallites, densité des dislocations et micro-déformations sur l'évolution des couches minces	98
V.1.4. Conclusion	103

V.2. Observations microscopiques	104
V.2.1. Détermination de la vitesse de solidification	104
V.2.2. Microstructure des couches minces	106
V.2.3. Analyse microstructurale	110
V.2.4. Conclusion	112
Conclusion générale	113
Références bibliographiques	117
Annexes	

Introduction générale

Depuis les années 90, l'élaboration des matériaux sous forme de couches minces s'est développée de manière importante car elles représentent un fort potentiel pour l'amélioration des performances des surfaces sur lesquelles elles sont déposées. Leurs applications sont devenues très variées et de plus en plus grandissante et dans différents domaines allant de l'optique à l'électronique, aux semi-conducteurs, l'énergie solaire, les revêtements protecteurs, les capteurs, les dispositifs médicaux, les revêtements anti-reflets, les revêtements catalytiques, etc. Dans l'industrie du luxe, elles sont utilisées pour créer des finitions précision sur différents types de bijoux pour lui donner une apparence luxueuse et précieuse.

En effet, ces dépôts surclassent généralement les traitements de durcissement superficiel traditionnels tant par leur propriétés intrinsèques (dureté, module de Young...) que par leur résistance aux tests d'usure classique. Rappelons que l'on parle de couche mince dans le cas de dépôts d'épaisseur comprise entre quelques micro mètres. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat lors de l'élaboration du revêtement. Il faut savoir qu'une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite par rapport à la forme massive. Cette quasi-bidirectionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau, les effets des limites géométriques ne pouvant plus être négligés. Une couche mince est de plus, toujours solidaire du substrat sur lequel elle est déposée, même s'il est possible de les séparer après dépôt.

Dans ce cadre, les alliages Al-Si sont très largement utilisés dans différentes industries en particulier, l'industrie automobile et aérospatiale ou ils sont bien connus pour leur haute résistance spécifique, à l'usure et à la corrosion. Les alliages Al-Si sont connus pour leur haute résistance spécifique couplée à leur bonne résistance à l'usure, ainsi que leur bonne coulabilité et soudabilité. Pour les hypersiliciés, il faut ajouter une bonne rigidité spécifique, une bonne résistance à chaud et une faible dilatation thermique. Toutes ces caractéristiques permettent aux

alliages Al-Si d'être largement utilisés dans différentes industries et en particulier, l'industrie automobile et aérospatiale.

Pour atteindre une résistance élevée et une bonne ductilité, les alliages commerciaux Al-Si sont normalement alliés au Mg et / ou au Cu. D'une part, l'addition de Mg aux alliages Al-Si augmente la résistance de la matrice, mais diminue la ductilité. De plus, les précipités dans les alliages Al-Si-Mg ont tendance à devenir grossiers à haute température. D'autre part, les alliages Al-Si-Cu se prêtent mieux aux traitements thermiques et ont une meilleure résistance à haute température par rapport aux alliages Al-Si-Mg, mais ils sont sensibles à la fissuration et à la corrosion intergranulaire à chaud.

Il a été constaté que la solidification des alliages Al-Si-Mg, quel que soit le type de moule utilisé pour la coulée, donnait les meilleures performances mécaniques (limite d'élasticité et résistance à la traction en particulier) pour un extremum avoisinant 1,5% Cu en poids. Un effet similaire a été trouvé en présence de Mg et qui améliorerait aussi la dureté et la résistance à la traction des alliages Al-Si par le biais de la formation des précipités Mg_2Si et affinerait le silicium eutectique.

Il s'avère donc qu'augmenter les qualités et diminuer les défauts des alliages Al-Si soit lié principalement à la présence simultanée du Mg et du Cu d'un côté et au traitement thermique de l'autre. Ces deux facteurs agissent sensiblement sur les caractéristiques structurales de l'alliage. En tant que revêtements, les hypersiliciés ont une bonne résistance à l'oxydation. Quant serait-il s'ils étaient appliqués en tant que dépôts ?

En tant que dépôts, ils sont aussi utilisés dans l'élaboration de matériaux thermoélectriques, permettant de convertir la chaleur perdue en électricité et qui est devenue l'une des technologies clés de renouvellement de l'énergie, étant donné qu'une énorme quantité d'énergie mondiale est gaspillée sous forme de chaleur. Leurs applications deviennent de plus en plus variées et dans différents domaines tel que l'optique, l'électronique, la médecine, etc. En effet, ces dépôts sont en train de surclasser les traitements de durcissement superficiel traditionnels aussi bien par leurs propriétés mécaniques que structurales. Les alliages Al-Si en tant qu'alliages légers montraient déjà des propriétés remarquables et en tant que dépôts montrent de nouvelles propriétés qu'ils n'avaient pas sous la forme de produits massifs.

C'est ce qui nous a motivé à étudier certaines propriétés mécaniques et structurales des alliages Al-Si sous forme de dépôts. Pour cela, nous avons pensé de coupler les avantages des éléments

d'addition avec ceux du traitement thermique. Par conséquent, nous avons choisis d'étudier en tant que dépôt (dépôt en couches minces) les alliages Al-Si avec des teneurs de 7 à 22%Si et avec un ajout de 1% Cu et 1% Mg d'une part et obtenues par solidification rapide d'autre part.

Nous avons donc organisé notre thèse de recherche en cinq chapitres clôturés par une conclusion générale. Dans le premier chapitre, nous avons traité certains aspects théoriques de la solidification des métaux et alliages et en particulier le cas des alliages Al-Si. Dans le deuxième chapitre des notions sur la formation des couches minces et l'étude des propriétés par nanoindentation ont été abordés. Dans le troisième chapitre nous avons montré comment nos couches minces ont été préparées ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation. Dans le quatrième chapitre, l'étude expérimentale du comportement de dureté, élastoplastique et à l'usure des couches minces en Al-Si a été bien mis en évidence. Dans le cinquième chapitre, on a procédé à une analyse structurale et microscopique de nos couches minces a été réalisée. Nous avons terminé notre thèse par une conclusion générale.

Chapitre I

Solidification des métaux et alliages - cas des alliages Al-Si

I.1. Phénomène de solidification des métaux et alliages

I.1.1. Phénomène de solidification

I.1.1.1. Introduction

La première étape lors d'une transition de phase est la formation d'agrégats de la nouvelle phase à l'échelle atomique. Ce phénomène appelé germination est crucial dans de nombreuses disciplines scientifiques allant de l'astrophysique à la biologie. C'est également un phénomène de premier ordre en métallurgie pour la compréhension de la formation des microstructures : la taille et la forme des grains dans les métaux et leurs alliages déterminent leur performance dans les applications structurales et fonctionnelles.

Dans le domaine de la solidification en particulier, il est courant d'inhiber ou de promouvoir la germination pour obtenir la microstructure souhaitée. Une solidification dirigée permet d'obtenir des grains colonnaires dont les joints de grain sont parallèles à la direction de sollicitation ou un mono-cristal, et permet d'augmenter la résistance au fluage à haute température. D'un autre côté, pour des applications structurales à température ambiante des grains équiaxes fins sont généralement souhaités car ils permettent d'augmenter la résistance mécanique et la ténacité. La plupart des produits métalliques sont issus d'un procédé de solidification (fonderie, coulée continue ou en lingot) et même s'ils subissent des traitements thermomécaniques ultérieurs, leur microstructure finale est fortement affectée par la microstructure de solidification [1].

I.1.1.2. Germination et croissance

Habituellement, la solidification d'un alliage liquide se fait en deux étapes : une étape de **germination** (aussi appelée **nucléation**) suivie d'une étape de **croissance**. Lors de la solidification d'un corps pur, la courbe d'analyse thermique enregistrée descend généralement, en dessous de la température théorique de solidification créant ainsi une différence de température ΔT appelée **surfusion**. Après un temps d'incubation, la température commence à remonter indiquant le début de cristallisation (Figure I.1) Les premiers germes stables (agglomérats d'atomes sous forme cristalline) commencent à apparaître. Cette phase de **germination** est suivie par la suite par une phase de **croissance** [2] (Figure I.2)

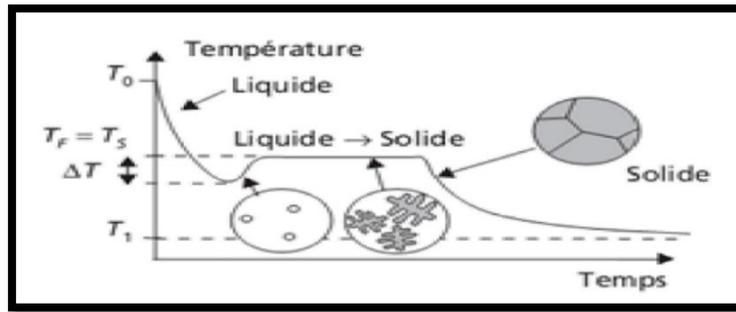


Figure I.1 : Diagramme d'analyse thermique de la solidification d'un corps pur [2]

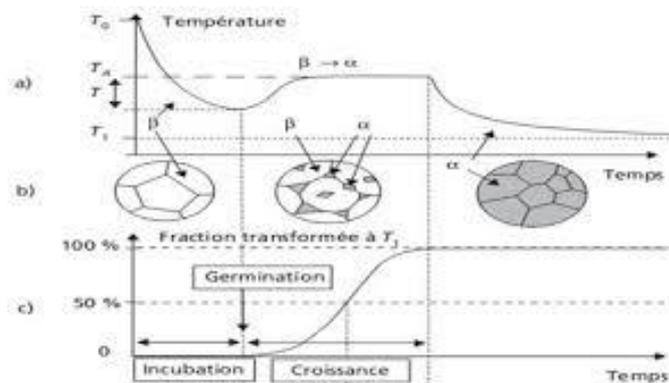


Figure I.2 : Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ d'un corps pur à T_A [2]

I.1.1.3. Microstructure et solidification

La majorité des microstructures formées lors de la solidification et selon la concentration du soluté, peuvent être groupées en deux catégories [3] :

- Structure eutectique** : caractérisée par la croissance simultanée avec une même interface de deux (ou plusieurs) phases. Cette forme de croissance est appelée *croissance couplée*.
- Structure dendritique** : caractérisée par la croissance d'une phase sous forme de sapin avec une interface non isotherme.

Les microstructures eutectiques et dendritiques peuvent apparaître sous forme *colonnaire* ou *équiaxe* (Figure I.3). Dans certains cas, la morphologie colonnaire peut être **cellulaire** et l'on peut obtenir en plus des grains dendritiques équiaxes, des grains globulaires équiaxes [4] (Figure I.4).

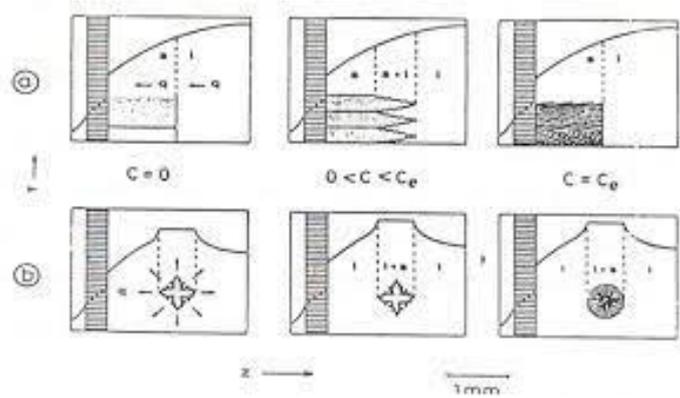


Figure I.3 : Evolution de la structure : a. colonnaire – b. équiaxe en fonction de la concentration de soluté C [3].

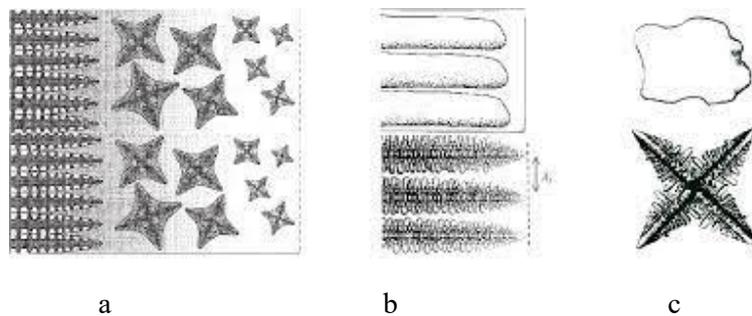


Figure I.4 : a) Schéma d'une structure à la transition colonnaire-équiaxe. b) En haut, structure colonnaire cellulaire. En bas, structure colonnaire dendritique. c) En haut, schéma d'un grain équiaxe globulaire (ou compact). En bas, un grain équiaxe dendritique [4].

I.1.1.4. Mécanismes de la germination

La thermodynamique nous indique que sous la température de fusion d'un système homogène, celui-ci est plus stable sous la forme solide. Cependant, la solidification n'est pas instantanée et pour comprendre le phénomène de naissance et de croissance des grains, la thermodynamique n'est plus suffisante car nous sommes hors équilibre. Il est donc nécessaire d'étudier la cinétique de la solidification en considérant les contraintes s'exerçant sur le système lors de sa solidification.

Afin d'étudier la formation du premier solide, nous définissons les termes utilisés par la suite. Les clusters d'atomes de structure cristalline qui se forment spontanément dans le liquide sont appelés embryons ou germes. Si ces embryons ou germes sont trop petits, ils sont instables et refondent. Dans le cas contraire, ils donnent naissance à des grains [5]. Les germes ainsi formés croissent par ajout d'adatoms (un adatome est un atome isolé au contact de la surface d'un cristal) ou d'un autre germe. Ceci entraîne une augmentation du

volume des germes permettant au système de minimiser son énergie libre. Ce phénomène est toutefois contrebalancé par l'énergie nécessaire à l'accroissement de la surface résultant de cette augmentation de volume [6] (Figure I.5).

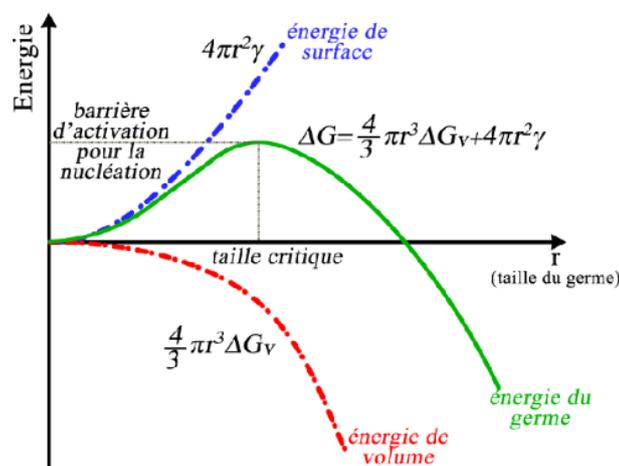


Figure I.5 : Schéma des énergies mises en jeu lors de la nucléation et de la croissance des germes à la surface des échantillons [6].

Les clusters peuvent se former spontanément au sein du liquide ou sur un substrat. Nous entendons par substrat une particule étrangère présente dans le métal liquide ou encore une interface telle le moule. Des particules étrangères sont toujours présentes dans le métal. Lorsqu'elles sont volontairement ajoutées au métal pour favoriser la formation de grains, on les appelle particules affinantes, car elles permettent d'affiner la taille finale des structures. La germination correspond au passage de l'état de germe à celui de grain. Les particules affinantes sont alors dites activées [5].

I.1.1.5. Barrière pour la croissance libre

Le modèle décrit ci-dessous est développé dans Lesoult G. 2001 [7] et résumé dans Dantzig J.A. 2009 [8]. Considérons un système unaire fermé dans lequel se trouve une phase solide sphérique entourée de la phase liquide majoritaire. On suppose que ce système est contenu dans un réservoir à pression P_0 et température T_0 constantes. La fonction caractéristique de ce système est alors :

$$G = E + P_0V - T_0S \quad (I.1)$$

Le système diphasique est à l'équilibre si et seulement si la variation de G au cours d'une transformation élémentaire du système est nulle, avec la variation s'exprimant :

$$dG = (P_0 - P_l)dV + \left(P_l - P_s + \frac{2\gamma_{sl}}{r}\right)dV_s + (T_l - T_0)dS_l + (T_s - T_0)dS_s + (\mu^s - \mu^l)dn_s \quad (I.2)$$

Avec $S = S_l + S_s$ l'entropie du système, $V = V_l + V_s$ son volume, $n = n_l + n_s$ son nombre de moles, et μ^i , T_i et P_i respectivement le potentiel chimique, la température et la pression de la phase i . γ_{sl} correspond à l'énergie interfaciale et r au rayon de la sphère solide. En supposant l'équilibre thermique et mécanique atteint, le système est à l'équilibre lorsque :

$$(\mu^s - \mu^l)dn_s = 0 \quad (I.3)$$

Quand la surfusion $\Delta T = T_0 - T_f$ est faible (avec T_f la température de fusion du système) on peut approximer :

$$\Delta^s_1 G_m(T_f, P_0) \approx -\Delta^s_1 S_m(T_f, P_0) \cdot \Delta T \quad (I.4)$$

Donc la fonction caractéristique du système peut s'écrire :

$$-\Delta^s_1 S_m \frac{(T_f, P_0)}{V^s_m} \Delta T \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \quad (I.5)$$

Avec V^s_m le volume molaire de la phase solide et $\Delta^s_1 G_m(T_f, P_0)$ l'entropie molaire de solidification à la température T_f et à la pression P_0 (de signe négatif). Le premier terme correspond à l'énergie relâchée lors de la solidification lorsque, et le second terme correspond à l'énergie nécessaire à la création de la surface d'interface. En considérant les valeurs de ces grandeurs pour l'aluminium (Dantzig J.A. 2009) [8] et en prenant une surfusion $\Delta T = -0,1^\circ\text{C}$ ou $\Delta T = -1^\circ\text{C}$ (correspondant aux ordres de grandeurs des surfusions obtenues expérimentalement), on peut voir l'importance de chaque terme sur l'évolution de la fonction caractéristique (Figure I.6):

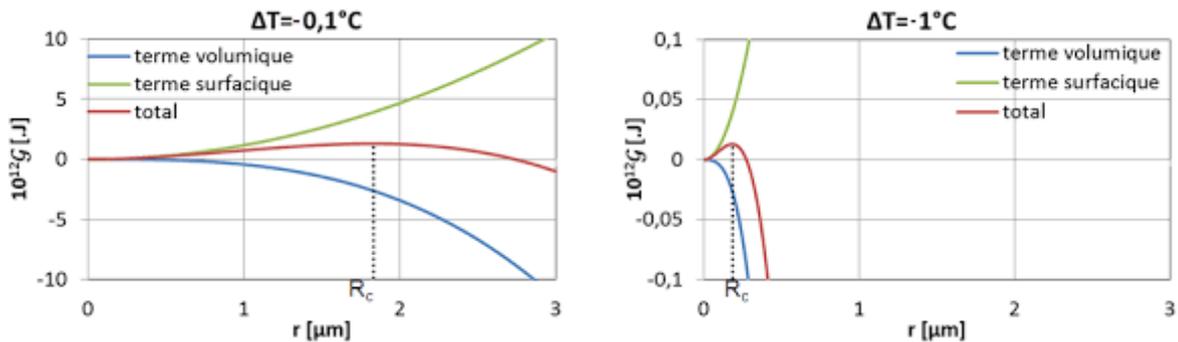


Figure I.6 : Fonction caractéristique d'une sphère solide d'aluminium entourée d'aluminium liquide en fonction de son rayon, pour une surfusion de (a) $\Delta T = -0,1^\circ\text{C}$ et (b) $\Delta T = -1^\circ\text{C}$ ainsi que ses composantes surfacique et volumique. R_c est le rayon critique pour la croissance libre.

Pour des rayons faibles, l'énergie nécessaire à l'augmentation de la surface est trop importante vis-à-vis de l'énergie libérée par le phénomène de solidification, donc la croissance est impossible : l'embryon est refondu. Il faut atteindre un rayon critique R_c (noté en pointillés sur la Figure I-1) tel que ces deux énergies se compensent :

$$\frac{dG}{dr} < 0 \rightarrow R > R_c = \frac{2\gamma_{sl} \cdot V_m^s}{\Delta^s_{sl} S_m(T_f, P_0)} \cdot \Delta T = -\frac{2\Gamma}{\Delta T} \quad (I.6)$$

Avec Γ le coefficient de Gibbs-Thomson. La formation d'un embryon stable nécessite donc l'apport extérieur d'énergie :

$$\Delta G_{\text{homo}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 \cdot V_m^s \cdot m^2}{[\Delta^s_{sl} S_m(T_f, P_0) \cdot \Delta T]^2} \quad (I.7)$$

I.1.1.6. Germination thermique homogène

Plusieurs théories tentent d'expliquer la formation de ces clusters d'atomes, appelés embryons, qui, s'ils atteignent une taille critique, deviennent des grains. Une première façon de concevoir la formation des grains est de la considérer comme un phénomène homogène thermiquement activé. L'agglomération aléatoire d'atomes dans le bain liquide dépend alors de la fréquence de vibration des atomes et de la probabilité pour un embryon de capturer un nouvel atome. La densité d'embryons atteignant le rayon critique dépend donc directement de l'agitation thermique. Le taux de germination I_{homo} , soit le taux de formation de grains à partir d'embryons noté $dN(t)/dt$ peut alors être exprimé en considérant l'énergie atomique décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann comme une fonction de la température :

$$I_{\text{homo}} = I_0 \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{homo}}}{k_B T}\right] \quad (I.8)$$

Cependant, ce modèle amène à la conclusion que la germination est extrêmement lente tant que la surfusion n'est pas très importante (plusieurs dizaines de degrés). En pratique, quelles que soient les dimensions du système et les conditions de refroidissement, de telles surfusions ne sont pas atteintes. Cela implique que d'autres mécanismes sont à l'origine de la germination.

I.1.1.7. Germination thermique hétérogène

En pratique, des particules étrangères sont souvent le déclencheur principal de la solidification. Ces particules jouent le rôle de substrat : selon leur structure et leur composition, il va être plus ou moins intéressant énergétiquement pour les atomes de se fixer et de solidifier. En effet, les valeurs relatives des énergies d'interface des couples considérés parmi les trois phases solide, liquide et substrat dictent le comportement du système (Figure I.7):

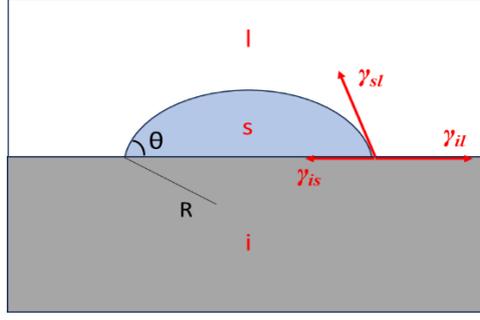


Figure I.7 : Forces s'exerçant sur la particule en cours de solidification sur un substrat [8].

Avec γ_{sl} l'énergie d'interface solide-liquide, γ_{il} l'énergie d'interface particule affinant liquide et γ_{is} l'énergie d'interface particule affinant-solide. L'équation de Laplace-Young donne la relation entre ces énergies d'interface définissant l'angle de mouillage (l'angle de contact entre la particule affinant et le solide noté θ):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{il}-\gamma_{is}}{\gamma_{sl}} \quad (\text{I.9})$$

Il faut donc $\left| \frac{\gamma_{il}-\gamma_{is}}{\gamma_{sl}} \right| \leq 1$ pour que la phase solide se développe sous la forme d'une calotte sphérique sur la particule affinant. L'expression de G est modifiée pour prendre en compte les 3 interfaces et sachant que $dA^{il} = -dA^{is}$, sa variation infinitésimale peut s'écrire :

$$dG = \Delta^s \mathcal{S}_m \frac{(T_f, P_0)}{V_m^s} \Delta T dV^s + (\gamma_{il} - \gamma_{is}) dA^{is} + \gamma_{sl} dA^{sl} \quad (\text{I.10})$$

$$\Delta G_{hete} = f(\theta) \Delta G_{homo} \text{ avec } f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \quad (\text{I.11})$$

Donc le rayon critique pour la germination reste le même que celui estimé dans le cas d'une germination homogène mais l'énergie à fournir est réduite par un facteur $f(\theta)$. La croissance libre est donc possible dès une surfusion $\Delta T_{hété}$ plus faible en valeur absolue que la surfusion limite ΔT_{homo} nécessaire lorsque le grain se forme de façon homogène. La surfusion $\Delta T_{hété}$ se rapproche des valeurs obtenues expérimentalement.

Désormais, chaque atome n'est plus un site potentiel pour la germination, mais seules les particules étrangères le sont. Le taux de formation des grains dépend donc également de la densité de particules étrangères. Il y a saturation et le taux de formation des grains devient nul dès lors que toutes les particules étrangères sont activées.

I.2/ Solidification Rapide

I.2.1. Introduction

Le procédé de la solidification rapide (SR) ouvre de nouveaux horizons pour le développement des alliages. Les produits commerciaux peuvent avoir de nouvelles compositions qui peuvent conduire à des structures inhabituelles et des propriétés excellentes. En général, la solidification par trempe rapide du liquide peut conduire à des solutions solides sursaturées, à des phases métastables et même amorphes, à augmenter l'homogénéité chimique et les limites de solubilité de l'alliage, à une diminution de la taille des grains et à produire de nouvelles structures microcristallines. L'amélioration de certaines propriétés de l'alliage est le résultat d'une ou plusieurs de ces transformations [9]. Pour les alliages d'aluminium, la solidification rapide peut souvent conduire à l'amélioration de leurs propriétés mécaniques ou thermiques [10].

La solidification rapide est un processus métastable qui entraîne un sous-refroidissement important du métal en fusion conduisant à un raffinement des caractéristiques microstructurales et à des effets constitutionnels tels que l'extension des limites de solubilité, la synthèse de nouvelles phases cristallines et la formation de verres métalliques [11].

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

I.2.2. Principe physique de la solidification rapide

Dans la physique moderne, la chaleur transférée par conduction dans les alliages fondus (aucune énergie interne générée) est régie par l'équation de Fourier de transfert de chaleur. Cette équation indique que la quantité de chaleur transférée par unité de temps à travers une zone A est proportionnelle au gradient de température [12] :

$$Q \cdot \partial T / \partial x = -\lambda A \partial T / \partial x \quad (I.12)$$

Q (W) est le taux du transfert de la chaleur à travers la section A , λ (W/m°C) est la conductivité thermique de la matière, A (m²) la section à travers laquelle la chaleur est transférée, T (°C) la température et x (m) la distance normale à la section A . Généralement, les alliages peuvent être considérés comme isotropes. Par conséquent, pendant la solidification, l'équation de la conduction de la chaleur à trois dimensions des alliages fondus est donnée par [13] :

$$\partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2 + \partial^2 T / \partial z^2 = (1/\alpha) \partial T / \partial t \quad (\text{I.13})$$

où α (m² /s) est appelé la diffusivité thermique de la matière. Les structures ainsi formées dépendent du système de refroidissement particulier. La pulvérisation des poudres, melt-spinning et chauffage de laser sont les méthodes les plus populaires. Un certain taux de refroidissement (vitesse de solidification) dT/dt limite le nombre de sauts atomiques. Le taux de refroidissement dépend de la différence de la température qui diminue avec le temps [14] :

$$dT/dt = k (T - T_0) \quad (\text{I.14})$$

et sur la position x à l'intérieur du matériau :

$$dq/dt = \lambda dT/dx \quad (\text{I.15})$$

La gamme entre la solidification rapide (SR) et la solidification ordinaire dans un corps comprend beaucoup d'ordres de grandeur : 10^8 K/s $>$ dT/dt $>$ 10^8 K/s. Pour l'analyse de la relaxation, réactions de décomposition et de cristallisation, il est plus commode d'employer le traitement thermique isotherme, pendant une période à $T=Constante$. Le nombre moyen de sauts atomiques qui ont lieu pendant cette période est commandé par le coefficient de diffusion :

$$D = D_0 \exp^{-Q/RT} \quad (\text{I.16})$$

I.2.3. Structures des alliages d'aluminium solidifiés rapidement

Les alliages d'aluminium solidifiés rapidement peuvent se classer en trois groupes [14]:

- ▶ Les alliages de premier groupe haute solidité et résistance à la corrosion élevée, basse densité, bonnes résistances mécaniques. Ils contiennent un élément d'addition ou plus avec un maximum de solubilité solide plus de 2 % at. Ces types d'alliages sont préparés usuellement par atomisation.

- ▶ Les alliages de second groupe sont basés au lithium additionné avec d'autres éléments tels que le cuivre, magnésium et zirconium.

- ▶ Les alliages du troisième groupe consistent à l'addition de deux ou plus d'éléments insolubles, tels que métal de transition et les éléments de terre rare.

I.2.4. Transition vitreuse

En général, la synthèse d'un verre consiste à porter les différents précurseurs qui le constituent à suffisamment haute température pour former un bain liquide homogène, qui est ensuite refroidi rapidement (trempe) pour former un solide. On définit la transition vitreuse comme l'intervalle de températures sur lequel le matériau passe de l'état liquide visqueux à l'état solide vitreux. Au cours du refroidissement, la phase liquide voit son volume ou son enthalpie varier (Figure I.8). Tout d'abord, lors de la diminution de température, le bain se contracte alors que sa viscosité augmente. Il atteint ensuite sa température de cristallisation (T_x) à partir de laquelle deux phénomènes peuvent avoir lieu : soit le liquide cristallise, soit il passe à l'état de liquide surfondu. Dans le premier cas, on observe une solidification à température constante, qui entraîne une discontinuité dans l'évolution du volume en fonction de la température. La variation est ensuite plus lente (courbe rouge Figure I.8). Dans le second cas, le bain se contracte à la même vitesse qu'aux températures supérieures à T_x jusqu'à une température dite « de transition vitreuse » (T_g). On observe à T_g un changement de pente dans la courbe décrivant la variation du volume en fonction de la température (Courbes bleues Figure I.8). Par convention, on définit de façon plus précise la T_g comme la température à laquelle la viscosité du matériau atteint 10^{13} poises. La formation d'un verre est alors possible si la vitesse de refroidissement est assez élevée. On peut ainsi former des verres physiquement différents (densité, valeur de la T_g , etc.) bien qu'ils soient de même composition, en jouant sur la trempe. La Figure I.8 (courbes bleues) décrit la formation de deux matériaux vitreux (Verre et Verre') pour différentes vitesses de refroidissement [15].

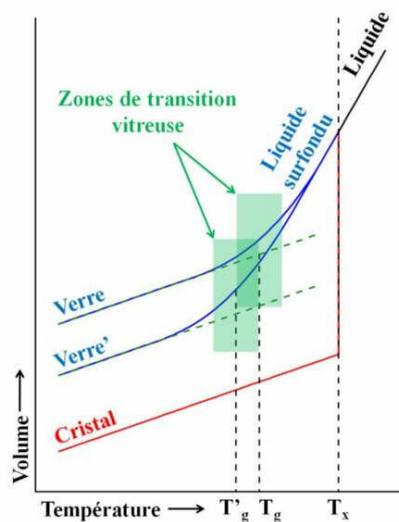


Figure I.8 : Diagramme d'évolution du volume en fonction de la température [15]

I.2.5. Aspect cinétique de l'état vitreux

Généralement, la solidification rapide a pour but ultime d'obtenir des structures amorphes dont les produits sont appelés *verres métalliques*. Expérimentalement, le paramètre clef de la formation du verre métallique est la viscosité η ou son inverse, la mobilité atomique. Comme le montre le schéma de la Figure 1.9, à l'état liquide, la viscosité d'un métal a des valeurs inférieures à l'unité. Lorsque l'alliage fondu est trempé pour éviter la cristallisation, la viscosité augmente rapidement en dessous de T_l . À des températures près de T_g , la configuration atomique devient gelée (accompagné de la baisse d'entropie configurationnelle) à cause de la haute viscosité qui empêche le réarrangement structural. Cette transition vitreuse d'origine cinétique se manifeste par un changement discontinu des pentes de courbes de contraction thermique et une discontinuité de la pente logarithmique de la viscosité $\eta(T)$ telles que montrées dans la Figure 1.9. Les atomes n'ont alors plus le temps de se réarranger, ils restent dans une structure atomique correspondant à celle du liquide figé par la trempe à T_g . Cet état vitreux non relaxé appelé « verre isoconfigurationnel » correspond à une densité atomique et un taux de défauts et de volume libre caractéristique de son état de liquide sous-refroidi [16].

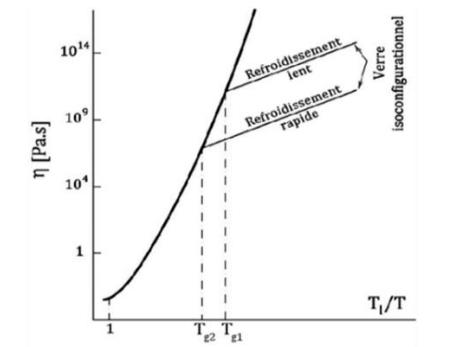


Figure I.9 : la viscosité en fonction de la température réduite lors de la solidification [16]

I.2.6. Solidification rapide et microstructure

La solidification rapide agit sensiblement sur les macros et microségrégations. Elle fait obstacle à la diffusion des éléments à grande distance. Par exemple le phosphore et le soufre ne peuvent pas migrer vers les joints de grains, ce qui permet d'éviter la fragilité de la structure. Un autre exemple significatif est la présence d'oxygène dans les lingots. Dans le cas d'une solidification conventionnelle, la ségrégation de l'oxygène diffusant dans des régions sensibles (exemple le cœur du lingot) diminue les performances du matériau. Par contre, dans le cas de la solidification rapide, l'oxygène est mieux distribué et apparaît sous forme de petites particules finement dispersées [17]. Au niveau de la solubilité des éléments à l'état solide, elle augmente

dans le cas d'une solidification rapide. La solubilité des alliages d'aluminium peut atteindre des dizaines de fois la solubilité habituelle dans le cas des vitesses classiques [18, 19].

Plus la vitesse de solidification est importante, plus les dimensions des dendrites sont petites (Figure I.10) et plus la structure est fine. La Figure I.11 nous donne une idée des valeurs des distances inter dendritique DAS (Dendrite Arm Spacing) en fonction de la vitesse de solidification pour différents alliages et formes d'acier [3]. La structure dendritique est une forme de base dans les alliages à solidification rapide, jusqu'à une vitesse de refroidissement de 10^5 à 10^6 K/s. Une étape importante dans l'étude de la structure dendritique a été la découverte à la fin des années 1940 de la dépendance hyperbolique de l'espace entre les branches des dendrites secondaires (SDAS) et la vitesse de solidification [20,21].

$$v = (A/d)^{(1/n)} \quad (I.17)$$

où d est l'espace entre branches dendritiques secondaires (SDAS) mesuré en μm , v est la vitesse de refroidissement en K/s. A et n sont des constantes liées aux propriétés de l'alliage [22, 23].

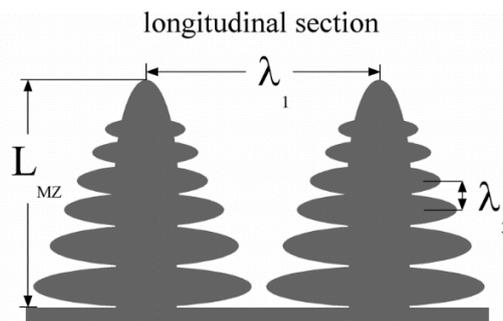


Figure I.10 : Distance entre bras dendritiques [24] : λ_1 bras dendritiques primaires (DAS), λ_2 bras dendritiques secondaires (SDAS)

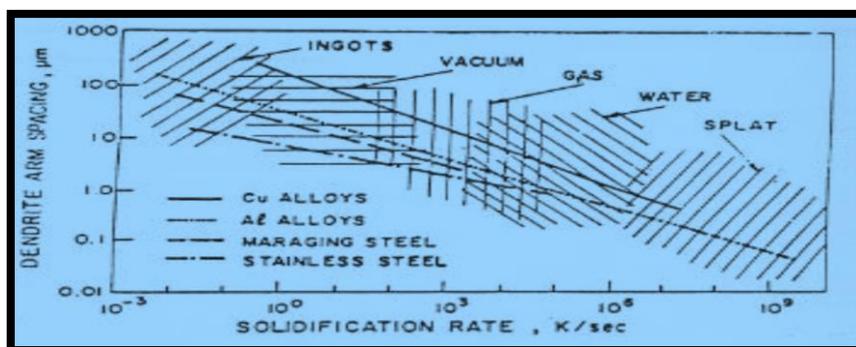


Figure I.11 Distance entre bras dendritique en fonction de la vitesse de solidification [3]

Le mécanisme par lequel la taille des grains est influencée par la vitesse de refroidissement a été découvert par Vladimir I. Dobatkin et ses collègues de l'Institut panrusse des alliages légers. Il a été montré qu'il est possible d'obtenir une structure non dendritique quelle que soit la vitesse de refroidissement et que la taille des grains ne dépendra pas d'autres facteurs que celui de la vitesse de refroidissement. L'affinement de la taille des grains n'est obtenu que par une augmentation de la vitesse de refroidissement et par conséquent, la courbe des paramètres dendritiques présente une taille de grain limite inférieure en fonction de la vitesse de refroidissement (Figure I.12). Au-dessus de cette limite, on trouve des grains de dendrites.

Dans des lingots de différentes tailles et formes, pour des alliages d'aluminium et de magnésium, une structure non dendritique a été obtenue grâce à l'intensification de la nucléation au moyen de modificateurs combiné à un traitement ultrasonique (cavitation). Dans les granulés, la structure non dendritique a été obtenue par atomisation ultrasonique avec un effet de cavitation sur la masse fondue avant solidification et dans les flocons en réponse à un sous-refroidissement profond de pré cristallisation [11].

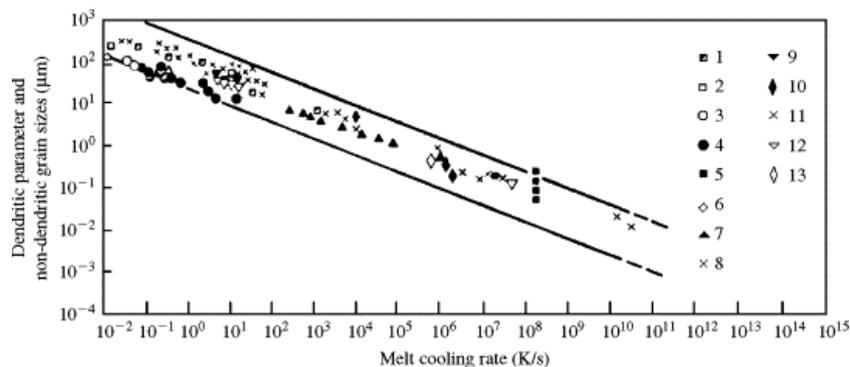


Figure I.12 : Evolution de la taille des grains non dendritiques (11 à 13) et des paramètres dendritiques (1 à 10) sur la vitesse de refroidissement à l'état fondu pour les alliages d'aluminium (1 à 8, 11), les alliages de magnésium (9, 12) et les alliages de nickel à température élevée (1, 13) [11].

I.3. Alliages Aluminium-Silicium

I.3.1. Introduction

Les alliages aluminium-silicium sont couramment utilisés pour un large éventail d'applications. Ces alliages se caractérisent par leur faible densité, leur faible point de fusion, la très faible solubilité des gaz (à l'exception de l'hydrogène), leur excellente coulabilité et leur bonne résistance à la corrosion. De plus, en raison de leur rapport résistance/poids, élevé, de leur haute résistance à l'usure, de leur haute réflectivité et de leur excellente conductivité thermique et électrique, les alliages d'aluminium sont désormais largement utilisés dans de nombreux domaines, notamment dans les industries : automobile, maritime et aérospatiale [25]. Ils sont souvent utilisés pour la fabrication de blocs et carters de Moteur et de boîte de vitesse, d'appareillage électrique, on les retrouve aussi dans l'industrie du bâtiment, la mécanique et l'industrie chimique. Toutes ces caractéristiques en font donc d'excellents candidats pour plusieurs types d'applications.

En tant que matériaux de coulée, ils présentent des caractéristiques favorables telles qu'une fluidité appropriée pour le remplissage de sections minces et une stabilité chimique combinée à un point de fusion bas par rapport à un certain nombre d'autres métaux ou alliages. La capacité de transfert de chaleur rapide de l'aluminium moulé au moule permet également des cycles de coulée beaucoup plus courts. De plus, de nombreux alliages d'aluminium sont relativement exempts de tendances à la fissuration et à la déchirure à chaud, tout en offrant une bonne finition de surface telle que coulée avec peu ou pas de défauts [26].

Les alliages Al-Si sont les plus utilisés. Leurs teneurs en Si varient de 5 à 20 %, bien que la très grande majorité de ces alliages présentent une composition eutectique ou hypo eutectique (la composition de l'eutectique est de 12,7 % de silicium). Les alliages de ces séries font preuve d'une très bonne coulabilité et résistent bien à la corrosion. Le silicium présent dans le constituant eutectique a normalement une morphologie aciculaire, mais au moment de la coulée une addition de sodium permet de modifier cette morphologie : le silicium devient alors globulaire [27]. Dans notre étude ayant utilisés le Cu et le Mg comme éléments d'addition aux alliages Al-Si, nous étudierons dans ce sous chapitre principalement les alliages au cuivre et au magnésium.

I.3.2. Généralités sur les alliages d'aluminium

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

Les éléments d'addition et, en particulier, les éléments de transitions, jouent un rôle très important dans la métallurgie de l'aluminium. La teneur des éléments d'addition est limitée par le facteur de solubilité. Les éléments d'addition les plus répandus dans les alliages d'aluminium sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le zinc, le fer et le silicium [28]. Les alliages d'aluminium sont basés sur quelques systèmes seulement : Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Al-Si, Al-Zn. Suivant les formes générales des caractéristiques mécaniques des alliages d'aluminium obtenues suite à des transformations mécaniques et/ou thermiques, on distingue pour les alliages d'aluminium de corroyage :

- **Alliages non susceptibles au durcissement structural (non trempant)** : Aluminium pur, Al-Mn, Al-Si, Al-Mg.
- **Alliages à durcissement structural (trempant)** : Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg.

Le durcissement structural des alliages d'aluminium, appelé aussi durcissement par précipitation, provient de la formation contrôlée dans l'alliage d'une seconde phase de module de cisaillement supérieur à celui de la matrice. Les particules précipitées offrent donc par nature une meilleure résistance au déplacement des dislocations, mais au-delà de leur caractéristique cristallographique, leur taille et leur distribution dans la matrice jouent un rôle fondamental dans le durcissement. La précipitation résulte d'une séquence de traitement thermique. Les précipités intermétalliques formés sont présentés dans le tableau I.1. Les alliages sont constitués d'une solution solide en aluminium quasi pur (phase α) et d'une seconde phase, sous forme de précipités grossiers préférentiellement localisés le long des joints de grains (phase β) [30].

Tableau. I.1 : Alliages à durcissement structural et leurs précipités intermétalliques [31].

Série	Composition	Précipités intermétalliques
2000	Al-Cu	Al_2Cu
	Al-Cu-Mg	Al_2CuMg
6000	Al-Mg-Si	Mg_2Si
7000	Al-Zn-Mg	$MgZn_2$
	Al-Zn-Mg-Cu	$Mg_3Zn_5Al_2$

I.3.3. Physico-chimie des alliages Al-Si

I.3.3.1. Diagramme d'équilibre Al-Si

Tous les procédés commerciaux de solidification impliquent certains effets hors équilibre. De véritables conditions d'équilibre stables existent rarement dans un domaine métallique. Dans les processus de coulée réels, l'ampleur de l'écart par rapport aux conditions d'équilibre a un effet significatif sur la microstructure réelle observée. C'est pour cela que l'étude des systèmes d'équilibre est extrêmement précieuse, car elle constitue une condition limite à partir de laquelle les conditions réelles peuvent être estimées [25]. Le diagramme d'aluminium montre donc, l'existence de deux solutions solides α et β . La première contient jusqu'à 1,65 % de Si, la seconde contient jusqu'à 3 % d'aluminium. Un eutectique existe à 12,7 % de Si.

La faible solubilité du Si dans l'aluminium et le phénomène de surfusion ne font que le Si β de l'eutectique forme des cristaux polyédriques (Figure I.14) importants qui rendent l'alliage fragile et difficilement usinable [27]. Pour cette raison, tous les alliages Al-Si hypo-eutectiques doivent subir un traitement de modification. On traite le bain de fusion avec du sodium (Na), du strontium (Sr) ou encore de l'antimoine (Sb) juste avant la coulée du métal afin d'obtenir une structure très fine qui confère à l'alliage de bonnes propriétés mécaniques [27].

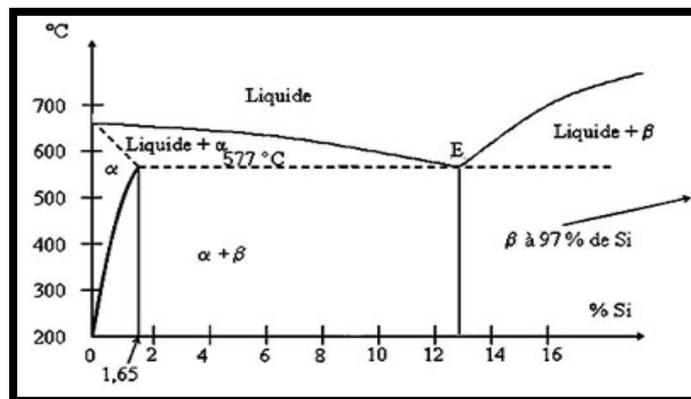


Figure I.13 : Diagramme d'équilibre aluminium silicium [32].

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

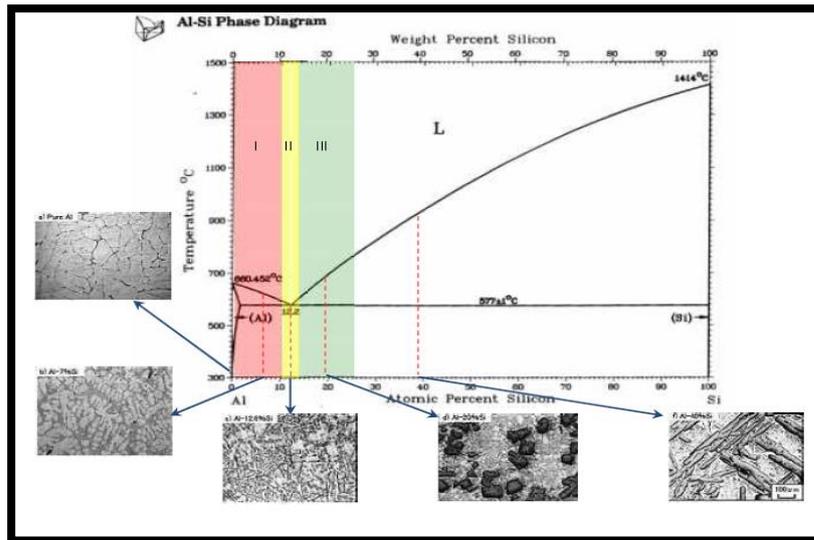


Figure I.14 : Diagramme de phase et les phases correspondantes selon la composition chimique [28].

Le silicium ajouté à l'aluminium a pour effet de :

- Diminuer de manière significative la contraction volumétrique à la solidification.
- Diminuer le retrait à l'état solide ainsi que le coefficient de dilatation.
- Augmenter la dureté et la résistance à l'usure (tribologie).
- Améliorer la coulabilité de l'aluminium " chaleur latente (enthalpie) de fusion".
- Réduire la criquabilité et l'aptitude à la retassure

I.3.3.2. Phases intermétalliques et précipités

La solidification des alliages de fonderie hypoeutectiques Al-Si peut être caractérisée par un bref événement de nucléation, la croissance ultérieure de dendrites équiaxes jusqu'à ce qu'elles entrent en collision les unes avec les autres au point de cohérence des dendrites, la croissance et le grossissement des bras dendrites secondaires et une précipitation eutectique finale dans le cas d'un alliage binaire. Par rapport au cas des alliages hypoeutectiques, dans les alliages eutectiques, les réactions pré-eutectiques peuvent manquer, et dans les alliages hypereutectiques, la réaction primaire implique la précipitation de particules de silicium jusqu'à ce que la composition eutectique soit atteinte.

De plus, du cuivre et du magnésium sont souvent ajoutés comme éléments d'alliage pour augmenter la résistance et la capacité de durcissement du matériau coulé. Les impuretés et les éléments d'alliage passent en partie en solution solide dans la matrice et forment en partie des particules intermétalliques au cours du processus de solidification.

Les phases les plus courantes dans les alliages de fonderie sont les intermétalliques de fer β - Al_5FeSi et α - $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$. La phase β - Al_5FeSi a tendance à former de fines plaquettes qui apparaissent sous forme d'aiguilles en coupe transversale. Ces plaquettes sont très dures et cassantes et ont une force de liaison relativement faible avec la matrice [33]. La phase β -fer augmente également la porosité en bloquant les canaux d'alimentation entre les dendrites en solidification. La phase α - $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$, avec une Morphologie de l'écriture chinoise, présente un croissance cristalline irrégulière et incurvée, conforme à la forme compliquée des espaces inter dendritiques (entre les dendrites α -Al) pendant la solidification. Cette forme est contrôlée par le gradient de température et par la diffusion des atomes dans le métal liquide. Il est considéré comme moins préjudiciable aux propriétés mécaniques par rapport à la phase β -fer, en raison de sa morphologie compacte.

Vers la fin du processus de solidification, Mg_2Si , Al_2Cu et d'autres phases plus complexes précipitent à partir du liquide restant. Dans des conditions d'équilibre, en raison du temps suffisant dont elles disposent pour croître, la taille de ces phases est suffisamment grande pour faciliter l'identification des phases à l'aide de la microanalyse par sonde électronique (EPMA) et des techniques EDX/WDS associées [33]. Le tableau I.2 résume la séquence des phases de précipitation dans les alliages hypoeutectiques Al-Si

Tableau I.2 : Séquence de précipitation de phases intermétalliques dans les alliages hypoeutectiques Al-Si [34]

Temperature (°C)	Précipités de phases intermétalliques	Suffixe
650	$\text{Al}_{15}(\text{Mn, Fe})_3\text{Si}_2$ primaire (en dépôt)	Pré-dendrite
600	Dendrites d'aluminium et ($\text{Al}_{15}(\text{Mn, Fe})_3\text{Si}_2$) et /ou Al_5FeSi	Dendritique, Post-dendritique, Pré-eutectique
550	Eutectic Al + Si and Al_5FeSi Mg_2Si	Eutectique, co-eutectique
500	Al_2Cu ainsi que d'autres phases complexes	Post-eutectique

I.3.3.3. Effet de la vitesse de solidification

Les microstructures des alliages Al-Si dépendent fortement à la fois de la composition et du processus de coulée, l'effet des conditions de solidification (c'est-à-dire la vitesse de refroidissement) étant impliqué dans ce dernier cas. Il est bien connu qu'une vitesse de

refroidissement élevée produit une structure eutectique fine, de petites cellules dendritiques et un espacement des bras réduit, ainsi qu'une taille de grain réduite.

En termes de microstructure, l'espacement des bras dendritiques (Dendrite Arm Spacing) donne une mesure de la finesse de la microstructure et peut varier considérablement en fonction de la vitesse de refroidissement (voir paragraphe I.1.2.6). Le DAS est de loin le paramètre le plus important pour déterminer les propriétés mécaniques d'un alliage Al-Si.

Une solidification rapide peut également donner lieu à une structure eutectique fibreuse. Cependant, le fait que ces fibres de silicium aient des surfaces externes lisses et que beaucoup soient sans macles indique simplement qu'elles constituent une forme extrêmement fine de l'eutectique non modifié. D'un autre côté, une vitesse de refroidissement rapide peut minimiser les effets néfastes des intermétalliques du β -fer en diminuant la longueur moyenne de la phase β [35, 36].

I.3.3.4. Effet de la modification chimique

Plusieurs éléments sont connus pour provoquer une modification du silicium. Il a été rapporté que les éléments des groupes IA et IIA du tableau périodique, les terres rares (par exemple La et Ce), As, Sb, Se et Cd, exerçaient un effet de modification [37, 38, 39]. Cependant, seuls les éléments Na, Sr et Les Sb se sont avérés actuellement les plus efficaces compte tenu des contraintes économiques [40, 41]. Parmi ceux-ci, l'antimoine, en raison de ses effets toxiques, n'est pas utilisé dans les fonderies nord-américaines.

La quantité de chaque élément modificateur requise dépend quelque peu de la composition de l'alliage - une teneur plus élevée en silicium nécessitant une plus grande quantité d'agent modificateur. Par exemple, le sodium est généralement utilisé dans la plage de 0,005 à 0,01 % en poids. Le strontium en quantité de 0,02 % est suffisant pour modifier un alliage Al-7 % Si tel que le 356, mais jusqu'à 0,04 % de Sr est nécessaire pour les alliages eutectiques tels que le 413, contenant environ 12 % de Si.

Le changement microstructural du silicium aciculaire au silicium fibreux n'est pas brutal, et les pièces moulées contenant une quantité insuffisante de sodium ou de strontium présenteront une structure mixte - une structure contenant des régions de silicium fibreux, de silicium lamellaire et de silicium aciculaire. La modification avec le strontium est souvent moins uniforme qu'avec le sodium, tandis que l'antimoine ne produit qu'une structure lamellaire et jamais fibreuse. La capacité de modification des éléments est déterminée par plusieurs facteurs, tels que le rapport

de rayon (la capacité de produire des macles), le point de fusion, la pression de vapeur et le potentiel d'oxydation [42].

I.3.4. Alliages Al-Si-Mg; Al-Si-Cu; Al-Si-Cu-Mg

I.3.4.1. Système d'alliage Al-Si-Mg

Le groupe d'alliages aluminium-silicium-magnésium présente d'excellentes caractéristiques de moulage, de soudabilité, d'étanchéité à la pression et de résistance à la corrosion [43]. Ces alliages sont durcis par le siliciure de magnésium (Mg_2Si) et peuvent être traités thermiquement pour fournir diverses combinaisons de propriétés de traction et physiques qui s'avèrent utiles dans de nombreuses applications, notamment les pièces d'avion et d'automobile. Les plus populaires d'entre eux sont l'alliage 356 (7 % de Si et 0,3 % de Mg) et la version de plus grande pureté, l'A356. L'alliage 356.0 non modifié présente une phase eutectique grossière située entre les dendrites d'aluminium. L'ajout de petites quantités de Sr ou de Na à la masse fondue modifie chimiquement le Si eutectique d'une forme aciculaire à une forme fibreuse finement dispersée, ce qui améliore les propriétés mécaniques, en particulier la ductilité. Les alliages A356 et A357 sont des versions de plus grande pureté des 356 et 357, et l'A357 contient également une petite quantité de béryllium. Les deux alliages sont capables d'une ductilité beaucoup plus élevée que leurs homologues de moindre pureté. Les autres alliages du groupe Al-Si-Mg sont le 359 et les alliages de moulage sous pression 360, A360 et 364, qui offrent des caractéristiques de résistance et de ductilité combinées élevées avec celles d'une bonne coulée [25].

I.3.4.2. Système d'alliage Al-Si-Cu

Les alliages aluminium-silicium-cuivre représentent le cheval de bataille des alliages de fonderie d'aluminium. Dans ce groupe, le silicium offre de bonnes caractéristiques de coulée et le cuivre offre une résistance et une usinabilité élevées, au détriment d'une ductilité quelque peu réduite et d'une résistance à la corrosion plus faible. Les propriétés mécaniques des alliages Al-Si-Cu sont déterminées principalement par la composition chimique, la technique de traitement du métal en fusion et le traitement thermique appliqué.

La présence de cuivre dans les alliages Al-Si-Cu conduit à la formation de l'intermétallique de cuivre Al_2Cu . Si le fer est également présent dans l'alliage, alors cet élément passe en partie en solution solide dans la matrice et, en partie, forme des composés intermétalliques lors de la solidification avec d'autres éléments d'alliage ; parmi celles-ci, on trouvera les phases en plaques comme $\beta-Al_3FeSi$ et les phases $\alpha-Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ de type script. Dans le processus de solidification, les plaquettes $\beta-Al_3FeSi$ sont des sites très actifs pour la nucléation de la phase

Al₂Cu [25]. L'alliage 319 (contenant 6 % de Si et 3,5 % de Cu) est un alliage à usage général préféré pour les fonderies de sable et peut également être utilisé dans le moulage en moule permanent. Il est largement utilisé dans une grande variété d'applications en raison de son excellente coulabilité, de ses propriétés de conductivité thermiques élevées et de son faible coefficient de dilatation thermique [44].

I.3.4.3. Système Al-Si-Cu-Mg

Le magnésium est déjà largement utilisé dans les alliages Al-Si pour améliorer les propriétés mécaniques. L'ajout de cet élément augmente les valeurs de résistance au cours du vieillissement en raison de la précipitation de phases submicroscopiques et métastables contenant du Mg et du Si qui constituent des obstacles distincts au mouvement de la dislocation. Il a été constaté que l'ajout de Mg abaisse également la température eutectique (Figure I.15). Cependant, il a également été signalé qu'une teneur en magnésium d'environ 1 % en poids agit comme un raffineur pour le silicium eutectique dans les alliages Al-Si non modifiés [45].

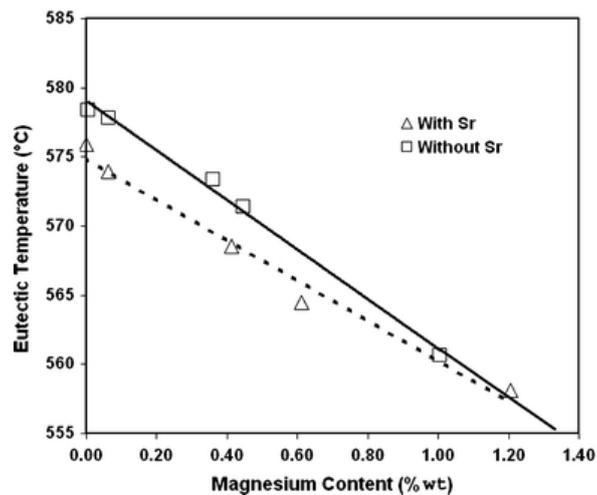


Figure I.15 : Abaissement de la température eutectique en fonction du taux de magnésium pour les alliages Al-Si non modifiés et modifiés au strontium [46]

De la Sablonnière et Samuel [47] ont étudié le traitement thermique en solution d'un alliage d'aluminium 319 contenant ~ 0,5 % en poids de Mg ; les résultats obtenus ont montré qu'une augmentation de la teneur en Mg à environ 0,5 % en poids entraînerait une diminution significative de la température du silicium eutectique d'environ 1,5 °C pour 0,1 % en poids de Mg. L'ajout de Mg a également conduit à la précipitation de la phase Al₅Mg₈Cu₂Si₆, ainsi qu'à la division de la plage de température relative à la formation de la phase cuivre, la séparant ainsi en deux pics explicites représentant la précipitation des phases Al₂Cu et Al₅Mg₈Cu₂Si₆.

En ce qui concerne la fusion naissante, l'ajout de Mg peut provoquer la ségrégation de la phase Al_2Cu , la rendant plus difficile à dissoudre lors du traitement thermique en solution. Un ajout allant jusqu'à 0,5% en poids de Mg entraîne une augmentation significative de la fraction volumique de la phase contenant du Cu, montrant une nette tendance à la ségrégation vers des zones localisées, conduisant finalement à la formation de la phase Al_2Cu en forme de bloc, plutôt qu'affichant une belle forme eutectique. Il est important d'éviter la ségrégation des phases de cuivre afin d'éviter une fusion naissante et de garantir que les propriétés de l'alliage et les pièces moulées restent saines [48]. Paray et al., 2000 [49] ont rapporté que 0,4 % en poids de Mg entraînait une diminution rapide de la résistance aux chocs de 319 alliages, à la fois dans les conditions de coulée et de traitement thermique T6. Le silicium seul contribue peu à la résistance des alliages de moulage d'aluminium, mais fournit un niveau de renforcement visiblement efficace lorsqu'il est combiné avec du magnésium pour former du Mg_2Si . La phase Mg_2Si est soluble dans l'alliage jusqu'à une limite d'environ 0,7 % en poids de Mg et constitue la base de renforcement par précipitation pour les alliages traitables thermiquement [50].

Chapitre II

Formation des couches minces et étude des propriétés par nanoindentation

II.1. Formation de couches minces

II.1.1. Notions de couches minces

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [51], très souvent un petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes du même élément à l'état massif. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites (substrat, population des molécules environnements...) dans les propriétés, alors que pour une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux limites qui sont prépondérantes. Ainsi, la diminution de l'épaisseur rend le comportement de bi-dimensionnalité plus intéressant et inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minimal et le matériau retrouvera les propriétés connues du matériau massif [52].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants [53]. Ces effets qui se manifestent considérablement dans les phénomènes de transport sont essentiellement dus au fait que l'épaisseur de la couche mince soit comparable au libre parcours moyen dus aux divers types de diffusions tels que ceux des phonons, des surfaces externes et des joints de grains [54]. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince réside dans le fait que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, l'élaboration d'une couche mince est toujours réalisée sur un substrat, même s'il est parfois possible que l'on puisse séparer le film mince du du substrat. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le substrat influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Par exemple, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium [55].

L'environnement dans lequel elle est élaborée va évidemment avoir aussi une influence sur ses propriétés physiques. Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. Quel que soit le procédé utilisé, il est intuitif qu'en deçà d'une certaine épaisseur

une couche mince ne sera pas continue mais constituée d'îlots plus ou moins étendus et plus ou moins proches les uns des autres. Seules les couches minces métalliques dites continues peuvent avoir un intérêt pratique. Notons cependant que cette notion de continuité dépend à la fois du matériau et du procédé de fabrication [54].

II.1.2. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince

II.1.2.1. Processus atomistiques de croissance des films et paramètres de dépôt

Quelle que soit la technique d'élaboration de couches minces en phase vapeur, on peut considérer la croissance comme l'ensemble des processus élémentaires thermiquement activés atomiques qui se produisent sur la surface [56]. T.S. Rahman et al., 2004 [57] proposent un modèle des processus élémentaires typiques intervenant pendant la croissance comporte plusieurs étapes présentées schématiquement sur la Figure II.1.

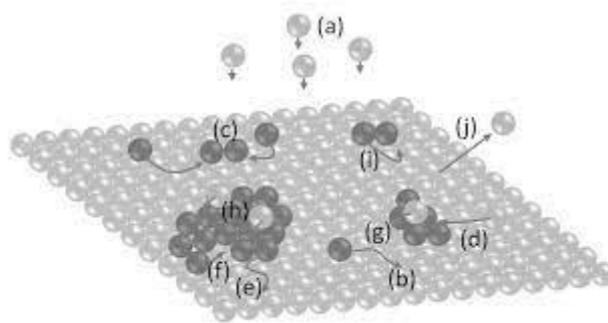


Figure II.1 : Processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance : (a) déposition, (b) diffusion, (c) nucléation, (d) attachement, (e) détachement, (f) diffusion aux sites adjacents, (g) diffusion par étape, (h) nucléation au-dessus des îlots, (i) formation d'un dimère et (j) atome évaporé [57].

Les atomes sont déposés sur un substrat avec un flux d'atomes (a). Puis, après l'adsorption, ils diffusent sur la surface (b) jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres adatoms (c) pour former, en fonction de leur densité et des énergies de liaison, des agrégats 2D ou 3D (d). Lors de leur diffusion, ces adatoms peuvent également s'incorporer dans les marches atomiques et défauts de surface (dislocations, impuretés) [58]. Inversement, le détachement d'atomes (e) peut se produire mais la désorption d'atomes est généralement négligeable pour les métaux. Une interdiffusion de surface peut également avoir lieu. Enfin, les adatoms peuvent diffuser le long d'îlots (f), par-dessus des îlots existants (g) et nucléer dessus. De même, les îlots formés par agrégation de l'entité déposée peuvent eux aussi diffuser [59]. La croissance d'une couche mince est caractérisée par l'ensemble de phénomènes qui se déroule au niveau de la surface du substrat. Elle dépend de différents paramètres, tels que la température du substrat, le flux et

l'énergie des atomes incidents, l'énergie d'activation, etc. Ces paramètres influencent, entre autres, la mobilité des atomes adsorbés (adatoms) à la surface de condensation, mobilité qui joue un rôle essentiel dans pratiquement toutes les étapes de croissance.

II.1.2.2. Techniques d'élaboration des couches minces

Deux grandes familles regroupent l'essentiel des techniques de dépôt en phase vapeur :

- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) : la vapeur produite résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule
- Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) : la vapeur provient d'un phénomène purement physique.

La classification des différentes techniques est présentée sur la Figure II.2.

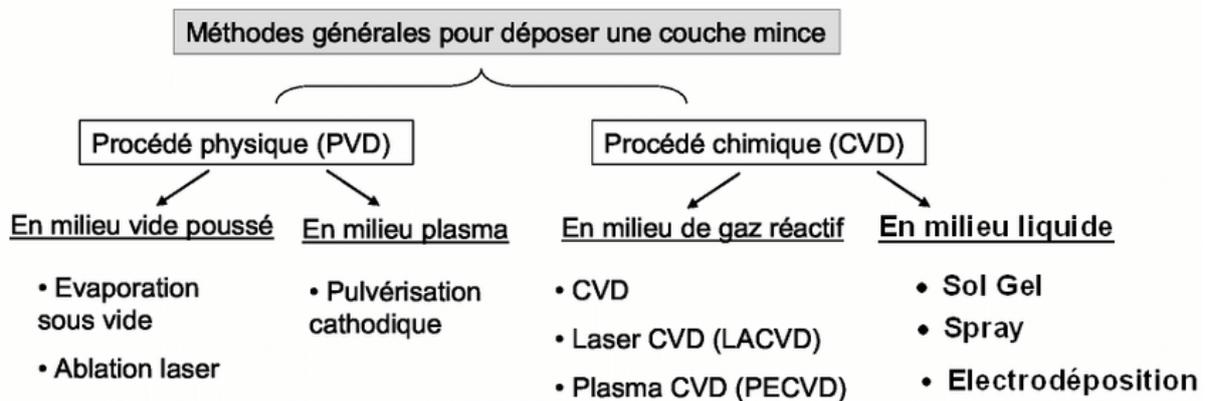


Figure II.2 : Classification des techniques de dépôt en phase vapeur [60].

Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années. D'une manière générale, chaque méthode a ses propres caractéristiques qui sont résumées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide [61].

Caractéristiques	Evaporation	Ion Plating	Pulvérisation	C.V.D.
Production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Jusqu'à 75 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Jusqu'à 25 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Faible (sauf pour métaux purs)	Moyenne (200 à 2500 $\text{\AA}/\text{mn}$)
Espèce déposée sous forme de	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt sur : -Des substrats de formes complexes -dans des trous borgnes de petit diamètre	Peu recommandée Résultats médiocres	Bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Assez bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Bons résultats Résultats moyens et limités
Dépôt de métaux, alliages, composés réfractaires	Oui	Oui	Oui	Oui
Energie des atomes de l'espèce déposée	Faible 0,1 à 0,5 eV	Peut être élevée 1 à 1000 eV (et plus)	Peut être élevée 1 à 100 eV	Peut être élevée en PACVD
Bombardement du substrat puis de la couche par des ions de gaz inerte	Non (sauf assistance par un canon à ions externe)	oui	Oui	Possible en PACVD
Perturbations introduites à l'interface de croissance	non	oui	oui	Oui

II.1.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide sur un substrat. Les précurseurs volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où est placé le substrat. Le film est obtenu, sur le substrat chauffé, par réaction chimique entre les phases vapeur. La réaction est possible grâce à un apport énergétique différent selon la méthode [62]. Dans le cas de CVD thermique, le substrat peut être chauffé soit par chauffage direct par passage d'un courant électrique pour les réacteurs à parois froides, soit par chauffage radiatif indirect (résistance ou induction) dans les réacteurs à parois chaudes. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion sur le substrat des atomes apportés à la surface. Pour la technique de LACVD (Laser Assisted CVD), le substrat est chauffé et les molécules sont activées photochimiquement par

un faisceau de photons (laser ou lampe UV). Pour la PECVD (Plasma Enhanced CVD), les molécules sont activées par un plasma. Ce procédé est avantageux car il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques avec une vitesse de dépôt élevée. De plus, les couches sont de bonne qualité et recouvrent uniformément des formes complexes et creuses. Par contre, les films sont peu denses et souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique des précurseurs (hydrogène, fluor, chlore...). Tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par CVD et le système de dépôt est difficile à mettre en œuvre [60].

II.1.2.4. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les principales techniques de PVD sont : l'évaporation sous vide, l'ablation laser, le dépôt par faisceau d'ions, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique. La méthode d'évaporation consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le chauffant dans une enceinte sous vide. C'est la méthode la plus simple et elle conduit à des matériaux très purs. Toutefois, il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. L'ablation laser est une évaporation sous vide où l'énergie est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée. Un avantage est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions car l'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés. Le dépôt par faisceau d'ions est une technique dans laquelle des ions générés par une source d'ions frappent une cible et les particules éjectées se déposent sur un substrat. Comme l'ablation laser, cette technique permet d'avoir des cibles de petite taille ce qui est intéressant pour déposer des matériaux coûteux. On peut aussi déposer des matériaux magnétiques (contrairement à la pulvérisation magnétron). Toutefois, les vitesses de dépôt sont faibles : de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres par minute. L'épitaxie par jet moléculaire est une technique d'évaporation particulière qui permet de déposer des couches de métaux ou de composés avec une extrême régularité d'épaisseur de couche et de composition. Elle consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression résiduelle (inférieure à 10^{-7} Pa) des flux atomiques ou moléculaires. Ces flux, issus de cellules d'évaporation cylindriques ou coniques sont orientés vers le substrat.

Les avantages des procédés PVD sont nombreux. Ils permettent de déposer une grande variété de matériaux inorganiques, métaux, alliages, ainsi que certains matériaux organiques. La température du substrat peut varier dans un large domaine. L'état de surface du dépôt est généralement homogène et évite un traitement ultérieur. La composition de la couche mince peut être contrôlée. Toutefois, ces procédés sont parfois complexes et leur coût est assez élevé. De plus, la vitesse de dépôt est relativement faible par rapport aux techniques CVD [60].

II.1.3. Dépôt en couches minces en phase vapeur par voie physique (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD ou Physical Vapor Deposition) consiste en la formation d'une couche mince par condensation des vapeurs atomiques en contact avec une surface. En fonction du mode de production de la phase vapeur, plusieurs techniques peuvent être adoptées : le plus souvent sont utilisées la pulvérisation cathodique l'évaporation sous vide. A un degré moindre, on trouve l'ablation laser pulsé ou le dépôt par arc électrique [59]. Dans les deux cas, les liaisons des atomes dans la matière (généralement matière solide) sont rompues par un apport en énergie, soit sous forme cinétique (pulvérisation), soit sous forme de chaleur (évaporation). Dans le premier cas, il s'agit d'un bombardement de la surface avec des ions, provenant d'un faisceau, ou encore extraits d'un plasma, tandis que dans le deuxième cas, le chauffage de la surface peut être réalisé de plusieurs manières : par un courant électrique traversant une résistance en contact avec le matériau, ou par faisceaux d'électrons ou laser dirigés vers la surface du matériau. Les atomes libérés de la matière solide (cible), sont ensuite dirigés vers la surface de condensation (substrat) où ils arrivent sans ou avec très peu de collisions, en fonction de la pression et de la distance cible – substrat [63]. En effet, la pulvérisation et l'évaporation sont des techniques sous vide, la pression étant de l'ordre de 10^{-6} – 10^{-5} torr dans le cas de l'évaporation ou de la pulvérisation par faisceau d'ions et, dans ce cas, les atomes ne subissent pas de collisions entre la cible et le substrat. Dans le cas de la pulvérisation par des ions extraits d'un plasma, où la pression est de 10^{-3} – 10^{-2} torr, les vapeurs peuvent subir des collisions principalement avec les atomes du gaz plasmagène. Si la distance cible - substrat est inférieure au libre parcours moyen de collisions, les vapeurs peuvent traverser le plasma sans collisions, et donc sans perte d'énergie. Le dépôt en couches minces par PVD comporte donc trois étapes : création de vapeurs, transport jusqu'au substrat et croissance de couches. Par le contrôle de ces étapes, il est possible de contrôler les propriétés structurales des couches et, en particulier, la microstructure et la composition, ce qui permet l'optimisation des propriétés du matériau en fonction de l'application envisagée.

II.1.3.1. Croissance et microstructure des couches minces.

La formation d'une couche mince est un procédé en plusieurs étapes (Figure II.3) qui dépend de différents paramètres, tels que la température du substrat, le flux et l'énergie des atomes incidents, ainsi que de l'état de surface et du type d'interaction de celle-ci avec la couche en formation. Ces paramètres influencent, entre autres, la mobilité des atomes adsorbés (adatomes) à la surface de condensation, mobilité qui joue un rôle essentiel dans pratiquement toutes les étapes de croissance rappelées ci-dessous et représentées sur la Figure II.3:

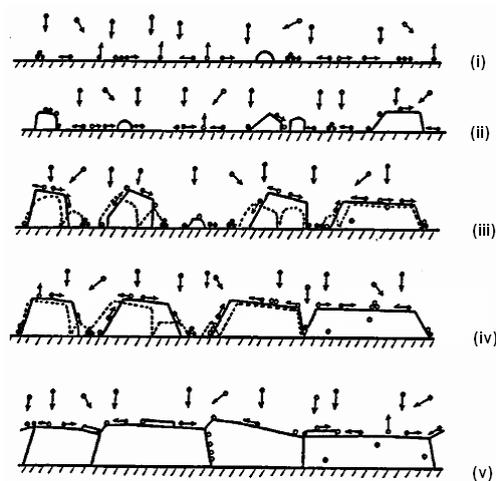


Figure II.3 : Étapes de formation d'une couche mince : (i) nucléation, (ii) croissance de noyaux et formation d'îlots, (iii) coalescence d'îlots et formation de grains, (iv) coalescence de grains, (v) développement d'une couche continue [64].

- (i) **Condensation** : est une étape importante précédant les étapes de formation d'une couche mince. Un atome incident sur la surface du substrat peut être adsorbé en transférant une partie de son énergie cinétique au substrat (phase de condensation).
En fonction de son énergie cinétique incidente, de la température du substrat et de l'interaction atome-substrat, l'adsorption peut être définitive ou temporaire, si après un temps de résidence l'atome est re-évaporé. Par contre, si l'énergie cinétique de l'atome incident dépasse d'un facteur ~ 25 l'énergie d'activation de désorption (qui est de l'ordre de 0,5 eV) [65], celui-ci est réfléchi sur la surface et il n'y a pas d'adsorption.
- (ii) **Nucléation** : une fois adsorbé, l'adatome peut diffuser sur la surface jusqu'à sa désorption ou contribuer à la formation d'agrégats en se liant à d'autres adatomes ou atomes incidents. Au-delà d'une taille critique, ce groupement d'atomes devient stable, formant ainsi un noyau. La taille critique et la densité des noyaux dépendent de manière essentielle de la nature des matériaux (substrat et dépôt) et de leur interaction, de la température du substrat et de la vitesse de dépôt. À vitesse de dépôt constante, la taille des noyaux augmente et leur densité diminue avec l'augmentation de la température, ce qui conduit à la formation des gros grains. L'augmentation de la vitesse de dépôt et une forte interaction adatomes-substrat ont tous deux pour effet la diminution de la taille et l'augmentation de la densité des noyaux, et donc la formation d'une couche avec des grains fins. Enfin, la taille critique des noyaux n'est pas influencée par la mobilité des adatomes en surface, par contre celle-ci agit sur leur vitesse de formation, et donc sur leur

densité. Pour une faible mobilité des adatoms, la nucléation ne peut se produire qu'avec les atomes incidents [65].

- (iii) ***Croissance de noyaux et formation d'îlots monocristallins*** : les noyaux formés continuent leur croissance (en se liant à d'autres adatoms ou atomes incidents) pour former des îlots monocristallins. La taille moyenne des îlots est ainsi déterminée par le nombre d'atomes déposés, i.e. par la vitesse de dépôt, par la densité des noyaux, et surtout par la mobilité en surface des adatoms. Une température de substrat élevée et/ou une importante énergie cinétique des atomes incidents augmente la mobilité des adatoms, ce qui favorise l'augmentation de la taille des îlots.
- (iv) ***Coalescence d'îlots et formation de grains monocristallins*** : quand les dimensions des îlots deviennent suffisamment grandes, ceux-ci peuvent se joindre et fusionner pour former des grains monocristallins de taille plus grande que celle des îlots, mais de surface inférieure à leur surface totale avant la fusion. La coalescence est favorisée par la diffusion des adatoms et la migration des joints de grains. En effet, la diminution de l'énergie totale de surface s'effectue, soit par la diminution de la surface des îlots en les fusionnant, soit par le développement des plans cristallographiques de faible énergie de surface, c'est-à-dire par le développement des grains dans un plan préférentiel. Ce dernier phénomène conduit à la texturation de couches minces [64]. Parallèlement à la coalescence, une nucléation secondaire peut se produire sur les faces résultant de la coalescence des îlots et exposées au flux atomique. Il faut noter que la taille des grains et donc de la microstructure de la couche finale est fortement dépendante de la taille et de la densité des noyaux (ii).
- (v) ***Coalescence de grains*** : la croissance des grains conduit à leur fusion et donc à la formation des grains de taille plus importante, dans la plupart des cas des grains polycristallins, laissant ainsi des canaux et des trous sur la surface exposée au flux atomique. À ce niveau, la nucléation se poursuit par l'arrivée des nouveaux atomes sur la surface.
- (vi) ***Formation d'une couche continue*** : les noyaux issus de la nucléation sur des canaux et des trous suivent le même processus, formation d'îlots et de grains, pour combler les canaux et former une couche continue. Selon l'interaction substrat-adatoms et la mobilité de ces derniers, il existe trois modes de croissance d'une couche mince [66] comme montré sur la Figure II.4. Le mode 3D (Volmer-Weber) est dû à une faible mobilité des adatoms ou à une plus forte interaction entre les adatoms eux-mêmes que celle entre

le substrat et les adatoms. Dans ce cas, les noyaux se développent en îlots tridimensionnels qui, ensuite, fusionnent pour former la couche continue. Ce mode de croissance est souvent observé pour les dépôts de couches métalliques sur un substrat isolant ou semiconducteur, ou sur un substrat contaminé par des impuretés. Au contraire, le mode 2D (Frank–van der Merwe) se produit quand l'énergie d'interaction entre les adatoms et la surface du substrat est supérieure à celle entre les adatoms. Dans ce cas, la coalescence des noyaux permet un développement par monocouches successives. Enfin, le troisième mode de croissance (Stranski-Krastanow) est un mode mixte où la croissance initiale de type Frank–van der Merwe se poursuit par une croissance de type Volmer-Weber à cause de la diminution de l'interaction entre le substrat et les adatoms avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce mode de croissance est souvent observé lors des dépôts métalliques sur des substrats métalliques ou semi-conducteurs.

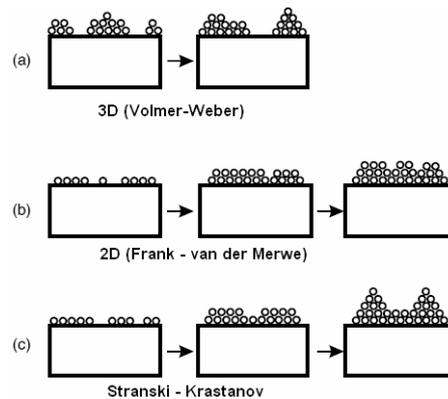


Figure II.4 : Modes de croissance d'une couche mince : (a) 3D : formation d'îlots tridimensionnels, (b) 2D – formation de monocouches successives, et (c) mode mixte.

II.1.3.2. Microstructure de couches minces déposées par PVD

La microstructure de couches minces est déterminée par la manière dans laquelle les adatoms s'organisent et s'incorporent dans les structures (noyaux, îlots, grains, couche continue). Cette organisation dépend du type d'interaction entre les adatoms avec les atomes incidents et avec la surface, et donc de la mobilité des adatoms sur la surface. Pour les dépôts par PVD, la mobilité des adatoms peut être contrôlée par le biais de la température du substrat et de la pression du gaz, sachant que la pression peut conduire à la diminution de l'énergie cinétique des atomes incidents par le biais des collisions entre cible et substrat. Plusieurs travaux ont permis d'établir une relation entre la microstructure d'une couche mince et les paramètres de dépôt, représentée sous forme d'un diagramme des zones de structure (SZM – Structure Zone Model) en fonction de la température T du substrat par rapport à la température T_m de fusion

du matériau déposé (T/T_m). Le premier diagramme SZM (Figure II.5a), proposé par Movchan et Demchishin en 1969 suite à leurs travaux de dépôt en couches minces par évaporation [67], a été étendu par Thornton en 1974 aux couches minces obtenues par pulvérisation [68] en introduisant l'effet de la pression du gaz (Figure II.5b). Par rapport au premier diagramme, celui-ci comporte une zone supplémentaire, zone T, spécifique au procédé par pulvérisation. En 1984, Messier et al. ont proposé un autre diagramme où la pression est remplacée par l'énergie des ions assistant la croissance de couches (Figure II.5c) [69]. Ces diagrammes n'ont pas cessé d'être revus et complétés afin de mieux prendre en compte des paramètres spécifiques aux techniques utilisées pour le dépôt, mais l'essentiel reste le même. D'après le diagramme de Thornton, les couches présentent les caractéristiques suivantes : (i) Zone 1 : cette zone est donc corrélée à une très faible mobilité en surface des adatoms qui restent à proximité de leur point d'impact. Par conséquent, la coalescence des grains est très limitée et leur développement s'effectue principalement par incorporation des atomes incidents. La taille latérale des grains, déterminée par la taille des noyaux, est donc très fine et leur développement est colonnaire en raison des effets d'ombrage (dû aux reliefs de la surface et à l'angle d'incidence des atomes incidents) importants. Dans ces conditions, les couches présentent une structure poreuse, avec des grains colonnaires fins et séparés par des espaces vides à la base, leur taille latérale augmentant avec l'épaisseur des couches. Les couches sont généralement amorphes, avec une forte densité de défauts et des contraintes importantes. Elles sont donc peu adhérentes et présentent une surface rugueuse. Dans le domaine des pressions élevées, la perte en énergie et la dispersion angulaire des atomes pulvérisés par le biais des collisions en volume avec les atomes du plasma requièrent une température du substrat plus élevée pour passer à la zone T, d'où une limite poussée vers des valeurs $T/T_m > 0,3$ (Figure II.5b). A basse température ($T/T_m < 0,1$), cette zone peut être limitée en diminuant la pression de dépôt (Figure II.5b) ou en augmentant l'énergie de bombardement ionique lors de la croissance (Figure II.5c). L'augmentation de la mobilité par le biais de ces deux paramètres peut compenser en partie la diminution de la mobilité due à la diminution de la température du substrat. (ii) Zone T (zone transitoire) : Malgré les basses températures, la mobilité des adatoms est augmentée par l'énergie cinétique apportée par les espèces incidentes (atomes pulvérisés et ions), d'où une amélioration de la coalescence qui compense les effets d'ombrage, et une diminution des zones vides entre les grains colonnaires. Les couches sont plus denses, généralement polycristallines avec une légère texturation, et présentent une meilleure adhérence. Comme pour la transition $1 \rightarrow T$, la transition $T \rightarrow 2$ à T/T_m constante est favorisée par la diminution en pression ou par

l'augmentation de l'assistance ionique. (iii) Zone 2 : Dans cette zone ($T/T_m \sim 0,3-0,5$), la mobilité des adatoms augmentée par l'effet de la température favorise la migration des joints de grains et la diffusion en volume, d'où une meilleure coalescence. La structure est colonnaire avec des colonnes et des joints de colonnes bien définis et homogènes sur toute l'épaisseur de la couche, le diamètre des colonnes augmentant avec la température. Les couches sont polycristallines, fortement texturées et, contrairement aux zones 1 et T, leur surface devient lisse. Enfin, la densité et l'adhésion des couches sont améliorées. (iv) Zone 3 : Au-delà de $T/T_m > 0,5$, la diffusion des adatoms, aussi bien en surface qu'en volume, et la migration des joints de grains sont importantes. Les couches, composées des grains monocristallins équiaxes, sont denses, polycristallines (voire même monocristallines), avec une texture encore améliorée par rapport à celle de la zone 2. Ces couches présentent une bonne adhérence.

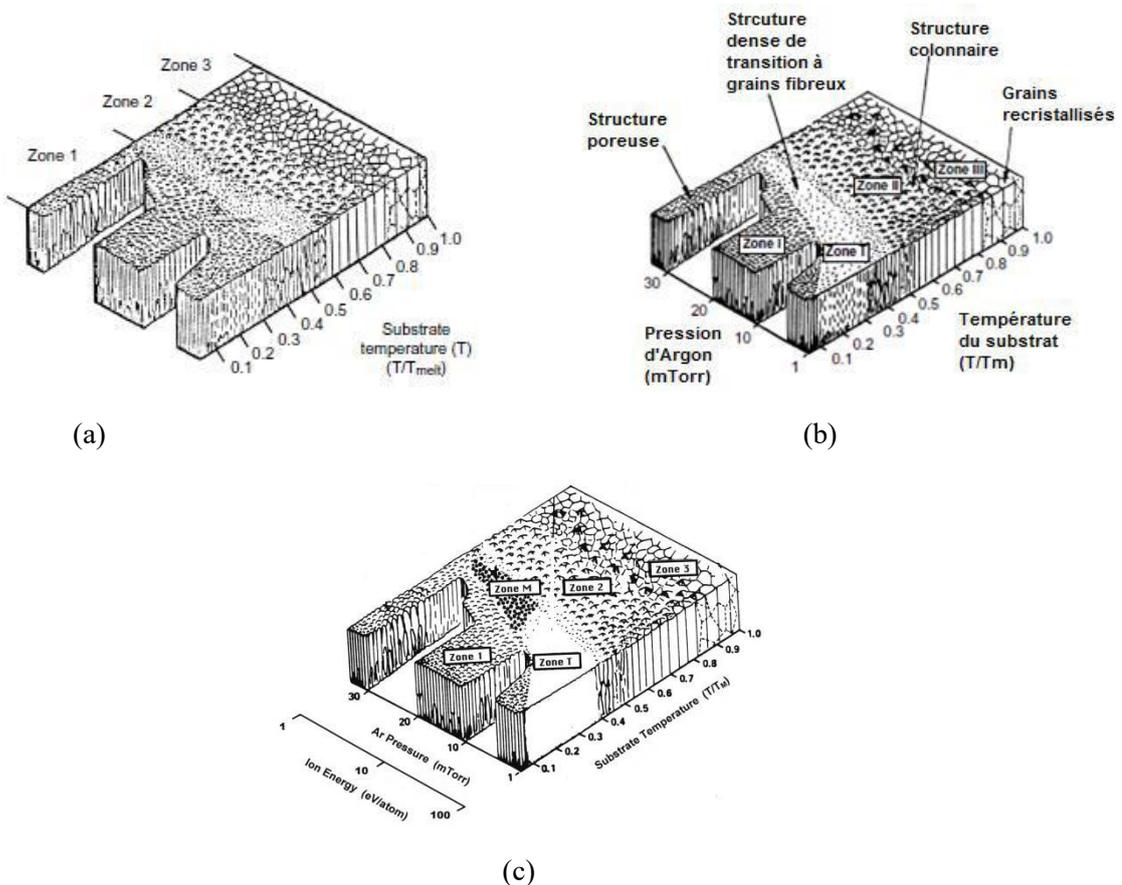


Figure II.5 : Diagramme des zones de structure en fonction des paramètres de dépôt : (a) Movchan-Demchishin [67], (b) Thornton [68], et (c) Messier [69].

II.1.4.1. Evaporation sous vide

II.1.4.1.1. Evaporation par bombardement d'électrons

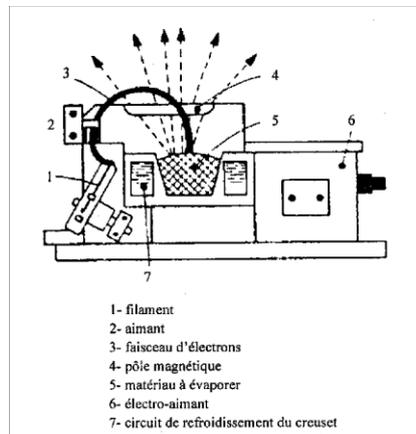


Figure II.7 : Évaporateur par bombardement électronique. [71]

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (Figure II.7). Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500 °C à 2800 °C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créée par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons [72].

II.1.4.1.2. Evaporation par effet joule (résistance)

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). Le figure 46 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faibles variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats [73]. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant (Figure II.8).

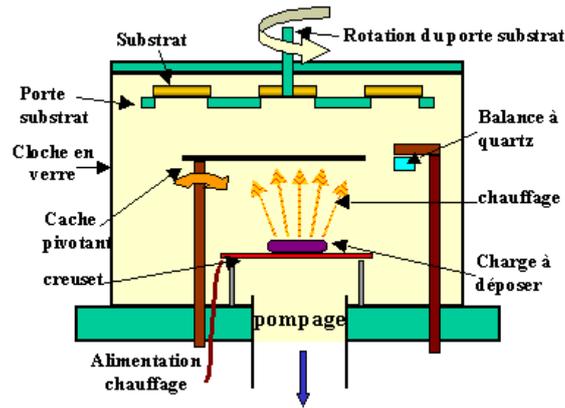


Figure II.8 : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule [73].

II.1.4.1.3. Evaporation par arc électrique

L'évaporation est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode [72]. Cette technique repose sur la vaporisation d'un métal solide qui est déposé sur un substrat rotatif pour une bonne homogénéité du substrat, comme le montre le schéma de la Figure II.9. Les atomes du métal à déposer sont évaporés en surface au moyen d'arcs électriques et les atomes en phase vapeur peuvent aller se déposer sur un porte échantillon situé à une distance fixe. L'arc électrique étant fortement énergétique, la température en surface de la cible peut atteindre 1500°C ce qui permet d'évaporer la plupart des matériaux, y compris ceux possédant une température d'évaporation élevée. Afin d'éviter les problèmes de pollution (notamment celle due à l'oxygène), ces essais sont réalisés sous vide. Il faut cependant s'assurer que la tension de vapeur du métal à vaporiser soit inférieure à la pression de la chambre [74].

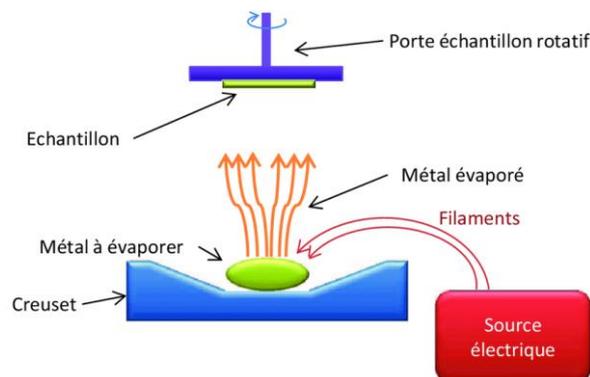


Figure II.9 : Schéma de principe du dépôt par évaporation par arc électrique [74]

II.1.4.1.4. Evaporation par induction

La conception de base d'un évaporateur à induction typique (source de vapeur) est illustrée dans la Figure II.10. Un creuset (1) chargé de matériau évaporé (2) est entouré de manière concentrique par un inducteur (3) qui est une bobine circulaire constituée d'un tuyau en cuivre refroidi à l'eau et alimentée par un générateur de courant alternatif (AC) (4). Les flèches (5) représentent le débit d'eau à travers le tube de la bobine. Le creuset est nécessaire comme récipient pour le matériau à fondre et à évaporé (2). Un courant de moyenne fréquence est habituellement utilisé pour l'alimentation électrique des inducteurs dans les évaporateurs. Dans le système PVD (Figure II.10), un substrat 6 est disposé au-dessus du creuset pour collecter et condenser les espèces de vapeur, et pour assurer la formation d'un film mince ou d'un dépôt à partir du matériau source évaporé sur le substrat. Un obturateur mobile 7 est disposé à l'avant du substrat 6 pour ouvrir ou fermer sa surface au flux de vapeur. Le vide est l'environnement de fonctionnement ordinaire dans la chambre et plus la pression du gaz résiduel dans la chambre après pompage est basse, meilleures sont les conditions pour un fonctionnement stable de l'évaporateur et pour l'obtention de produits de haute qualité sans impuretés de gaz [75].

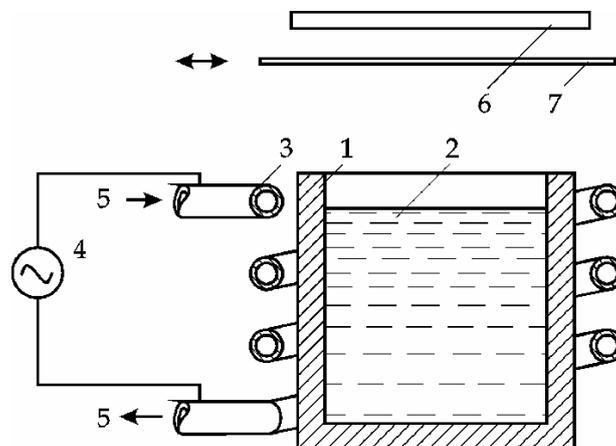


Figure II.10 : Schéma simplifié d'un évaporateur à induction typique [75].

II.1.4.2. Pulvérisation cathodique (PVD)

Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur l'accélération d'un plasma de gaz lourd sur le matériau cible qui doit être déposé sur le substrat. C'est l'énergie cinétique des atomes de gaz ionisés qui va permettre l'arrachement des atomes de substrat de la cible. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique (supérieure à une tension critique) entre une

cathode, la cible qui fournit les atomes à déposer et une anode, le substrat sur lequel les atomes vont venir se déposer. Le gaz qui est principalement utilisé pour générer le plasma est l'argon qui présente les avantages d'être à la fois neutre et de posséder une masse atomique élevée [74]. Le processus de dépôt se divise en trois étapes principales qui sont résumées sur la Figure II.11 :

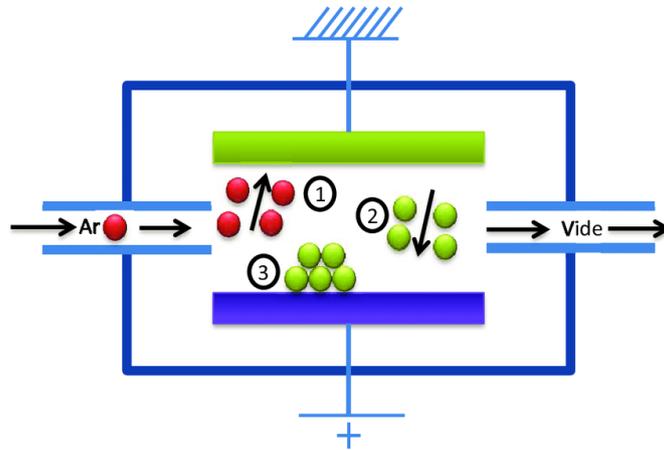


Figure II.11 : Schéma de principe du dépôt par pulvérisation cathodique.

1. Les atomes d'argon sont introduits dans la chambre à vide et une tension électrique élevée est appliquée entre l'anode et la cathode afin d'ioniser le gaz. Les atomes d'argon ionisés sont alors accélérés vers la cathode où leur énergie cinétique va permettre l'arrachement physique des atomes à déposer.

2. Grâce à l'énergie cinétique acquise lors du bombardement, les atomes arrachés quittent la cible avec une vitesse suffisante pour s'en éloigner.

3. Les atomes arrachés se déposent sur le substrat et se lient entre eux.

Il est possible avec cette méthode de déposer la plupart des métaux mais aussi des matériaux isolants.

II.2. Nanoindentation

II.2.1. Principe de la nanoindentation

Le principe de la nanoindentation est basé sur celui des essais de dureté usuels dans le sens où l'on vient enfoncer un indent dans la surface de l'échantillon avant de le retirer. Les différences majeures entre essais de dureté et de nanoindentation, sont que la nanoindentation présente des gammes d'effort et de profondeur de pénétration bien inférieures à un essai de dureté ou de microdureté (pouvant atteindre la dizaine de micronewtons pour l'effort et l'ordre du nanomètre pour la profondeur de pénétration) [76].

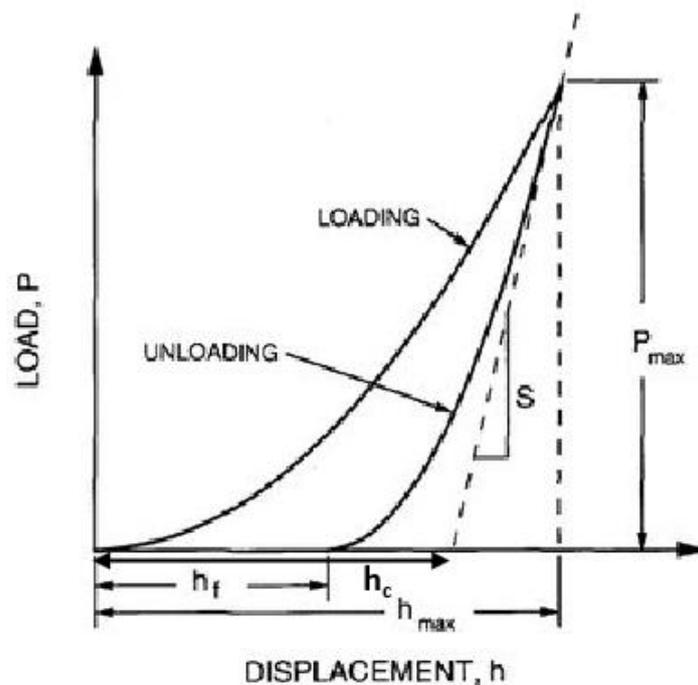


Figure II.12 : Courbe typique d'un cycle charge-décharge de nanoindentation [77]

De plus, lors d'un essai de nanoindentation, la profondeur de pénétration h et l'effort P sont mesurées dynamiquement lors d'un cycle de charge-décharge ce qui permet de tracer la courbe force-déplacement résultante généralement appelé courbe d'indentation. La Figure II.12 montre un exemple typique de courbe d'indentation d'un matériau élastoplastique homogène pénétré par un indent pointu. Nous noterons dans cette étude P_{max} l'effort maximal, h_{max} la profondeur

d'indentation maximale et h_f (appelée aussi h_r) définie comme la profondeur résiduelle de l'empreinte subsistant une fois la décharge achevée ($P = 0$). La profondeur du cercle de contact h_c et la pente du déchargement élastique dP/dh permettent de calculer le module et la dureté de l'éprouvette. h_e est le déplacement lié à la reprise élastique lors du déchargement [78]. Il faut noter que les concepts de dureté et de module d'Young local définis d'après les méthodes décrites par la suite sont des paramètres manufacturés fortement dépendants de la géométrie de la pointe, du comportement élastique et/ou inélastique du matériau et des conditions aux limites de l'étude. La détermination des propriétés mécaniques nécessite le calcul de l'aire de contact pour toute profondeur d'indentation h . Pour cela, la géométrie de la pointe d'indent doit être parfaitement définie comme une fonction de h (fonction d'aire). L'aire de contact peut être définie de deux façons, soit comme la surface de l'indent en contact avec l'échantillon (aire de contact développée A_d), soit comme la surface correspondant à la projection de l'aire de contact développée sur la surface de l'échantillon (aire de contact projetée A_p) (Figure II.13). En exprimant l'aire de contact en fonction de la profondeur maximale d'indentation h_m on est conduit à une surestimation de l'empreinte résiduelle, c'est pourquoi l'aire de contact est plus rigoureusement exprimée en fonction de h_c , la profondeur de contact entre l'indent et l'échantillon.

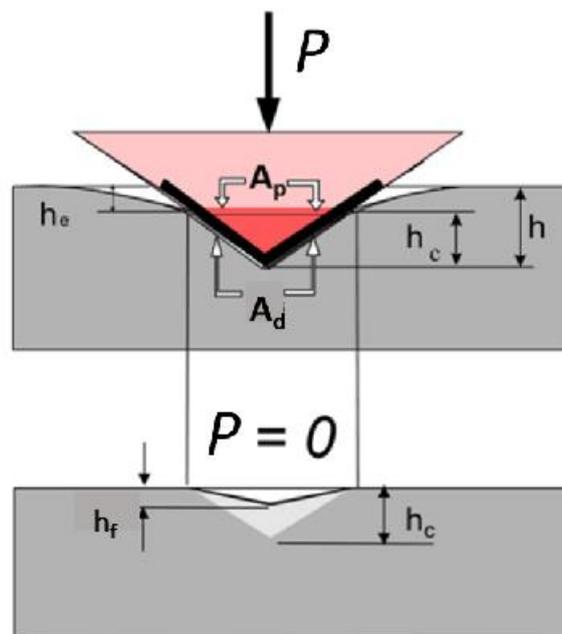


Figure. II.15 : Aire de contact : projetée (A_p) – développée (A_d) [79]

On observe sur la Figure II.14 une déflexion de la surface sous la charge d'indentation qui correspond à un phénomène d'enfoncement (ou « sink-in »), le phénomène inverse, apparition de bourrelets (ou « pile-up ») au voisinage de l'indent, peut subvenir, en fonction du rapport E/H (module d'indentation sur la dureté) du matériau testé.

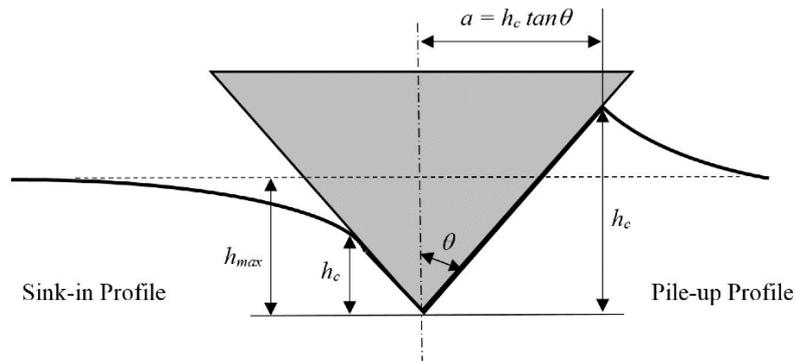


Figure II.14 : Illustration schématique des définitions du phénomène de « Sink-in » et « Pile-up » lors de l'enfoncement de l'indent au cours d'un essai de nanoindentation [80]

La détermination précise de l'aire de contact réelle est fondamentale lors d'un essai de nanoindentation [81], car elle a une forte influence sur les calculs de dureté et de module d'indentation. Cela requiert une bonne connaissance de la géométrie de l'indent donnée par une méthode de calibration spécifique prenant en compte la déviation de la géométrie réelle de l'indent par rapport à celle de l'indent idéal (un exemple de telle calibration sera montré dans un prochain paragraphe). Du fait des faibles efforts auxquels sont réalisés les essais nanoindentation, le déplacement total mesuré est la somme du déplacement de l'échantillon et de celui de l'indent. Cela induit que la raideur calculée lors des essais prend en compte la rigidité de l'échantillon et celle de la machine. C'est pourquoi la rigidité de la machine doit être un paramètre parfaitement connu. De la même façon, le module E_r ainsi calculé est un module global comprenant l'élasticité de l'indent et celle du matériau testé. On définit donc en nanoindentation (équation 4-1) le module réduit E_r de la façon suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (\text{II.1})$$

Où E_i et ν_i sont respectivement les modules d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'indent (généralement en diamant et bien connus). En supposant le coefficient de Poisson ν_s de l'échantillon connu, il est donc possible de remonter au module d'indentation E_s du matériau (s faisant référence à « sample » ou « specimen » en anglais, qui signifie éprouvette)

La forme de la courbe charge-déplacement s'avère souvent être une riche source d'informations, non seulement pour fournir un moyen de calculer le module et la dureté du matériau de l'éprouvette, mais également pour l'identification d'événements non linéaires tels que les transformations de phase, fissuration et délaminage des films. La Figure II.15 montre un schéma de certains des phénomènes les plus couramment observés. Il convient de noter que dans de nombreux cas, la déformation permanente ou l'impression résiduelle n'est pas le résultat d'un écoulement plastique mais peut impliquer des fissures ou des changements de phase au sein de l'éprouvette.

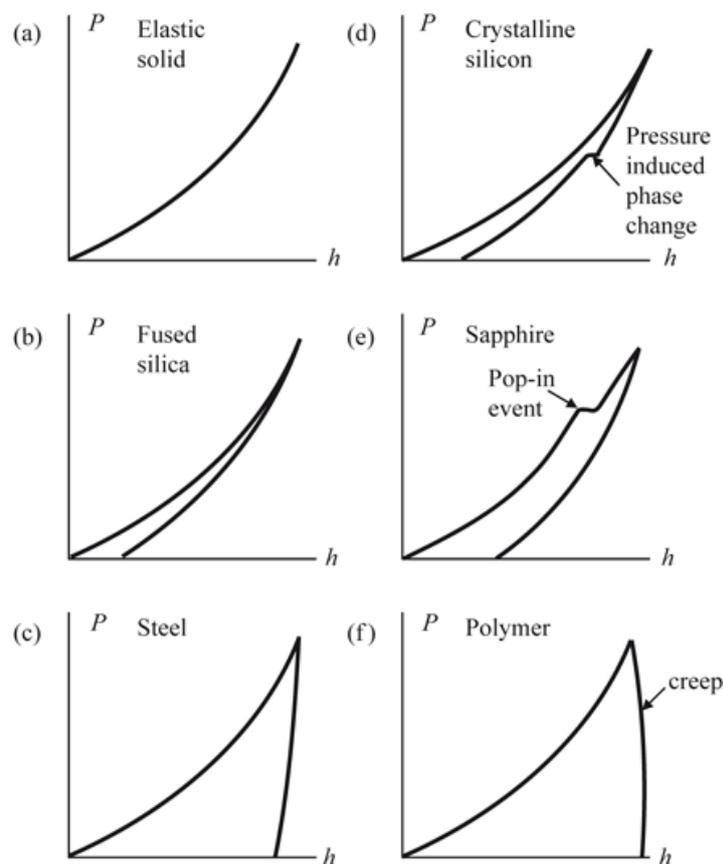


Figure II.15 : Exemples schématiques de courbes charge-déplacement pour différents types matériaux. (a) solide élastique, (b) solide cassant, (c) solide ductile, (d) solide cristallin, (e) solide fragile avec fissuration pendant le chargement, et (f) polymère présentant un fluage [78]

II.2.2. Test de nanoindentation

L'objectif de la majorité des tests de nanoindentation est d'extraire le module élastique et la dureté du matériau de l'échantillon à partir des mesures de déplacement de charge. Les tests conventionnels de dureté par indentation impliquent la mesure de la taille d'une empreinte plastique résiduelle dans l'échantillon en fonction de la charge du pénétrateur. Cela fournit une

mesure de la zone de contact pour une charge de pénétrateur donnée. Dans un test de nanoindentation, la taille de l'empreinte résiduelle n'est souvent que de quelques microns, ce qui rend très difficile l'obtention d'une mesure directe par des techniques optiques. Lors des tests de nanoindentation, la profondeur de pénétration sous la surface de l'échantillon est mesurée lorsque la charge est appliquée au pénétrateur. La géométrie connue du pénétrateur permet alors de déterminer la taille de la zone de contact. La procédure permet également d'obtenir le module du matériau de l'échantillon à partir d'une mesure de la « rigidité » du contact, c'est-à-dire le taux de changement de charge et de profondeur [78].

II.2.3. Types de pénétrateur

Le pénétrateur de Berkovich [82], (a) sur la Figure II.16, est généralement utilisé dans les études d'indentation à petite échelle et présente l'avantage que les bords de la pyramide sont plus facilement construits pour se rencontrer en un seul point. En plus, il présente un avantage du à la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence de seulement trois arêtes. Cette géométrie pyramidale aux trois faces limite les défauts de pointe en comparaison avec la géométrie Vickers à quatre faces [83]. L'angle de face du pénétrateur Berkovich normalement utilisé pour les tests de nanoindentation est de $65,27^\circ$, ce qui donne le même rapport surface/profondeur projeté que le pénétrateur Vickers. À l'origine, le pénétrateur Berkovich a été construit avec un angle de face de $65,03^\circ$, ce qui donne le même rapport surface/profondeur réel qu'un pénétrateur Vickers. Le rayon de pointe d'un nouveau pénétrateur Berkovich typique est de l'ordre de 50 à 100 nm. Cela augmente généralement jusqu'à environ 200 nm avec l'utilisation. Le pénétrateur Knoop, (b) sur la Figure II.16, est un pénétrateur pyramidal à quatre côtés avec deux angles de face différents. La mesure des longueurs inégales des diagonales de l'empreinte résiduelle est très utile pour étudier l'anisotropie de la surface de l'éprouvette. Le pénétrateur a été développé à l'origine pour permettre le test de matériaux très durs où une ligne diagonale plus longue pouvait être plus facilement mesurée pour des profondeurs d'empreinte résiduelle plus faibles. Le pénétrateur à coin de cube (c) sur la Figure II.16 connaît une popularité croissante dans les tests de nanoindentation. Il est similaire au pénétrateur Berkovich mais présente un demi-angle sur les faces de $35,26^\circ$ [78]. Les pénétrateurs coniques ont l'avantage de posséder une symétrie axiale et en référence à la Figure II.16, des zones de contact projetées équivalentes entre les pénétrateurs coniques et pyramidaux sont obtenues lorsque :

$$A = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha \quad (\text{II.2})$$

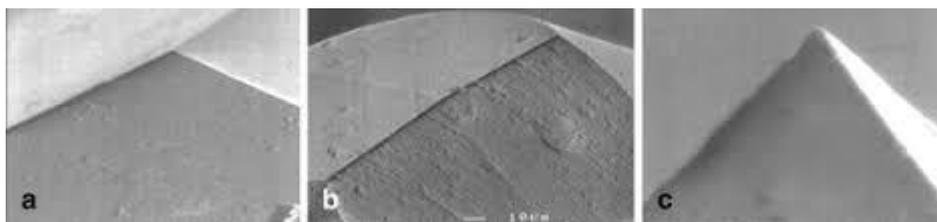


Figure II.16 : Images SEM des pointes des pénétrateurs (a) Berkovich, (b) Knoop et (c) à coins de cube utilisés pour les tests de nanoindentation. Le rayon de la pointe d'un pénétrateur pyramidal en diamant typique est de l'ordre de 100 nm. [78]

où h_c est la profondeur de pénétration mesurée à partir du bord du cercle ou de la zone de contact. Pour un pénétrateur Vickers ou Berkovich, la surface de contact projetée est $A = 24,5h^2$ et donc le demi-angle pour un pénétrateur conique équivalent est de $70,3^\circ$. Il est pratique, lors de l'analyse des données de test de nanoindentation prises avec des pénétrateurs pyramidaux, de traiter l'indentation comme impliquant un pénétrateur conique à symétrie axiale avec un demi-angle au sommet qui peut être déterminé à partir de l'équation (4-2). La Figure II.17 nous donne une idée de la géométrie des différents types de pénétrateurs pyramidaux et de la profondeur de pénétration h_c .

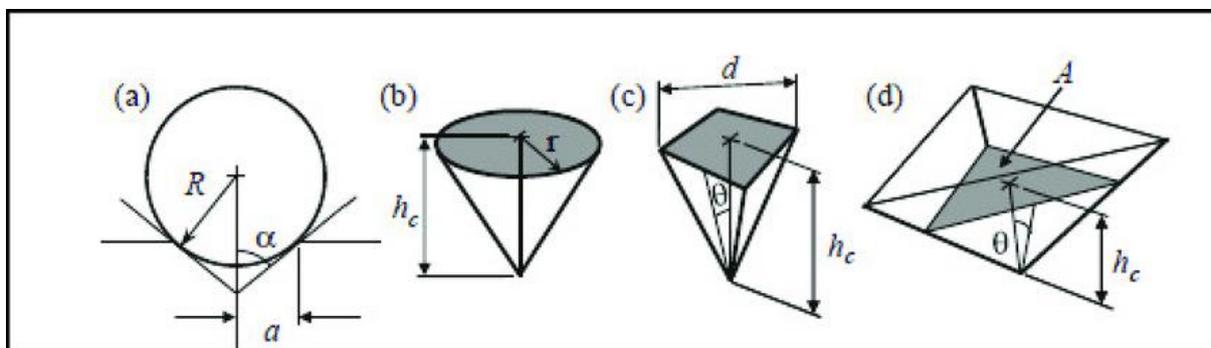


Figure II.17 : Paramètres d'indentation pour les pénétrateurs (a) sphériques, (b) coniques, (c) Vickers et (d) Berkovich (pas à l'échelle) [84]

Les pénétrateurs sphériques connaissent une popularité croissante, car ce type de pénétrateur permet une transition en douceur du contact élastique au contact élastique-plastique. Il est particulièrement adapté à la mesure de matériaux souples et à la reproduction des dommages de contact dans des conditions de service [84].

II.2.4. Dureté et module d'indentation

Dans les tests de nanoindentation, le déplacement du pénétrateur est mesuré et la taille de la zone de contact (à pleine charge) est estimée à partir de la profondeur de pénétration avec la géométrie connue du pénétrateur. Pour un cas extrême de solide plastique rigide, où il y a peu de récupération élastique du matériau, la pression de contact moyenne dans une zone plastique entièrement développée est une représentation fidèle de la résistance du matériau à la déformation permanente. Lorsqu'il y a une récupération élastique importante, comme dans les céramiques où le rapport E/H est faible, la pression de contact moyenne, dans des conditions de zone plastique pleinement développée, n'est pas une véritable mesure de la résistance du matériau à la déformation plastique mais, mesure plutôt la résistance du matériau aux déformations combinées élastiques et plastiques. Cette distinction est peut-être illustrée par un échantillon de caoutchouc, qui pourrait se déformer élastiquement lors d'un essai d'indentation mais subirait très peu de déformation permanente réelle. Dans ce cas, la valeur limite de la pression moyenne de contact (la dureté apparente par indentation) peut être très faible mais le matériau est en réalité très résistant à la déformation permanente et donc la dureté réelle est très élevée [78]. Voyons les principaux types de pénétrateurs.

II.2.4.1. Pénétrateur Sphérique

La pression de contact moyenne, et donc la dureté d'indentation, pour une empreinte réalisée avec un pénétrateur sphérique est donnée par :

$$H = \frac{P}{A} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (\text{II.3})$$

Où d est le diamètre du cercle de contact à pleine charge (supposé égal au diamètre de l'empreinte résiduelle dans la surface). Pour un pénétrateur sphérique, la surface de contact est donnée par :

$$A = 2\pi R h_c \quad (\text{II.4})$$

Où l'approximation est appropriée lorsque la profondeur d'indentation est petite par rapport au rayon du pénétrateur. La pression contact moyenne déterminée à partir de l'équation (4-3) est basé sur des mesures de la surface de contact projetée et est souvent appelé dureté « Meyer » H . En revanche, l'indice de dureté Brinell (BHN) utilise la surface réelle de la surface incurvée de l'empreinte et est obtenu à partir de :

$$BHN = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (\text{II.5})$$

Où D est le diamètre du pénétrateur

II.2.4.2. Pénétrateur Vickers

Pour un pénétrateur pyramidal en diamant Vickers (une pyramide carrée avec des faces opposées formant un angle de 136° et des bords à 148° et un angle de face de 68°), la dureté Vickers VDH (Vickers Diamond Hardness), est calculée à l'aide de la charge du pénétrateur et de la surface réelle de l'empreinte [78]. L'expression finale est donnée par :

$$VDH = \frac{2P}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (\text{II.6})$$

Avec d la longueur de la diagonale mesurée d'un coin à l'autre sur l'empreinte résiduelle dans la surface de l'éprouvette. Traditionnellement, la dureté Vickers est calculée à l'aide de l'équation. 2,7 avec d en mm et P en kgf^2 . La valeur résultante est appelée dureté Vickers et porte le symbole HV (Hardness Vickers) et qui est calculée par :

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (\text{II.7})$$

Dans les tests de nanoindentation, la zone de contact est déterminée à partir d'une de la profondeur de contact h_c . La zone de contact projetée est donnée par :

$$A = 25.504 (h_c)^2 \quad (\text{II.8})$$

II.2.4.3. Pénétrateur Berkovich

Le pénétrateur Berkovich est utilisé régulièrement pour les tests de nanoindentation car il s'agit d'une géométrie garantissant ainsi un contrôle plus précis du processus d'indentation. La pression de contact moyenne est généralement déterminée à partir d'une mesure de la profondeur de pénétration du contact, h_c (voir Figure II.13), de telle sorte que la surface projetée du contact est pratiquement donnée par [78] :

$$A \approx 24.5 (h_c)^2 \quad (\text{II.9})$$

Et donc la pression de contact moyenne, ou dureté, est :

$$H = \frac{P}{24.5.h_c^2} \quad (\text{II.10})$$

II.2.4.4. Pénétrateur Knoop

Le pénétrateur Knoop est similaire au pénétrateur Vickers, sauf que la pyramide en diamant a des bords de longueur inégale, ce qui donne une impression qui a une diagonale d'une longueur environ sept fois supérieure à la diagonale la plus courte [85]. Les angles des faces opposées d'un pénétrateur Knoop sont de $172,5^\circ$ et 130° . Le pénétrateur Knoop est particulièrement utile pour l'étude des matériaux très durs car la longueur de la grande diagonale de l'empreinte résiduelle est plus facilement mesurée par rapport aux dimensions de l'empreinte réalisée par les pénétrateurs Vickers ou sphériques. Comme le montre la Figure II.18, la longueur d de la diagonale la plus longue est utilisée pour déterminer la zone projetée de l'empreinte. L'indice de dureté Knoop est basé sur la surface de contact projetée et est calculé à partir de :

$$KHN = \frac{2P}{d^2 \left[\cot\left(\frac{172,5}{2}\right) \tan\left(\frac{130}{2}\right) \right]} \quad (\text{II.11})$$

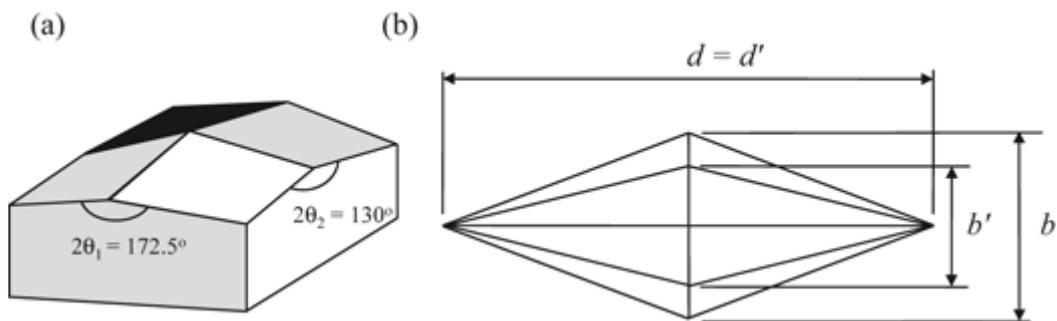


Figure II.18 : (a) Géométrie d'un pénétrateur Knoop. (b) La longueur de la diagonale longue de l'empreinte résiduelle reste approximativement la même de la pleine charge au déchargement complet. La taille de la diagonale courte diminue de b à b' en raison de la reprise élastique lors du déchargement.

Chapitre III

Préparation des couches minces - Techniques expérimentales

III.1. Préparation des couches minces

III.1.1. Elaboration des alliages et Al-Si (avec 1% Cu et 1% Mg)

Les analyses chimiques des alliages utilisés (Tableau III.1) dans notre étude a été effectuée au centre de développement des Technologies Avancées CDTA- Draria (Alger).

Tableau III.1: Analyses chimiques des alliages utilisés

%	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Ni	Zn	Sn	Pb	Ti	Co
AS7	7.2	0.3	0.1	0.3	0.3	≤ 0.05	0.1	≤ 0.05	≤ 0.05	0.15	0.2
AS10	10.3	0.4	0.08	0.25	0.4	≤ 0.05	0.1	≤ 0.05	≤ 0.05	0.1	0.2
AS13	12.7	0.4	0.1	0.1	0.3	≤ 0.05	0.15	≤ 0.05	≤ 0.05	0.1	0.2
AS22	21.9	0.1	0.1	0.1	0.2	≤ 0.05	0.1	≤ 0.05	≤ 0.05	0.05	0.2

A partir de ces alliages de base on a obtenu les alliages Al-Si avec de 1%Cu et 1%Mg, dont l'analyse chimique est donnée dans le tableau III.2.

Tableau III.2: analyse chimique des alliages Al-Si avec ajout de 1%Cu et 1%M

%	Si	Cu	Mg	Fe	Zn	Ti	Co
AS7	7.1	1.1	1.2	0.3	0.08	0.15	0.18
AS10	10.3	1.1	1.1	0.4	0.1	0.1	0.2
AS13	12.6	1.2	1.1	0.4	0.1	0.1	0.2
AS22	21.8	1.1	1.2	0.1	0.05	0.08	0.2

Les éléments comme le Ni, Pb et Sn sont tous à des teneurs inférieures à 0.05%. Les éprouvettes en alliages Al-Si (7% à 22% avec 1%Cu et 1%Mg) sont obtenus par moulage en sable (Figure III.1). On obtient par chariotage (Figure III.2) nos produits sous forme de grains. On a utilisé

comme affinant, le Coveral 36A à base de sodium et comme dégraisseur, le Coveral 11 à base de silice.

La quantité d'affinant utilisée dans nos expériences est de l'ordre de 0.2 à 0.3% de la masse totale. Cette proportion est celle utilisée généralement dans l'industrie.



Figure III.1 : Moulage en sable



Figure III.2 : Grains de matière (chariotage)

III.1.2. Préparation des substrats

Les substrats utilisés lors de cette étude sont le verre, le silicium et l'inox (acier inoxydable austénitique). Il faut que la surface des plaquettes utilisées soit bien nette sans rayures quelconques. La préparation des substrats est une étape cruciale avant toute opération de dépôt, car la qualité de la surface des substrats influe directement sur la qualité des couches déposées.

Les substrats verre et silicium ont subi un nettoyage chimique. Le substrat inox a subi un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse MECAPOL 230 en utilisant du papier abrasif allant de P240 à P2500 (la nomenclature la plus employée pour la taille des grains des papiers de celle de L'ISO 6344 taille moyenne des grains 58.5 à 8.4 μm) avant d'être nettoyé chimiquement.

Une succession de passage dans les bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures...) ou bien solide (poussière, grains de silicium, métaux...). Le nettoyage des substrats se fait d'abord dans l'acétone pure (99.5%), ensuite dans l'éthanol (99.5%), suivi de l'acétone récupéré et finalement avec l'éthanol récupéré.

Toutes les séquences de préparation ont été effectuées dans un bac à ultra-son pendant 10 minutes chacune. A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau désionisée et séchés à l'air comprimé. Ensuite, ils sont stockés dans des piluliers contenant l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

III.1.3. Elaboration des couches minces

Les couches minces en Al-Si et Al-Si avec 1%Cu et 1%Mg et pour les nuances en silicium : 7, 10, 13 et 22%, ont été élaborées par évaporation thermique selon la méthode PVD (Physical Vaporisation Deposition) sur des substrats préservés à température ambiante afin d'obtenir un refroidissement rapide. Les expériences ont été réalisées au centre de développement des Technologies Avancées CDTA- Draria (Alger).

Trois types de substrat ont été choisis : en verre, en silicium et en inox, sous forme de petites plaquettes de 1 cm² de surface et 370µm d'épaisseur.

Tableau III.3 : Conditions d'obtention des couches minces en Al-Si (1%Cu et 1%Mg)

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

N B : La masse d'alliage utilisée (pratiquement de 60 mg) est la masse nécessaire afin d'obtenir l'épaisseur voulue de la couche.

Une étude expérimentale nous a permis de voir que l'évolution de la température d'évaporation des alliages Al-Si peut être évaluée par la formule expérimentale suivante :

$$T_e(\text{Al-Si}) = \frac{(M_{\text{Si}} \cdot T_{\text{Si}}) + (M_{\text{Al}} \cdot T_{\text{Al}})}{M_{\text{Si}} + M_{\text{Al}}} \quad (\text{III.1})$$

$T_e(\text{Al-Si})$: température d'évaporation de l'alliage Al-Si

T_{Si} : température d'évaporation de silicium $T \approx 2700^\circ\text{C}$.

T_{Al} : température d'évaporation de l'aluminium $T \approx 2520^\circ\text{C}$.

M_{Si} : masse de silicium dans l'alliage.

M_{Al} : masse de l'aluminium dans l'alliage.

L'addition de 1%Cu et 1%Mg aux alliages Al-Si n'influençant pas de façon sensible la température finale d'évaporation, nous avons conclu que la température d'évaporation de nos alliages est comprise globalement entre 2540 et 2600°C.

III.1.4. Système d'évaporation thermique (PVD) utilisé pour le dépôt des couches minces

Le système de dépôt des couches minces par évaporation thermique (Annexe 1) est constitué d'une enceinte à vide où se produit l'évaporation. Le vide nécessaire dans la chambre à évaporation est obtenu par un système de pompage composé de deux pompes à vide : une pompe primaire (pompe à palette) de type Leybold Heeraeus D40B de débit $4 \text{ m}^3/\text{h}$, avec laquelle nous atteignons une pression de 10^{-3} Torr. Une pompe secondaire d'huile (pompe à diffusion) de type Edward100 de débit 200 L/s , qui permet d'atteindre une pression de 10^{-6} Torr. Elle assure deux fonctions : le pré-vidage de l'enceinte et son maintien sous un vide inférieur à 10^{-5} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33 \text{ mbar}$). La pression est mesurée par une jauge Alcate de type Pirani pour le vide primaire et par une jauge Alcate de type Penning pour le vide secondaire.

Après le nettoyage, on utilise le procédé de montage à froid (Figure III.3). L'échantillon dans ce cas, sera à la température ambiante, ce qui nous permettra d'obtenir une différence de température plus importante entre celle du substrat et celle de l'alliage évaporé. Ce qui permettra d'obtenir un phénomène d'hypertrempe. Les substrats sont fixés sur la surface du porte substrat en acier inoxydable (Figure III.3A) dans la chambre sous vide. L'alliage à évaporer est porté par un creuset en tungstène (Figure III.3B).



Figure III.3 : Procédé de montage à froid

III.2. Techniques expérimentales

III.2.1. Nanoindentation

Pour l'étude de propriétés mécaniques des couches obtenues, nous avons utilisé la méthode de nanoindentation avec un système de type CSM (Annexe 1). Cette méthode nous permet d'obtenir des données sur la dureté de nos couches minces ainsi que leur résistance à la déformation et le comportement à l'usure.

III.2.2. Microscopie optique

Pour l'étude métallographique des couches. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique de type ZEISS AXIO IMARER A2, équipé d'une camera AXIOCAM MRC5. Le microscope est lié à un micro-ordinateur qui traite les images obtenues à l'aide du logiciel Axio vision 4.6 (Annexe 1).

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

III.2.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie et les microstructures des couches (en coupe transversale) et mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches et les précipités qui peuvent se former.

La Microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un MEB de type JEOL JSM-6360LV (Annexe 1).

La métallisation de nos échantillons a été faite dans un métalliseur de type CRESSINGTON Sputter Coater 108 (Annexe 1).

II.2.4. Diffraction de rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est un Bruker D8 advance (Annexe 1). Il utilise le montage de BRAAG-BRENTANO avec une configuration θ - 2θ (thêta deux thêta). En diffraction X, la configuration Bragg-Brentano, appelée aussi $\theta/2\theta$ est la plus utilisée.

Chapitre IV

Etude expérimentale du comportement de dureté, élastoplastique et à l'usure des couches minces Al-Si

IV.1. Comportement de dureté

IV.1.1. Effet de la teneur en silicium sur la dureté des couches déposées

La condition nécessaire pour réaliser des tests de nanoindentation fiables et obtenir des valeurs de nanodureté représentatives, est de s'assurer que les propriétés mécaniques du substrat n'influent pas sur les valeurs de nanodureté des dépôts. Cette condition est liée directement à la valeur du rapport entre la profondeur maximale de pénétration de l'indenteur et l'épaisseur de la couche déposée en question. Certains auteurs comme Arjun Dey et al., 2015 [86], considèrent que la profondeur maximale de pénétration est de l'ordre de 1/10 (10 %) de l'épaisseur de la couche déposée. D'autres auteurs comme A.H.Choi et al., 2018 [87], considèrent que la présence du substrat affecterait la mesure de la dureté pour des profondeurs d'indentation supérieures à 15 % de l'épaisseur du film.

Gamon Pilas et Busso 2004 [88] considèrent que dans le cas d'un dépôt souple sur un substrat dur, la profondeur peut même dépasser 30% de l'épaisseur du film. Par contre, pour indenter un dépôt dur appliqué sur un substrat mou, le rapport peut diminuer jusqu'à 5 %. Dans le cas de notre recherche, nous sommes dans les cas d'un dépôt souple sur un substrat dur. La profondeur de pénétration pour nos échantillons est comprise entre 1/12 ($\approx 8\%$) et 1/8 ($\approx 12\%$), pour une épaisseur moyenne des couches de $1.7\ \mu\text{m}$ ($1.5 < \text{épaisseur} \leq 2\ \mu\text{m}$). Les conditions sont respectées.

La mesure de la nanodureté a été réalisée sur la surface polie des dépôts à l'aide d'un testeur de type Zwick ZHU2.5 sous une charge de 5mN et un temps de séjour de 15 s. La vitesse de chargement et de déchargement est de 0,5 mm/min. Pour chaque test d'indentation, le dispositif piloté par ordinateur fournit, grâce au logiciel Test Xpert, une courbe avec un cycle de chargement et de déchargement en fonction du déplacement du pénétrateur. Une dureté moyenne a été calculée à partir de 10 empreintes par éprouvette.

Les tests de nanodureté effectués nous ont permis d'obtenir les valeurs moyennes consignées dans le tableau IV.1. On constate que la dureté des couches obtenues augmente avec la teneur en Si.

Tableau IV.1 : Dureté en fonction de la teneur en Si pour différents types de substrat

	H_{Vickers}			
%Si Substrat	7	10	13	22
Verre	357.71	725.22	747.25	759
Silicium	335.23	357.25	417.9	438.2
Inox	224.88	247.15	321.1	331.3

On remarque une augmentation de la dureté en fonction de la teneur en Si (Figure IV.1) avec des valeurs bien plus élevées pour le substrat en verre (un peu moins pour le 7 %Si) que pour le substrat en silicium et encore plus par rapport à celui en inox. On remarque que l'augmentation de la dureté est assez importante jusqu'à 13 % Si. Au-delà, l'augmentation de la dureté n'est pas significative.

Ces observations sont confirmées par Saoudi et al., (2023) [89] qui concluent au fait que dans le cas des films minces à base de silicium, la dureté est fortement influencée par la teneur en Si. En général, plus la teneur en Si augmente, plus la dureté du film augmente également. Cela est dû au fait que le Si est un matériau relativement dur et forme des liaisons covalentes fortes avec d'autres éléments.

La dureté Vickers mesurée montre une augmentation significative à 13 % en poids de Si lorsqu'elle est déposée sur un substrat en verre, par rapport aux substrats en silicium et en acier. C'est-à-dire qu'au-delà de l'eutectique, l'augmentation de la teneur en silicium n'améliore pas la dureté.

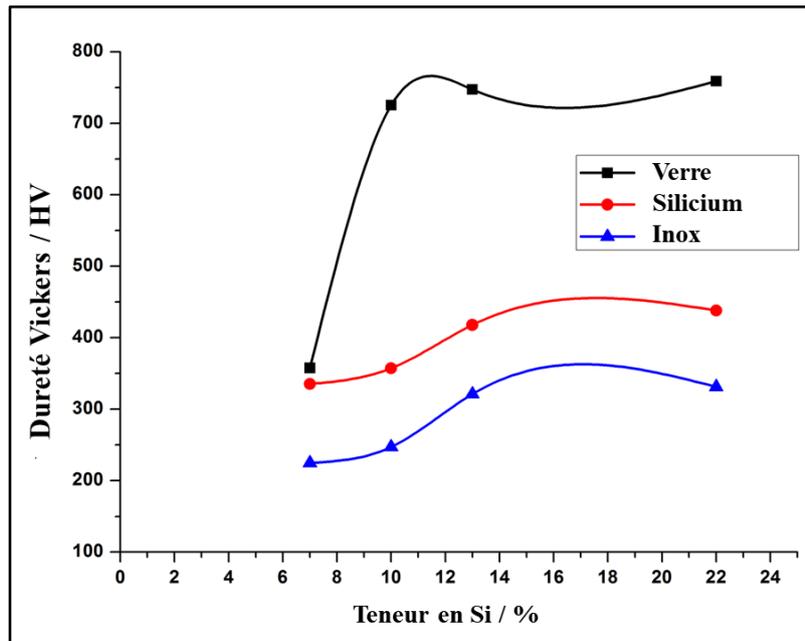


Figure IV.1 : Evolution de la dureté des couches minces en fonction de la teneur en Si

Cet état de fait, est corroboré par Péliesson et al., 2007 [90] qui en travaillant sur les alliages Al-Si-N constatent, qu'en ajoutant plus de silicium dans les dépôts, l'état de contrainte passe de la traction à la contrainte de compression avec une transition ($\sigma = 0$) à environ 8 à 10% de Si (Figure IV.2). On remarque bien un maximum de la dureté vers 13 % Si. Cette transition est parallèle par l'apparition d'une deuxième phase dans le dépôt qui détend progressivement la contrainte de traction accumulée entre le Grains cristallins en remplissant l'espace entre eux.

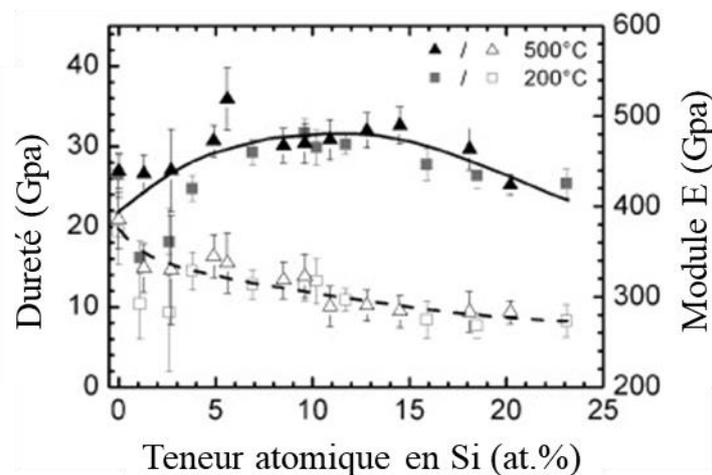


Figure IV.2: Évolution de la dureté et du module élastique E des films Al - Si - N des séries B (déposée sur substrat à 200°C) et C (déposée sur substrat à 500°C) en fonction de la composition du silicium, tel que déterminé à partir des mesures de nanoindentation [90].

Nous pensons que les valeurs de dureté obtenues ne sont pas dues seulement à l'effet de la teneur en Si, mais il faut ajouter aussi l'effet combiné de la solidification rapide avec la présence de Cu et de Mg. R. Saravanan et al., 2014 [91] constatent d'une part, que les vitesses de solidification élevées (solidification rapide) améliorent sensiblement la dureté en affinant la structure. Comme le citent Lixia Xi et al., 2021 [92] : « Des technologies de solidification rapide ont déjà été utilisées pour préparer des alliages à haute teneur en Si, capables d'affiner leur microstructure et d'améliorer leurs performances. Le processus d'équilibre de ces méthodes de solidification rapide qui est en corrélation avec des vitesses de refroidissement élevées, peut augmenter le degré de sous-refroidissement et restreindre la croissance des grains ». X. Li et al., 2015 [93] nous informent qu'en général, deux méthodes principales sont souvent utilisées pour affiner les grains, c'est-à-dire un micro-alliage approprié et l'augmentation du taux de refroidissement pendant la solidification. L'ajout de nouveaux éléments peut favoriser le raffinage des particules de Si. Cependant, il a été signalé que l'ajout de nouveaux éléments pourrait réduire la fluidité des métaux, augmentant ainsi le coût de production d'une pièce. La solidification rapide peut réduire même ces inconvénients ci-dessus pour améliorer les propriétés mécaniques. Des études sur le taux de refroidissement élevé des alliages Al-Si ont montré que la solubilité solide des particules de Si dans la matrice d'Al peut être remarquablement augmentée sous un taux de refroidissement élevé [94]. Cependant, le raffinement des phases primaires de Si dans les alliages Al à haute teneur en Si uniquement au moyen du procédé à solidification rapide comme le Selective Laser Melting (SLM) est très limité. Il est proposé que l'introduction d'agents de nucléation ou de modificateurs dans les alliages à haute teneur en Si peut augmenter le nombre de sites de nucléation hétérogènes et supprimer le grossissement des phases primaires de Si [95]. Li et coll. 2016 [96] ont découvert que la vitesse de refroidissement jouait un rôle essentiel dans le processus SLM, ce qui entraînait une microstructure eutectique à grains ultrafins dans les échantillons AlSi10Mg tels que produits donc, pour les alliages hypoeutectiques. Une telle microstructure unique améliore considérablement les propriétés de traction et de microdureté Vickers. D'autre part, S. Beroual et al., 2019 [97], S.A. Kori et al., 2009 [98] et F.H. Samuel et al., 1998 [99] indiquent que la présence de cuivre et/ou du Mg dans les alliages Al-Si augmenterait aussi la dureté.

IV.1.2. Effet de la nature du substrat sur la dureté des couches déposées

Pour avoir une idée de l'influence du substrat sur les couches minces, nous avons procédé à des tests de nanodureté sur les substrats dont les valeurs sont consignées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Nano dureté des différents substrats

Substrat	Verre	Silicium	Inox
Nano dureté (Vickers)	1259	947	395

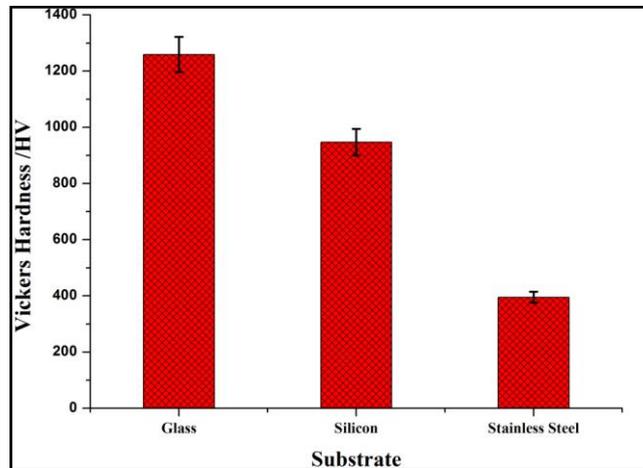


Figure IV.3 : Nano dureté des différents substrats

On remarque que la dureté des couches obtenues varie selon la nature du substrat (Figure IV.3). En général, plus le substrat est dur, plus la dureté des couches minces déposées augmente (Figure IV.4). C'est-à-dire, l'intervalle des valeurs de dureté de nos produits augmente quand la dureté du substrat utilisé est plus élevée.

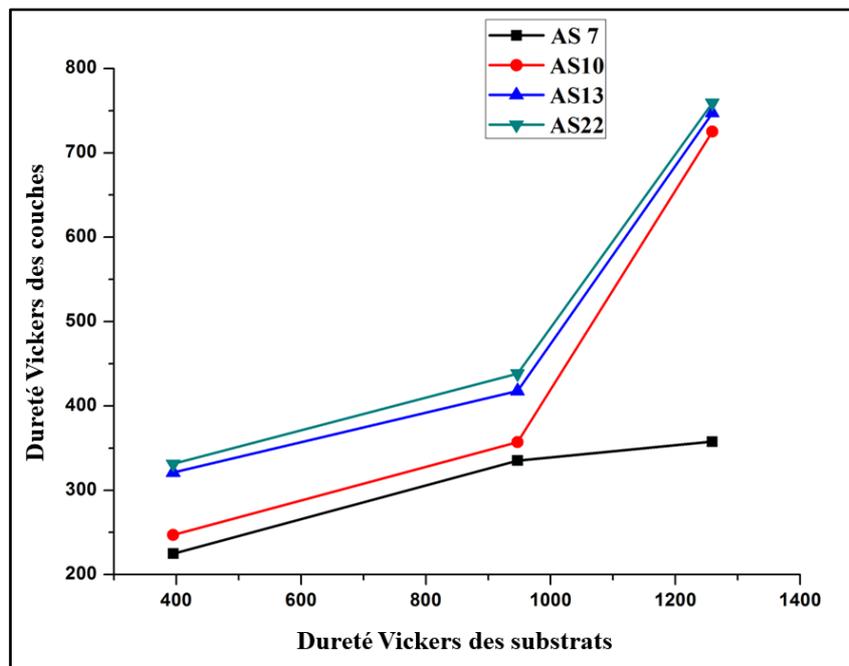


Figure IV.4 : Evolution de la nano dureté des couches minces en fonction de la nano dureté du substrat

Pour expliquer ce phénomène, il est impératif de tenir compte d'un fait majeur dans la croissance des couches minces à savoir que le substrat influence les propriétés structurales du film (la couche) qui y est déposé. Comme le citent Vasyly O. Kharchenko et al., 2020 [100] le substrat pourrait même imposer au film d'adopter une structure atomique totalement différente. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques et mécaniques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Ces deux éléments : bidimensionnalité et support imposent à la couche mince une nature anisotrope [101].

Nous savons que plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la structure est affinée (solubilité élevée et grains fins) plus la nano dureté des couches obtenues augmente. La différence de température entre celle du substrat (25 °C) et celle de l'alliage déposé à l'état vapeur (≈ 1100 °C) rend compte d'une vitesse de refroidissement importante. Ce qui peut expliquer en partie les valeurs de nano duretés élevées de nos couches minces mais, elle n'explique pas la différence de plage de valeurs de nano dureté en fonction du substrat utilisé. Observons maintenant la conductivité thermique des différents matériaux utilisés comme substrat. Si celle-ci avait un impact sur la différence de nano dureté par rapport au substrat, l'inox ($\lambda \approx 17$ W/mK) est plus conductible thermiquement que le verre ($\lambda \approx 1$ W/mK) et le silicium ($\lambda \approx 170$ W/mK) est encore plus conductible que l'inox [102]. On devrait s'attendre par conséquent, aux valeurs de dureté les plus élevées pour le silicium, un peu moins pour l'inox et les plus basses pour le verre. Ce qui est plutôt le contraire, puisque les valeurs les plus élevées sont pour le substrat verre. Par conséquent, la différence de conductivité thermique des substrats, n'explique toujours pas pourquoi les valeurs de nano dureté des couches obtenues sur le substrat verre sont plus élevées que pour les substrats silicium et inox.

D'autre part, et toujours dans le cadre de l'influence du substrat sur le dépôt déposé, M. Ouchabane et al., 2017 [103] ont observé qu'au cours des tests de nanodureté, la présence de contraintes résiduelles, qu'elles soient compressives ou en traction, peut induire des modifications structurelles du matériau entraînant différents comportements mécaniques déterminés par la nanoindentation. Par exemple, une contrainte de compression résiduelle élevée associée à un désordre structurel élevé dont la vitesse élevée de refroidissement pourrait en être une des causes, entraîne des propriétés mécaniques élevées, et inversement. Une autre étude du même auteur M. Ouchabane et al., 2015 [104] indique que « pour une épaisseur de la

couche allant jusqu'à 1,26 μm , la nanodureté est liée au comportement de déformation qui peut être attribuée à l'influence de la contrainte de compression résiduelle. Pour des épaisseurs plus importantes, l'influence des contraintes résiduelles diminue fortement et les valeurs de dureté sont plus stables et représentatives ». Les travaux de Pelisson et al., 2007 [90] cités précédemment ont été effectués sur des films d'épaisseur entre 1 à 2 μm . On peut donc conclure à partir de ces deux travaux de référence que l'effet des contraintes résiduelles peut avoir un effet pour des films d'épaisseur inférieure à 2 μm . Dans notre cas, étant donné l'épaisseur moyenne de nos couches minces étant $\leq 2 \mu\text{m}$, indique que les contraintes résiduelles pourraient avoir une influence sur les propriétés mécaniques de nos couches minces.

IV.1.3. Conclusion

1. Il est important de connaître et de s'assurer de la profondeur de pénétration afin d'avoir des mesures fiables et représentatives qui permettent de donner une crédibilité aux analyses des résultats ultérieurs.
2. Sur l'influence de la teneur en silicium sur les couches minces déposées, nous pouvons dire que celle-ci a un effet observable sur la dureté jusqu'à la teneur eutectique c'est à dire, vers 13% Si. Au-delà, ajouter du silicium ne donne pas de résultats probants et ne permet pas d'améliorer de façon sensible le comportement de dureté.
3. Les valeurs de dureté obtenues ne sont pas dues seulement à l'effet de la teneur en Si, mais il faut ajouter aussi l'effet combiné de la solidification rapide avec la présence de Cu et de Mg. D'une part, la présence de Cu et Mg participent à l'amélioration de la dureté. D'autre part, la solidification rapide nous permet d'obtenir des structures fines, ce qui peut aussi améliorer le comportement de dureté.
4. Par contre, l'influence du substrat est importante sur la tenue des couches minces. Le substrat influence les propriétés structurales des couches déposées. Celui-ci pourrait même imposer à la couche déposée d'adopter une structure atomique totalement différente de celle adoptée dans le cas de produit massif.
5. La différence structurale entre le substrat et la couche déposée d'une part et les contraintes résiduelles d'autre part, nous ont permis de comprendre mieux les comportements de dureté des couches étudiées.

IV.2. Comportement élastoplastique et à l'usure

IV.2.1. Comportement élastoplastique des couches déposées

Pour comprendre le comportement en déformation de nos couches minces, il est nécessaire d'étudier le comportement des couches déposées lorsqu'elles sont en sollicitations. Les principales sollicitations résident dans l'essai de nanoindentation qui est constitué de deux phases : la courbe de charge et celle de décharge que l'on appelle plus communément la courbe charge - déplacement. En charge, on peut étudier la résistance à la pénétration de notre matériau c'est à dire au déplacement de l'indenteur à travers le matériau constituant nos couches et par conséquent, lorsque celui-ci est soumis à la déformation à des charges de croissantes de compression. Après décharge (après annulation de toutes les sollicitations), nous étudions l'importance des effets de la déformation finale permanente sur notre matériau. La Figure IV.5 nous montre l'allure de la courbe ainsi que des différents facteurs qui nous permettent d'étudier le comportement élastoplastique de notre matériau (Figure IV.5a). Il est à noter que la profondeur réelle de pénétration h_r (appelée aussi profondeur de la zone plastique) est exprimée comme étant $h_r = h_{max} - h_s$, où h_{max} est la profondeur de pénétration maximale et h_s , la contribution de la déformation élastique (Figure IV.5b). Le facteur h_r est représenté par l'intersection de la tangente à la courbe de décharge avec l'axe horizontal (droite en pointillé Figure IV. 5). Le facteur h_f désigne la profondeur résiduelle après décharge ($P = 0$).

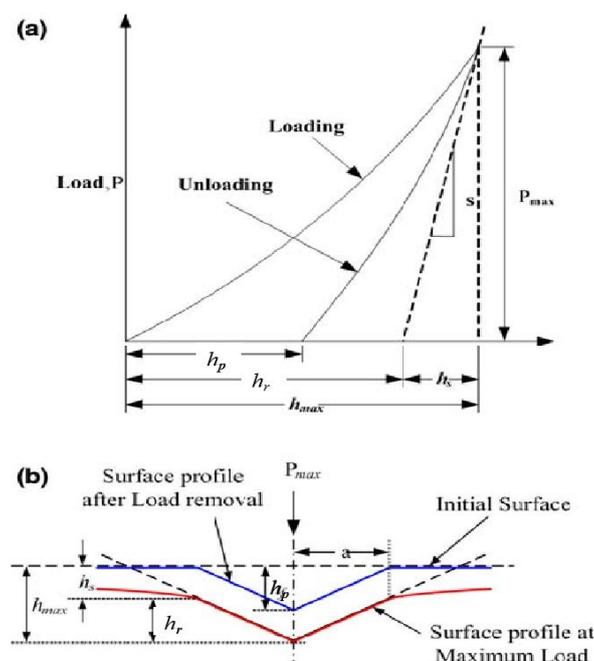


Figure IV.5 : (a) Courbe charge-déplacement, montrant les facteurs utilisés dans la méthode d'Oliver et Pharr. (b) coupe transversale d'une indentation [105]

On peut être en présence de plusieurs types de comportement. Mais en général, trois cas se profilent pendant la décharge (Figure IV.6). Si le comportement du matériau testé est [106] :

- **purement élastique** : $h_p = 0$, l'ensemble de la déformation est recouvré, il y a superposition de la courbe de charge et décharge (Figure IV.6a),
- **purement plastique** : $h_p = h_{max}$, la courbe de décharge est verticale (Figure IV.6b),
- **élasto-plastique** : $0 < h_p < h_{max}$, (Figure IV.6c). On estimera dans ce cas la tendance vers un comportement plutôt élastique ou plastique.

Une des observations fondatrices des méthodes d'analyse des courbes d'indentation réside dans les courbes réalisées avec des chargements cycliques (Figure IV.6d). Ces essais montrent que sur un très grand nombre de matériaux, si la charge de l'indenteur est effectivement élasto-plastique, la décharge, elle, est purement élastique [107].

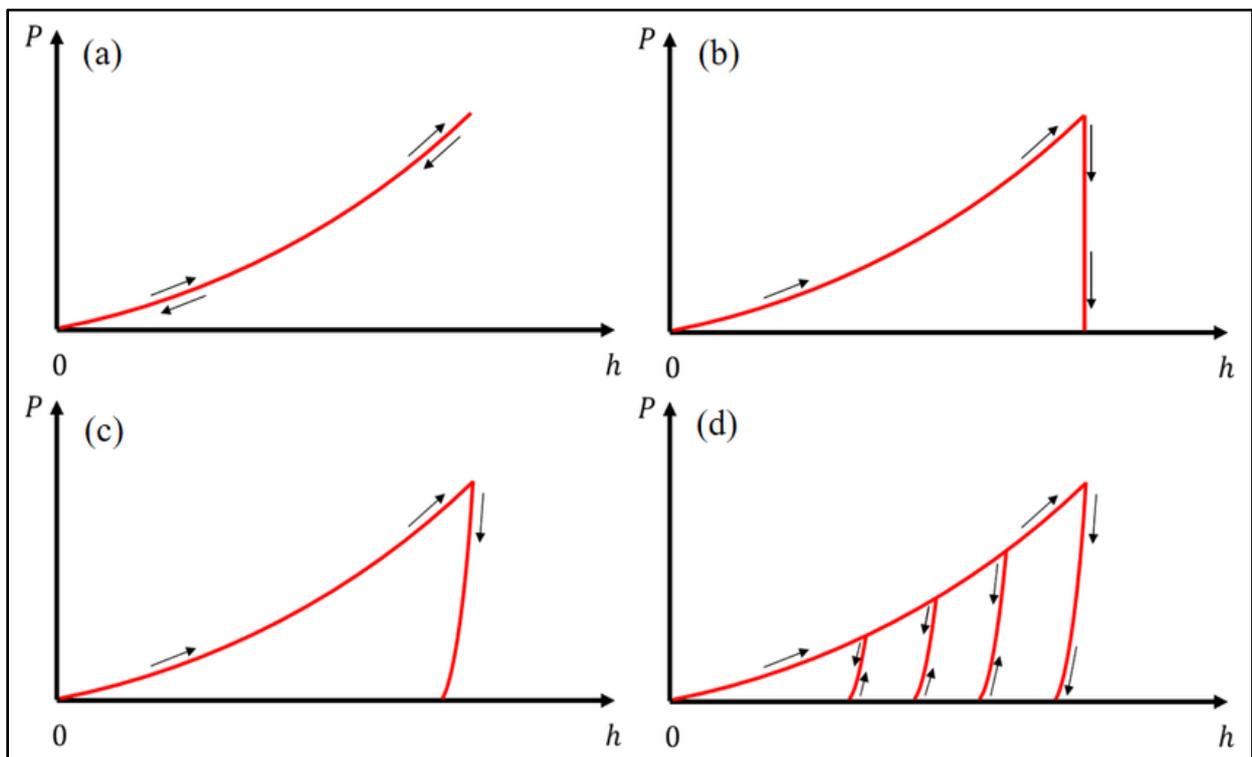


Figure IV.6 : Courbes maîtresses d'indentation ($p = f(h)$) pour différents types de comportements matériau et de chargements [106].

IV.2.1.1. Etude du comportement en charge des couches déposées

Les courbes pratiques de nanoindentation présentées ci-dessous sont ceux des échantillons représentatifs (c'est à dire dont les valeurs sont pratiquement égales à la valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des échantillons et consignée dans le tableau IV.3) pour les différentes nuances et pour chaque substrat.

Afin de mieux comprendre le comportement élastoplastique des couches élaborées, on a procédé à une étude du comportement en charge des couches minces c'est à dire, au cours de la pénétration de l'indenteur. Les courbes de nanoindentation des dépôts étudiés montrent qu'aussi bien pour le cas du substrat Inox (Figure IV.7), les pentes sont abruptes et les courbes en décharge tendent à être verticales. Pour le substrat silicium (Figure IV.8), les pentes sont légèrement moins abruptes mais toujours élevées. Ce qui montre clairement le caractère plastique dominant des dépôts étudiés dans le cas de ces deux substrats (Inox et Silicium). Par contre, pour le cas du substrat verre (Figure IV.9), les pentes sont moins importantes et le caractère élastique devient plus important. Les résultats sont inscrits dans les tableaux IV.3.

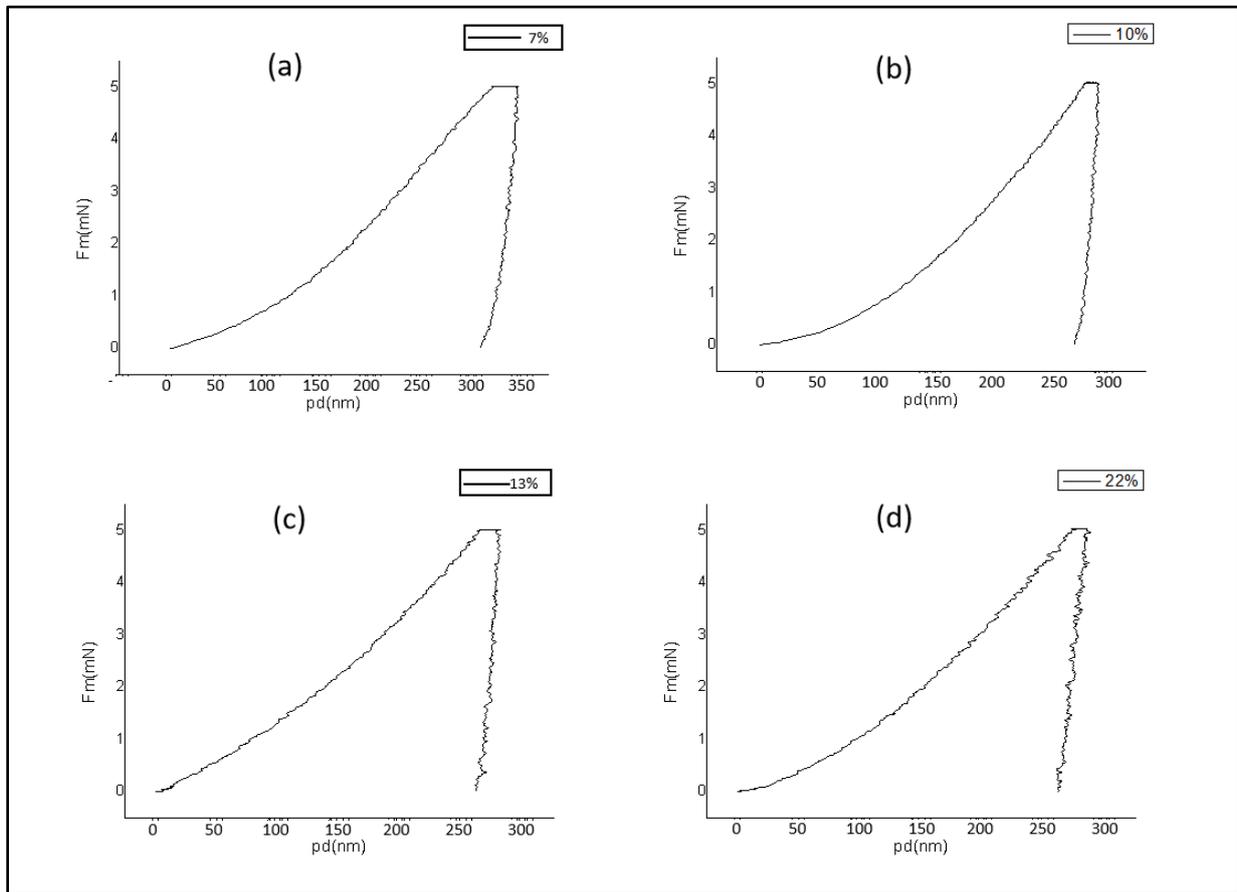


Figure IV.7 : Graphes de nanoindentation des couches minces sur substrat en Inox :
a- AS7, b- AS10, c- AS13 et d- AS22

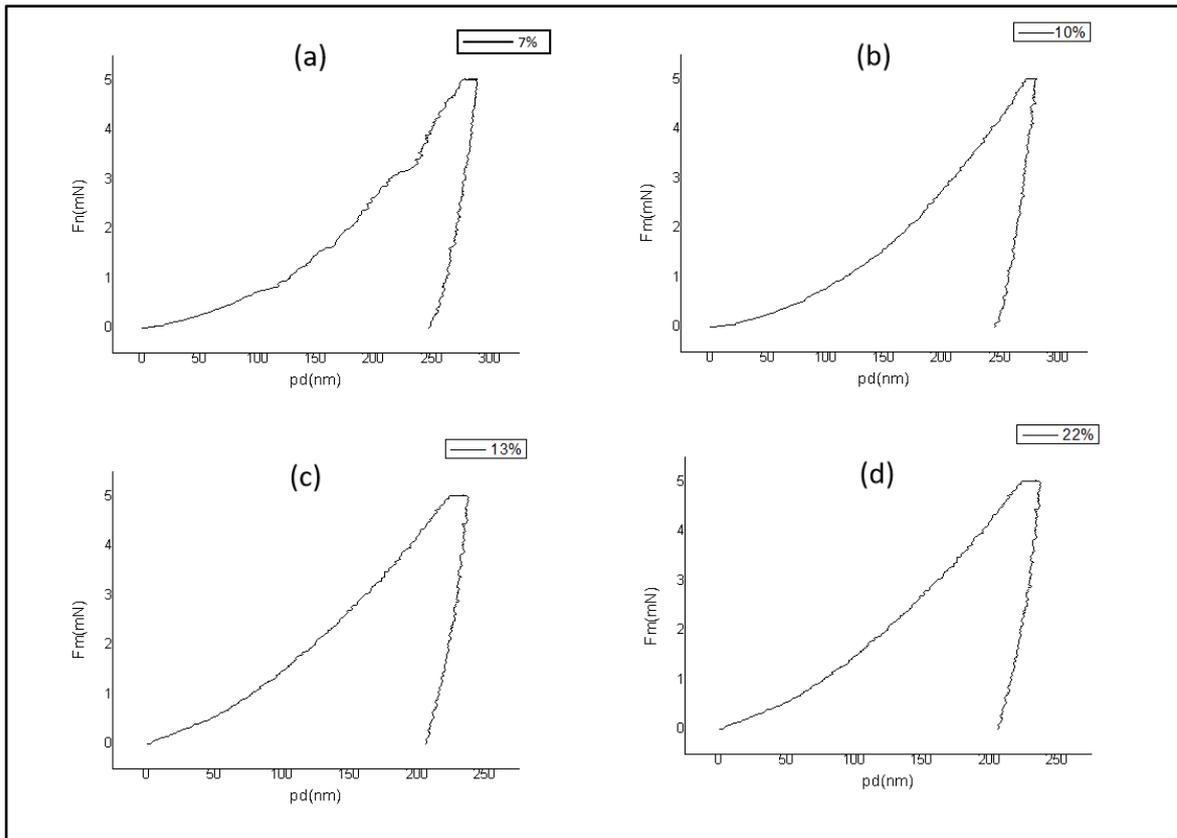


Figure IV.8: Graphes de nanoindentation des couches minces sur substrat en Silicium :
a- AS7, b- AS10, c- AS13 et d- AS22

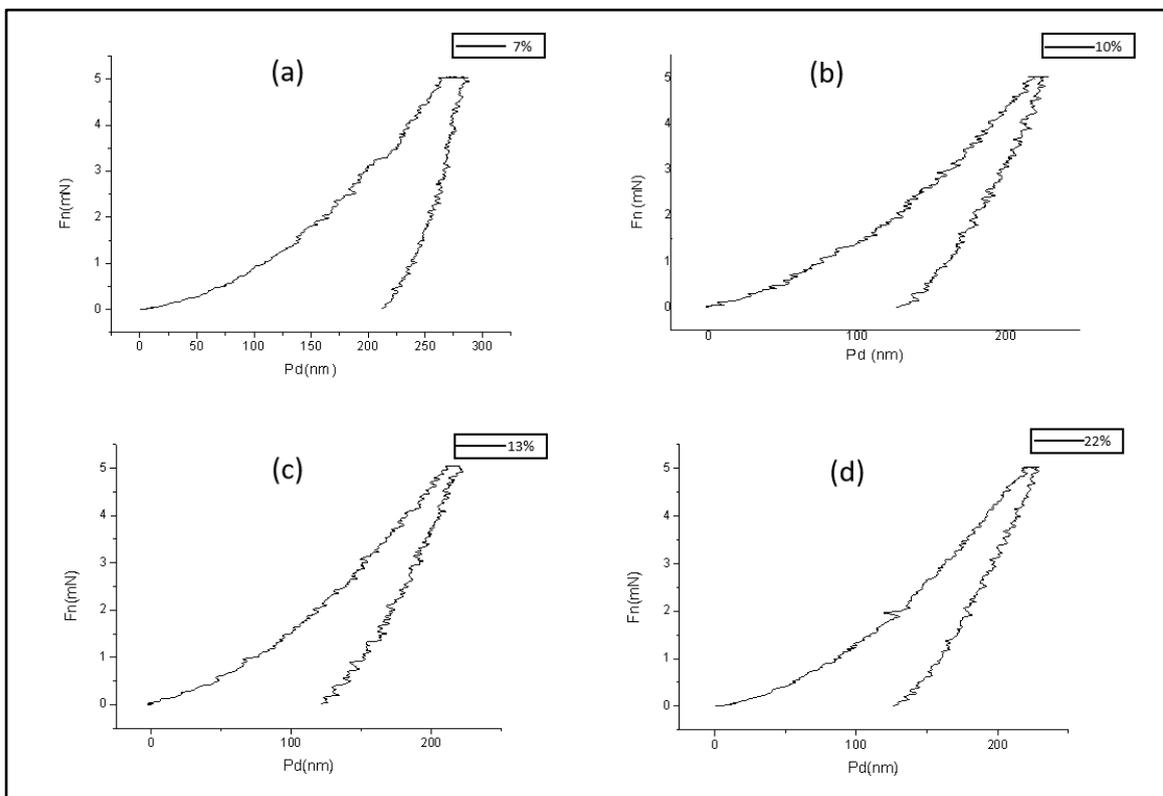


Figure IV.9 : Graphes de nanoindentation des couches minces sur substrat en Verre :
a- AS7, b- AS10, c- AS13 et d- AS22

Tableau IV.3 : Charge de pénétration appliquée en fonction de la teneur en Si pour des profondeurs de pénétration allant de 50 à 200 nm pour différents substrats : a) Inox, b) Silicium et c) Verre.

(a)						(b)					
Inox		Charge de pénétration (mN)				Substrat Silicium		Charge de pénétration (mN)			
Profondeur de pénétration Pd (nm)	%Si	7	10	13	22	Profondeur de pénétration Pd (nm)	%Si	7	10	13	22
	50	0,3	0,25	0,55	0,45		50	0,2	0,25	0,5	0,55
	100	0,7	0,8	1,35	1,05		100	0,7	0,75	1,55	1,45
	150	1,4	1,75	2,3	2		150	1,55	1,6	2,7	2,8
	200	2,3	2,8	3,3	3,1		200	2,64	2,75	4,25	4,3

(c)					
Verre		Charge de pénétration (mN)			
Profondeur de pénétration Pd (nm)	%Si	7	10	13	22
	50	0,3	0,6	0,65	0,4
	100	0,9	1,35	1,55	1,35
	150	1,8	2,7	2,95	2,6
	200	3,1	4,25	4,6	4,35

Les courbes obtenues pour chaque substrat (Figure IV.10) nous permettent de déduire ce qui suit :

1. Dans tous les cas, on remarque que la charge appliquée augmente jusqu'à 13% Si. Ce qui implique que la résistance à la pénétration augmente avec l'ajout du Si. Au-delà de 13% Si, il n'y a plus de variation de charge par rapport à la profondeur de pénétration. Ce qui indique que la résistance à la pénétration n'augmente plus et même qu'elle pourrait diminuer légèrement (Figure IV.10a et c).
2. Le fait que dans tous les cas la résistance à la pénétration est maximale à la composition eutectique (13% Si) indique que les dépôts élaborés sont les plus résistants lorsque l'alliage qui les compose est structuralement homogène, formé d'une seule phase qui est la phase d'eutectique.
3. Au-delà de 13% Si, la présence cristaux de silicium libre n'améliore pas la résistance à la pénétration et même qu'ils pourraient la diminuer.

4. Nous pensons qu'en plus de la phase homogène de l'eutectique, les composés intermétalliques formés par la présence de Cu et Mg (Mg_2Si , Al_2Cu et autres) améliorent la résistance à la pénétration.

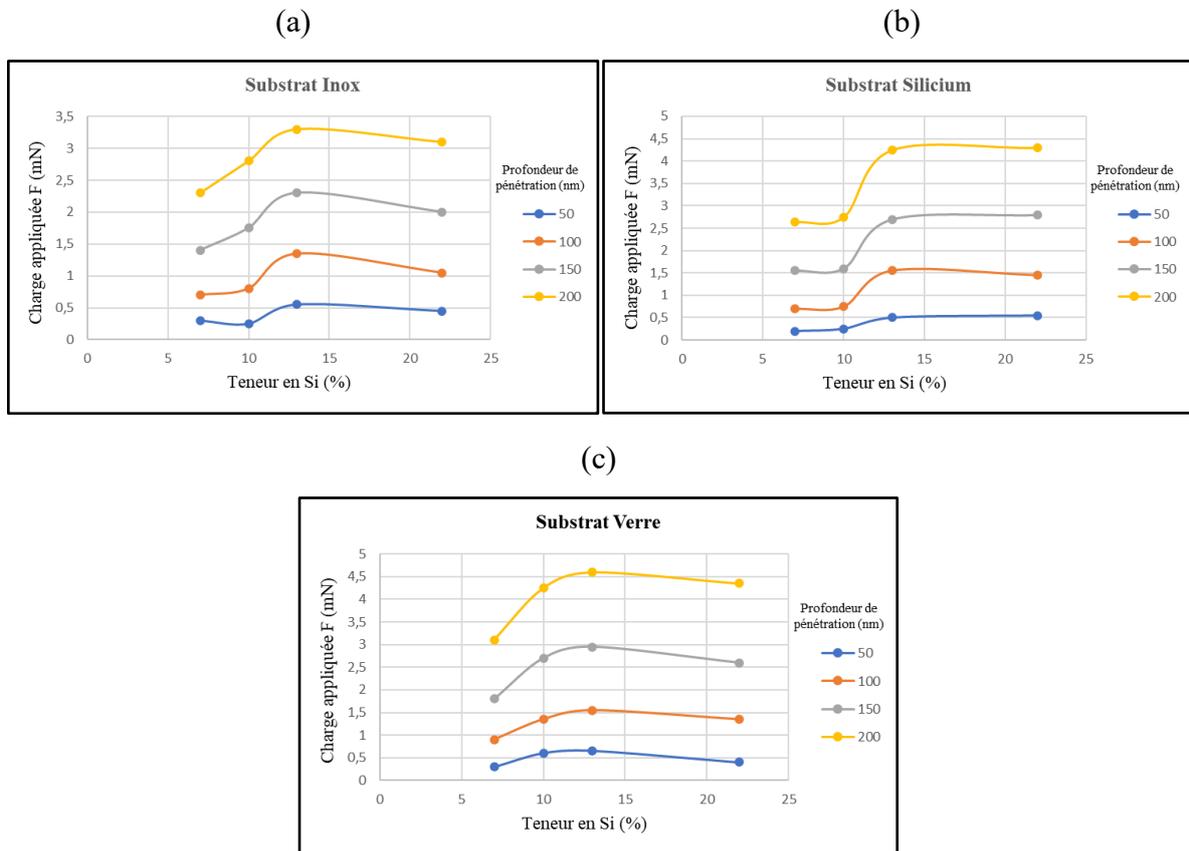


Figure IV.10 : Evolution de la charge appliquée en fonction de la teneur en Si pour différents substrats pour différentes profondeurs de pénétration :
Substrat Inox - b) Substrat Silicium - c) Substrat Verre

IV.2.1.2. Etude de l'élastoplasticité des couches déposées en fonction du rapport (h_p/h_m)

Après la résistance à la déformation (phase en charge), nous nous sommes intéressés au rapport (h_p/h_m) dont les valeurs sont consignées dans le tableau IV.4. L'étude de ce rapport (h_p/h_m) qui représente la profondeur de pénétration résiduelle (ou finale) h_p après décharge par rapport à la profondeur de pénétration maximale h_m sous charge maximale (voir annexe 2) (Figure IV.11), nous permet d'estimer l'importance de la déformation et par conséquent le comportement élastoplastique de nos couches minces.

Tableau IV.4 : Valeurs du rapport (h_p/h_m) en fonction de la teneur en Si pour différents substrats

		$(h_p/h_m)_{\text{moy}}$				
		7	10	13	22	
Substrat	%Silicium					
	Verre	1259	0.735	0.56	0.551	0.561
	Silicium	947	0.877	0.853	0.823	0.866
	Inox	375	0.89	0.93	0.929	0.9

On comprend aisément que lorsque le rapport (h_p/h_m) tend vers 0, le comportement des couches tend à être parfaitement élastique. C'est-à-dire, en décharge la couche mince agit comme un ressort qui revient à son état initial en éliminant tout effet de déformation à la surface. Lorsque celui-ci tend vers 1, le comportement tend à être rigide/plastique [59] et les déformations sont permanentes. En général, il se forme un empilement de matière autour de l'empreinte de l'indenteur. Cet empilement qui forme comme un bourrelet autour de l'empreinte, n'est important que lorsque (h_p/h_m) se rapproche de 1. Pour Oliver et Pharr 2004 [108], il convient également de noter que lorsque (h_p/h_m) < 0,7, on observe que très peu d'empilement, quel que soit le comportement du matériau en matière de durcissement au travail. Par contre, Stephania Kossman et al., 2017 [109] nous disent que pour les valeurs de (h_p/h_m) > 0,7, le mode de déformation prédominant devrait être le bourrelet ou empilement (Pile-up) et tend à être plastique. Un autre facteur peut aussi affecter le comportement à l'empilement (Pill up) et à l'enfoncement (Sink in) : le rapport entre le module d'Young et la limite d'élasticité, ainsi que la tendance du matériau à écrouir. Des rapports module de Young/élasticité élevés favorisent l'empilement et des rapports faibles favorisent l'enfoncement, en particulier dans les matériaux à écrouissage élevé [110].

En observant le graphe (h_p/h_m) = f (%Si) de la Figure IV.11, on constate que le rapport (h_p/h_m) varie peu en fonction de la teneur en Si pour les substrats en inox et en silicium. Cette variation est un peu plus ressentie dans le cas du substrat en verre où l'on remarque une décroissance assez importante avec l'augmentation de la teneur en Si.

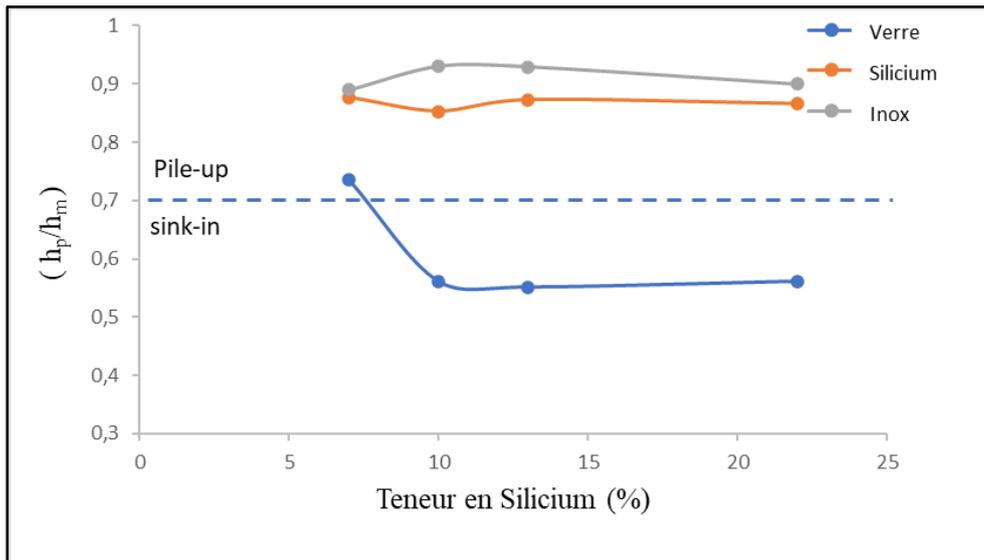


Figure IV.11 : Evolution du rapport (h_p/h_m) en fonction de la teneur en Si

On remarque qu'il y'a un changement progressif du comportement élastoplastique des couches minces lorsque l'on change de substrat. On remarque que dans le cas du substrat en inox, le comportement élastoplastique des couches obtenues est quasiment plastique au regard des valeurs du rapport (h_p/h_m) qui est supérieur dans tous les cas à 0.9. Dans le cas du substrat en silicium, les valeurs du rapport (h_p/h_m) sont plus basses inférieures à 0.9. Ce qui montre que les couches obtenues dans ce cas gagnent légèrement en élasticité. C'est bien dans le cas du substrat en verre que le gain d'élasticité est le plus important. On remarque que les valeurs du rapport (h_p/h_m) sont au-dessous de 0.7 sauf pour le 7 %Si qui est un peu au-dessus. Et plus la teneur en silicium augmente plus on descend au-dessous de la valeur critique 0,7 qui marque selon Oliver et Pharr 2004 [108] d'une part et S. Kossman et al., 2017 [109] d'autre part, un changement de comportement en indentation puisque dans ce cas, la déformation au niveau de l'empreinte ne présenterait pratiquement pas d'empilement (pile-up) et l'on pourrait même assister à un enfoncement de la matière (sink-in) sur les parois de l'empreinte [111] (Figure IV.12). Ces déformations plastiques induite par le nano-pénétrateur qui crée ces déformations résiduelles d'enfoncement et d'empilement, sont très importantes pour la caractérisation mécanique du matériau cible [112]. Elles nous indiquent que nous passons d'un comportement plastique pour des valeurs de (h_p/h_m) supérieures à 0.7 à un comportement plutôt élastique qui apparait et devient de plus en plus important à mesure que les valeurs de (h_p/h_m) sont de plus en plus inférieures à 0.7. On pourrait penser donc, qu'un début de changement de comportement élastoplastique commence à apparaître pour des teneurs supérieures à 10 %Si donnant lieu à un

nouveau mode de déformation. Ce changement de mode de déformation aurait probablement une influence sur le comportement des couches obtenues et par conséquent, sur leurs propriétés mécaniques.

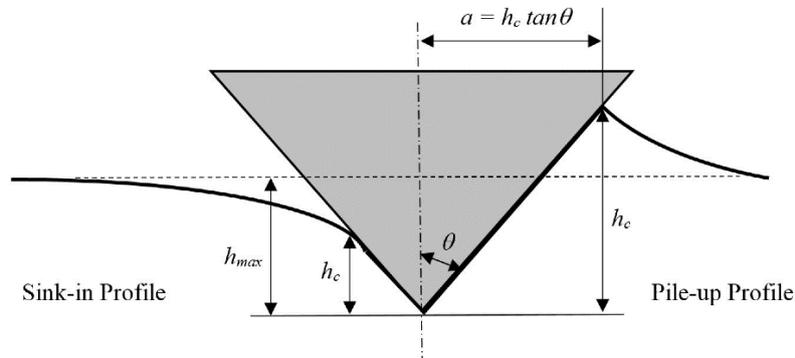


Figure IV.12: Géométrie d'indentation montrant l'empilement (Pile-up) et l'enfoncement (Sink-in) [80].

En observant la Figure IV.13, on remarque une variation du rapport (h_p/h_m) en fonction de la dureté du substrat. Le rapport (h_p/h_m) diminue lorsque la dureté du substrat augmente. Ce qui implique que le comportement élastique des couches minces déposées devient plus important avec la dureté du substrat. Les Figures IV.11 et Figure IV.13 nous montrent que pour le phénomène d'élasticité, c'est essentiellement la nature du substrat qui décide du mode de déformation (élastique ou plastique) plus que la teneur en Si.

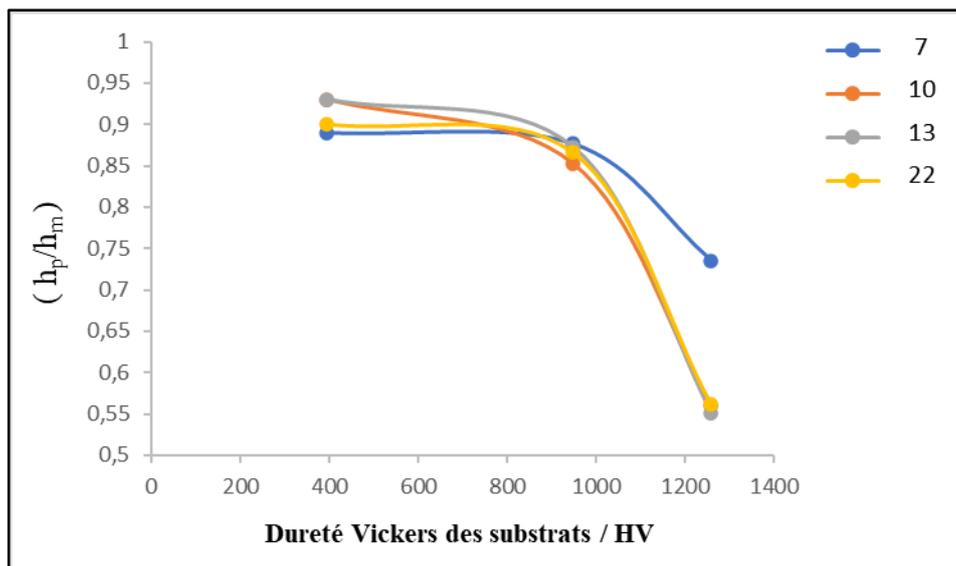


Figure IV.13 : Evolution du rapport (h_p/h_m) en fonction de la nature du substrat

IV.2.2. Comportement à l'usure des couches déposées

Pour H. Zhang et al., 2014 [113], le rapport liant la dureté de la couche à son module de Young : H/E est un indicateur du comportement à l'usure des couches déposées. Plus le rapport H/E augmente, plus la résistance à l'usure est meilleure. Le Tableau IV.5 résume l'ensemble des valeurs H/E en fonction de la teneur en Si et par rapport au substrat utilisé.

Tableau IV.5 : Valeurs de (H/E) en fonction de la teneur en Si pour différents substrats

		(H/E)			
% Si		7	10	13	22
Substrat					
Verre		0,051	0,102	0,106	0,109
Silicium		0,024	0,026	0,030	0,033
Inox		0,008	0,011	0,023	0,020

Les valeurs obtenues pour les différents substrats utilisés, indique que le rapport H/E varie très légèrement en fonction de la teneur en Si dans le cas du substrat silicium et inox (Figure IV.14). Par contre, on constate dans le cas du substrat verre une augmentation du rapport H/E assez importante jusqu'à la teneur eutectique c'est à dire, jusqu'à 13 %Si. Dans ce cas la variation et donc l'influence de la teneur en silicium est assez sensible. Il reste toujours que les plages de valeurs du rapport H/E sont différentes pour les différents substrats. Comme pour la dureté, les valeurs les plus élevées du rapport H/E sont pour le substrat verre, suivi d'assez loin par celles du substrat silicium puis par celles du substrat inox qui sont encore plus basses.

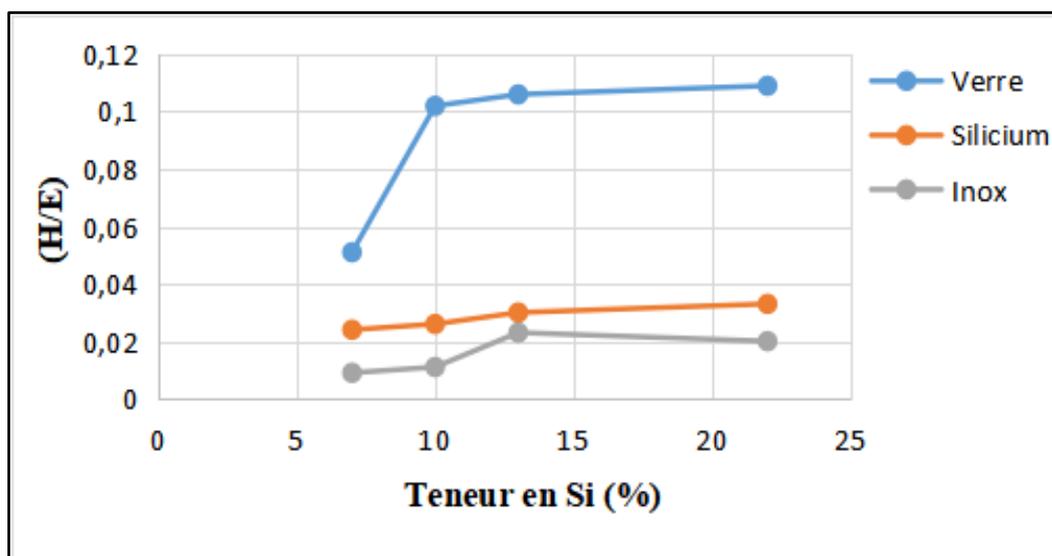


Figure IV.14 : Evolution du rapport H/E en fonction de la teneur en Si

Parmi les facteurs pouvant expliquer l'augmentation importante de la valeur de H/E entre 7 et 10 %Si dans le cas du substrat verre est l'influence de la phase eutectique dont la proportion devient très importante, puisque la proportion de la phase β eutectique est $\leq 50\%$ pour l'alliage Al-Si à 7 % et elle est $\geq 76\%$ pour l'alliage Al-Si à 10 % par rapport à la phase α aluminium. D'autre part, nous pensons que l'AS7 ne possède pas assez de Si pour former une phase eutectique importante afin d'augmenter la dureté et cela devant l'effet de la phase α aluminium qui est très tendre et tend donc à diminuer la dureté. Ajouter à cela, l'effet de la vitesse de solidification rapide qui favorise l'affinage de la structure, en l'occurrence, la phase eutectique en fonction de la teneur en Si. Ce qui est confirmé par Piotr Noga et al., (2023) [114] qui comparent les structures des alliages AlSi (5, 11 et 20%) solidifiés par les méthodes traditionnelles de fonderie et par solidification rapide (RS). Pour l'échantillon AlSi20, la taille des grains est de 9,87 μm , et après le processus de solidification rapide (AlSi20 RS), le grain a été réduit à 3,78 μm . La plus petite taille de grain est caractérisée par un échantillon avec une teneur en silicium de 5 % (pour AlSi5, elle était de 5,9 μm , tandis qu'après le processus de solidification rapide (AlSi5 RS), elle est à grains fins de 1,38 μm).

En général, les résultats des tests de microstructure montrent que l'échantillon rapidement solidifié a une structure plus fine, ainsi que les cristaux de Si et même les composés intermétalliques qui peuvent se former. La Figure IV.15 montre la différence de taille des cristaux de Si pour les alliages AlSi considérés et pour les deux modes de solidification.

Mais ce facteur de formation de la phase eutectique ne peut être pris indépendamment du facteur qu'est l'influence de la nature du substrat. C'est l'interaction des deux facteurs qui donne le résultat obtenu.

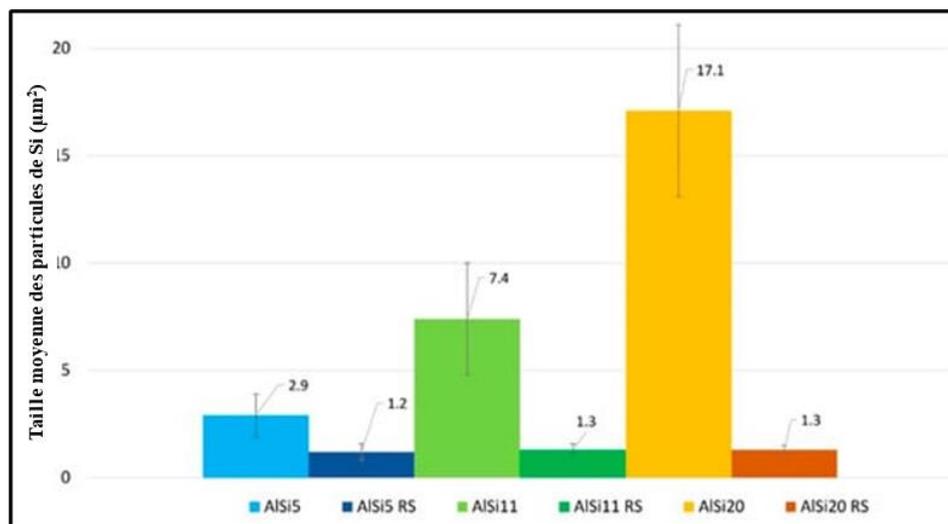


Figure IV.15 : Taille moyenne des particules de Si dans les alliages Al-Si [120 bis]

La Figure IV.16 nous montre clairement que la nature du substrat (représentée dans ce cas par sa dureté) influe sensiblement sur le rapport H/E qui évolue dans le même sens que celui de la dureté du substrat. Par conséquent, nous pouvons dire que la variation de la résistance à l'usure n'est pas toujours évidente en fonction de la teneur en silicium, mais varie sensiblement par rapport à la nature du substrat utilisé. C'est à dire, que l'effet du silicium se fait sentir ou pas, selon le substrat utilisé. C'est donc, l'effet combiné du silicium avec la nature du substrat qui montre l'importance de l'effet du Si sur le comportement à l'usure de nos dépôts. C'est à partir de cette synergie (effet combinatoire) entre la présence du Si et la nature du substrat que naissent ces nouveaux comportements (et peut être de nouvelles propriétés) des dépôts étudiés.

D'une part, la littérature nous apprend que plus le rapport H/E est élevé, plus la résistance à l'usure est meilleure [115, 116]. Et sachant que d'autre part, les propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) sont intimement liées aux contraintes résiduelles présentes dans le dépôt ou à l'interface avec le substrat [117], on peut dire que les valeurs de H/E bien plus élevées pour le substrat en verre par rapport aux substrat en Inox et en silicium, montre que l'interface (avec le substrat verre) est résistante et que les contraintes résiduelles seraient plus liées à des contraintes de compression qu'à des contraintes de tension. Ceci est dû au fait que des contraintes de tension favorisent la propagation de fissures et donc une diminution de la ténacité ainsi qu'une diminution de la dureté ; des contraintes de compression ont l'effet inverse [118].

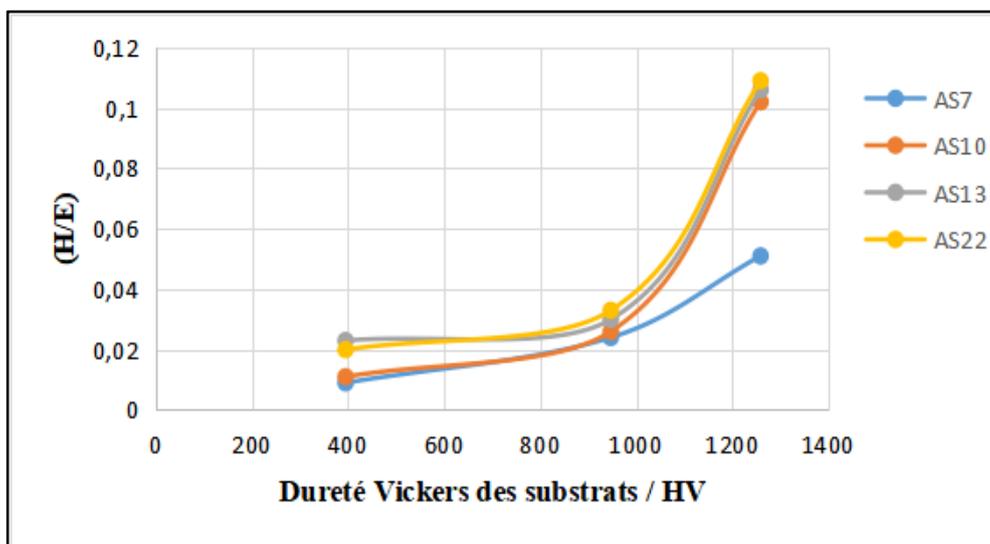


Figure IV.16 : Evolution du rapport H/E en fonction de la nature du substrat

IV.2.3. Conclusion

1. Pour bien comprendre le comportement élastoplastique de nos matériaux, il faut les étudier au cours de leur sollicitation (en charge) et après annulation de toutes les sollicitations (après décharge).
2. L'étude montre que la résistance à la déformation par pénétration évolue en s'améliorant jusqu'à la teneur eutectique (13%). Au-delà, l'ajout de Si n'a pratiquement pas d'effet sur la résistance à la déformation par pénétration. Nous pensons qu'en plus de la phase homogène de l'eutectique, les composés intermétalliques formés par la présence de Cu et Mg (Mg_2Si , Al_2Cu et autres) améliorent la résistance à la déformation par pénétration.
3. On remarque qu'en fonction la teneur en Si, que dans le cas du substrat en inox et en silicium, le comportement de nos matériau (constituant nos couches minces) est pratiquement plastique au regard des valeurs du rapport (h_p/h_m) tous supérieures à 0,8. C'est bien dans le cas du substrat en verre que le gain d'élasticité est le plus important. Un début de changement de la nature du comportement élastoplastique commence à apparaître pour des teneurs supérieures à 7% Si donnant lieu à un nouveau mode de déformation passant du cas de l'empilement ou bourrelet (Pile-up) au cours de la pénétration de l'indenteur au cas de l'enfoncement (Sink-in). Ce qui montre clairement qu'en plus de l'effet de la teneur en Si, l'importance de l'effet de la nature du substrat.
4. Plus le rapport H/E est élevé, plus la résistance à l'usure est meilleure. Ce rapport est amélioré dans les trois cas de substrat, mais légèrement pour le substrat Inox et silicium et sensiblement pour le substrat verre. C'est à dire, que la résistance à l'usure en fonction de la teneur en Si est réellement améliorée pour les couches déposées sur le substrat verre. Ce qui montre l'influence du la nature du substrat sur le comportement à l'usure.

Chapitre V

Analyse structurale et microscopique des couches minces Al-Si

V.1. Analyse structurale

Afin de mieux cerner le comportement mécanique de nos dépôts et de mieux comprendre les mécanismes qui le sous tendent, nous avons choisi d'étudier les trois facteurs suivants : la taille des cristallites, la densité des dislocations et les micro-déformations qui nous donnent une idée de l'effet sur les micro comportements mécaniques et microstructurales de nos couches minces et cela toujours en fonction de la teneur en silicium.

V.1.1. Analyse aux rayons X

Pour étudier l'effet de la teneur en silicium sur les propriétés structurales des couches minces d'Al-Si, une analyse aux rayons X a été effectuée sur les dépôts appliqués sur le substrat verre (le substrat choisi est amorphe pour éviter toute interaction avec les rayons X).

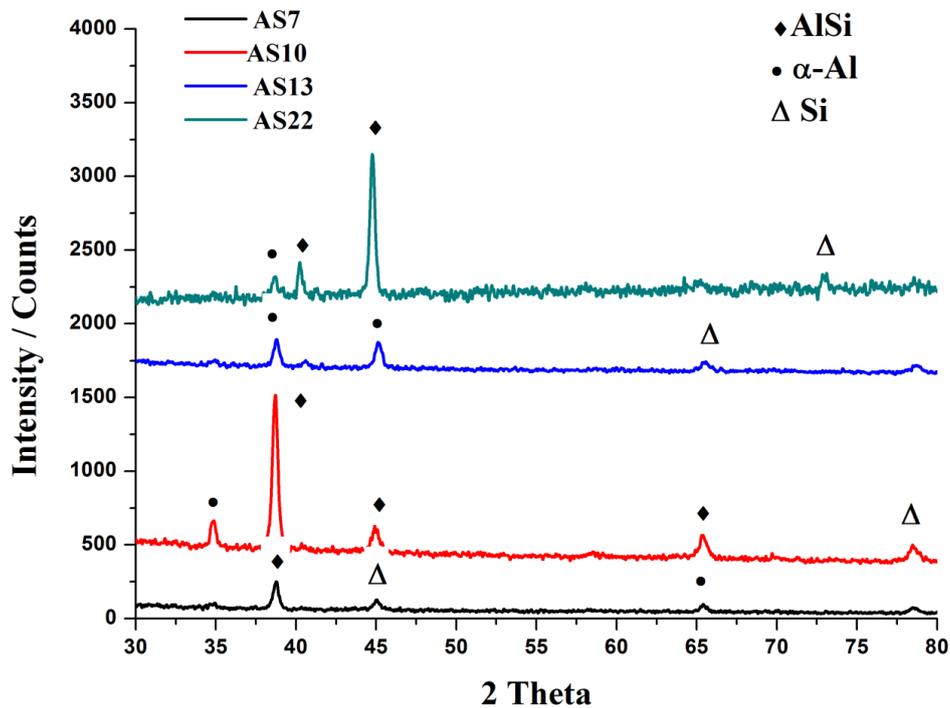


Figure V.1 : Spectre DRX du dépôt en couche mince Al-Si.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts AS7, AS10, AS13 et AS22 sont illustrés à la Figure V.1. L'identification des phases cristallines actuelles a été réalisée par comparaison entre les lignes observées et celles des phases appropriées contenues dans la base de données PDF2. L'identification des phases dans le dépôt PVD Al-Si par analyse DRX peut être difficile en raison de la possibilité de formation de divers composés et alliages intermétalliques en fonction des conditions et paramètres de dépôt. De plus, le dépôt PVD Al-Si peut contenir plusieurs phases et textures. D'après la littérature, on remarque que la structure cristallographique des substrats est différente : le verre est amorphe, le silicium est de type cubique diamant et l'acier inoxydable austénitique est également de type cubique mais à faces centrées (CFC).

Les modèles DRX sont représentés sur la Figure V.1 avec la même composition de phases que l'AS7, l'AS10 et l'AS22 avec des différences de contenu. Par contre, dans le cas de l'AS13, les courbes ne montrent aucune phase cristallisée. Dans le cas de l'AS7, l'AS10 et l'AS22, la phase principale est composée d'une phase est α -AlSi de structure cubique avec une teneur relativement élevée et dont la valeur du paramètre de maille de cette phase est $a = 3,488(4) \text{ \AA}$ (le 4 entre parenthèses signifie une erreur de 0,004 sinon 4 sur le dernier nombre significatif). Deux phases mineures apparaissent en plus de la phase principale ; la première est le Silicium eutectique qui est issu de la réaction eutectique. La phase eutectique Si désigne la phase riche en silicium qui se forme lors de la solidification au niveau de la composition eutectique de l'alliage

Lors de la solidification de l'alliage, les atomes de silicium et d'aluminium se séparent et forment des phases distinctes en raison de leurs comportements de solidification différents. Comme le préconisent Saoudi et al., (2023) [89] « dans la composition eutectique, le silicium et l'aluminium se solidifient simultanément, entraînant la formation de la phase eutectique Si. Cette phase eutectique prend typiquement la forme d'un réseau de particules de silicium entourées d'une matrice riche en aluminium. La seconde phase mineure est α -Al. Le raffinement du paramètre de réseau est considéré en prenant en compte le décalage des spectres lié à la position de l'échantillon, donc de l' α -Al. Mais en fait dans ce cas, le silicium est partiellement substitué par de l'aluminium de sorte que les pics sont légèrement décalés par rapport à ceux de l' α -Al ».

D'autre part, le spectre de l'AS13 présente des pics clairement légers et décalés, principalement formés par la présence de la phase eutectique Si, qui peuvent avoir un impact significatif sur

les propriétés mécaniques et physiques des alliages Al-Si. Par exemple, la présence de la phase Si peut augmenter la résistance et la rigidité de l'alliage, tout en réduisant sa ductilité et sa ténacité. Par conséquent, contrôler la formation et la distribution de la phase eutectique Si dans les alliages Al-Si est important pour optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques. Ceci peut être réalisé grâce à une sélection minutieuse de la composition de l'alliage et des paramètres de traitement, tels que la vitesse de refroidissement et les conditions de solidification.

Cette analyse montre clairement que la teneur en Si influe sur la structure cristallographique de nos couches. Le fait qu'il n'apparaît pas clairement de phase cristallisée pour l'AS13, alors qu'elles apparaissent pour les autres nuances montre un changement dans le comportement structural à l'échelle cristallographique. On pourrait en déduire que la composition eutectique favoriserait une microcristallisation ou nanocristallisation de la structure. Elle pourrait à la limite même amorcer une amorphisation de la structure.

V.1.2. Analyse de la morphologie structurale des couches minces

Les questions clés à se poser à ce niveau sont :

1. Est-ce que les couches obtenues sont homogènes et donc ont la même structure démarrante de l'interface qui est au contact du substrat jusqu'à la surface en contact avec l'air, ou bien en est-il autrement ?
2. Y'a-t-il une relation entre la nature de la couche formée et le substrat ou est-elle indépendante ?

Nous pensons que les couches déposées sont hétérogènes. C'est à dire, qu'il y'a un changement de la structure de la couche au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du substrat. On en conclut que la morphologie de l'interface de la couche en contact avec le substrat est différente structurellement de la face de la couche en contact avec l'air. Il y'a donc un changement progressif de la structure cristallographique.

Ce possible changement progressif de la structure cristallographique a été cité par Hatte Q. et al., 2021 [119] concernant la non-homogénéité des dépôts le long de l'épaisseur : Pour les dépôts PVD, il a été possible de lier l'évolution de la contrainte à l'évolution de la structure du film au cours de la croissance. Les résultats ont montré une augmentation de la contrainte dans la première couche à structure hexagonale (en contact avec le substrat), suivie d'une relaxation des contraintes au fur et à mesure de l'apparition de la phase cubique.

Nous pensons plutôt que l'influence la plus importante sur les propriétés mécaniques pourrait provenir de la différence structurale entre le substrat et la couche mince. Nous pensons aussi qu'il y'aurait un lien direct entre l'effet de la différence structurale substrat-couche et les contraintes résiduelles citées dans le § IV.1.2. (Effet de la nature du substrat sur la dureté des couches déposées).

Nous pensons qu'il y'a une relation directe entre la couche formée et le substrat. L'interface formée est différente d'un substrat à l'autre et elle influence directement le schéma de croissance et donc l'évolution structurale de la couche déposée. Cette analyse rejoint celle de la littérature où selon A. Siad 2016 [59], dans presque tous les cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf conditions particulières de dépôt (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques des gaz ambiants, etc.), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués de manière aléatoire [120]. Cela signifie que, lorsque ces îlots se rencontrent au cours du processus de croissance, des joints de grains et divers défauts et dislocations seront inclus dans la couche en raison de désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [59], ce qui influencera grandement la formation des caractéristiques structurales et mécaniques de l'interface en particulier et la couche déposée en général.

Sachant aussi, que l'interface est une couche de transition hétérogène. Elle est aussi le siège de défauts, dislocations, lacunes et composés d'interdiffusion. Elle correspond à un changement brutal de composition chimique entre le dépôt et le substrat. Ce changement brutal apparaîtrait sur une distance de quelques dixièmes de nanomètres. Ce type d'interface est plus assimilé à la famille des interfaces abruptes [121].

Nous remarquons que la structure cristallographique des substrats est différente : le verre est amorphe, le silicium est de type cubique diamant et l'inox est de type cubique à faces centrés (CFC). La structure cristallographique de base des nuances d'alliage utilisé pour nos couches minces est de type cubique à faces centrées. La structure cristallographique de nos couches minces est par conséquent, proche de celle de l'inox, partiellement différente de celle du silicium et complètement différente de celle du verre.

Nous pensons donc, que la couche mince déposée n'est pas tout à fait homogène sur son épaisseur, mais en fait elle est composée d'une série de nano couches commençant par une nano couche au contact du substrat, qui représente l'interface, suivie d'une couche dont la

composition chimique et la structure cristallographique change progressivement en allant vers la surface. Nous pensons que l'interface formée est différente d'un substrat à un autre et que celle-ci influe directement sur le mode de croissance et par conséquent, sur l'évolution structurale de la couche déposée. Comme nous l'avons cité dans le § III.1.1, il est impératif de tenir compte d'un fait majeur dans la croissance des couches minces à savoir que le substrat influence les propriétés structurales du film (la couche) qui y est déposé. Et comme (selon Kharchenko et al., 2020 [100]) il pourrait même imposer au film d'adopter une structure atomique totalement différente.

Dans notre étude et dans le cas des dépôts de couches sur le substrat en verre, la structure amorphe du substrat en verre et la vitesse de refroidissement élevée des couches déposées créent des conditions particulières qui pourraient être parmi les principales causes de perturbations dans la structure de la couche déposée. On pourrait s'attendre à la formation d'une interface au contact du substrat de nature amorphe, suivie d'une couche de structure nanocristalline. Comme le recommandent Nan Kang et al., 2020 [122] ces conditions favoriseraient, dans un premier temps, la formation d'une interface de nature métastable ou amorphe, suivie du dépôt d'une couche de structure nanocristalline au contact de l'air. Cela donnerait une explication supplémentaire aux valeurs de dureté élevées des couches déposées sur le substrat en verre.

Dans le cas de dépôts de couches sur le substrat en silicium, on remarque que ce dernier est du même réseau cristallin que celui des couches déposées c'est à dire, cubique mais de type diamant et donc de paramètre de maille différent. Ceci favoriserait la formation d'une interface de structure nanocristalline en contact avec le substrat, suivie d'une couche de structure microcristalline en contact avec l'air. Ce qui permettrait d'obtenir des valeurs de dureté assez élevées, mais bien inférieures à celles du substrat en verre.

Pour l'acier inoxydable, qui est du même réseau et type de maille que ceux des couches déposées et où les perturbations structurelles sont beaucoup moins importantes, favoriserait la formation d'une interface microcristalline en contact avec le substrat, suivie d'une couche de structure macrocristalline en contact avec l'air. Bien que la dureté soit assez élevée, elle est inférieure à celle du substrat en silicium. Dans ce cas, nous avons obtenu les valeurs de dureté les plus faibles pour les couches déposées.

V.1.3. Analyse de l'influence des facteurs : taille des cristallites, densité des dislocations et micro-déformations sur l'évolution des couches minces formées

La taille des cristallites, la densité des dislocations et les micro-déformations sont données respectivement par les formules suivantes [123] :

Formule de Debye-Scherrer pour calculer la taille des cristallites selon le plan hkl :

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.1})$$

Avec $\lambda=1.5418\text{\AA}$ et β est le FWHM.

La densité des dislocations est donnée par :

$$\delta = 1/D_{hkl} \quad (\text{III.2})$$

Les microdéformations sont données par :

$$\varepsilon = \beta/4.\text{tang } \theta \quad (\text{III.3})$$

Tableau V.1 : Résumé des propriétés structurales des couches minces Al-Si en fonction de la teneur en Si

Si (wt. %)	2 θ (°)	(hkl)	FWHM (rad), β	D(hkl) (nm)	δ (nm ⁻¹)	ε
7	38,45	(111)	0,0025	569,79	0,00175	1,65908E-06
10	38,45	(111)	0,0034	427,34	0,00234	2,94948E-06
13	44,72	(111)	0,0034	436,32	0,00229	2,94948E-06
22	38,46	(111)	0,0025	569,81	0,00175	1,65908E-06

La taille des cristallites diminue à mesure que la teneur en silicium se situe entre 10 et 12% Si où elle atteint sa valeur minimale. La densité des dislocations se produit à l'inverse de celle de la taille des cristallites (Figure V.2) où elle atteint son maximum pour une teneur en silicium comprise entre 10 et 12 % Si. Les micro-déformations (Figure V.3) ont le même comportement que la densité de dislocation et les mêmes teneurs en silicium.

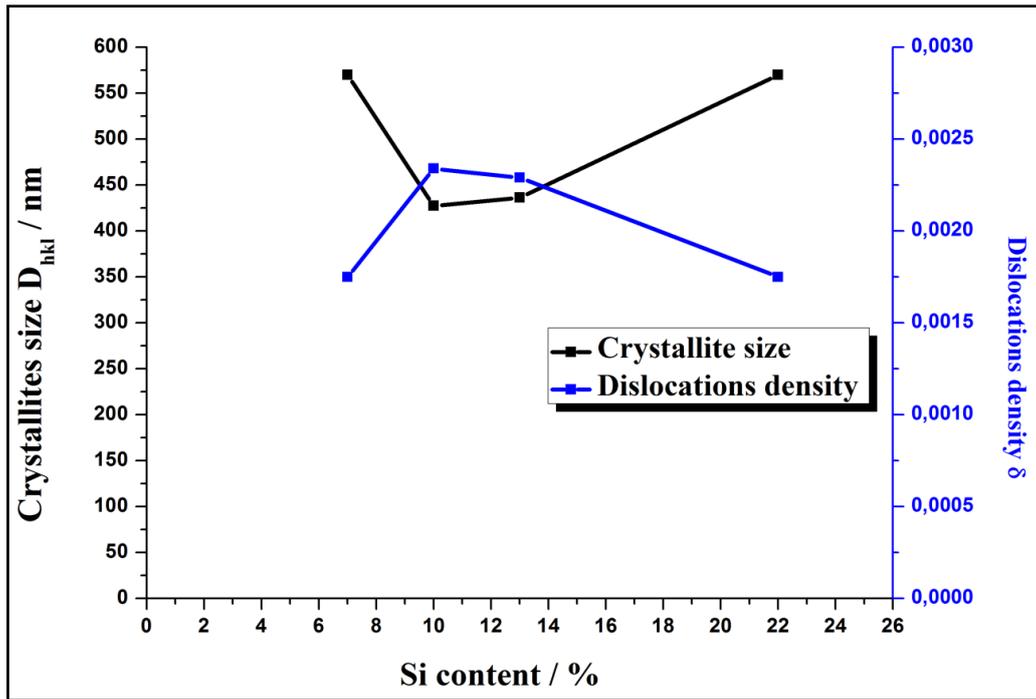


Figure V.2 : Evolution de la taille des cristallites et de la densité des dislocations en fonction de la teneur en silicium.

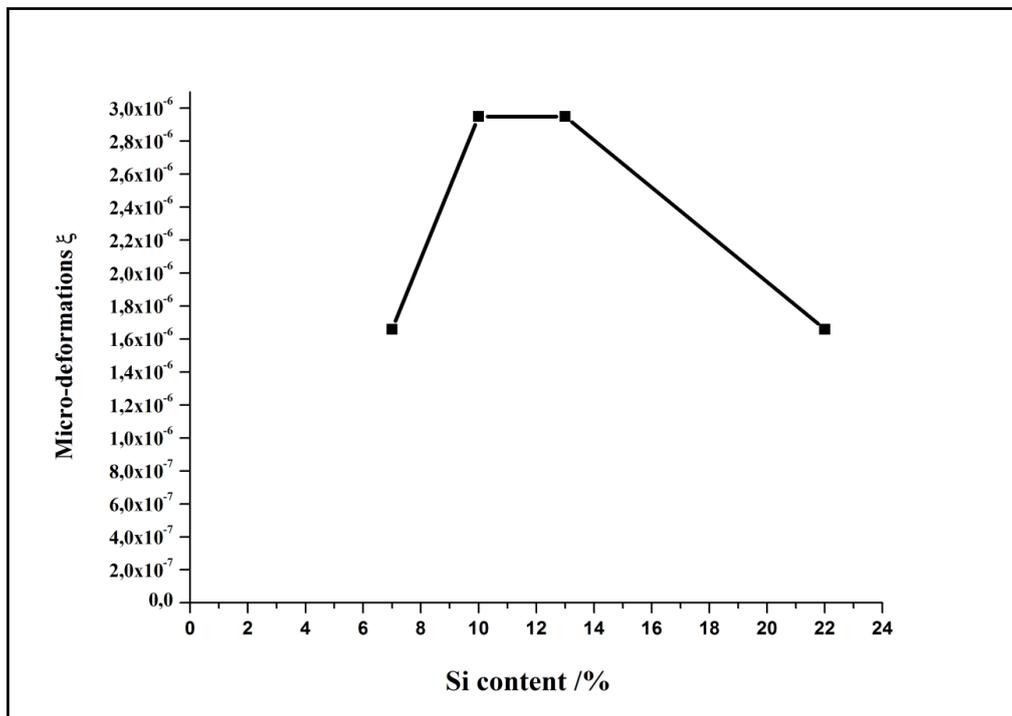


Figure V.3 : Evolution des micro-déformations en fonction de la teneur en Si

Le maximum de la dureté (Figure III.1 pour un substrat en verre) correspond au minimum de la taille des cristallites (Figure V.2) et pour pratiquement la même teneur en Si. Pour la densité de dislocations et la micro-déformation, elles évoluent avec la dureté et pour les mêmes teneurs en silicium. Ce qui indique qu'il y'a une relation étroite entre la dureté et les trois facteurs étudiés.

L'évolution de la taille des cristallites et des micro-déformations pour les alliages hypereutectiques, ainsi que la formation croissante de micro-précipités sous forme de micro-cristaux de silicium conduisent à une diminution de la densité des dislocations et des micro-déformations. Comme J. Li et al., 2019 [124] soulignent que l'ajout de Si peut inhiber la formation de boucles de dislocation, entraînant des densités de dislocation plus faibles dans les alliages contenant du Si. D'autre part, les précipités limitent le mouvement des dislocations, ce qui se traduit par une résistance à la déformation plus élevée car le mouvement de chaque luxation contribue à la déformation plastique macroscopique totale [125]. Cette déformation macroscopique totale est le résultat de l'ensemble des micro-déformations initiées par les dislocations. Une telle teneur (entre 10 et 12 % en poids) est remarquable en raison de la zone eutectique des alliages Al-Si. Ce qui nous accorde à dire que l'évolution de la densité de dislocations et des micro-déformations sont liées et évoluent dans le même sens.

Thirathipviwat et al., 2020 [126] montrent que le niveau de densité de dislocation détermine le niveau de propriétés mécaniques en raison de la résistance aux mouvements de dislocation. La dureté et la limite d'élasticité des échantillons étudiés sont proportionnelles au niveau de densité de dislocations. Nos résultats sont en accord avec ceux de Bogdanoff T. et al., 2016 [127]. Ils montrent que l'augmentation du niveau de Si de 6,5 % en poids à 10 % en poids entraîne une amélioration d'environ 8 % de la limite d'élasticité. Des niveaux de Si plus élevés n'ont montré aucun changement significatif dans la limite d'élasticité. Pour la dureté, les résultats sont confirmés par Gururaj Hatti et al., 2021[119] qui a montré que la dureté augmente jusqu'à 71BHN avec 85% en poids dans la matrice Al. Une analyse plus approfondie a révélé que l'homogénéité de la microstructure des échantillons affecte fortement leur dureté et que le taux d'usure diminue avec l'augmentation du Si [128]. Sans oublier que nos alliages contiennent du Cu et du Mg qui peuvent favoriser une augmentation de la densité des dislocations. Comme recommandé par T. Liu et al., 2020 [129], les ajouts d'alliages de cuivre augmentent la densité de dislocation dans les dépôts projetés à froid. Comme le précise A. Zairi 2014 [130], le mécanisme de durcissement principal semble être une mobilité réduite des dislocations. En effet, dans les matériaux massifs comme dans les films minces, un durcissement par l'intermédiaire

des joints de grains peut être obtenu. En diminuant la taille des cristallites, la densité de joints de grains augmente et permet ainsi de bloquer les dislocations (ce qui augmenterait leur densité).

A. Pélisson et al., 2007 [90] montrent que la taille moyenne des cristallites diminue de 60 nm à environ 5 nm lors de l'ajout de silicium. Les mesures de dureté montrent une dureté diffuse maximale dépassant 30 GPa autour de 10 at. % de Si. Dans le même contexte, X. Yao et al., 2007 [125] rapportent que dans les alliages Al-Si, la taille des grains diminue d'abord avec l'augmentation de la concentration en silicium de l'alliage, puis après avoir approché un minimum, la taille des grains augmente avec l'ajout supplémentaire de silicium.

V.1.4. Conclusion

1. Contrôler la formation et la distribution de la phase eutectique Si dans les alliages Al-Si est important pour optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques. Ceci peut être réalisé grâce à une sélection minutieuse de la composition de l'alliage et des paramètres de traitement, tels que la vitesse de refroidissement et les conditions de solidification.
2. La structure amorphe du substrat en verre et la vitesse de refroidissement élevée des couches déposées créent des conditions particulières qui pourraient être parmi les principales causes de perturbations dans la structure de la couche déposée.
3. Il y'a une relation directe entre la couche formée et le substrat. L'interface formée est différente d'un substrat à l'autre et elle influence directement le schéma de croissance et donc l'évolution structurelle de la couche déposée. On en conclut que la morphologie de l'interface de la couche en contact avec le substrat est différente structurellement de la face de la couche en contact avec l'air.
4. La densité de dislocations et la micro-déformation évoluent dans le même sens que la dureté et pour les mêmes teneurs en silicium. Par contre, la taille des cristallites évolue dans le sens opposé et toujours pour les mêmes teneurs en Si. Ce qui indique qu'il y'a une relation étroite entre la dureté et les trois facteurs étudiés.

V.2. Observations microscopiques

V.2.1. Détermination de la vitesse de solidification

La morphologie ainsi que la finesse de la microstructure dépendent de plusieurs facteurs, parmi les plus importants la vitesse de solidification. Plusieurs études ont exprimé cet effet par la relation entre la vitesse de solidification et la distance ou l'espace entre branches dendritiques. Dans notre cas, nous n'avons pas de dendrites qui apparaissent clairement sur nos micrographies, mais nous constatons la présence de cristaux de silicium. Nous savons aussi que la vitesse de refroidissement agit aussi sur la taille (finesse) des cristaux. A partir de l'étude que nous avons menée sur le phénomène de solidification des alliages Al-Si industriels [20] et qui nous a permis de déterminer l'influence de la vitesse de solidification sur la variation de l'espace interdendritique d'une part et de l'étude menée sur la taille des cristaux de silicium d'autre part, une corrélation nous apparaît entre le degré de finesse des cristaux et la vitesse de solidification. Le tableau V.2 nous montre cette corrélation. La Figure V.4 nous montre clairement l'influence de la vitesse de solidification sur la taille des cristaux de silicium. Étant donné la diversité des formes des cristaux nous avons choisi comme critère de taille la surface des cristaux considérée.

Tableau V.2 : Variation de la surface moyenne des cristaux de Si en fonction de la vitesse de solidification

Surface moyenne des cristaux de Si (μm^2)	Rayon moyen des cristaux (μm)	Vitesse de solidification ($^{\circ}\text{C/s}$)
3117	31,5	10^{-2}
615	14	10^0
100	5,64	10^1
30	3,09	10^2
4	1,12	10^3

L'étude faite par M.W. Ullah et al., 2011 [131] montre qu'une taille moyenne de $250 \mu\text{m}^2$ des cristaux de Si correspondrait à une vitesse de refroidissement de $8 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$, ce qui s'accorde totalement avec la courbe de la Figure V.4.

Après analyse microscopique des couches minces de l'AS22 (Figure V.5a), nous avons remarqué que le diamètre moyen de 80% des cristaux de silicium observés était effectivement compris entre 0.5 et 2 μm . La proportion restante est partagée entre des cristaux de diamètre inférieur à 0.5 μm (un peu plus que 10%) et des cristaux de diamètre supérieur à 2 μm (le reste). Ce qui nous permet de déduire que la vitesse de refroidissement est comprise pratiquement entre $10^3 \leq Tr \leq 10^4$ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Ce qui est en accord avec l'expérience, sachant que la température d'évaporation de nos alliages Al-Si (Cu,Mg) est comprise entre 2500 et 2600 $^{\circ}\text{C}$ et la température du substrat est à 25 $^{\circ}\text{C}$ et que le refroidissement se fait pratiquement instantanément, on voit bien que la vitesse de refroidissement des couches minces formées est de l'ordre de 10^3 à 10^4 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$. La Figure V.5b d'un échantillon poli à 22%Si, nous montre clairement la morphologie des cristaux de silicium.

Nous pensons aussi que la valeur de la vitesse de solidification au contact du substrat est supérieure à celle au contact avec l'air. Par conséquent, la vitesse de solidification estimée est plutôt une vitesse moyenne étant donné qu'elle a été déduite par rapport à des observations faites sur la surface des dépôts et donc au contact de l'air.

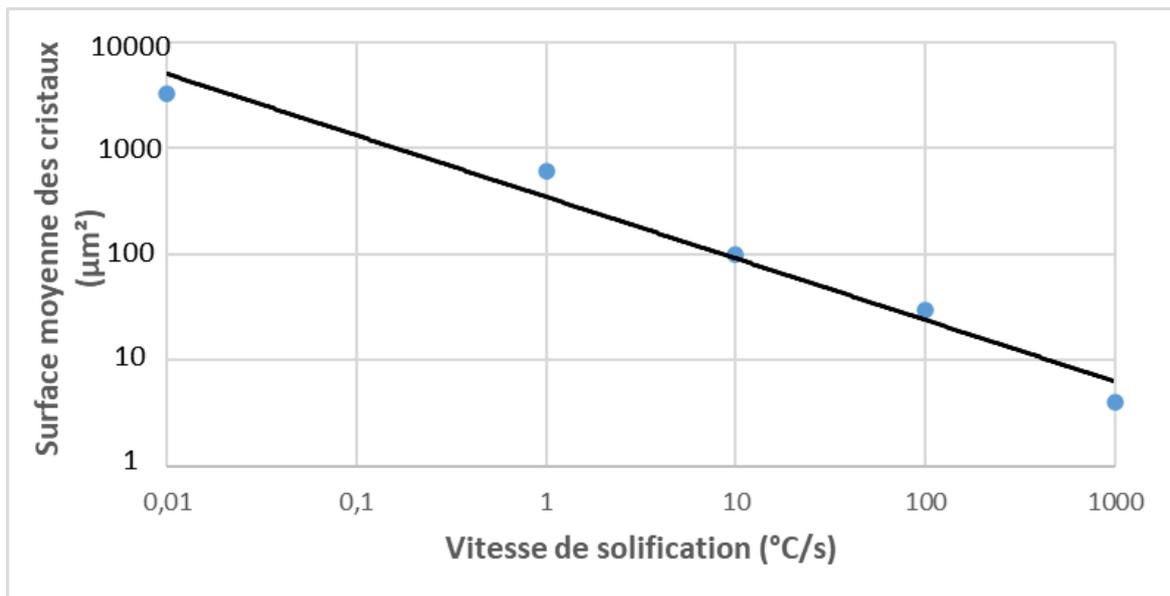


Figure V.4 : Evolution de la surface moyenne des cristaux de Si en fonction de la vitesse de solidification

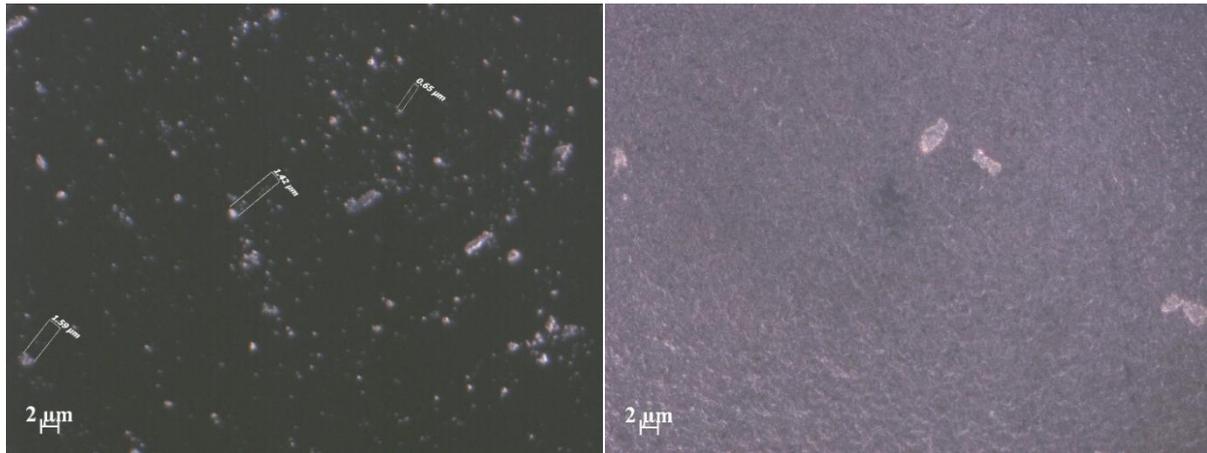


Figure V.5: a) Diamètre des cristaux de l'AS22 b) Morphologie des cristaux (AS22)

V.2.2. Microstructure des couches minces

Une coupe transversale de différents échantillons Al-Si (Figure V.6) nous donne une idée de la formation de nos couches minces. Les épaisseurs des couches ont été mesurées en utilisant les micrographies MEB. Ces observations montrent que l'épaisseur de toutes les couches est de l'ordre de 2 μm. Nous remarquons que la couche mince qui paraissait uniforme de l'extérieur ne l'est pas réellement à l'intérieur. Nous observons plutôt une formation de trois (3) couches successives (Figure V.6a). La première au contact du substrat, la couche externe donnant l'aspect uniforme et une couche intermédiaire entre les deux. Cet empilement de couches apparaît plus clairement sur la Figure V.6b. Dans les Figures V.6c et d, on observe deux (2) couches.

La littérature nous apprend qu'au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou bombardement ionique [83].

Ce type de croissance de nos couches a été bien décrit par K. Badeker qui dit : « Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatoms. Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat.

Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux ; créant ainsi des nucleus appelés aussi « clusters » ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation.

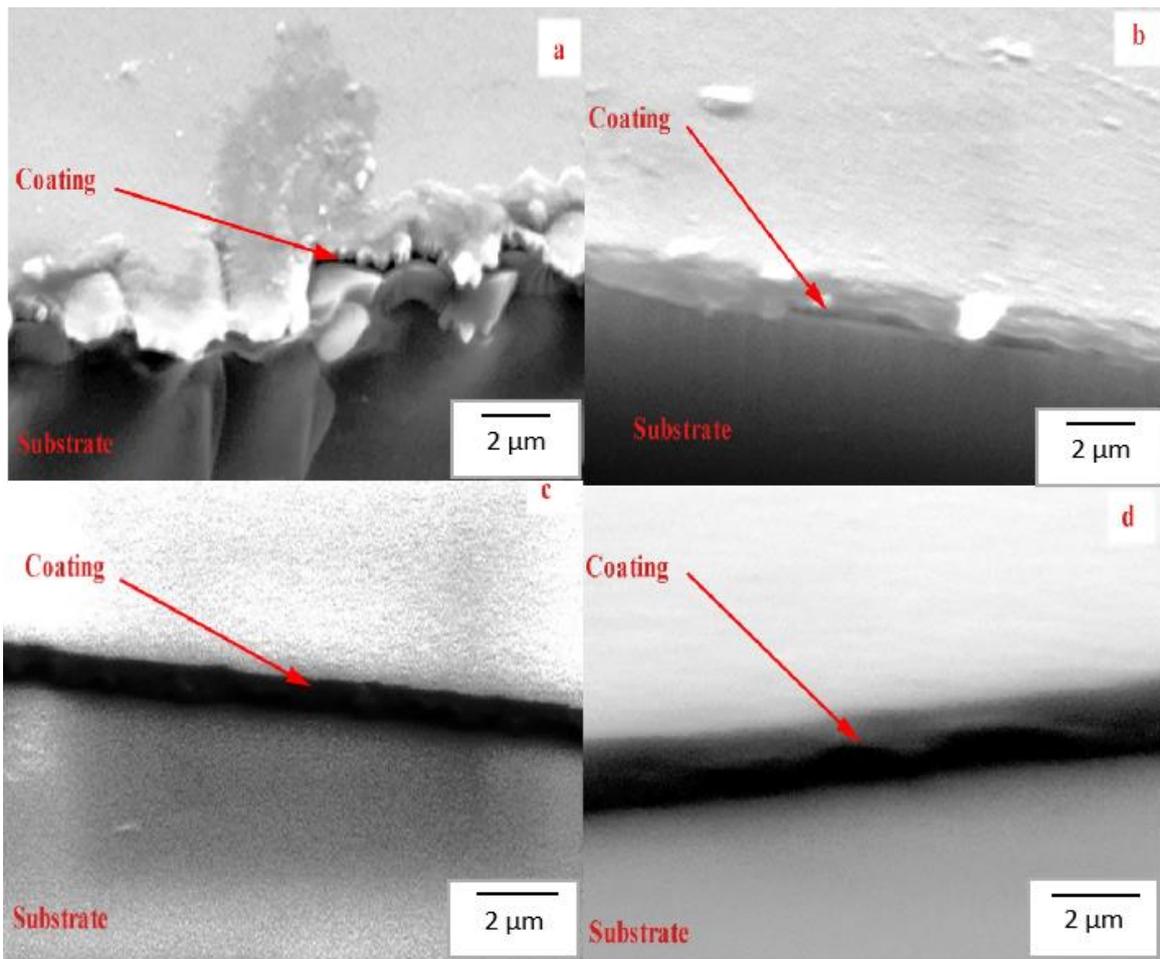


Figure V.6: Image MEB de coupe transversale des dépôts Al-Si: a) AS7, b) AS10, c) AS13, d) AS22

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent » [88].

D'autre part, la littérature nous apprend que d'après le diagramme de Thornton (§III.2.3.2), la directement en contact avec le substrat présente les caractéristiques suivantes : cette zone (appelée Zone 1) est corrélée à une très faible mobilité en surface des adatoms qui restent à proximité de leur point d'impact. Par conséquent, la coalescence des grains est très limitée et

leur développement s'effectue principalement par incorporation des atomes incidents. Les couches sont généralement amorphes, avec une forte densité de défauts et des contraintes importantes. Elle pourrait être microcristalline.

Cela dépend aussi de la nature du substrat. Ceci conforte ce qui a été exprimé dans le chapitre II.2.3 (analyse structurale) : L'interface formée est différente d'un substrat à l'autre et elle influence directement le schéma de croissance et donc l'évolution structurale de la couche déposée (Hatte Q. et al., 2021 [119]).

Afin d'affiner notre compréhension sur le mode de croissance des couches minces, on a réalisé une nouvelle expérience de dépôt de couches minces par PVD. Pour cela, nous avons élaboré de nouvelles couches minces en AS7 et AS22 sur un substrat (verre) à une température initiale de 360°C afin de favoriser la mobilité des atomes adsorbés et par conséquent, étudier la morphologie des couches minces obtenues.

La Figures V.7 nous montre la surface des couches pour les deux nuances 7% (a) et 22% Si (b) sur le substrat (verre) à une température initiale de 360°C. Nous constatons que les couches formées ont une morphologie différente de ceux obtenues pour une température initiale de substrat de 25°C (Figure V.7 c et d). Nous remarquons une formation granulaire aussi bien pour L'AS7(Figure V.7a) que pour l'AS22 (Figure V.7b). Cette morphologie de type granulaire est expliquée dans le paragraphe III.2.3.2 qui stipule qu'il y'a une relation entre la microstructure d'une couche mince et les paramètres de dépôt, représentée sous forme d'un diagramme des zones de structure (SZM – Structure Zone Model) en fonction de la température T du substrat par rapport à la température Tm de fusion du matériau déposé (T/Tm).

Le rapport $0.5 < (T/T_m) < 0.6$ dans le cas des alliages Al-Si utilisés. Le modèle montre que lorsque qu'au-delà de $T/T_m > 0,5$, on est en présence de la **zone 3**, où la diffusion des adatoms, aussi bien en surface qu'en volume, et la migration des joints de grains sont importantes. Les couches, composées des grains monocristallins équiaxes, sont denses, polycristallines (voire même monocristallines), avec une texture encore améliorée par rapport à celle de la zone 2. Ces couches présentent une bonne adhérence.

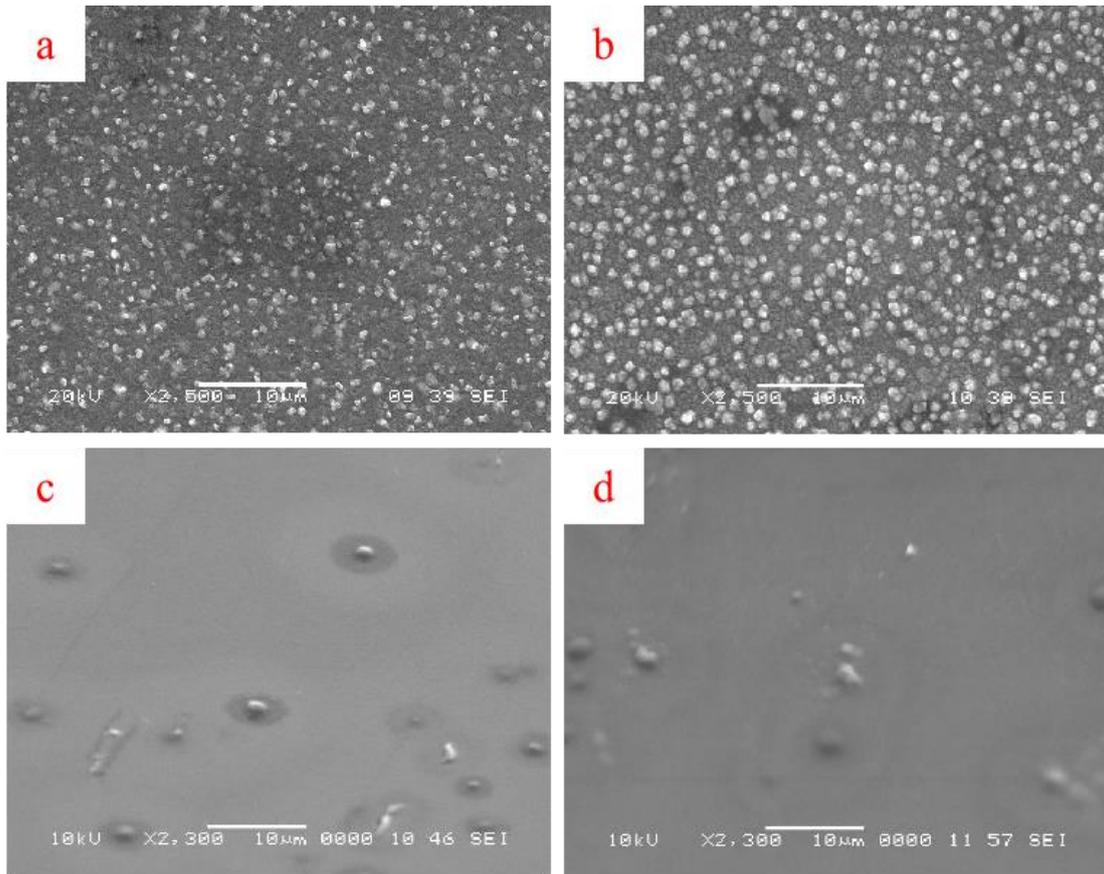


Figure V.7 : Structure des couches pour un substrat à 360°C: a) AS7, b) AS22 et à 25°C: c) AS7, d) AS22

En augmentant l'agrandissement des Figures V.7a et b, la structure granulaire équiaxe apparaît plus clairement (Figure V.8). Elle apparaît plus fine pour l'AS22 (Figure. V.8b) que pour l'AS7 (Figure V.8a).

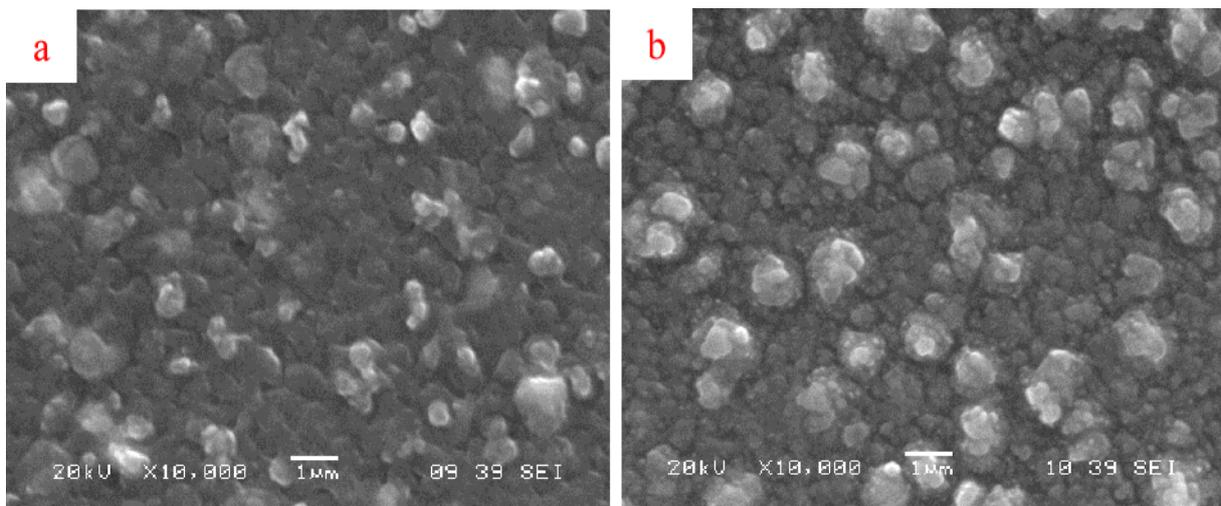


Figure V.8 : Structure microscopique des couches sur substrat à 360°C à 7%Si (a) et 22%Si (b)

V.2.3. Analyse microstructurale

Les principales caractéristiques morphologiques en microscopie électronique à balayage (MEB) des dépôts AS7, AS10, AS13 et AS22 déposés par le procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) sont présentées à la Figure V.9.

Le principal composé intermétallique dans l'AS7 (Figure V.9a) est le Mg_2Si . D'autres composés intermétalliques, tels que Al_2Cu , sont mineurs. Ils apparaissent plus clairement et en plus grande quantité dans l'AS22 (Figure V.9d). Ils sont présents sous forme de très petites particules dans l'AS10 (Figure V.9b). La taille moyenne des particules de Si est de 1 à 2 μm (Figure V.9c). Pour les composés intermétalliques obtenus, la taille moyenne est de l'ordre de 0,5 à 1 μm (Figure V.9c et d).

Nous pensons que des teneurs élevées en Si favoriseraient la formation de composés intermétalliques. On retrouve ces conclusions dans les travaux de A. M. Mohamed et al., 2022 [132], qui rapportent que dans le cas de l'alliage Al-Si-Cu-Mg, une teneur accrue en Si tend non seulement à affiner la taille des particules intermétalliques telles Mg_2Si et Al_2Cu ou Al_2CuMg mais aussi pour les redistribuer en une dispersion plus uniforme dans les régions intermétalliques et intergranulaires par rapport à une teneur moindre en Si qui favorise de longs amas de particules entrelacées le long des joints de grains.

A. Chaus et al., 2020 [133], montrent la présence et le fort affinement des phases intermétalliques dans la microstructure brute de coulée de l'alliage Al-18%Si-2%Cu sous l'effet de la vitesse de refroidissement accrue, qui ont été observés. Au niveau des microstructures, on voit bien que la microstructure de l'AS22 (Figure V.9d) est plus fine et plus homogène que celle de l'AS7 (Figure V.10), ou l'on remarque des particules grossières (Figure V.10a) qui forment des amas de particules entrelacées (Figure V.10b). Ces observations s'accordent parfaitement avec la bibliographie.

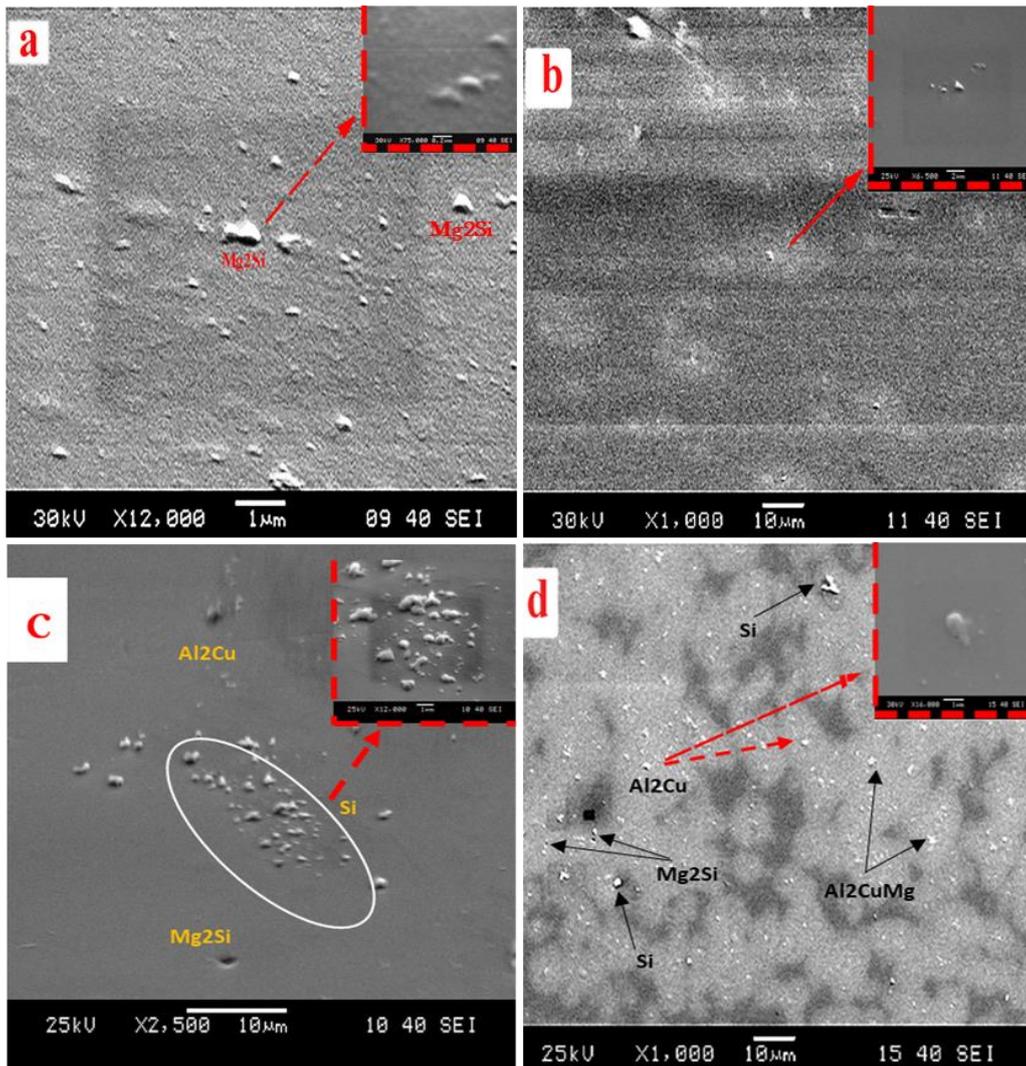


Figure V.9 : Micrographie MEB de composés intermétalliques en présence ; a) AS7 b) AS10 c) AS13 d) AS22 à fort grossissement.

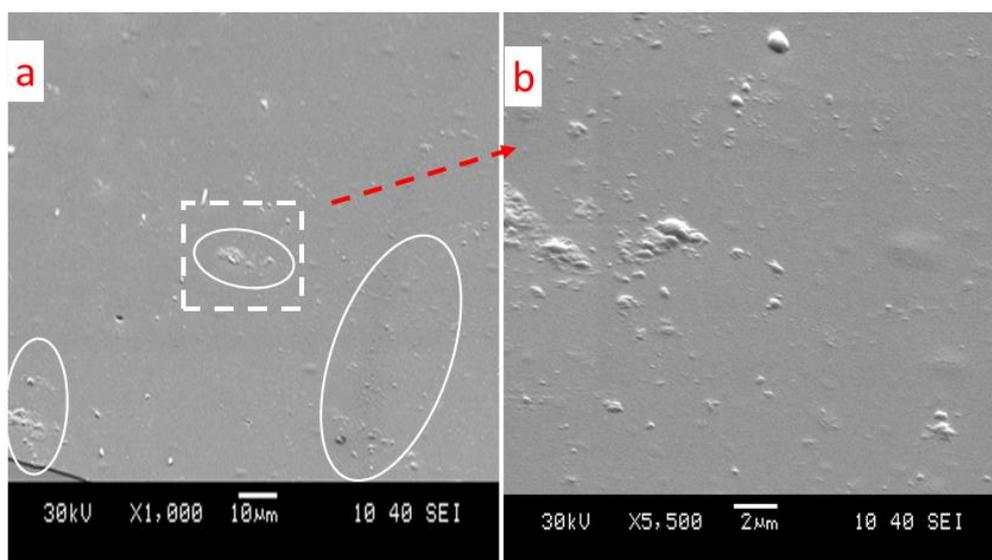


Figure V.10 : Micrographie MEB du dépôt AS7 : a) amas de particules grossières, b) amas de particules entrelacées.

V.2.4. Conclusion

1. Selon la taille moyenne de la majorité des cristaux qui se situe entre 0.5 et 3 μ m, la température d'évaporation comprise entre 2500 et 2600°C et le fait que la solidification soit instantanée, nous indique que la vitesse de solidification est de l'ordre de 1 à 3.10³ °C.
2. Au niveau de la microstructure, l'épaisseur des dépôts étudiées étant de l'ordre de 2 μ m, présentent une structure multicouche : la première au contact du substrat, la couche externe présentant un aspect uniforme et lisse et une couche intermédiaire entre les deux.
3. Contrairement à la surface lisse présentée par les couches en AS7 et AS22 déposées sur un substrat (verre) à température initiale de 25°C, les couches similaires déposées sur un substrat à température initiale de 360°C présentent une structure granulaire équiaxe qui apparaît plus fine pour l'AS22.
4. Des teneurs relativement élevées en Si favoriseraient la formation de composés intermétalliques, tendrait à affiner la taille des particules intermétalliques telles Mg₂Si et Al₂Cu ou Al₂CuMg, mais aussi pour les redistribuer en une dispersion plus uniforme dans les régions intermétalliques et intergranulaires et ceci par rapport à une teneur moindre en Si qui favorise de longs amas de particules entrelacées le long des joints de grains.

Conclusion générale

Dans le cadre de l'étude des alliages Al-Si nous avons préparé une thèse dont le thème est : « Préparation et étude de dépôts solidifiés rapidement à base d'alliages Al-Si (1%Cu-1%Mg) par projection sur différents types de substrat ». Deux variables ont été pris en compte lors de cette étude :

- **La teneur en silicium** : elle se situe entre 7 et 22%. Nous avons choisi quatre (4) nuances : 7, 10, 13 et 22%Si.
- **La nature du substrat** : nous avons choisi trois (3) substrats, en Inox, en Silicium et en Verre, afin de comparer les effets de la nature d'un substrat amorphe (Verre) avec celle de substrats cristallins cristalline (Inox et silicium).

Ces deux variables ont été couplés à une solidification rapide de nos dépôts. La vitesse de solidification est de l'ordre de 10^3 °C. Pour cela, nous avons utilisé la méthode PVD (Physical Vaporisation Deposition).

Cette étude nous a permis de traiter différents aspects liés au comportement des dépôts élaborés aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique.

Les différents aspects abordés se situent d'une part, au niveau des propriétés mécaniques pour lesquelles nous nous sommes intéressés au comportement à la dureté ainsi qu'à celui de l'élastoplasticité des dépôts. D'autre part, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales de ces derniers. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. L'influence de la teneur en silicium est observable jusqu'à des teneurs avoisinants celle de l'eutectique c'est à dire, 13%Si. On observe une amélioration des propriétés mécaniques, aussi bien au niveau de la dureté que celui de l'élastoplasticité. Au-delà de 13%Si, l'ajout

de silicium ne montre pas d'effets observables et ne permet pas d'améliorer de façon sensible le comportement de dureté et la résistance à la déformation par pénétration.

2. L'effet combiné de la solidification rapide avec la présence de Cu et de Mg participent à l'amélioration de la dureté. Et ceci par le fait que la solidification rapide nous permet d'obtenir des structures fines et la présence de Cu et Mg favorisent la formation de composés intermétalliques tel que Mg_2Si , Al_2Cu , Al_2CuMg et autres permettant d'améliorer encore plus les performances de dureté.
3. Au niveau élastoplastique, le facteur (h_p/h_m) qui nous donne une idée sur le rapport élasticité/plasticité de nos dépôts indique que les dépôts sur substrat Inox et silicium montrent un comportement à caractère plastique. Les dépôts sur substrat verre montrent un comportement à caractère plutôt élastique et ce pour des teneurs supérieures à 7% Si. Ce changement de comportement est lié à un phénomène de déformation particulier qui se caractérise par un empilement ou bourrelet (Pile-up) dans le cas d'une déformation plastique ou par un effet d'enfoncement (Sink-in) dans le cas d'une déformation plutôt élastique. Ce qui montre clairement qu'en plus de l'effet de la teneur en Si, l'importance de l'effet de la nature du substrat.
4. L'étude du rapport H/E qui est un indicateur du comportement à l'usure, nous apprend que le silicium a un effet bénéfique sur la résistance à l'usure des dépôts étudiés (plus les valeurs du rapport H/E sont élevées, plus la résistance à l'usure est meilleure). L'effet du silicium se remarque beaucoup plus pour les dépôts sur substrat verre que pour les deux autres (substrat en Inox et en silicium). La résistance à l'usure en fonction de la teneur en Si serait plus sensiblement améliorée pour les couches déposées sur le substrat verre. Ce qui montre l'influence de la nature du substrat en plus de celle de la teneur en Si, sur le comportement à l'usure.

5. Au niveau microstructural, des teneurs relativement élevées en Si favoriseraient la formation de composés intermétalliques, tendrait à affiner la taille des particules intermétalliques telles Mg_2Si et Al_2Cu ou Al_2CuMg , mais aussi pour les redistribuer en une dispersion plus uniforme dans les régions intermétalliques et intergranulaires et ceci par rapport à une teneur moindre en Si qui favorise de longs amas de particules entrelacées le long des joints de grains.
6. Contrôler la formation et la distribution de la phase eutectique Si dans les alliages Al-Si est important pour optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques. Ceci peut être réalisé grâce à une sélection minutieuse de la composition de l'alliage et des paramètres de traitement, tels que la vitesse de refroidissement et les conditions de solidification.
7. La densité de dislocations et la micro-déformation évoluent dans le même sens que la dureté et pour les mêmes teneurs en silicium. Par contre, la taille des cristallites évolue dans le sens opposé. Ce qui indique qu'il y'a une relation étroite entre la dureté et les trois facteurs étudiés.
8. Il y'a une relation directe entre la couche formée et le substrat. L'interface formée est différente d'un substrat à l'autre et elle influence directement le schéma de croissance et donc l'évolution structurelle de la couche déposée. On en conclut que la morphologie de l'interface de la couche en contact avec le substrat est différente structurellement de la face de la couche en contact avec l'air.
9. La présence de quantités relativement élevées de Si permet en plus de la formation de composés intermétalliques, de favoriser leur affinage ainsi qu'une distribution homogène de ceux-ci, ce qui améliorerait sensiblement leurs performances mécaniques.

Il serait très intéressant d'approfondir les recherches sur les dépôts en Al-Si en augmentant la teneur en Cu et Mg à 2% chacun tout en optimisant la teneur en Si c'est à dire, de rester sur des teneurs proches de l'eutectique. Il serait aussi intéressant d'ajouter des éléments métalloïdes tel

que le titane ou le tungstène, ce qui permettra de favoriser l'amorphisation de la structure des dépôts et donc d'explorer encore plus leurs propriétés. D'autre part, il serait aussi intéressant de varier les types de substrat en fonction de leur morphologie structurale et ainsi d'approfondir nos connaissances sur l'effet du substrat sur les propriétés des dépôts.

Références bibliographiques

- [1] Julien Zollinger, Affinement des microstructures lors de la solidification d'alliages métalliques, HAL Id: tel-02333495 <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02333495> (2019)
- [2] Aide-mémoire de science des matériaux, Michel Dupeux, ed. Dunod, 2013
- [3] E. Saoudi, Etude et modélisation des alliages Al-Si industriels (7, 13, 17, 22 %Si), Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique Alger, 1994
- [4] Nicolas Leriche, Étude de la Transition Colonnaire-Equiaxe dans les lingots et en coulée continue d'acier et influence du mouvement des grains, Thèse Doctorat, HAL Id: tel-01754567 <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754567> (2018)
- [5] Marie Bedel, Étude de la formation des structures de solidification et des macroségrégations en coulée semi-continue d'aluminium, Thèse Doctorat, HAL Id: tel-01750672 <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750672> (2018)
- [6] Thomas Poirié, Caractérisations tribomécanique in situ de couches minces hybrides pour l'optique hoptalmique, Thèse Doctorat (Génie Métallurgique), École Polytechnique de Montréal, Décembre 2016
- [7] Lesoult G., Albert V., Appolaire B., Combeau H., Daloz D., Joly A., Stomp C., Grün G.U., Jarry P. «Equiaxed growth and related segregations in cast metallic alloys» Science and Technology of Advanced Materials, 2001: 2(1) 285-291.
- [8] Dantzig J.A., Rappaz M. Solidification. EPFL Press, 2009.
- [9] C.Serrar, N.Boumaiza, A.Boubertakh et N.Boukheit, Calcul de la vitesse de refroidissement et microstructure de l'alliage Al-5%Cu solidifié rapidement, Sciences & Technologie A – N°32 Décembre. (2010), V(0) pp. 22-27
- [10] L Katgerman., F Dom, Rapidly solidified aluminium alloys by melt spinning, Mater. Sci. and Eng. A 375-377 (2004) 1212-1216.
- [11] Oleg D. Neikov, Advanced Aluminum Alloy Powders in Handbook of Non-Ferrous Metal Powders, 2009
- [12] C.L. Xu, H.Y. Wang, F. Qiu, Y.F. Yang, Q.C. Jiang, Cooling rate and microstructure of rapidly solidified Al-20 wt.% Si alloy, Materials Science and Engineering A 417 (2006) 275-280
- [13] Z.J. Xu, Heat Conduction, China Machine Press, Beijing, 1980, pp. 158-161 and 184 (in Chinese)

- [14] Belgoumri Ghania, Elaboration et caractérisation des alliages Al-5% mass. Cu et Al-20% mass. Cu solidifiés rapidement, Mémoire de Magister en Physique, 2007
- [15] Clément Strutynski, Fibres tellurites pour sources super continuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques, HAL Id: tel-01705668 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01705668> (2018)
- [16] Moustafa Aljerf, Propriétés mécaniques des verres métalliques. Mise en forme et applications, HAL Id: tel-00564062 <https://theses.hal.science/tel-00564062> (2011)
- [17] N.J. Grant, Rapid solidification technologie, 1976
- [18] Giessen., N. J. Grant., Trans ASM (1969) 330
- [19] N. J. Grant, J. Rasmussen, 3rd Nordic High Temp Symp (1972)
- [20] Dobatkin, V.I., Continuous Casting and Casting Properties of Alloys, Oboronizdat, Moscow, 1948
- [21] Ghuljaev, B.B., Solidification and Steel Heterogeneity. Metallurgizdat Publishers, Moscow, 1950
- [22] Eskin, G.I., non-dendritic crystallization of light alloys. Technology of Light Alloys, 2000 (2): 17–25. (in Russian)
- [23] K. Radhakrishna, S. Seshan and M.R. Seshadri, "Dendrite Arm Spacing in Aluminum Alloy Castings", AFS Transactions, Vol. 88, 1980, pp. 695-702.
- [24] S. Steinbach, L. Ratke, Effects of controlled convections on dendritic microstructure an segregation during microgravity-solidification, Proc. 18th ESA Symposium on 'European Rocket and Balloon Programmes and Related Research', Visby, Sweden, 3-7 June 2007 (ESA SP-647, November 2007)
- [25] Li Liu, Paramètres métallurgiques contrôlant l'évolution microstructurale dans les alliages de fonderie Al-Si-Mg et Al-Si-Cu, Thèse Doctorat, Université du QUÉBEC à Chicoutimi, Avril 2003
- [26] J.R. Davis, ASM Special Handbook, "Aluminum and Aluminum Alloys," ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, OH, 1994, pp. 130.
- [27] MM. Broniewski et Smailowski, Revue de Métallurgie sur les alliages Aluminium Silicium.
- [28] H. Filali : Effet de vieillissement naturel et artificiel sur les propriétés mécaniques de deux tôles Al-Mg-Si. Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine 1, (2012).

- [29] E. Luminita. "Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage" Doctorat de L'université de Pitesti, 26 novembre 2005.
- [30] Philippe Lours, Fabien Baillon, Au Cœur des Matériaux Cristallins " Durcissement par traitement thermique", ed. Presse des mines, 2016
- [31] D. Adenis, "Précipitation dans les alliages légers industriels", Revue de l'Aluminium 373, Avril, (1969), p. 431.
- [32] Chakroune Abderahmane, Etude Métallographique et cinétique de la formation de la couche d'alliage lors des dépôts d'acier par Aluminium et Aluminium Silicium, Thèse Doctorat, Université de Metz, 2004.
- [33] L.A. Narayanan, F.H. Samuel and J.E., Gruzleski, " Crystallization Behavior of Iron Containing Intermetallic Compounds in 319 Aluminum Alloy", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 25A, Aug. 1994, pp. 1761-1773
- [34] A.M. Samuel and F.H. Samuel, "Modification of Iron Intermetallics by Magnesium and Strontium in Al-Si Alloys", International Journal of Cast Metals Research, Vol. 10, 1997, pp. 147-157.
- [35] C. Mascré, "Influence du fer et du manganèse sur les alliages du type de TA-S13 (Alpax)", Fonderie, Vol. 108, 1955, pp. 4330-4336.
- [36] L. Grand, "Influence of Some Impurities on the Quality of Aluminum Foundry Alloys", Fonderie, Vol. 217, 1964, pp. 95-100.
- [37] R. Sharan and N.P. Saksena, "Rare Earth Additions as Modifiers of Aluminum Silicon Alloy", AFS International Cast Metals Journal, Vol. 2, No. 1, 1978, pp. 2933.
- [38] G.K. Sigworth, "Theoretical and Practical Aspects of the Modification of Al-Si Alloys", AFS Transactions, Vol. 91, 1983, pp. 7-16
- [39] B.J. Ye, C.R. Loper, Jr., D.Y. Lu and C.S. Kang, "An Assessment of the Role of Rare Earth in the Eutectic Modification of Cast Aluminum Silicon Alloys", AFS Transactions, Vol. 93, 1985, pp. 533-544.
- [40] M. Garat and R. Scalliet, "A Review of Recent French Casting Alloy Development", AFS Transactions, Vol. 86, 1978, pp. 549-562.
- [41] B. Closset and J.E. Gruzleski, "Structure and Properties of Hypoeutectic Al-Si-Mg Alloys Modified with Pure Strontium", Metallurgical Transactions, Vol. 13 A, 1982, pp.945-950

- [42] J.E. Gruzleski, "The Art and Science of Modification - Twenty-Five Years of Progress", AFS Transactions, Vol. 100, 1992, pp. 673-683.
- [43] J.E. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984, pp. 320-350.
- [44] D.O. Northwood, X.C. Sun, G.E. Byczynski and J.H. Sokolowski, "A Metallurgical Study of the Heat Treatment of Aluminum Alloy 319 (Al-6Si-3.5Cu) Castings", Proceedings of the International Symposium on Recent Metallurgical Advances in Light Metals Industries, 34th Annual Conference of Metallurgists of CEVI, Vancouver, British Columbia, August, 20-24, 1995, pp. 355-365.
- [45] F.H. Samuel, P. Ouellet, A.M. Samuel, and H.W. Doty, "Effect of Mg and Sr Additions on the Formation of Intermetallics in Al-6 Wt Pet Si—3.5 Wt Pet Cu (0.45) to (0.8) Wt Pet Fe 319-Type Alloys," Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 29A, 1998, pp. 2871-2884.
- [46] L. Heusler and W. Schneider, "Influence of Alloying Elements on the Thermal Analysis Results of Al-Si Cast Alloys," Journal of Light Metals, Vol. 2, 2002, pp. 17-26.
- [47] H. de la Sablonnière and F.H. Samuel, "Solution Heat Treatment of 319 Aluminium Alloy Containing ~ 0.5 wt% Mg," International Journal of Cast Metals Research, Vol. 9, 1996, pp. 151-225.
- [48] Mohamed Fawzy Ibrahim, Effets du magnésium et des conditions de vieillissement sur la résilience des alliages Al-Si-Cu-Mg de type 319, University of Quebec at Chicoutimi, Canada, 2010
- [49] F. Paray, B. Kulunk, and J. E. Gruzleski, "Impact Properties of Al-Si Foundry Alloys," International Journal of Cast Metals Research, Vol. 13, 2000, Issue 1, pp. 17-37.
- [50] D. Apelian, "Aluminum Cast Alloys: Enabling Tools for Improved Performance," Worldwide Report, NADCA, Wheeling, Illinois, 2009, p. 59.
- [51] M. A. Guerboukha, F. Boucharif, Propriétés tribo-mécaniques et optiques des couches minces Al-Si, Mémoire d'ingénieur d'état, ENP Alger, 2016
- [52] Houyem Slimi, Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, HAL Id: tel-02381224 <https://theses.hal.science/tel-02381224> (2019)
- [53] Bouzidi Amel, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques Des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel », mémoire de master Académique, université mohamedboudiaf-m'sila , 2017.

- [54] M. Mosbah Daamouche, Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique, Mémoire de Magister, U. Batna, 2009
- [55] A. NecmeddinYazici, Mustafa O. ztas-, MetinBed'ır, Journal of Luminescence 104(2003) 115
- [56] C. Ratch, J.V. Venables, Nucleation theory and early stages of thin film growth, Journal of Vacuum Science and Technology A 21 (2003) 96-109.
- [57] T.S. Rahman, C. Ghosh, O. Trushin, A. Kara, A. Karim, Atomistic Studies of thin film Growth, Proc. SPIE Annual Meeting 1 (2004) 5509-5522.
- [58] P. Jensen, Growth of nanostructures by cluster deposition: experiments and simple models, Rev. Mod. Phys 71 (5) (1999) 1695-1735.
- [59] Ahcene Siad, Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive. HAL Id: tel-01418118 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01418118> (2016)
- [60] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat, HAL Id: tel-00135457 <https://theses.hal.science/tel-00135457> (2007)
- [61] Hayat Berkane, Élaboration et caractérisation de dépôts durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N, Mémoire de Magister, U. Mentouri (Constantine), 2013
- [62] S. Audisio, Techniques de l'ingénieur, M1 (660), 1 (1985)
- [63] Huy Quoc Le, Matériaux thermoélectriques du type Mg₂Si–Mg₂Sn élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma, University of Danang, HAL Id: tel-00687307 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00687307> (2012)
- [64] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene, « Microstructural evolution during film growth », Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 21, no. 5, p. S117, 2003.
- [65] L. I. Maissel et R. Glang, Handbook of thin film technology. McGraw-Hill, 1970.
- [66] D. M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. William Andrew, 1998.
- [67] B. A. Movchan et A. V. Demchishin, « Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nicken titanium, tungsten, aluminium and zirconium dioxide », Fizika Metall., vol. 28, p. 83, 1969.

- [68] J. A. Thornton, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no 4, p. 666, 1974.
- [69] R. Messier, A. P. Giri, et R. A. Roy, « Revised structure zone model for thin film physical structure », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 2, no 2, p. 500, 1984.
- [70] A. Andres, A structure diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518(15) (2010) 4087-4090.
- [71] Société Française du Vide, Cours d'obtention des couches minces, vol. 3, 1994.
- [72] Joël Rech, Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des dépôts en usinage. Application au cas du taillage de dentures à la fraise mère à grande vitesse, thèse Doctorat, ENS Arts et Métiers (Centre de Cluny), 2002
- [73] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>
- [74] Thibaut Fourcade, Étude des propriétés mécaniques de matériaux métalliques en couches minces, thèse de Doctorat, Univ. Toulouse, 2013
- [75] Anatoly Kuzmichev, Leonid Tsybulsky, *Evaporators with Induction Heating and Their Applications*, DOI:10.5772/13934, 2011
- [76] Célia Caër, Caractérisation par nanoindentation et modélisation micromécanique de l'activation de mécanismes inélastiques: plasticité cristalline et transformation martensitique, HAL Id: tel-01730285 <https://theses.hal.science/tel-01730285> (2018)
- [77] Samir HABIBI, Djamel Eddine SEMSOUM, Abdelnour MEZOUGH, Analyse de la dureté de l'aluminium par microindentation instrumentée, *Receuil de Mécanique VOL. 04 N°2* (2019) 409 – 416, DOI : 10.5281/zenodo.3738701
- [78] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation, Mechanical Engineering Series 1*, DOI 10.1007/978-1-4419-9872-9_2, © Springer Science+Business Media, LLC 2011
- [79] Ghada Dushaq, Ammar Nayfeh, Mahmoud Rasras, Hexagonal germanium formation at room temperature using controlled penetration depth nanoindentation, *scientific reports* (2019) 9:1593 | <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38440-3>
- [80] Wai Yeong Huen, Hyuk Lee, Vanissorn Vimonsatit, Priyan Mendis, Relationship of Stiffness-Based Indentation Properties Using Continuous-Stiffness-Measurement Method, <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/1/97>

- [81] K. Herrmann, N.M. Jennett, W. Wegener, J. Meneve, K. Hasche, R. Seemann Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation, *Thin Solid Film*, 377-378 (2000) 394-400
- [82] E.S. Berkovich, “Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing,” *Ind. Diamond Rev.* 11 127, 1951, pp. 129–133.
- [83] Caractérisation mécanique des couches minces par nanoindentation, Institut numerique, <https://www.institut-numerique.org>, 2013
- [84] Priya Murugasen, Novel Analysis on the Influence of Tip Radius and Shape of the Nanoindenter on the Hardness of Materials, 6(2014):1871 – 1878 DOI:10.1016/j.mspro.2014.07.218
- [85] F. Knoop, C.G. Peters, and W.B. Emerson, “A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements,” Research Paper 1220, *Journal of Research, National Bureau of Standards*, 23 1, 1939.
- [86] A. Dey and A. K. Mukhopadhyay: Suppl 1-M5: Nanoindentation Study of Phase-pure Highly Crystalline Hydroxyapatite Coatings Deposited by Microplasma Spraying. *Open Biomed. Eng. J.*, 2015, 9, 65. doi:10. 2174/1874120701509010065.
- [87] I. Karacan, J. Chou, B. Ben-Nissan, I. J. Macha, A. Juritza, A. H. Wang and M. Swain: ‘Adhesion and scratch testing of antibiotic loaded poly-lactic acid biocomposite thin films on metallic implants’ in ‘Key engineering materials’, 195–200, Vol. 782; 2018, Trans Tech Publications Ltd. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.782.195
- [88] C. Gamon Pilas and E. P. Busso: On the effect of substrate properties on the indentation behaviour of coated systems, *Mater. Sci. Eng.: A*, 2004, 380(1-2), 52–61 doi: 10.1016/j.msea.2004.04.038
- [89] E. Saoudi, R. Younes, N. Mesrati, M. Ouchabane, L. Baiamonte & M. A. Bradai : ‘ Effect of silicon content on microstructure and mechanical properties of AlSi alloy coating obtained by physical vapour deposition’, *Transactions of the IMF*, DOI: 10.1080/00202967.2023.2287309
- [90] A. Pélişson, M. Parlinska-Wojtan, H. J. Hug and J. Patscheider: ‘Microstructure and mechanical properties of Al–Si–N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering’. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 202(4-7), 884–889. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.094.

- [91] R. Saravanan and R. Sellamuthu: ‘Determination of the effect of Si content on microstructure, hardness and wear rate of surface-refined Al-Si alloys’. *Procedia Eng.*, 2014, 97, 1348–1354. doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.415.
- [92] Lixia Xi, Shuang Guo, Kai Ding, Konda Gokuldoss Prashanth, Baran Sarac, Jürgen Eckert, Effect of nanoparticles on morphology and size of primary silicon and property of selective laser melted Al-high Si content alloys, *Vacuum* Volume 191, September 2021, 110405
- [93] X. Li, X. Wang, M. Saunders, A. Suvorova, L.-C. Zhang, Y. Liu, M. Fang, Z. Huang, T.B. Sercombe, A selective laser melting and solution heat treatment refined Al₁₂Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility, *Acta Mater.* 95 (2015) 74e82.
- [94] S. Bose, R. Kumar, Structure of rapidly solidified aluminium-silicon alloys, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1795e1799.
- [95] Y.J. Liu, Z. Liu, Y. Jiang, G.W. Wang, Y. Yang, L.C. Zhang, Gradient in microstructure and mechanical property of selective laser melted AlSi10Mg, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 1414–1421
- [96] W. Li, S. Li, J. Liu, A. Zhang, Y. Zhou, Q. Wei, C. Yan, Y. Shi, Effect of heat treatment on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting: microstructure evolution, mechanical properties and fracture mechanism, *Mater. Sci. Eng. A* 663 (2016) 116e125.
- [97] S. Beroual, Z. Boumerzoug, P. Paillard and Y. Borjon-Piron: *J. Alloys Compds.*, 2019, 784, 1026–1035. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.365.
- [98] S. A. Kori, M. S. Prabhudev and T. M. Chandrashekharaiyah: *Trans. Indian Inst. Metals*, 2009, 62, 353–356. doi:10.1007/s12666-009- 0052-7.
- [99] F. H. Samuel, A. M. Samuel, P. Ouellet and H. W. Doty: *Metall. Mater. Trans. A*, 1998, 29, 2871–2884. doi:10.1007/s11661-998-0194-y.
- [100] V. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, & T. I. Zhlyenko: Nano-sized islands growth control in plasma-condensate devices. *Applied Nanoscience*, 2020, 10, 2535- 2545 <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01091-5>
- [101] E. A. Starke Jr and K. Y. Benyounis: ‘Aluminum alloys: thermomechanical processing’ in ‘*Encyclopedia of materials: science and technology*’, 118–121; 2011. doi:10.1016/B0-08-043152-6/00026-7. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2001emst.book.118S

- [102] M. Neubronner, T. Bodmer, C. Hübner, P. B. Kempa, E. Tsotsas, A. Eschner and M. H. Spitzner: ‘Thermodynamic properties of pure metals and metal alloys, properties of solids and solid materials’, 552, 611; 2010, Berlin, Heidelberg, Springer. doi:10.1007/978-3-540-77877-6_26
- [103] M. Ouchabane, C. Dublanche-Tixier and D. Dergham: ‘Nanoindentation data analysis of loading curve performed on DLC thin films: Effect of residual stress on the elasto-plastic properties’ *J. App. Phys.*, 2017, 122(17), 175103. doi:10.1063/1.5009756.
- [104] M. Ouchabane, S. Hassani, C. Dublanche-Tixier, S. Peter, M. Kechouane, S. Djerraf and H. Lahmar: ‘Effect of DLC Films Thickness on Residual Stress and Mechanical Properties *Sci. Adv. Mater.*, 2015, 7(1), 157–162. doi:10.1166/sam.2015.2096.
- [105] C. T. Pan, T. T. Wu, J. K. Tseng, C. Y. Su, W. J. Wang, J. C. Huang, Mechanical behavior of metallic glasses Mg–Cu–Y using nano-indentation, *Microsyst Technol* (2010) 16:585–593. DOI 10.1007/s00542-009-0970-7
- [106] Emile Renner, Vers l’identification d’une loi de plasticité monocristalline par analyse topographique d’empreintes de nanoindentation Berkovich, HAL Id: tel-01412987 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01412987> (2016)
- [107] Bulychev, S.I., Alekhin, V.P., Shorshorov, M.H., Ternovskii, A.P., Shnyrev, G.D., 1975. Determining Young’s modulus from the indenter penetration diagram. *Ind Lab* 41, 1409–1412.
- [108] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 1, Jan 2004
- [109] Stephania Kossman, Didier Chicot et Alain Iost, Indentation instrumentée multi-échelles appliquée à l’étude des matériaux massifs métalliques, *Matériaux & Techniques* 105, 104 (2017)
- [110] A.C. Fischer-Cripps, *Mechanical Engineering Series: Nanoindentation*, 2011. <http://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9>.
- [111] MATEJA EGART BILJANA JANKOVIĆ, STANE SRČIČ, Application of instrumented nanoindentation in preformulation studies of pharmaceutical active ingredients and excipients, *Acta Pharm.* 66 (2016) 303–330
- [112] Karthik, V.; Visweswaran, P.; Bhushan, A.; Pawaskar, D.; Kasiviswanathan, K.; Jayakumar, T.; Raj, B. Finite element analysis of spherical indentation to study pile-

- up/sink-in phenomena in steels and experimental validation. *Int. J. Mech. Sci.* 2012, 54, 74– 83.
- [113] Huan Zhang, Youtao Xie, Liping Huang, Shansong Huang, Effect of feedstock particle sizes on wear resistance of plasma sprayed Fe-based amorphous coatings. *Surface & Coatings Technology*, pages 495–502, 2014.
- [114] Piotr Noga, Tomasz Skrzekut and Maciej Wedrychowicz, Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si Alloys Produced by Rapid Solidification and Hot Extrusion. *Materials* 2023, 16, 5223. <https://doi.org/10.3390/ma16155223>
- [115] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) 1–11.
- [116] J.B. Cheng, Z.H. Wang, B.S. Xu, *J. Therm. Spray Technol.* 21 (2012) 1025–1031.
- [117] M. Sebastiani, E. Bemporad, F. Carassiti, On the influence of residual stress on nano-mechanical characterization of thin coatings, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11(10), 8864 (2011)
- [118] Alex Montagne1, Véronique Vitry, Luiza Bonin, Muhammad Zeeshan Mughal, Marco Sebastiani, Edoardo Bemporad, Alain Iost, Mariana Henriette Staia, Contraintes résiduelles et comportement mécanique de dépôts nickel-bore, *Matériaux & Techniques* 107, 205 (2019), <https://doi.org/10.1051/mattech/2019016>
- [119] Q. Hatte, M. Richard-Plouet, P. Y. Jouan, P. Casari, & P. A. Dubos: Simple and Versatile Analytical Method for Monitoring the Deposition of Thin Layers by Optical Measurement and Calculation of Residual Stress. *Thin Solid Films*, 2021, 725, 138635. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138635>
- [120] L. A. Goodman: Liquid-crystal displays Electro-optic effects and addressing techniques. *Introduction to Liquid Crystals*, 1975, 241-279. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2175-0_14
- [121] M. Nordine, M. Larosson, S. Hogmark, *Surface and Coatings Technology*, 106, 234- (1998)
- [122] N. Kang, & M. E. Mansori: A new insight on induced-tribological behaviour of hypereutectic Al-Si alloys manufactured by selective laser melting. *Tribology International*, 2020, 149, 105751. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.04.035>
- [123] A. Goktas, A. Tumbul, Z. Aba, & M. J. T. S. F. Durgun: Mg doping levels and annealing temperature induced structural, optical and electrical properties of highly c-axis oriented ZnO: Mg thin films and Al/ZnO: Mg/p-Si/Al heterojunction diode. *Thin Solid Films*, 2019, 680, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.024>

- [124] J. Li, S. Chen, F. Li, K. Chen, & L. Huang: Synergy effect of Si addition and pre-training on microstructure and properties of Al–Cu–Mg alloys with a medium Cu/Mg ratio. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 767, 138429. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138429>
- [125] X. Yao, A. K. Dahle, C. J. Davidson, & D. H. StJohn: Modelling of grain size transition with alloy concentration in solidified Al–Si alloys. *Journal of materials science*, 2007, 42, 9756-9764. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1997-8>
- [126] P. Thirathipviwat, G. Song, J. Bednarcik, U. Kühn, T. Gemming, K. Nielsch, & J. Han: Compositional complexity dependence of dislocation density and mechanical properties in high entropy alloy systems. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, 30(4), 545-551. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.07.002>
- [127] Toni Bogdanoff, Salem Seifeddine, Arne K. Dahle, The effect of silicon content on microstructure and mechanical properties of Al-Si alloy, *La Metallurgia Italiana* • June 2016
- [128] G. Hatti, V. H. Vishwanath, & K. R. Dinesh: Effect of silicon content on wear and hardness of Al-Si alloys. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, February, Vol. 1065, No.1, p. 012010. IOP Publishing. doi:10.1088/1757-899X/1065/1/012010
- [129] T. Liu, M. D. Vaudin, J. R. Bunn, T. Ungár, & L. N. Brewer: Quantifying dislocation density in Al-Cu coatings produced by cold spray deposition. *Acta Materialia*, 2020, 193, 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.040>
- [130] Amel Zairi, Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition reactive : propriétés mécaniques et tribologiques, HAL Id: pastel-00996656, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-0099665> (2014)
- [131] Mohammad W. Ullah, Torbjorn Carlberg: Silicon crystal morphologies during solidification refining from Al–Si melts. *Journal of Crystal Growth* 318 (2011) 212–218 <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.084>
- [132] A. M. Mohamed, E. Samuel, Y. Zedan, A. M. Samuel, H. W. Doty, & F. H. Samuel: Intermetallics formation during solidification of Al-Si-cu-mg cast alloys. *Materials*, 2022, 15(4), 1335. <https://doi.org/10.3390/ma15041335>

[133] A. Chaus, E. Marukovich, & M. Sahul: Effect of rapid quenching on the solidification microstructure, tensile properties and fracture of secondary hypereutectic al-18% si-2% cu alloy. *Metals*, 2020, 10(6), 819. <https://doi.org/10.3390/met10060819>

ANNEXES

Annexe 1

I. Application de la méthode PVD

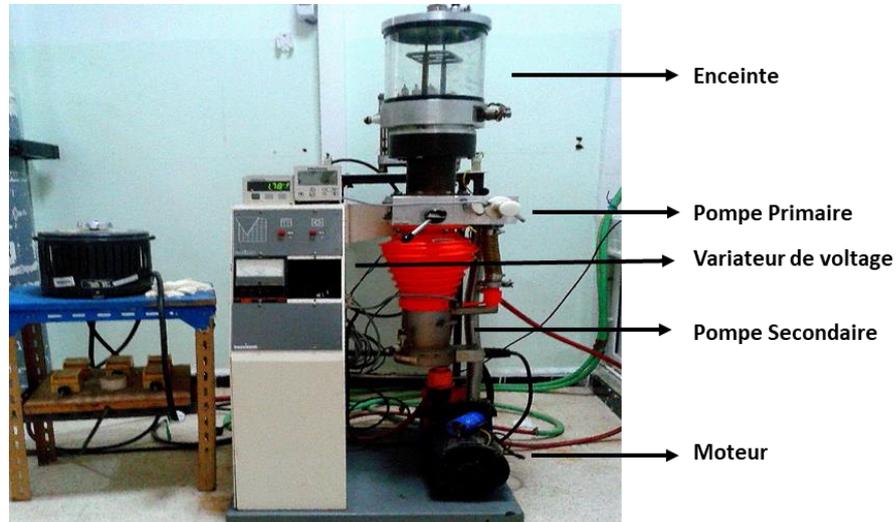


Figure 1 : Système de dépôt de couches minces par évaporation thermique

1. L'alliage à évaporer est porté par un creuset en tungstène et tenu entre deux bornes pour être alimenté en courant (Figure 2)

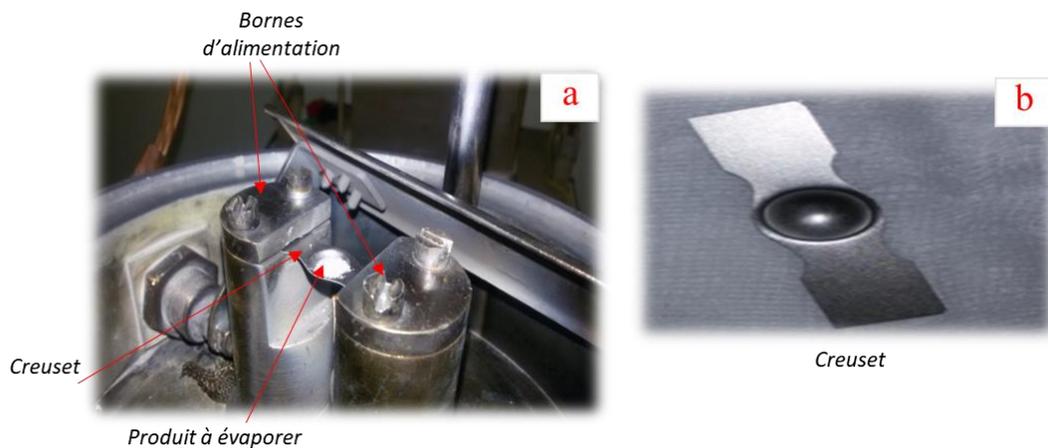


Figure 2 : a) Montage du creuset en tungstène - b) Creuset en tungstène

2. Après le nettoyage des substrats, ces derniers sont fixés sur la surface du porte substrat en Acier Inoxydable (Figure 3).

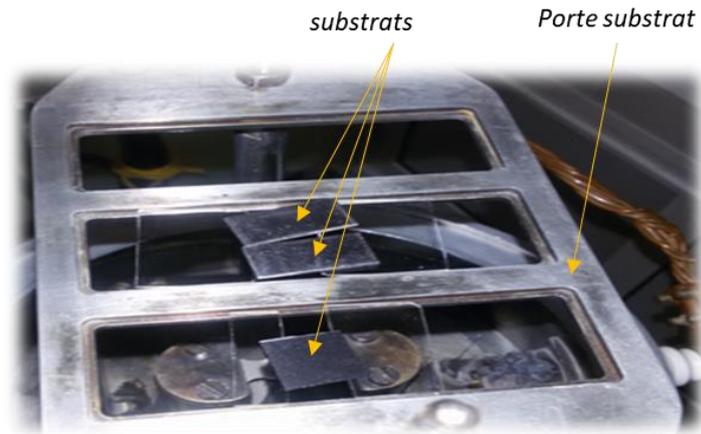


Figure 3 : Ensemble Porte substrat - Substrat

3. Les grains vaporisés non réfléchis perpendiculairement sur les substrats vont se déposer sur les parois du flasque (Figure 4)

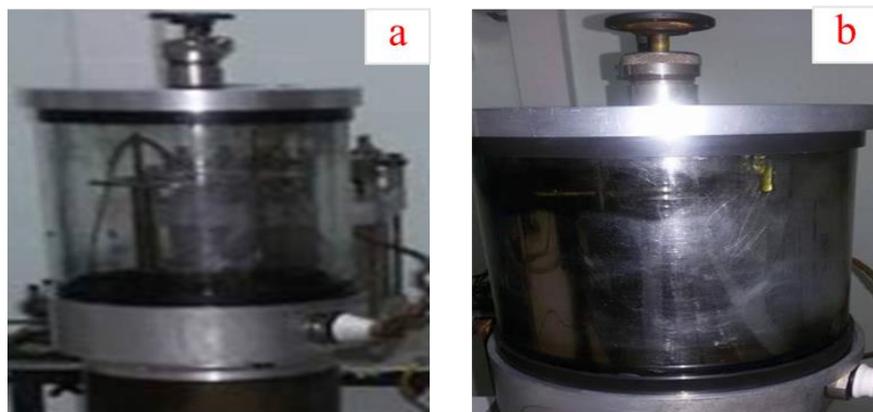


Figure 4 : a) Flasque avant formation de dépôt - b) Flasque après formation de dépôt

4. Les couches minces élaborées forment des dépôts homogènes et uniformes sur les différents substrats en Inox et en Silicium (Figure 5). Les parties nues du substrat montrent les limites dimensionnelles du porte substrat.

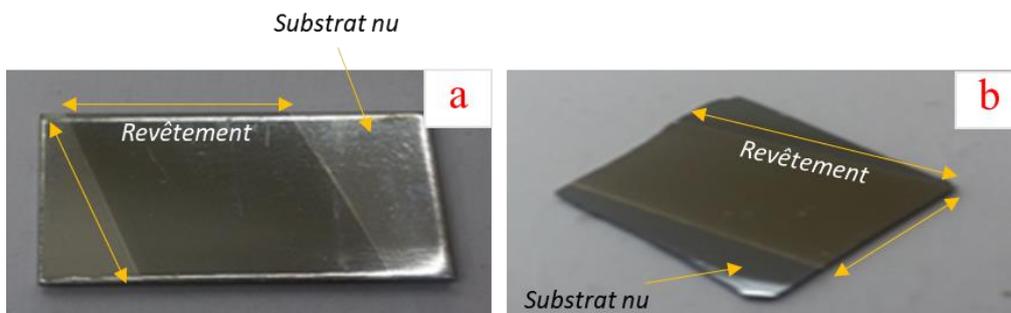


Figure 5 : a) Dépôt sur substrat en Inox

b) Dépôt sur substrat en Silicium

5. Les dépôts obtenus ont montré une grande sensibilité aux différents traitements, que ce soit au niveau des étapes de préparation des surfaces (polissage et nettoyage) ou de la manipulation de ceux-ci (Figure 6).

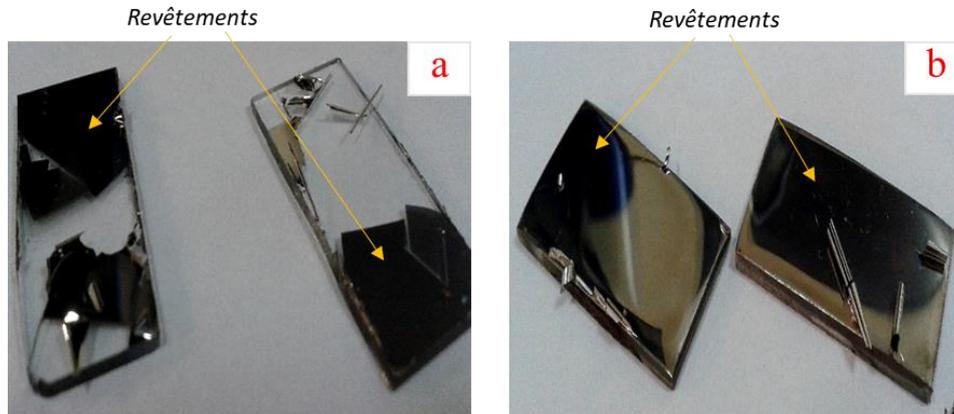


Figure 6 : Dépôts à adhérence partielle sur des substrats (dans les mêmes conditions)
a) Verre - b) Inox

II. Appareil de mesure de Nanoindentation



Figure 7 : Appareil de nanoindentation CSM.

Tout en gardant le principe traditionnel d'indentation, l'essai de nanoindentation consiste, à enfoncer sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable et qui peut avoir différentes formes géométriques.

Le principe d'un nano-indenteur est présenté sur la Figure 8. L'échantillon est placé sous la colonne de l'indenteur. La colonne est maintenue par des ressorts. Elle est mise en mouvement par la bobine magnétique qui détermine la charge. Le déplacement de la colonne de l'indenteur est mesuré à l'aide des capteurs de déplacement capacitifs.

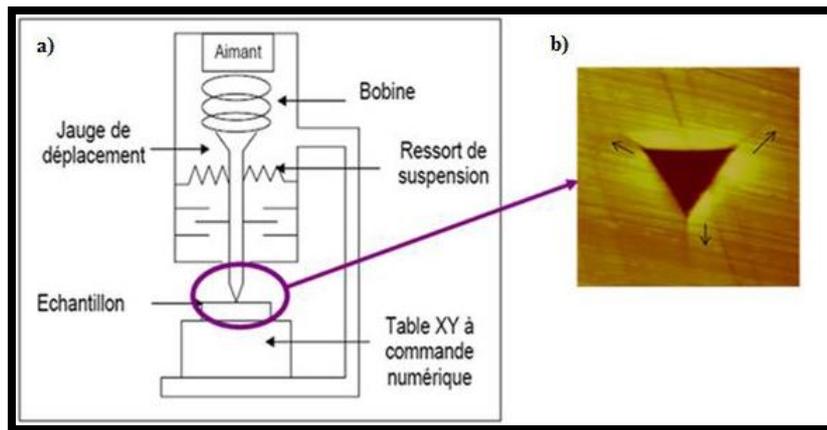


Figure 8 : a) Schéma du système de nanoindentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich.

III. Microscopie optique

Principe :

C'est un instrument optique muni d'un objectif et d'un oculaire, qui permet de grossir l'image d'un objet de petite dimension (grossissement) et de séparer les détails de cette image (résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Le pouvoir de résolution du microscope optique ne dépasse guère 1500 x (Figure 9).

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

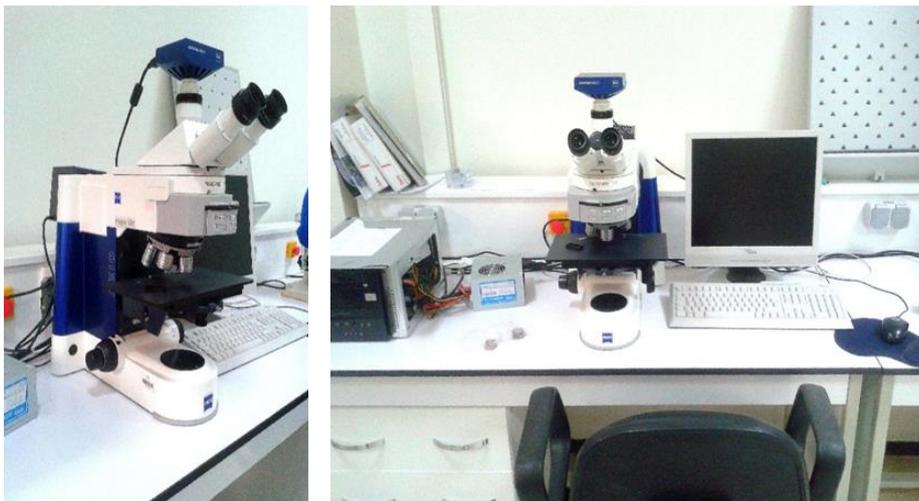


Figure 9 : Microscope optique type ZEISS AXIO IMARER A2.

IV. Microscopie électronique

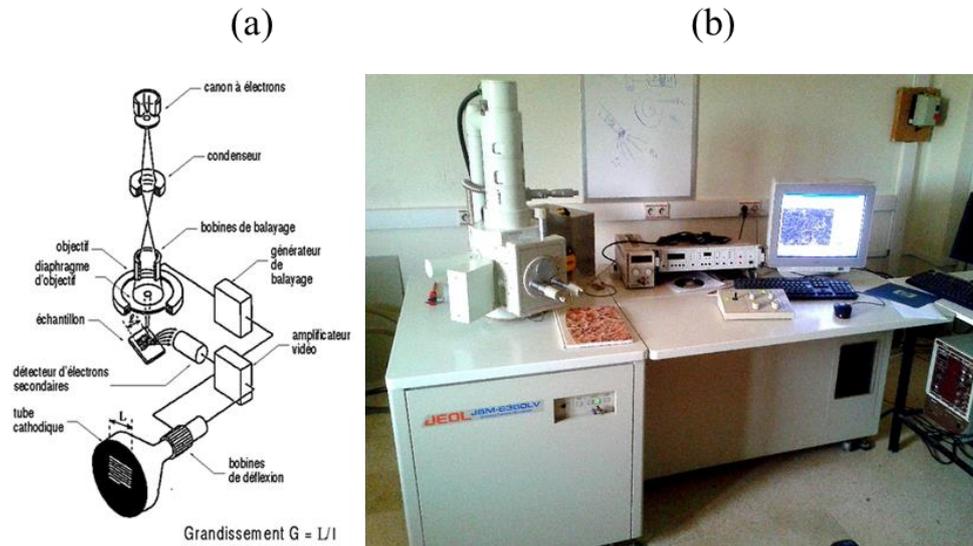


Figure 10 : a) Principe de MEB - b) Système MEB de type JOEL JSM_6360LV



Figure 11: CRESSINGTON Sputter Coater 108

L'échantillon doit être recouvert d'une fine couche de métal qui permettra de produire des électrons secondaires captés à l'intérieur de la chambre d'observation du microscope. Cette étape est réalisée à l'aide d'un métalliseur qui va permettre la mise en place de cette fine pellicule d'or/palladium d'environ 2 à 3 nm d'épaisseur. Ensuite l'échantillon est fixé sur un support spécifique au MEB (plot métallique) à l'aide d'une colle conductrice ou simplement à l'aide d'un ruban adhésif double face. Après cette opération, l'échantillon est prêt à être observé au microscope.

III. Analyse DRX

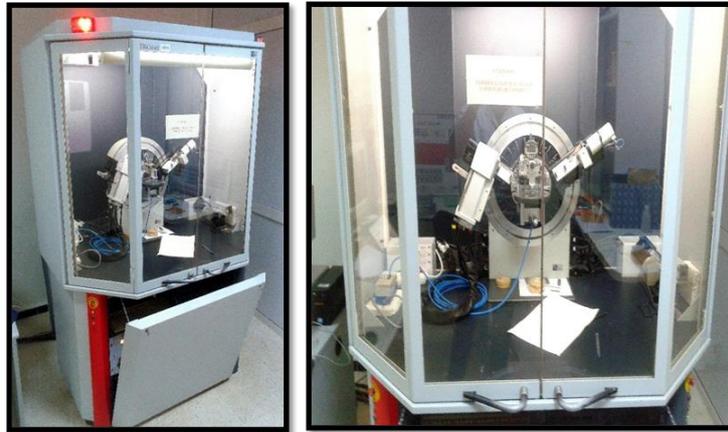


Figure 12 : Diffraction Bruker D8 Advance.

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

Annexe 2

Procédure de mesure par nanoindentation :

La nanoindentation est une technique qui permet la détermination de la dureté (H) d'un matériau et son module de Young (E). L'indenteur à faire pénétrer dans le matériau peut prendre des géométries différentes mais les plus fréquemment utilisés sont ceux de type Berkovich ou Vickers qui ont les formes les plus adaptées pour les mesures à petites échelle. Les mesures ainsi réalisées sont très locales (interaction en profondeur sur la matière de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres). L'instrument de mesure est porté par une table optique très sensible aux vibrations de façon à éliminer la moindre vibration qui peut fausser la mesure. Il est aussi couplé à un microscope optique pour la visualisation de l'empreinte laissée par l'indenteur. La procédure de mesure de nanoindentation est la suivante :

- Tout d'abord il faut s'assurer que la table est sans inclinaison
- Mettre l'échantillon sur le porte échantillon et définir l'épaisseur de la couche pour calibrer la force maximale de pénétration de sorte à ne pas dépasser une profondeur de pénétration de l'ordre de 1/10 de l'épaisseur de la couche.
- Faire un test pour la détection de la surface de l'échantillon
- Faire le choix de la force
- Faire le choix de la vitesse d'approche de l'indenteur (nm/min)
- Faire le choix de la vitesse de charge de l'indenteur (mN/min)
- La vitesse de décharge est généralement égale à la vitesse de charge

La mesure réalisée : les valeurs des paramètres donnés sous forme de fichier sont :

Dureté (H)=MPa, Module de Young (E)=GPa, HV=Vickers,

Résultats additionnels:

F_m : Force maximale (mN)

h_m : Profondeur maximale (nm)

S : La rigidité du matériau (mN/nm)

h_c : Profondeur de contact (nm)

h_p : Profondeur résiduelle (nm)

h_r : Profondeur de la zone plastique (nm)

A_p = Surface projetée de l'empreinte (nm²)

La méthode de test utilisée est celle de Oliver & Pharr par l'intermédiaire de l'instrument NHT S/N: 06-0176. Le Tableau 1 ci-dessous, montre le type de données obtenues par ce test.

La courbe charge - décharge généré par l'instrument utilisé NHT S/N: 06-0176 est donnée par la Figure 1 ci-dessous.

Tableau 1: Exemple de données obtenues pour un échantillon AS7 sur substrat verre

Méthode de test et données obtenues
Indentation
+ Standard
Standard
+ Instrument : NHT S/N: 06-0176
+ Paramètres du système
Vitesse d'approche : 2500 nm/min
Pente delta au contact : 80%
Position X :22.44 mm
Position Y :17.91 mm
+ Mesure
Taux d'acquisition : 10.0 [Hz]
Chargement linéaire
Charge maximale : 5.00 mN
Vitesse de charge : 10.00 mN/min
Vitesse de décharge : 10.00 mN/min
Pause : 10.0 s
Date : 13/04/2017
Time : 15:53:09
Method : Oliver & Pharr
+ Main results
Hit= 3863.5 MPa
Eit= 74.235 GPa
HV= 357.81 Vickers

+ Hypothesis

Coefficient de Poisson (ν)= 0.30

+ Additional results

$F_m = 5.00$ mN

$h_m = 291.43$ nm

$S = 0.1011$ mN/nm

$h_c = 254.50$ nm

$h_r = 241.95$ nm

$h_p = 212.97$ nm

$m = 1.55$

Epsilon= 0.75

$A_p = 1295341.50$ nm²

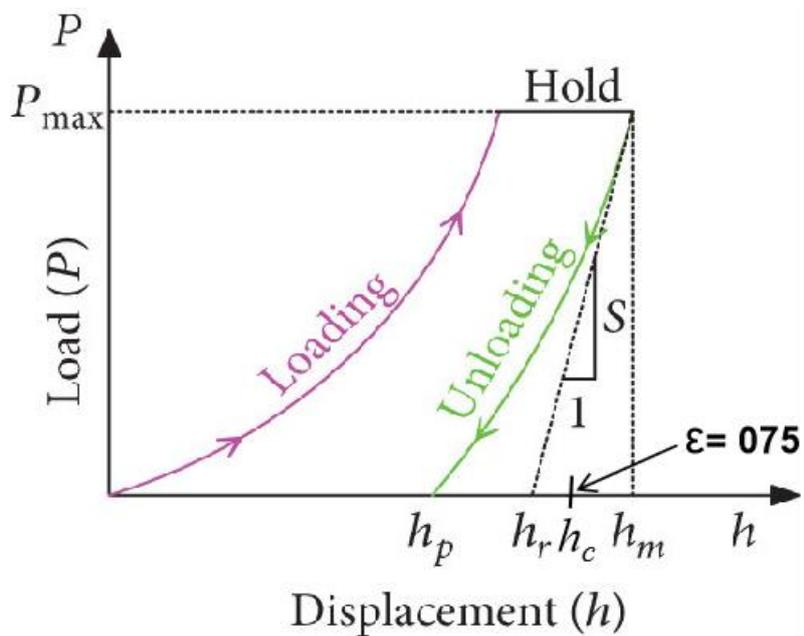


Figure 13: Courbe charge - décharge générée par l'instrument utilisé NHT S/N: 06-0176