



## MEMOIRE DE MASTER

**Domaine** : Sciences de la Matière

**Filière** : Physique

**Spécialité** : Physique des Matériaux

**Thème**

*Comportement à la Corrosion de Couche minces  
Fe-Si élaborées par  
Co-Pulvérisation Cathodique triode magnétron.*

**Présenté par :**

Melle MERAKHA marwa

**Dirigé par :**

Dr. *GUENFOUD Fatma*

**Jury de la soutenance :**

<b>Dr. REDOUANI Locif</b>	Président	MCB	Université Chadli Bendjedid-Al Tarf
<b>Dr. KHELIFATI Fatma zahra</b>	Rapporteur	MCB	Université Chadli Bendjedid-Al Tarf
<b>Dr. GUENFOUD Fatma</b>	Encadreur	MCB	Université Chadli Bendjedid-Al Tarf

**Promotion : Juillet/2019**

## **REMERCIEMENTS**

*Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu à remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.*

*Je tien à remercier notre encadreur **Dr.GUENFOUD Fatma**, pour sa patience, pour ses précieux conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail.*

*L'élaboration des échantillons a été faite par monsieur **NOUAR Rafik** au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard (UTBM). Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à monsieur Nouar Rafik et à monsieur le professeur **ALAIN Billard** directeur de ce laboratoire.*

*Je tiens à remercier monsieur le **Dr.REDOUANI Locif** Maître de conférence B du Département de Physique –Université Chadli Bendjedid – Eltarf, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury, ainsi que le Docteur **KHELIFATI fatma zohra** Maître de conférence B du Département de Physique –Université Chadli Bendjedid – Eltarf, qui m'a fait l'honneur d'être examinatrice de ce travail.*

*Je n'oublierais pas de remercier tout le personnel et les enseignants du département de physique pour leur soutien inestimable.*

*Merci à tous les enseignants du département de physique.*

## DEDICACES

*Avec tout l'amour Je dédie ce mémoire :*

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail*

*A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

*Ma chère Mère NADIA.*

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, à celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :*

*Mon cher Père NOURDINE.*

*Mon Marie, RAMI pour m'encouragé dans tous ce que j'ai entrepris.*

*A ma chère sœur : NAHLA*

*A ma frère : Ahmed*

*A toutes la famille MERAKHA.*

*A mes oncles est mes tantes notamment tante Nadia, cousins et cousines.*

*A tous les collègues de ma promotion sur tout ma collègue MARWA.*

*A tous mes professeurs du primaire au supérieur.*

*Et à tous ceux qui me sont chères.*

**MARWA**

## *Résumé*

L'objectif de ce travail de recherche est la caractérisation structurale et le comportement à la corrosion des couches minces de Fe-Si obtenues par co-pulvérisation cathodique magnétron de deux cibles de Fer et d'une cible en Silicium pur en mode neutre sous plasma d'Argon.

La composition chimique et la structure des couches Fe-Si ont été déterminées par système d'analyse de composition par dispersion en énergie des rayons X (E.D.X) et la diffraction de rayons X (DRX).

Les dépôts renfermant de 4%at. Si jusqu'à 18 %at. Si sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline FeSi de structure cubique centrée (fe  $\alpha$ ). Pour des fortes teneurs en silicium (32%at. Si et plus) les dépôts sont amorphes.

Le comportement à la corrosion de ces alliages a été étudié dans une solution de NaCl 32g/l par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique.

**Mots clés :** Pulvérisation cathodique magnétron, films minces, alliages Fe-Si.

## ملخص

الهدف من هذا البحث هو الدراسة البنيوية و دراسة مقاومة الصدا لطبقات رقيقة من حديد-سيليسيوم المحصل عليها بالرش المهبطي المغنطوني المشترك لهدفين نقيين من الحديد و هدف من السيليسيوم النقي تحت بلازما من الأرغون.

قمنا بتحليل تعطي التركيب الكيميائي، البنية و البنية المجهرية للطبقات باستعمال المجهر الالكتروني الماسح للتركيز بالتشتت الطاقوي للأشعة السينية ، وجهاز انعكاس الأشعة السينية.

الالباسات التي تحتوي على 4 ذرات بالمائة الى 18 ذرة بالمائة تتكون أساسا من محلول بلوري صلب حديد-سيليسيوم ذو بنية مكعب ممرکز الجسم (حديد  $\alpha$ ). من اجل محتوى سيليسيوم اعلى (32 ذرة بالمائة و اكثر) الالباسات تكون غير بلورية.

درسنا مقاومة الصدا لهذه الخلائط في محلولين محلول كلور الصوديوم 32 غ/ل ، وذلك بتتبع تطور الكمون في دارة مفتوحة ، و رسم منحنيات الاستقطاب.

**الكلمات المفتاحية:** الرش المهبطي المغنطوني ، الطبقات الرقيقة ، الخلائط حديد-سيليسيوم.

# Sommaire

<u>Introduction générale</u> .....	01
------------------------------------	----

## CHAPITRE I : LA PULVERISATION CATHODIQUE

I-1-Introduction .....	03
I-2-Méthodes générales de fabrication de couches minces.....	03
I-2-1-Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	04
I-2-1-a-Les différents types de procédés CVD.....	04
I-2-2-Dépôt en phase vapeur physique PVD.....	04
I-2-2-a-Les différents types de procédés PVD.....	04
I-2-2-a-1-L'évaporation.....	04
I-2-2-a-2-Les dépôts par laser pulsé ou ablation laser.....	06
I-2-2-a-3-La pulvérisation cathodique .....	06
I-3-Le plasma.....	07
I-4-Système de pulvérisation.....	07
I-4-1-Pulvérisation diode.....	08
I-4-2-Pulvérisation diode continue (DC).....	08
I-4-3-Pulvérisation diode Radio fréquence (RF).....	09
I-4-4-pulvérisations triode .....	09
I-4-5-Pulvérisation triode magnétron.....	09
I-5 Caractérisation du phénomène de pulvérisation.....	10
I-5-1-Le seuil de pulvérisation.....	10
I-5-2-Rendement de la pulvérisation.....	11
I-5-3-Expression du rendement de pulvérisation.....	12
I-5-4-Co-pulvérisation des constituants .....	12
I-5-4-1-Les différents constituants sont placés sur la même cible .....	12
I-5-4-2-Les constituants sont sur des cibles indépendantes placées cote à cote.....	12
I-6-Croissance des dépôts réalisés par PVD .....	13

I-6-1-La nucléation.....	13
I-6-2-L'interface .....	14
I- 6-3-La croissance.....	14
Références bibliographique	

## **CHAPITRE II : CORROSION D'ALLIAGES Fer-SILICIUM**

II-1- Introduction.....	15
II-2- Généralité.....	15
II-2-1-Le fer.....	15
II-2-2-Le silicium.....	15
II-3-Les propriétés de Fer-Silicium.....	16
II-4-Diagramme de phase de l'alliage Fe-Si.....	17
II-5- Les tôles magnétiques Fe-Si.....	20
II-5-1-Les tôles Fe-Si à grains orientés (GO).....	20
II-5-2- Les tôles Fe-Si à grains non orientés (GNO).....	20
II-6-La corrosion.....	20
II-6-1-La corrosion des alliages Fe-Si.....	20
Références bibliographique	

## **CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES**

III-1-Introduction.....	22
III-2-Description du dispositif expérimental.....	22
III-3- Choix et préparation des substrats.....	25
III-4-Techniques de caractérisation.....	25
III-4-1-Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	25
III-4-2-Analyse élémentaire des dépôts (Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X).....	27
III- 4-3-La diffraction des rayons X.....	28
III-4-4 -de la taille des grains.....	29
III-4-5-Caractérisation électrochimiques des couches.....	30
III-4-5-1- Milieu.....	30
III-4-5-2-La cellule de corrosion.....	30

III-4-5-3-Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	32
III-4-5-4-Les courbes de polarisations (Courbes potentiodynamiques).....	32
III-4-5-4-a-Méthode de droites de Tafel.....	33
III-4-5-5-Méthode de la résistance de polarisation.....	34
Références bibliographique	

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV- 1-Introduction.....	35
IV-2-Elaboration des couches.....	35
IV -3-Préparation des substrats.....	35
IV-4-Composition des couches.....	37
IV -5-Structure des dépôts .....	37
IV-5-1-Diffraction de rayons X.....	37
IV -5-2-Taille moyenne de grain.....	38
IV-6-Comportement à la corrosion.....	39
IV-6-1-Etude stationnaire du comportement électrochimique dans un milieu salin.	39
IV-6-1-a-Suivi du potentiel de corrosion.....	39
IV-6-1-b-Courbes de polarisation.....	40
Conclusion.....	44
Références bibliographique	
<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	45

## Liste des tableaux

<b>Chapitre I : La pulvérisation cathodique</b>		
<b>Tableau I.1 :</b>	Seuils d'énergie de pulvérisation (ev).....	11
<b>Chapitre II : Corrosion d'alliages Fer-Silicium</b>		
<b>Tableau II.1:</b>	propriétés physiques et atomiques du Fer et du Silicium..	16
<b>Chapitre III : Méthodes Expérimentales</b>		
<b>Tableau III.1 :</b>	principaux paramètres de dépôt du Fe-Si.....	25
<b>Chapitre IV : Résultats et Discussions</b>		
<b>Tableau IV.1 :</b>	<i>Composition chimique des éléments constituant les dépôts Fe-Si en atomes % Si, obtenus par E.D.X (MEB).....</i>	37
<b>Tableau IV.2 :</b>	<i>Résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans une solution aqueuse Na Cl 3,2%.....</i>	42

## Liste des figures

<b>Chapitre I : La pulvérisation cathodique</b>		
<b>Figure I.1 :</b>	<i>principaux procédés de dépôt de couches mince.....</i>	4
<b>Figure I.2:</b>	<i>Schéma de principe de l'évaporation.....</i>	5
<b>Figure I.3 :</b>	<i>Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....</i>	6
<b>Figure I.4 :</b>	<i>Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....</i>	7
<b>Figure I.5:</b>	<i>Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique diode.....</i>	8
<b>Figure I.6 :</b>	<i>Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique triode.....</i>	9
<b>Figure I.7:</b>	<i>Configuration d'une Cathode magnétron.....</i>	10
<b>Figure I.8:</b>	<i>Rendement de pulvérisation pour des matériaux fréquemment utilisés en technique du vide.....</i>	12
<b>Figure I.9:</b>	<i>Dispositif de Co-pulvérisation cathodique magnétron multi sources.....</i>	13
<b>Chapitre II : Corrosion d'alliages Fer-Silicium</b>		
<b>Figure II.1 :</b>	<i>Poudre de silicium.....</i>	16
<b>Figure II.2 :</b>	<i>Maille élémentaire de type diamant.....</i>	16
<b>Figure II.3:</b>	<i>Diagramme de phase de l'alliage Fe-Si.....</i>	17
<b>Figure II.4 :</b>	<i>Diagramme d'équilibre du Fe-Si entre 0 et 50 at.% de Si.....</i>	18
<b>Figure II.5 :</b>	<i>positions occupées par l'atome de Si dans les alliages Fe- Si. (a) Sise substituée à n'importe quel atome de Fer; (b) Le Si se substitue préférentiellement à l'atome de Fer au centre du cube; (c) Le Si se substitue aux atomes de Fer des sites B dans un site sur deux.....</i>	19

### Chapitre III : Méthodes Expérimentales

<b>Figure III.1 :</b>	<i>a) photographie de l'installation PVD.b) Positions des cibles (4 cibles) dans un réacteur.....</i>	24
<b>Figure III.2 :</b>	<i>Schéma de fonctionnement d'un MEB.....</i>	26
<b>Figure III.3:</b>	<i>(a) Interaction rayonnement/matière (b) Zones d'interactions rayonnement-matière.....</i>	27
<b>Figure III.4:</b>	<i>Spectre d'analyse EDS d'un revêtement Fe-Si.....</i>	28
<b>Figure III.5:</b>	<i>Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....</i>	28
<b>Figure III.6:</b>	<i>Illustration montrant la définition de <math>\beta</math> à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....</i>	30
<b>Figure III.7:</b>	<i>Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....</i>	31
<b>Figure III.8:</b>	<i>Installation du système de mesure électrochimique.....</i>	31
<b>Figure III.9 :</b>	<i>Représentation graphique des droites de Tafel.....</i>	34

### Chapitre IV : Résultats et Discussions

<b>Figure IV.1:</b>	<i>Chambre de réaction en configuration co-pulvérisation.....</i>	36
<b>Figure IV.2:</b>	<i>Micrographie MEB donnant l'aspect d'un dépôt de 4 % at. Si sur substrat en acier.....</i>	36
<b>Figure IV.3:</b>	<i>Diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si.....</i>	38
<b>Figure IV.4 :</b>	<i>Stabilité du potentiel d'abandon de l'échantillon Fe-Si (9.7 % at. Si) dans une solution aqueuse NaCl.....</i>	40
<b>Figure IV.5 :</b>	<i>Superposition des courbes de polarisation potentiodynamiques après deux heures d'immersion dans une solution aqueuse NaCl 3,2%, T=25°C, aérée (a) pour les structures cristallines (b) pour les dépôts amorphes.....</i>	41
<b>Figure IV.6 :</b>	<i>L'évolution de la vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en silicium dans une solution 3.2% NaCl.....</i>	43

*Introduction générale*

## *Introduction générale*

La surface de tout matériau détermine en grande partie ses domaines d'applications et ses performances. Si le simple aspect visuel et esthétique est exigé dans certaines applications de décoration, l'état de surface d'un matériau à l'échelle microscopique ou nanométrique est en fait celui qui détermine les potentialités d'applications de ce matériau dans des domaines pouvant être parfois différents de ceux que lui permettent ses propriétés volumiques. A cet effet, des traitements de surface de matériaux sont développés depuis plusieurs décennies pour permettre l'amélioration de leurs performances dans leurs applications traditionnelles et/ou pour permettre l'extension de leur utilisation dans d'autres domaines industriels. De nombreuses techniques sont de nos jours utilisées pour le traitement de surfaces faisant appel à divers procédés tels que les processus mécaniques (par exemple le polissage et/ou l'abrasion), les processus thermiques (comme la projection par plasma) et les processus chimiques (comme la stimulation de réactions chimiques au niveau des surfaces).

Parmi les techniques de traitement de surface les plus en vogue actuellement, les techniques de couches minces, qui peuvent se scinder en deux familles : les procédés par voie chimique en phase vapeur (CVD) et les procédés par voie physique en phase vapeur (PVD). Parmi ces dernier, la pulvérisation cathodique magnétron permet, sur une grande variété de substrats, la synthèse de revêtements possédant de hautes performances et particulièrement adaptés à la protection des surfaces soumises à des sollicitations extérieures sévères.

Selon la nature des sollicitations (agression corrosive, frottement, usure abrasive, usure adhésive, fatigue), le choix du type de revêtement, en relation avec la nature du substrat, conditionne la tenue et la longévité du composite en fonctionnement. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir avec un seul et même matériau toutes les propriétés requises par son utilisation. Des techniques se développent de plus en plus actuellement. Parmi ces techniques la co-pulvérisation cathodique magnétron, qui nous avons utilisé pour préparer des couches minces binaires Fe-Si.

Les alliages de Fer-Silicium sont des matériaux très importants. Ils sont largement répandus dans les circuits électroniques et magnétiques. Ils jouissent d'un excellent rapport qualité/prix. Ce succès est lié aux propriétés particulières qu'un ajout de silicium procure au fer.

Le but de ce travail de recherche est d'étudier l'influence de l'ajout de silicium sur les propriétés structurales, microstructurale et au comportement à la corrosion des couches minces Fe-Si élaborées par pulvérisation cathodique magnétron de deux cibles en Fer et d'une cible en Silicium sur des substrats en verre en mode neutre sous plasma d'Argon.

Pour présenter les principaux résultats que nous avons obtenus dans cette recherche et les conclusions que nous avons déduites, nous avons structuré le manuscrit de notre mémoire en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la pulvérisation cathodique.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographie sur le Fer, le Silicium, le diagramme d'équilibre de système binaire Fe-Si, La corrosion des alliages Fe-Si.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration de nos couches minces, ensuite nous avons décrits les différentes techniques de caractérisation mise en place pour ce travail.

Dans le dernier chapitre nous regrouperons et discuterons les résultats expérimentaux concernant l'influence de l'ajout de silicium sur les propriétés structurales, microstructurale et au comportement à la corrosion des systèmes binaires Fe-Si.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui fera le point sur l'ensemble de cette étude et résumera les principaux résultats que nous avons obtenus.

*CHAPITRE I**LA PULVERISATION CATHODIQUE***I-1-Introduction**

Les couches minces déposées sous vide sont devenues omniprésentes dans plusieurs domaines de l'industrie mécanique. De nombreuses méthodes sont exploitées pour déposer de telles couches et il convient de caractériser leurs différentes propriétés pour situer leur niveau de performance.

Ces revêtements issus de matériaux convenablement choisis pour leur qualité physique, chimique ou mécanique permettent d'améliorer les performances d'une pièce vis-à-vis d'une application donnée telle que la résistance à l'usure, à la fissuration, au frottement ...

Dans ce chapitre nous introduisons dans un premier temps les techniques de dépôts utilisées pour la fabrication de films minces (par voie chimique CVD, et par voie physique PVD), ensuite, nous décrivons d'une manière détaillée la pulvérisation cathodique utilisée pour l'élaboration des couches minces Fe-Si.

**I-2 Méthodes générales de fabrication de couches minces**

L'appellation « couche mince » est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Le dépôt des couches minces est constitué à partir d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers d'un milieu du type [1] :

- passif (vides ou basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte...).
- actif (plasma, gaz réactif, liquide...).

Les méthodes principales utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [2] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [3]. La **figure I.1** donne les différentes techniques d'élaborations.

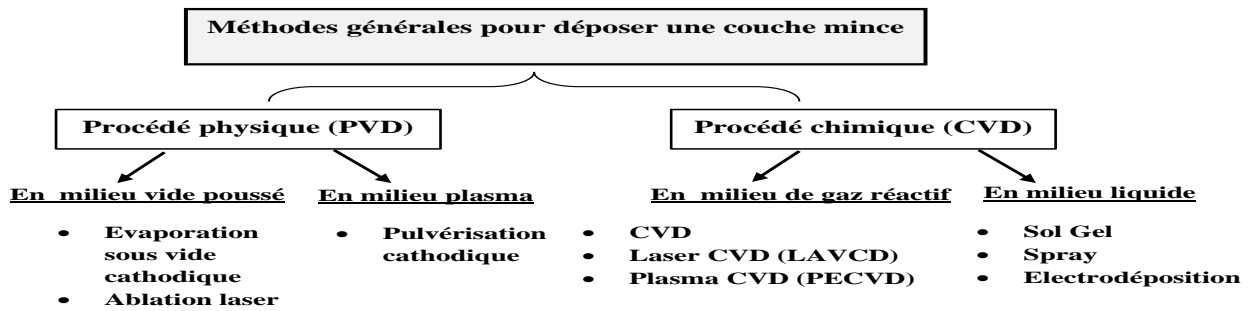


Figure I.1: Les principaux procédés de dépôt de couches minces.

### I-2-1-Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD (Chemical Vapor Deposition) présente le processus de réalisation de couches minces sur un substrat chauffé, par réaction chimique de précurseurs gazeux du matériau à déposer. Ces précurseurs peuvent être les gaz de départ ou peuvent provenir de réactions de déplacement, d'oxydoréduction, d'hydrolyse, de décomposition thermique' etc.' Les composés volatiles du matériau à déposer peuvent, éventuellement, être dilués dans un gaz porteur.

Généralement une installation de dépôt CVD comprend :

- Un dispositif d'alimentation des précurseurs gazeux;
- Un réacteur de dépôt;
- Un dispositif de récupération/recyclage des gaz [4].

#### I-2-1-a-Les différents types de procédés CVD

Le premier dépôt CVD a été réalisé par D. J. Peacock en 1966. Depuis, cette technique n'a pas cessé d'être améliorée. Actuellement, elle est couramment utilisée pour les dépôts de films diélectriques.

Il existe plusieurs types de dépôt CVD :

- Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (ou APCVD)
- Le dépôt CVD à basse pression (ou LPCVD)
- Le dépôt CVD assisté par plasma (ou PECVD)
- Le dépôt LASER CVD (ou LCVD)
- Le dépôt CVD assisté par photon (ou Photo-CVD) [5].

### I-2-2-Dépôt en phase vapeur physique PVD

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de  $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat. Ce procédé physique présente beaucoup d'avantages par

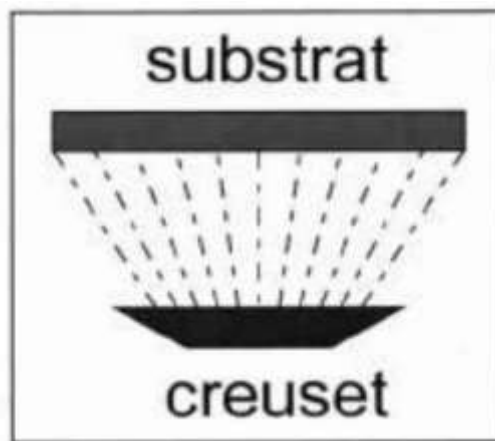
rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

### I-2-2-a-Les différents types de procédés PVD

Les procédés PVD sont nombreuses et varient selon le principe physique employé. Dans la suite, nous présentons l'essentiel de chaque procédé.

#### I-2-2-a-1-L'évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la **figure I.2**.



**Figure I.2** : Schéma de principe de l'évaporation [6].

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent

être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à  $10^{-6}$  torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

### **I-2-2-a-2-Les dépôts par laser pulsé ou ablation laser**

Cette technique qui a été proposée par l'équipe de (Balle Core), est une technique apparentée à l'évaporation thermique. Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple **figure I.3**. Un faisceau laser pulsé (une impulsion dure environ une nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible et peut-être collectée sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat).

Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat. La modification de l'épaisseur des films en jouant sur les paramètres du laser permet de déposer des films ayant des profils de composition complexes. Cette technique semble très attractive pour les composants optiques. Parmi ses inconvénients, on peut citer l'inhomogénéité en épaisseur sur de larges surfaces [4], manque de fiabilité des lasers, et son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

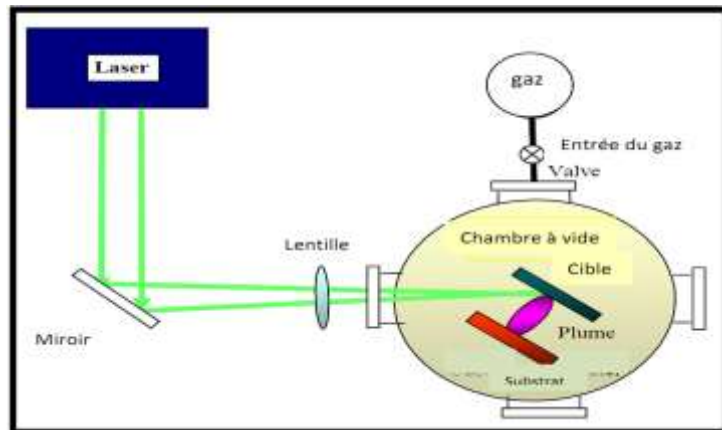


Figure I.3: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [7].

### I-2-2-a-3-La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat **figure I.4**.

Alors la synthèse d'un revêtement par pulvérisation cathodique se déroule en trois grandes étapes [8]:

- la création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide.
- le transfert de la vapeur vers le substrat au sein de l'atmosphère raréfiée.
- la condensation de cette vapeur au niveau du substrat, conduisant à la formation d'un film par germination et croissance.

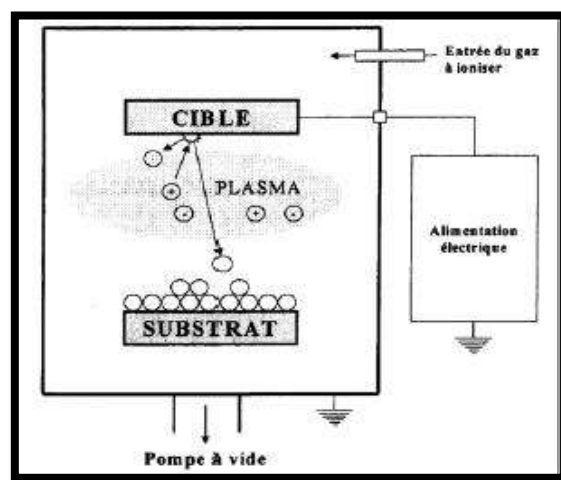


Figure I.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [9].

### I-3-Le plasma

Le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. Ce plasma froid est un gaz ionisé, en état de non équilibre thermodynamique, dont seuls les électrons sont portés à haute température, les autres particules (ions, radicaux, fragments de molécules, neutres stables) restant à température ambiante. Il permet des modifications de surface (dépôts, greffage, gravure...) à basse température, sans altération du Substrat.

### I-4-Système de pulvérisation

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-4}$  torr [10]. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

Il existe différents type de système de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continue ou Radiofréquence, triode et triode magnétron.

Il existe différents type de système de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continue ou Radiofréquence, triode et triode magnétron.

#### I-4-1-Pulvérisation diode

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la **figure I.5**:

Ces particules sont généralement les ions d'argon  $Ar^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat (l'échantillon), placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique.

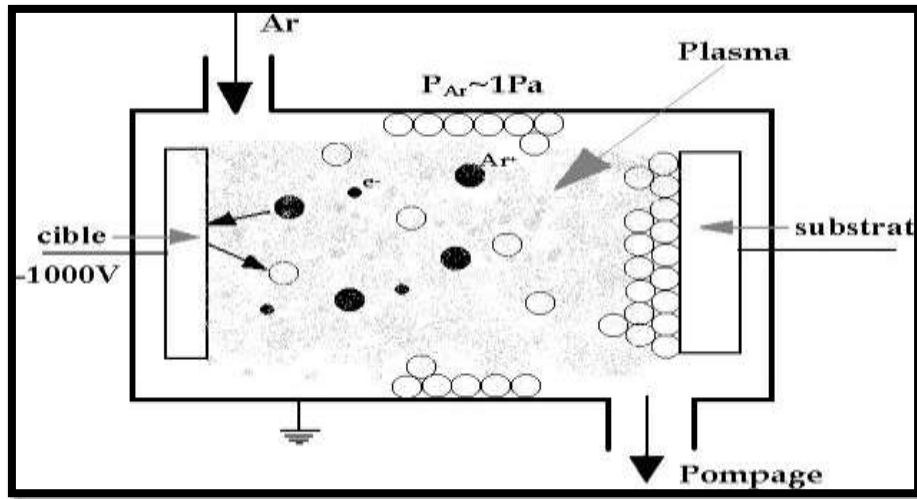


Figure I.5 : Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique diode [11].

#### I-4-2-Pulvérisation diode continue (DC)

Le procédé diode permet de déposer tous les matériaux conducteur (métaux, alliages) et n'ont pas les matériaux diélectriques, car les charges électriques apportées par les ions sur la cible ne peuvent être écoulées par le matériau isolant. Dans ce cas, il faut avoir un système diode Radio fréquence (RF).

#### I-4-3-Pulvérisation diode Radio fréquence (RF)

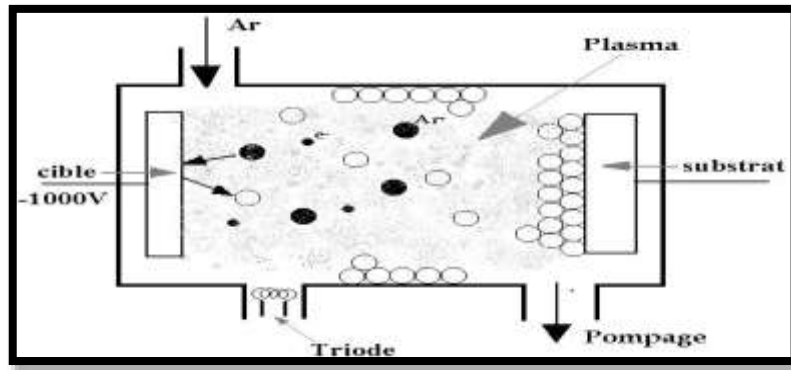
En pulvérisation diode radiofréquence, on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif, pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. On peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques.

Pour améliorer le procédé de pulvérisation cathodique et aussi pour augmenter l'ionisation et la vitesse de dépôt on peut utiliser un dispositif triode.

#### I-4-4-pulvérisations triode

Dans le système de pulvérisation triode, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique crée par une anode. La cathode est un filament thermo émissif en tungstène **figure I.6**.

Le système permet d'augmenter l'ionisation et la vitesse de dépôts ; néanmoins cette dernière reste encore faible (qq. 0,1  $\mu\text{m/h}$ ) [9, 10].



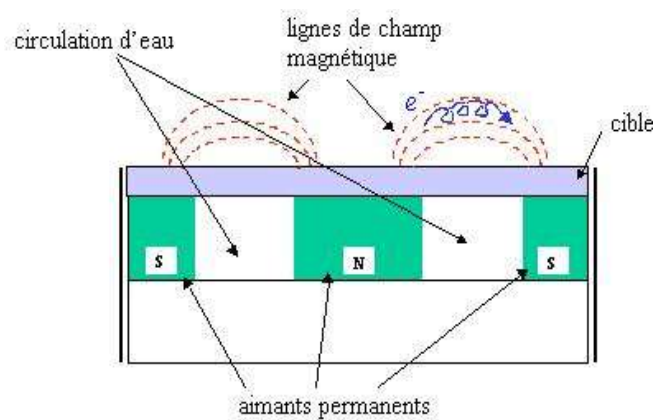
**Figure I.6 :** Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique triode.

#### I-4-5-Pulvérisation triode magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron possède le même procédé général que la pulvérisation cathodique simple.

Le problème est que des électrons « sont perdus » car ils ne rencontrent pas tous des molécules de gaz, s'écartant vers l'Anode plutôt que la Cathode.

On applique donc un champ magnétique **figure I.7**, grâce à des aimants permanents, autour de la cible, qui modifie la trajectoire des électrons. En effet, les différents aimants captent dans leur champ magnétique les électrons issus du plasma. Ces électrons sont plus attirés par le champ magnétique des aimants, car ils sont plus proches de celui-ci que de l'Anode. Ainsi il y a plus de collisions entre le gaz à l'intérieur de l'enceinte et les électrons (qui sont proches de la cible). On obtient un plasma avec une pression moins élevée. Ainsi les atomes du Substrat ont moins de possibilité d'être déviés par une particule se trouvant entre le substrat et la cible.



**Figure I.7 :** Configuration d'une Cathode magnétron.

Grâce à ce procédé, on a également la possibilité de pulvériser et donc de déposer différents types de matériaux: on peut déposer des isolants mais aussi des métaux.

### I-5- Caractérisation du phénomène de pulvérisation

Le processus de pulvérisation peut être décrit par plusieurs paramètres : le seuil de Pulvérisation, le rendement, la nature du flux de particules, la morphologie et la vitesse de dépôt des couches [12].

#### I-5-1- Le seuil de pulvérisation

Il détermine l'énergie minimale de l'ion incident pour éjecter un atome de la cible. Ce seuil dépend à la fois de la nature de l'ion incident (type de gaz utilisé pour la décharge) ainsi que du matériau cible. D'une façon générale, les différents métaux requièrent une énergie d'environ 10 eV. **Tableau I.1**

**Tableau I.1** : Seuils d'énergie de pulvérisation (eV) [13, 14].

<b>Elément</b>	<b>Ne (eV)</b>	<b>Ar (eV)</b>	<b>Kr (eV)</b>	<b>Xe (eV)</b>
<b>Al</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>15</b>	<b>18</b>
<b>Ti</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>17</b>	<b>20</b>
<b>Cr</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>20</b>
<b>Fe</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>20</b>
<b>Ni</b>	<b>23</b>	<b>21</b>	<b>25</b>	<b>20</b>
<b>Cu</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>15</b>
<b>Mo</b>	<b>24</b>	<b>24</b>	<b>28</b>	<b>27</b>
<b>Ag</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
<b>Au</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>18</b>
<b>Ta</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>30</b>	<b>30</b>
<b>W</b>	<b>35</b>	<b>33</b>	<b>30</b>	<b>30</b>

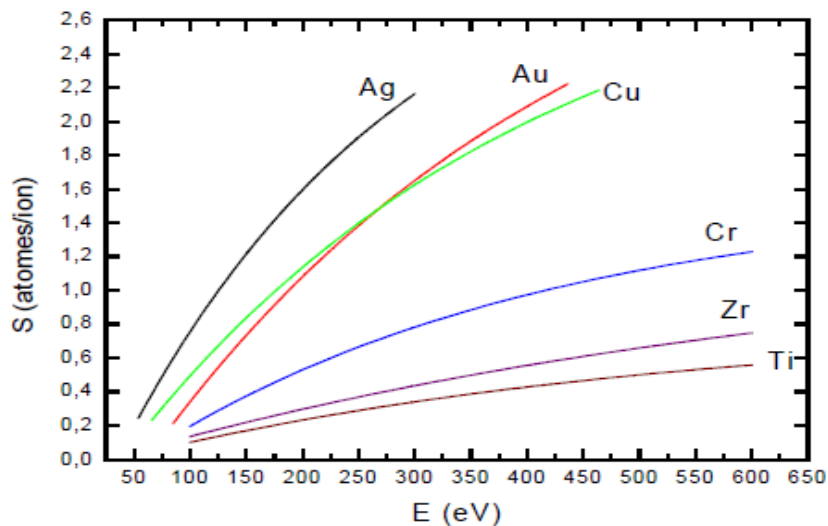
### I-5-2-Rendement de la pulvérisation

C'est le nombre d'atomes éjectés sur le nombre de particules incidentes. Ce rendement va dépendre de :

- la nature de la cible (matériau, état de surface) .
- la nature de gaz.
- l'énergie des ions incidents (c'est-à-dire de la tension appliquée sur la cathode).
- l'angle d'incidence des ions.

Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on peut obtenir pour un matériau cible donné [15, 16].

Le diagramme de la **figure 1.9** illustre le rendement de pulvérisation pour des matériaux fréquemment utilisés en technique du vide.



**Figure 1.8:** Rendement de pulvérisation pour des matériaux fréquemment utilisés en technique du vide [17].

### I-5-3-Expression du rendement de pulvérisation

L'expression du rendement de la pulvérisation est la suivante :

$$S = \text{nombre d'atomes expulsés} / \text{nombre d'ions incidents} [18].$$

### I-5-4-Co-pulvérisation des constituants

La méthode de co-pulvérisation consiste à pulvériser des cibles différentes de même nature que chacun des constituants de la couche [19].

Cette méthode peut être utilisée de différentes manières :

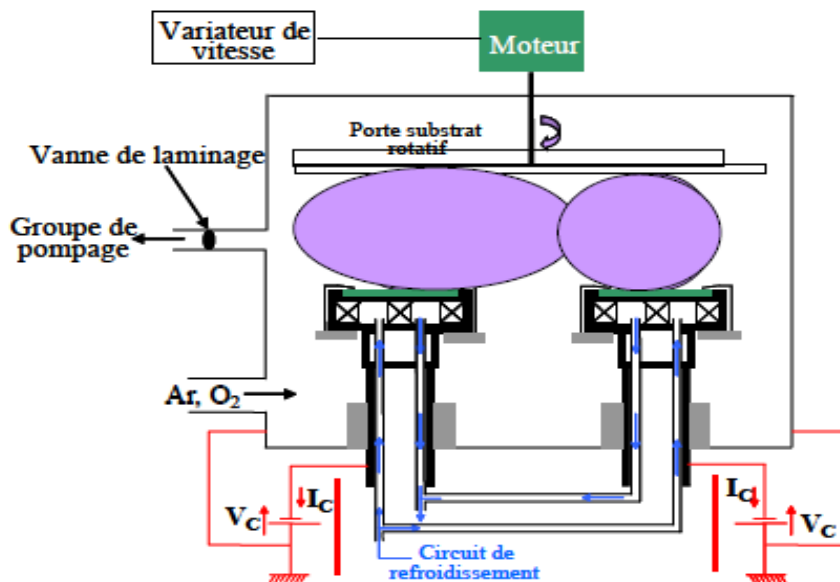
#### I-5-4-1-Les différents constituants sont placés sur la même cible

- soit en les mélangeant sous forme de poudre.
- soit en disposant les uns à côté des autres.

C'est la méthode la plus simple mais c'est aussi celle qui donne le moins de possibilité pour agir sur la composition [19, 13,20] car la tension appliquée est la même pour les deux matériaux ; seul le rapport des surfaces offert au bombardement, peut être changé pour ajuster la composition de chaque matériau.

#### I-5-4-2-Les constituants sont sur des cibles indépendantes placées cote à cote

Comme le montre la **figure I.9**



**Figure I.9:** Dispositif de Co-pulvérisation cathodique magnétron multi sources [21].

### **I-6-Croissance des dépôts réalisés par PVD**

Les processus de germination et de croissance des dépôts réalisés par condensation d'une phase vapeur sur un substrat déterminent leur microstructure et leur morphologie et par là même leurs propriétés physiques et physico-chimiques.

La construction d'un dépôt suit les étapes suivantes :

#### **I-6-1-La nucléation**

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse, et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôts, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique. Ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

#### **I-6-2-L'interface**

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces "nuclei" (aussi appelés îlots) dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, Le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par rapport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

#### **I-6-3-La croissance**

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Les plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change, passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

## Références bibliographiques de chapitre I

- [1] L. Pawlowski, Dépôts Physiques, PPUR, Lausanne, Suisse (2003).
- [2] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 135, 980 (1988).
- [3] B. Grolleau, Le vide, les couches minces, 204 (1980).
- [4] B. Gharbi, " Mise au point et étalonnage d'appareil de pulvérisation cathodique";  
Mémoire de Magister , Université Kasdi Merbah Ouargla ; (2007).
- [5] O. Babahani , "Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD" ; Mémoire de Magister ; Université Kasdi Merbah Ouargla ; (2004).
- [6] A. Zairi, " Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques"; Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM, décembre (2013).
- [7] N. Benchiheb, "Diagnostic d'un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique"; Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Juin (2015).
- [8] P. Briois, "Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes en couches minces pour piles à combustible à oxyde solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005).
- [9] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface »  
Fonctionnalités, durabilité, procédés.
- [10] F. Lapostolle, « Synthèse Bibliographique : Propriétés et Synthèse du Dioxyde de Titane par Pulvérisation Magnétron en Condition Réactive », Laboratoire de Science et Génie de Surfaces, rapport DEA, (1996), Nancy.
- [11] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), Les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie- CIT Avril» (2001).
- [12] M. Frantz, A. Billard, « Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron en Atmosphère réactive Ar-CH<sub>4</sub> et Ar-N<sub>2</sub> de dépôt à base de cuivre et d'alliage nickel-Chrome», Laboratoire de science et génie des surface, Nancy.
- [13] A. Darbida, A. Saker, A. Billard, J. Von Stebut, « Optimisations of the surface mechanical strength of AISI 316 L PVD nitrogen –doped coating on AISI 316 L substrates », Surf.Coat. Technol, 60, (1993), 434.
- [14]. D. Wicaksana, A. Kobayashi et A. Kinbara, « Process Effects on Structural Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Reactive Sputtering », J. Vac.Sci. Technol., A, Vol.10, No 4, (1992),1479-1483
- [15].S.Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface »  
Fonctionnalités, durabilité, procédés.

[16]. F. Lapostolle, « Synthèse Bibliographique : Propriétés et Synthèse du Dioxyde de Titane par Pulvérisation Magnétron en Condition Réactive », Laboratoire de Science et Génie de Surfaces, rapport DEA, (1996), Nancy.

[17] S. Agouram, « Caractérisation de couches minces d'oxynitrides de chrome produites par pulvérisation cathodique réactive en présence d'air : influence de la vapeur d'eau contenue dans du plasma », Thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Septembre (2003).

[18] V. Popa, M. Coldeaa, M. Neumannb, O. Isnardc, S.G. Chiuzbaian, «Magneticbehavior of the Al–Gd–Ni hexagonal compounds», *Journal of Magnetism and MagneticMaterials*,(2004), 272–276 e613–e614.

[19] J.L. Vossen, W.Kern, «Thin film processes», Ed. Academicpress (1978).

[20] Chen Bao-qing, « La technologie de pulvérisation cathodique», Editions

[21] B. Chapman, «GlowDischargeProcesses» (John Wiley& Sons, (1980).Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, (1990).

*CHAPITRE II***CORROSION D'ALLIAGES FER- SILICIUM****II-1-Introduction**

L'alliage Fe-Si est un alliage important pour ses nombreuses applications magnétiques et industrielles. L'addition de silicium améliore ses propriétés. Dans ce deuxième chapitre, nous rappelons les propriétés de chaque élément Fe, Si, le diagramme d'équilibre de système binaire Fe-Si, est en va voir la corrosion d'alliage Fe-Si.

**II-2-Généralité****II-2-1-Le fer**

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur.

Selon la température, le fer pur cristallise sous trois formes différentes :

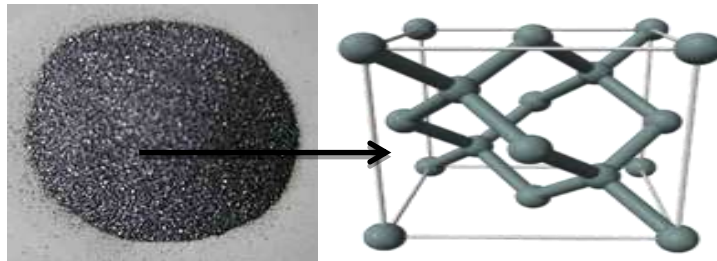
- ✓ Le fer alpha ( $\alpha$ -Fe) : celui-ci a une structure cristallographique de type cubique centré (CC) qui est stable en dessous de 906°C. Il est ferromagnétique jusqu'à une température de 768° [1].
- ✓ Le fer gamma ( $\gamma$ -Fe) : celui-ci a une structure cubique à faces centrées (CFC). Il est stable entre 906°C et 1503°C et un matériau paramagnétique [1].
- ✓ Le fer delta ( $\delta$ -Fe) : celui-ci est stable entre 1403°C et le point de fusion. Il a un réseau identique au fer alpha (CC) [1].

**II-2-2-Le silicium**

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre (dans la nature) mais se trouve sous formes de composés de silice (Sable, Quartz, Cristallite...) ou de silicates. Les cristaux de Si sont d'une couleur variant entre le gris et le noir et se présente sous forme d'aiguilles ou d'octaèdre (forme cubique).

La phase amorphe est une poudre marron foncée **figure II.1**. Le Si est un faible conducteur d'électricité (type semi-conducteur) et est quasiment insoluble dans l'eau.

Le silicium à une structure de type diamant **figure II.2** (comme le germanium et la forme diamant du carbone), avec un paramètre de maille de 0,543 071 0 nm.



*Figure II.1* : Poudre de silicium.

*Figure II.2* : Maille élémentaire de type diamant.

### II-3-Les propriétés de Fer-Silicium

Le **tableau II.1** regroupe les propriétés physiques et atomiques du Fer et du Silicium.

**Tableau II.1:** Les propriétés physiques et atomiques du Fer et du Silicium.

<b>Propriétés</b>	<b>Fer</b>	<b>Silicium</b>
<b>Structure électronique</b>	<b><math>3d^4 4s^2</math></b>	<b><math>3s^2 3p^2</math></b>
<b>Nombre atomique (Z)</b>	<b>26</b>	<b>14</b>
<b>Température de fusion (<math>^{\circ}\text{K}</math>)</b>	<b>1808</b>	<b>1687</b>
<b>Température de vaporisation (<math>^{\circ}\text{K}</math>)</b>	<b>3023</b>	<b>3173</b>
<b>Structure cristalline</b>	<b>Dépend de la T</b>	<b>diamant</b>
<b>Etat de la matière</b>	<b>Ferromagnétique Fer-<math>\alpha</math></b>	<b>Semi-conducteur</b>
<b>Couleur</b>	<b>Blanc argenté, reflet gris.</b>	<b>Gris foncé</b>



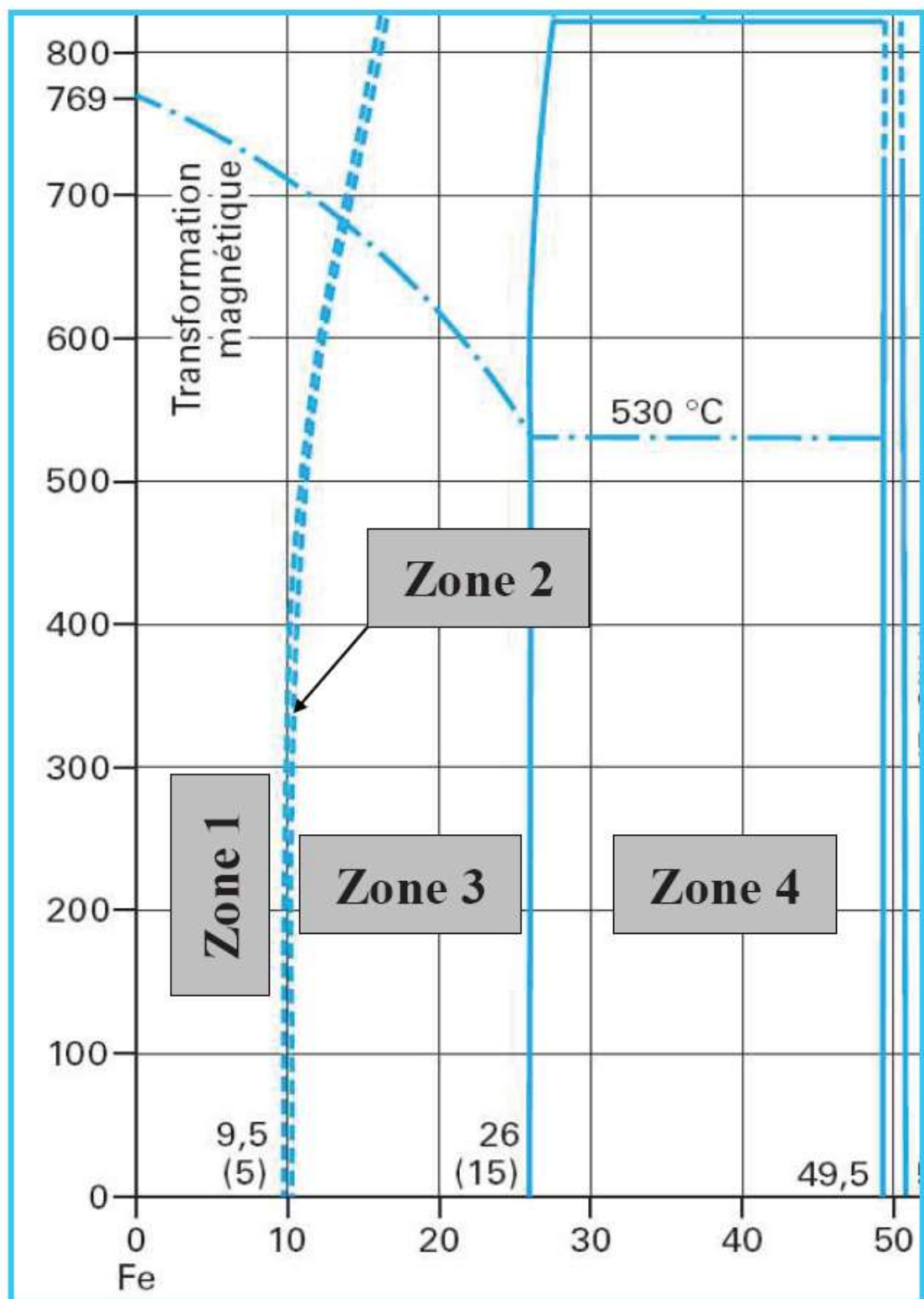


Figure II. 4 : Diagramme d'équilibre du Fe-Si entre 0 et 50 at.% de Si.

**Zone 1 : teneur Si < 9,5 at. %**

La phase qui se forme est la phase  $\alpha$  du fer de structure cubique centrée notée A2. Le Si est en solution solide dans le fer. Cette phase est désordonnée **figure II. 5-(a)**, c'est à dire que le Si peut se placer sur tous les sites du fer avec une probabilité équivalente.

**Zone 2 : Teneur en Si entre 9,5 et 10,5 at. %**

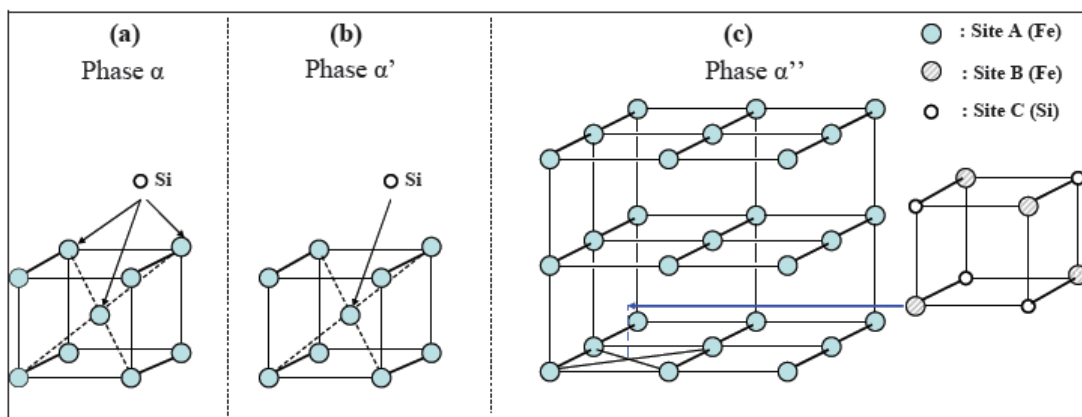
Dans ce domaine très étroit se forme, en plus de la phase  $\alpha$ , la phase  $\alpha'$  du fer de structure cubique centrée notée B2. Cette phase résulte d'une transition désordre-ordre. Ainsi, le Si se placera préférentiellement au centre du cube. Il n'existe pas d'ordre à longue portée (entre des cubes voisins) **figure II.5. (b)**.

**Zone 3 : Teneur en Si entre 10.5 et 26 at. %**

Une transition ordre-ordre de la phase  $\alpha'$  du fer vers la phase  $\alpha''$  de structure DO3 du composé  $\text{Fe}_3\text{Si}$  s'effectue dans ce domaine jusqu'à atteindre un composé stœchiométrique  $\text{Fe}_3\text{Si}$  pour 25 at. % de Si. La structure DO3 résulte donc d'une mise en ordre des seconds voisins. La **figure II.5. (c)** montre l'arrangement des atomes de Fe et de Si dans la structure DO3.

**Zone 4 : Teneur en Si entre 26 et 49,5 at. %**

Dans cette zone une transition progressive entre la structure DO3 et la structure du  $\text{FeSi-}\epsilon$  (CsCl) s'effectue. La structure  $\text{FeSi-}\epsilon$  est atteinte pour 50 at% de Si.



**Figure II.5 :** Les positions occupées par l'atome de Si dans les alliages Fe- Si. (a) Le Si se substitue à n'importe quel atome de Fer; (b) Le Si se substitue préférentiellement à l'atome de Fer au centre du cube; (c) Le Si se substitue aux atomes de Fer des sites B dans un site sur deux.

En pulvérisation cathodique magnétron, l'apparition de la phase sous stœchiométrique  $\text{DO}_3$  du composé  $\text{Fe}_3\text{Si}$  est repoussée à des teneurs en Si bien supérieures à celle observées dans le diagramme de phase représenté sur la **figure II-3**. En effet, seule la phase  $\alpha$  du fer a

été détectée par diffraction des rayons X jusqu'à des teneurs en Si variant selon les travaux entre 20 et 26 at.% [4-5]. Pour des teneurs en Si supérieures, les films synthétisés deviennent amorphes [4-5]. La phase  $\alpha'$  de structure DO<sub>3</sub> a été cependant observée dans ces films après recuit à une température minimum de 275°C [6,7].

## II-5-Les tôles magnétiques Fe-Si

L'importance de l'alliage FeSi est principalement dans l'utilisation des tôles de Fe3%Si dans le génie électrique. Les tôles Fe3%Si permettent, dans des conditions économiques intéressantes, de véhiculer des flux magnétiques importants. On les rencontre dans différents étages de la production, du transport, de la distribution et de la transformation de l'énergie électrique. On distingue deux principales familles qui sont destinées à des applications différentes :

### II-5-1-Les tôles Fe-Si à grains orientés (GO)

Les tôles de Fer-Silicium GO sont produites avec une teneur en Silicium d'environ 3%. Celles-ci ont des domaines orientés dans la direction de laminage qui est privilégié comme direction de facile aimantation. Elles sont utilisées en particulier dans les noyaux de transformateurs où l'aimantation est quasi-unidirectionnelle [8].

### II-5-2-Les tôles Fe-Si à grains non orientés (GNO)

Elles sont disponibles sous deux formes nommées « fully-process » et « semi process », selon que les matériaux ont déjà des caractéristiques magnétiques optimales ou ne les obtiendront qu'après un traitement thermique final effectué par l'utilisateur. On emploie les tôles « fully-process » dans les machines tournantes (moteurs, dynamos, alternateurs) et les transformateurs de faibles puissances. Par contre, les tôles « semi process » ont des applications dans l'électroménager et l'automobile [8].

## II-6-La corrosion

### II-6-1-La corrosion des alliages Fe-Si

La résistance à la corrosion des alliages fer-silicium contenant moins de 4 % en masse de silicium a été étudiée par Wolff [9] en milieu acide (pH 5) et légèrement alcalin (pH 9) dans

une solution désaérée à 25°C. Selon cet auteur, le comportement passif de ces alliages est contrôlé par une couche d'oxyde de fer qui permet le transfert de charge des ions, et le silicium en tant qu'élément d'alliage, détériore la capacité de passivation de l'alliage en dérangeant le mécanisme de passivation. L'hypothèse avancée est la compétition entre la formation des espèces adsorbées SiOH et FeOH, ces dernières jouant un rôle essentiel dans la formation de la couche de maghémite.

Lorsque la formation de FeOH est supprimée sur les sites Si, la passivation y est retardée. Les conséquences en sont, l'augmentation de la dissolution du fer lors du processus de passivation et, la production de défauts dans la couche passive.

Omurtag et Doruk [10] ont étudié la passivité de l'alliage Fe-Si de 8 à 20% en masse de silicium dans de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 N à température ambiante, et a conclu que la passivité de l'alliage à 14% en masse de silicium est contrôlée par la formation d'un film de dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Moins de 14% en masse de silicium, le comportement passif est contrôlé par un film d'oxyde de fer

Les alliages binaires Fe-Si de 21 à 25% en masse de Si sont très résistants à la corrosion générale dans les acides, et, par conséquent, ils ont des applications industrielles telle que : l'industrie chimique et galvanique de pompes, des valves et des échangeurs de chaleur.

**Références bibliographiques de chapitre II**

- [1] J. Bavay, J. Verdun, Technique de l'ingénieur, Alliage Fer- Silicium, D 2110, 12/1991.
- [2] J-J. Bessot, Technique de l'ingénieur, M 1657.
- [3] P. Poupeau, « Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires », Techniques de l'Ingénieur, vol. M 70p1.
- [4] R. Dunlap, G. Sibley, F. Sy, et T. Hatchard, « Combinatorial material science studies of Fe rich Fe-Al and Fe-Si thin films », Journal of Alloys and Compounds, vol. In Press, Corrected Proof.
- [5] Y. Shimada et H. Kojima, « Magnetic properties of amorphous Fe-Si thin films », Journal of Applied Physics, vol. 47, (1976), pp. 4156-4159.
- [6] J.A. Aboaf, R.J. Kobliska, and E. Kloholm, « Properties of transition metal-metalloid ferromagnetic thin films », IEEE Transaction on magnetics, vol. MAG-14, NO. 5, (1978)
- [7] M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita, « Formation and electronic state of DO,-type ordered structure in sputtered Fe-Si thin films », (1992), pp. 2368-2374.
- [8] Magnétisme, Ouvrages Grenoble Sciences édités par EDP Sciences, (2000).
- [9] U. Wolff, F. Schneider, K. Mummert, L. Schultz, Corrosion, vol. 56, n'12 (2000), p. 1195.
- [10] Y. Omurtag, M. Doruk, Corrosion Science, vol.10, n04, (1970), p.225

## CHAPITRE III

### METHODES EXPERIMENTALES

#### III-1-Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le réacteur utilisé pour l'élaboration des films et l'ensemble des techniques de caractérisation que nous avons été amenés à mettre en œuvre dans le cadre de ce travail.

#### III-2-Description du dispositif expérimental

Les couches minces Fe-Si ont été déposées par la co-pulvérisation cathodique de deux cibles l'un d'élément de base Fer pur et l'autre d'élément d'addition Silicium pur dans un pulvérisateur multicible **figure III.1**.

Le corps principal du réacteur est formé d'une chambre en acier inoxydable de forme cylindrique de volume d'environ 45 litres. L'installation de la pulvérisation contient:

Un groupe de pompage à deux étages (primaire et secondaire) permet d'abaisser la pression dans l'enceinte de dépôt à des valeurs de l'ordre  $9 \cdot 10^{-5}$  Pa.

Différents types de gaz précurseurs purs à 99.995% peuvent être injectés dans la chambre de réaction (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Au maximum trois gaz purs peuvent être injectés simultanément. Les débits de ces gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques Brooks 5850E et la pression par une jauge MKS Baratron.

Les magnétrons et les cibles de pulvérisation (refroidis par circulation d'eau) sont disposés sur le plateau inférieur de la chambre de réaction. Le porte substrat (non refroidi), sur le plateau supérieur, est situé à une distance de 7 cm des cibles.

Deux types de cibles ont été utilisés durant cette étude : une cible en Fe pur à 99.5%, d'un diamètre de 15 cm et de 1 mm d'épaisseur et une cible en Si faiblement dopé d'un diamètre de 15 cm et de 6 mm d'épaisseur.

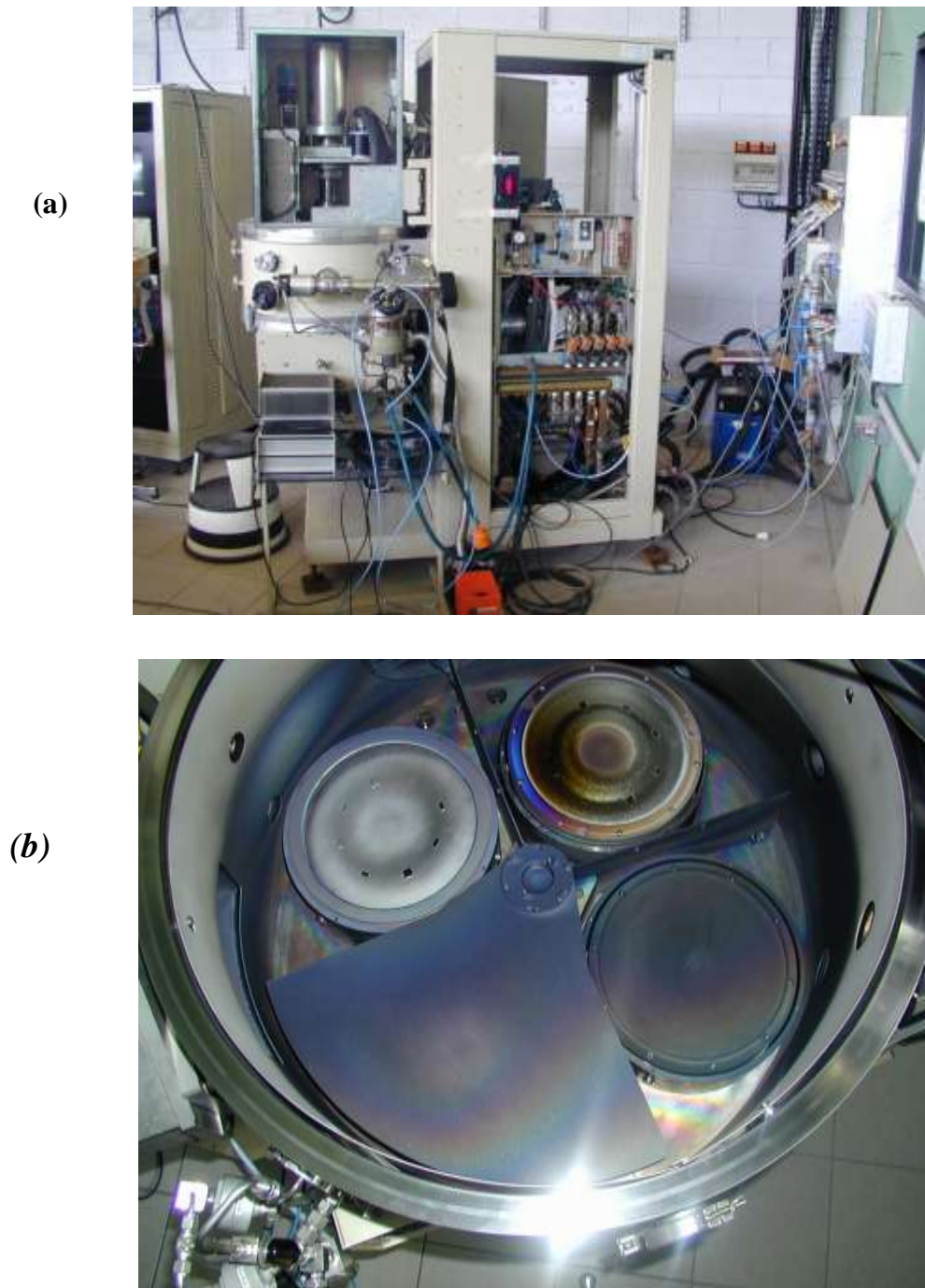
Chaque magnétron peut être polarisé séparément et différents générateurs peuvent être utilisés pour cette polarisation.

Deux générateurs DC (Advanced Energie Pinnacle Series et Advanced Energie MDX Series 500W) ont été utilisés pour pulvériser la cible en Si. Le signal délivré par ces générateurs peut être régulé aussi bien en puissance qu'en tension ou en courant. La régulation en courant est le mode utilisé dans notre étude.

Deux générateur RF (Advanced Energie Cesar et Alcatel ARF 1201) ont été utilisés pour pulvériser les cibles en fer. Le mode de régulation choisi pour ces générateurs est une régulation en puissance.

Un cache amovible est disposé entre les cibles et le substrat afin de pré-pulvériser les cibles ou les substrats. Cette opération permet de pulvériser les premières monocouches d'oxyde présentes sur le substrat et les cibles

Un chemisage en aluminium protège les parois intérieures de la chambre de réaction. Ce chemisage doit être changé à chaque fois que la matière qui s'y est déposée durant les dépôts menace de s'écailler et de contaminer les cibles.



**Figure III.1 :** a) photographie de l'installation PVD.  
b) positions des cibles (4cibles) dans un réacteur.

Les principaux paramètres retenus pour l'élaboration des dépôts sont résumés dans le **Tableau III.1**. Avant toute expérience, on attend que le vide soit fait dans le réacteur. La pression résiduelle avant chaque dépôt est de 0.4 Pa. Les échantillons et les cibles subissent préalablement à chaque dépôt un décapage ionique pendant 15 minutes au minimum pour éliminer les contaminations de surface.

Tableau III.1 : Les principaux paramètres de dépôt du Fe-Si.

<b>T° de substrat (K)</b>	< 400
<b>Tension cible fer pur (V)</b>	-400
<b>Intensité cible Fer (A)</b>	3
<b>Intensité cible Silicium (A)</b>	variable
<b>Densité de courant –substrat (mA.cm<sup>2</sup>)</b>	0.45
<b>Condition de fonctionnement "triode"</b>	
<b>Filament : Intensité (A)/ Tension (V)</b>	40/20
<b>Anode : Intensité (A)/ Tension (V)</b>	5/25
<b>Vitesse de dépôt (µm.h<sup>-1</sup>)</b>	5

### III-3- Choix et préparation des substrats

Le choix des substrats est guidé par l'application des films et par leur caractérisation. Les substrats se présentent sous forme de lames en verre sur lesquelles est déposée une couche mince Fe-Si d'épaisseur 5 micron (réalisé pendant une heure).

Un nettoyage est nécessaire pour favoriser l'adhérence des dépôts sur le verre. Ce nettoyage consiste en un lavage à l'eau savonneuse, puis un rinçage à l'eau déminéralisée et enfin, un séchage avec un papier absorbant.

### III-4- Techniques de caractérisation

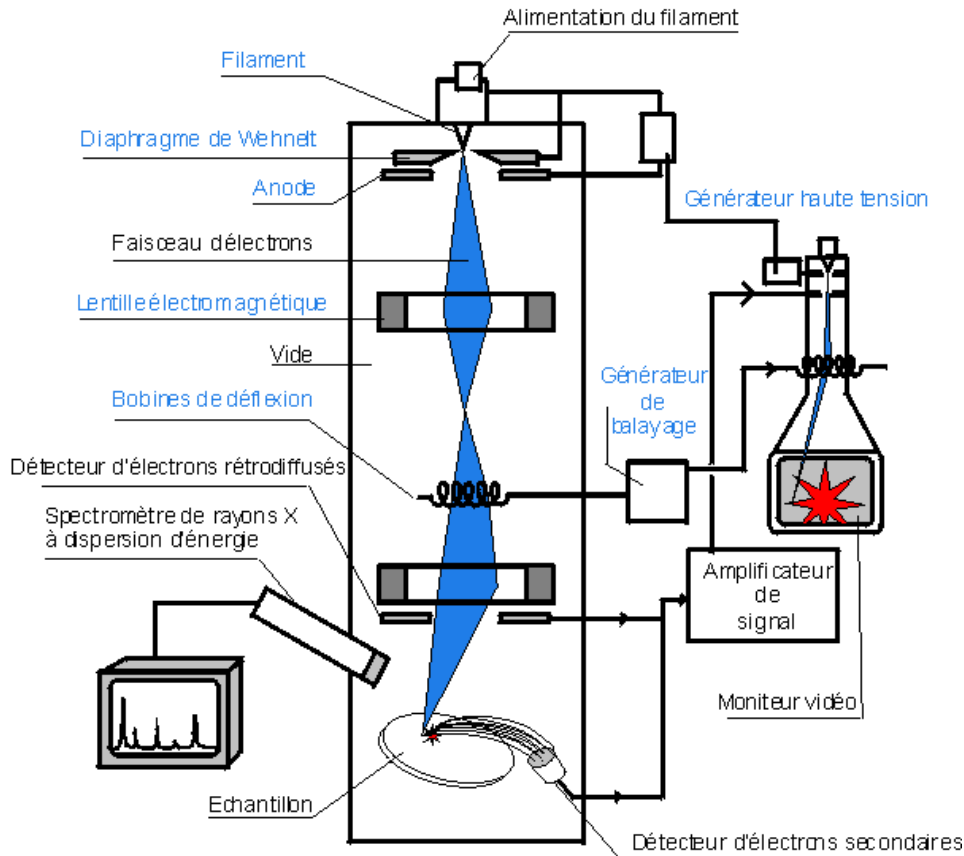
Une fois les dépôts réalisés, il est indispensable de les caractériser afin de connaître certaines propriétés : leur morphologie, leur composition, leur structures, et enfin leur propriétés électrochimiques.

#### III-4 -1-Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques KeV avec le matériau à analyser.

Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en

chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défléctrices **figure III.2**.



**Figure III.2 :** Schéma de fonctionnement d'un MEB.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires, et d'électrons rétrodiffusés (leurs détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé), d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X **figure III.3 (a)**. L'interaction n'est pas seulement superficielle, mais un volume en forme de poire situé sous le point d'impact est également sensibilisé par la pénétration du faisceau **figure III.3 (b)**. D'ailleurs, les particules et ondes émises proviennent chacune d'une zone spécifique de ce volume. Le faisceau pénètre dans la matière d'une profondeur de l'ordre du micromètre.

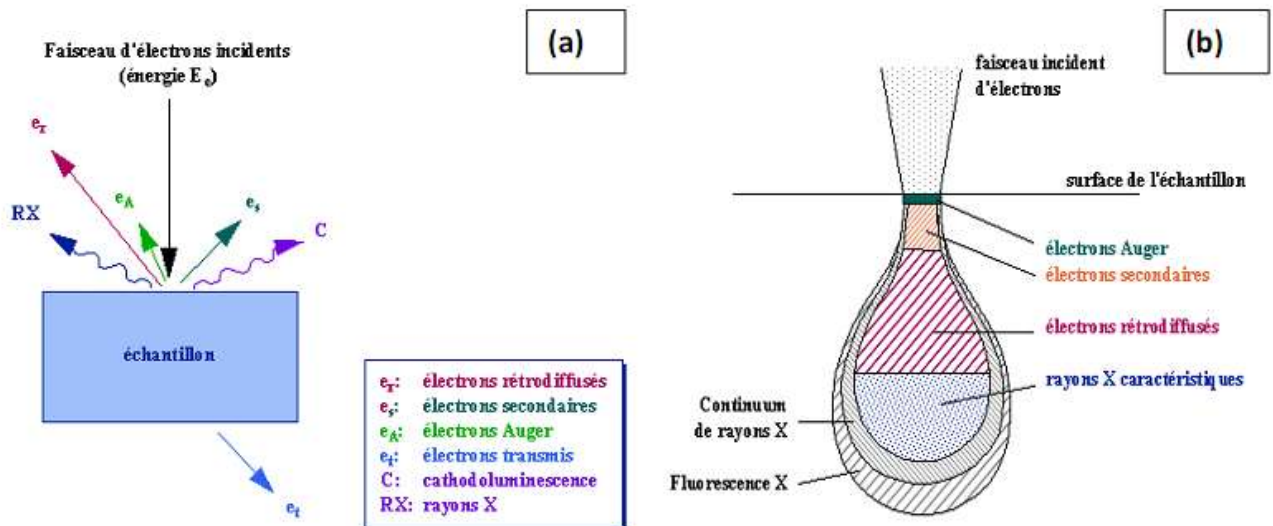


Figure III.3: (a) Interaction rayonnement/matière

(b) Zones d'interactions rayonnement-matière [1].

#### III-4-2-Analyse élémentaire des dépôts (Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X)

Dans ce cas, ce sont les photons X émis lors de l'interaction des électrons avec le film qui permettent de faire l'analyse chimique. En effet l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc certains atomes perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité.

Lorsqu'un électron libre vient occuper une place vacante, il y a émission d'un photon X. Le spectromètre qui est composé d'un détecteur semi-conducteur (une diode) permet de collecter les photons X et à mesurer l'énergie  $h\nu$  de chaque photon émis. En vertu de la relation d'Einstein  $\Delta E = h\nu$  ( $\Delta E$  est la différence d'énergie des niveaux atomiques fondamental et excité de l'atome concerné), il est aisé de reconnaître les atomes responsables de l'émission. Une fois le spectre acquis, l'identification des pics est simple et suppose une calibration en énergie préalable du spectromètre, la quantification est effectuée de manière automatique.

Le résultat d'une analyse EDS sur un échantillon de Fe-Si est présenté sur la **figure III-4**.

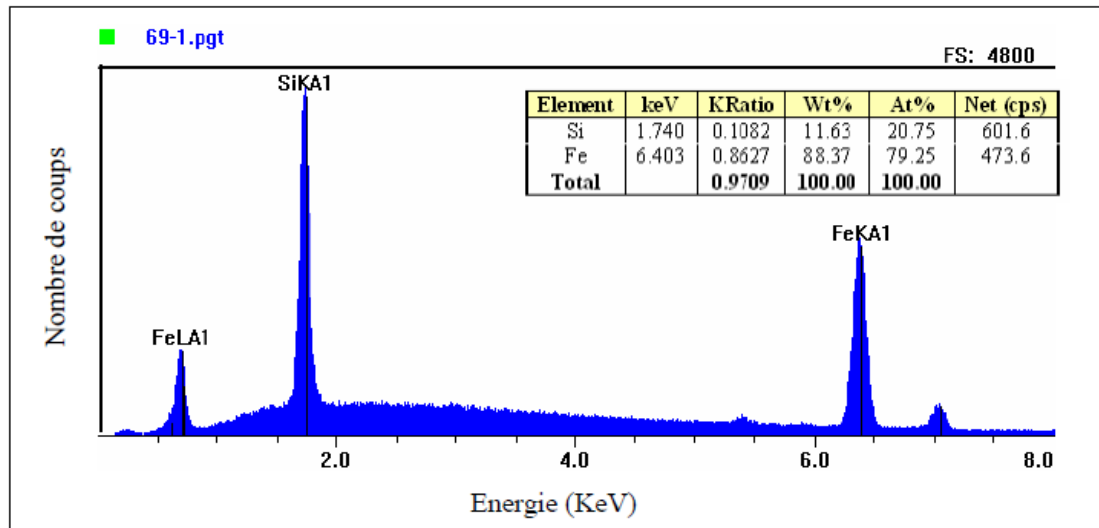


Figure III.4: Spectre d'analyse EDS d'un revêtement Fe-Si [2].

### III - 4-3-La diffraction des rayons

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle  $\theta$  **figure III. 5** et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

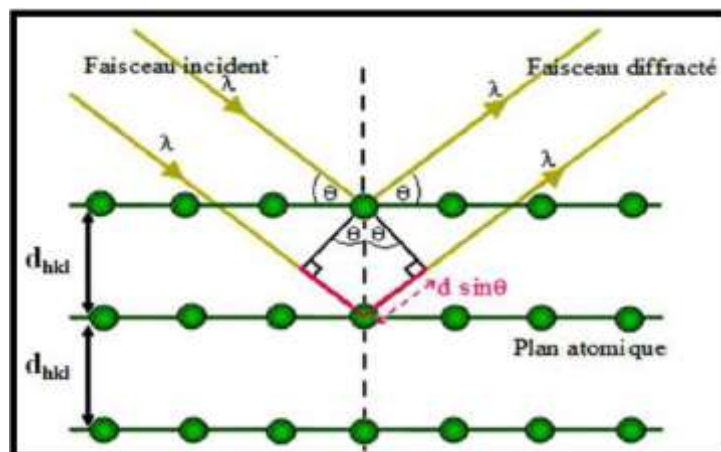


Figure III.5: Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Cette loi relie la distance  $d_{hkl}$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  par :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où ;

$\lambda(\text{nm})$  : longueur d'onde monochromatique

$n$ : ordre de diffraction ;

$d_{hkl}(\text{nm})$ : distance inter réticulaire des plans ;

$h, k, l$  : sont les indices de Miller

$\theta$  (°): angle de diffraction.

$n = 1, 2, \dots$  ordre de la diffraction.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

#### III-4-4-Détermination de la taille des grains

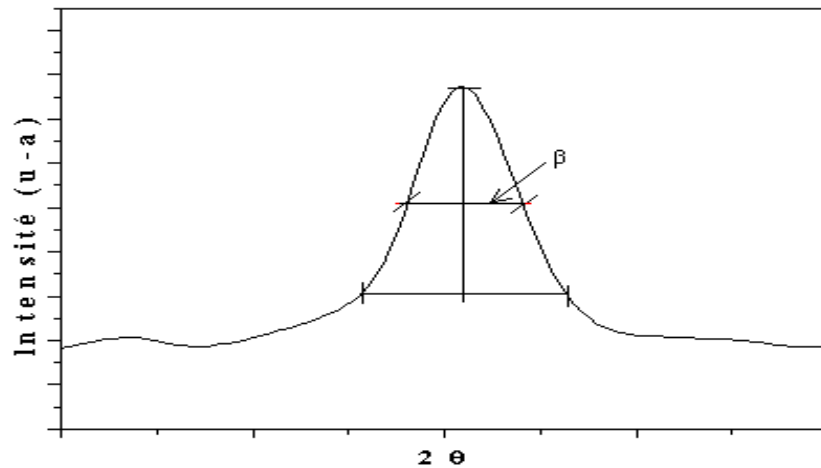
La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [3, 4].

$$G = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

Où :

$G$  est la taille des grains ( $[G] = \text{nm}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, est

l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian **figure III.6**.



**Figure III.6:** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

#### III-4-5-Caractérisation électrochimiques des couches

Afin de déterminer le comportement à la corrosion nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires classiques suivantes :

- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.
- Tracés potentiodynamiques.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique.

##### III-4-5-1-Milieu

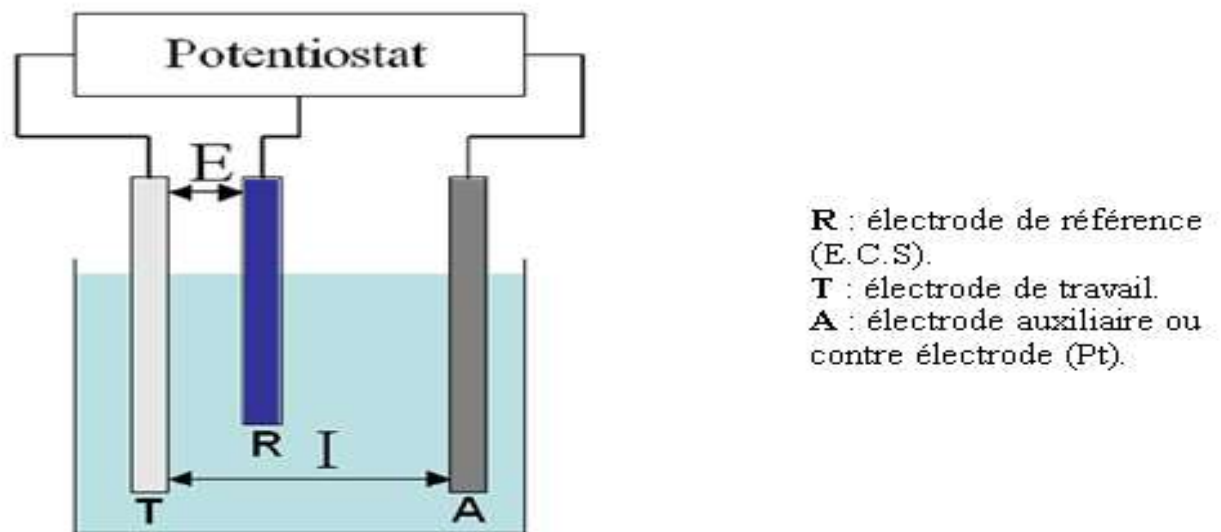
Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. Le milieu d'étude est une solution de Na Cl 32g/l qui correspond à la concentration en ions chlorure dans l'eau de mer dont le PH est préalablement ajusté à 7 .La température est fixée et régulée à  $(25.0 \pm 0.1) \text{ C}^\circ$  à l'aide d'un cryothermostat (Julabo F32MC). La solution est naturellement aérée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique avec un barreau aimanté de 2 cm de longueur ( $V_r=200\text{rpm}$ ).

### III-4-5-2-La cellule de corrosion

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule cylindrique, en pyrex à double paroi et à une contenance de 400 ml **figure III.7**.

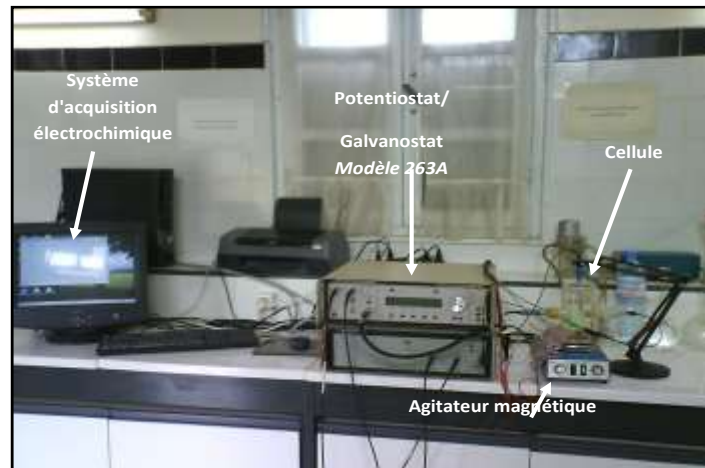
Les mesures sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes :

- Une électrode de référence au Calomel saturée (ECS).
- Une contre-électrode en platine.
- Une électrode de travail est l'échantillon à étudier.



*Figure III.7:* Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées avec un Potentiostat /Galvanostat EG&G 263A, piloté par un micro-ordinateur et un logiciel de corrosion fournie par EG&G Princeton Applied Research (logiciel M352 soft corr3) **figure III-8**.



**Figure III.8:** Installation du système de mesure électrochimique.

### III-4-5-3-Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [5].

Egalement désigné par le potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [6, 7].

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

#### III-4-5-4 Les courbes de polarisations (Courbes potentiodynamiques)

La résistance à la corrosion des métaux purs est en général fonction du classement des potentiels d'équilibre ; mais il existe des cas particuliers suivant que le produit de corrosion protège ou non le métal. La passivité est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion d'un certain nombre de métaux ou alliages tels que l'aluminium, le chrome et les aciers inoxydables. Certains métaux ou alliages peuvent être passifs par exposition dans des milieux passivant suffisamment oxydant.

On conséquence on dit qu'un métal est passivé si les potentiels tendent vers des valeurs plus nobles, et les vitesses de dissolution anodiques au contact d'un milieu donné deviennent inférieures à celle qu'il avait pour des potentiels moins nobles.

La résistance à la corrosion est surtout due à leur propriété d'autoprotection ou de passivité. Cette dernière qui est un phénomène d'inertie chimique dont l'exemple le plus connu est celui du fer qui peut devenir passif dans certaines solutions comme l'acide nitrique concentré, les solutions salines et des solutions de nitrates, chromate, bichromates...

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons grâce à un potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant qui traversant l'électrode de travail.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimale de la densité de courant,  $\log(I)$  exprimé en  $A/cm^2$ , en fonction du potentiel appliqué  $E$ , exprimé en (mV)/ECS.

Les courbes de polarisations sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel entre -250 mV et 1,6V autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 0.2mV/sec.

Le potentiel et la densité de courant de corrosion sont déduits des courbes de polarisation à partir de l'extrapolation de droites de Tafel.

### III-4-5-4-a-Méthode de droites de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode basée sur l'équation suivante :

$$I=f(E) \quad (1)$$

Equation de Butler-Valmer. On représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log I$  (densité de courant)=  $f(E)$  figure III-9.

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  (A.cm<sup>2</sup>) [8].

A partir de la loi de faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

$$V_{\text{corr}} = \frac{dm}{dt \cdot s \rho} \quad (2)$$

**Dm/dt** : Perte de la masse

**S** : la surface de l'échantillon

**ρ** : la masse volumique (g/cm<sup>3</sup>).

Et on peut calculer la perte de la masse à partir de :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{I_{\text{corr}}}{\eta \cdot F} \quad (3)$$

**M** : la masse atomique

**η** : la charge

**F** : la constante de faraday 96500c.

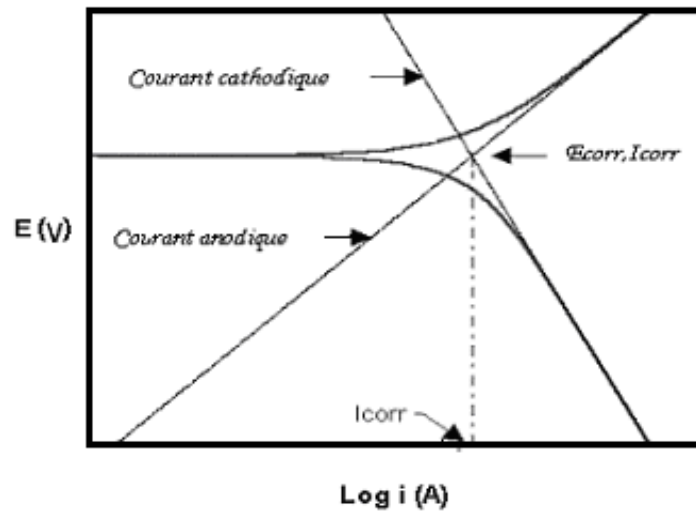


Figure III. 9 : Représentation graphique des droites de Tafel.

#### III-4-5-5-Méthode de la résistance de polarisation

Elle consiste à mesurer la résistance  $R_p$ , qui est la pente ( $dE/di$ ) à  $I=0$ , de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. Généralement, elle est obtenue dans un cycle de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de  $\pm 20\text{mv}$ ) autour du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .

**Références bibliographiques de chapitre III**

- [1] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, L. Imhoff, N. Martin, J. Gavaille, C. Rousselot, J.Y. Rauch, D. Pilloud, 6(SUPPL. 1) (2009) S113-S117.
- [2] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- [3] S. Venkatachalam, Y. Kanno, *Current Applied Physics* 9 (2009) 1232–1236.
- [4] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [5] L. Oniciu, E. Constantinescu, « Electrochimie si corosiune », Editura Didactica si Pedagogica, Bucureset, (1982), 52-95.
- [6] I.G. Murgulescu. O.M. Radovici, « Introducere in chimie fizica », Electrochimie, Editura Academiei Romane, Bucureset, vol. IV, (1986), 67-92.
- [7] T. Badea, M.V. Popa, M. Nicola, « Stiinta si ingineria coroziunii », Editura Academiei Romane, Bucuresti, (2002), 55-70.
- [8] S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice D'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », thèse de Doctorat école doctorale des sciences chimiques, Lyon, (2001).

**CHAPITRE IV****RESULTATS ET DISCUSSIONS****IV- 1-Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant la caractérisation structurale, microstructurale et le comportement à la corrosion des couches minces Fe-Si déposées par la technique de co-pulvérisation cathodique magnétron.

La composition chimique et la microstructure des couches Fe-Si ont été déterminées par système d'analyse de par dispersion d'énergie des rayons X (E.D.X) et la diffraction de rayons X (DRX) respectivement.

Le comportement à la corrosion de ces alliages a été étudié dans une solution salée à 32 g/l NaCl, par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique.

**IV-2-Elaboration des couches**

L'élaboration des échantillons a été faite par monsieur Rafik Nouar [1] au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard (UTBM).

Les matériaux utilisés dans le cadre de ce travail sont des films minces Fe-Si obtenus par co-pulvérisation magnétron de deux cibles en Fer et d'une cible en Silicium pur en mode neutre sous plasma d'Argon.

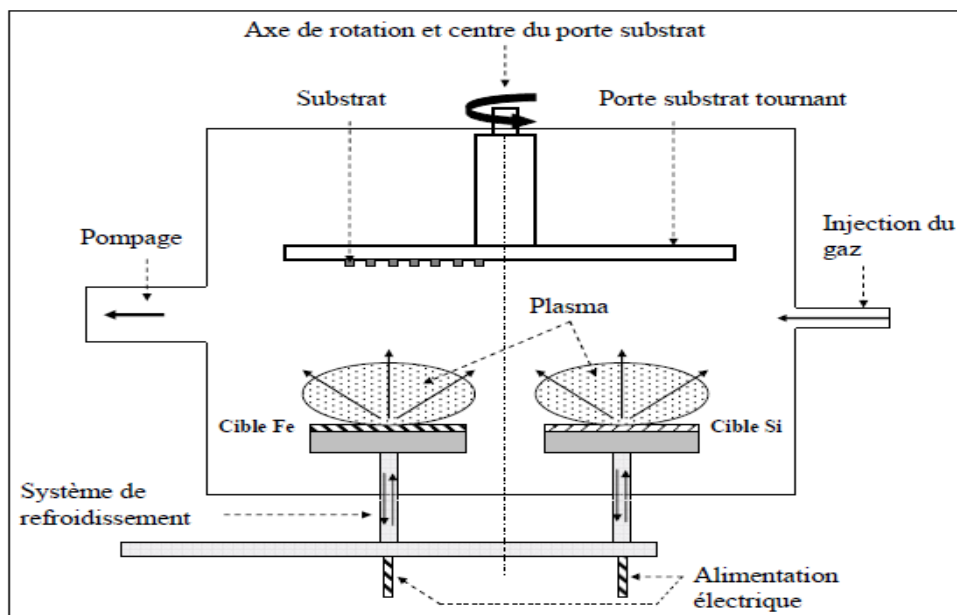
**IV -3-Préparation des substrats**

Les substrats se présentent sous forme de lames en verre sur lesquelles est déposée une couche mince Fe-Si d'épaisseur 5 micron (réalisé pendant une heure).

Un nettoyage est nécessaire pour favoriser l'adhérence des dépôts sur le verre. Ce nettoyage consiste en un lavage à l'eau savonneuse, puis un rinçage à l'eau distillée et enfin, un séchage avec un papier absorbant.

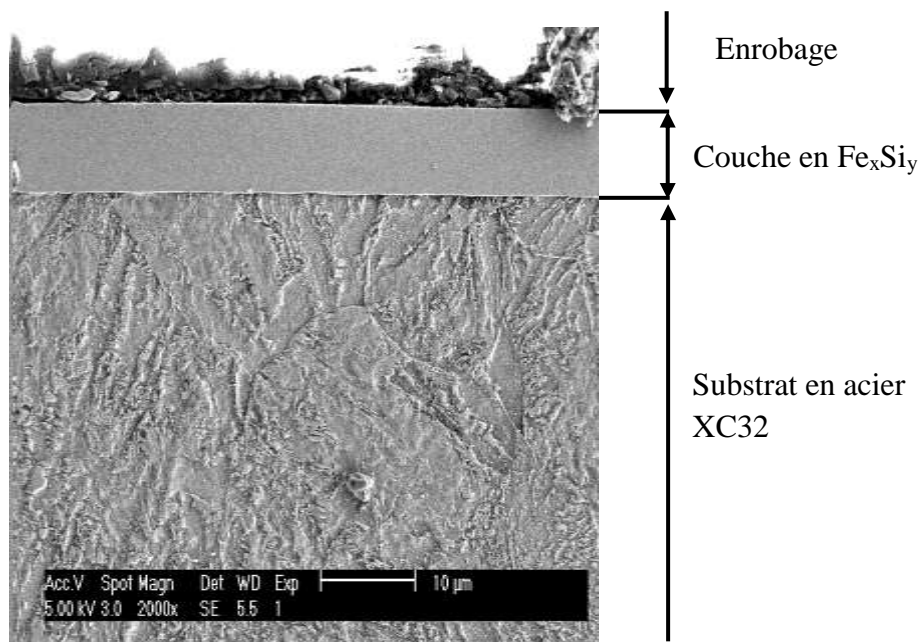
Le dispositif d'élaboration des alliages est et les paramètres d'élaborations sont présentés dans le chapitre III.

La **figure IV.1** présente une chambre de réaction en configuration Co-pulvérisation.



**Figure IV.1:** Chambre de réaction en configuration co-pulvérisation.

Les couches minces observées par MEB ont révélé une morphologie dense à grains fins de taille nanométrique et avec peu de défaut de croissance **figure IV.2**. L'interface dépôt substrat est nette et traduit la bonne préparation du substrat et une adhérence de qualité.



**Figure IV.2:** Micrographie MEB donnant l'aspect d'un dépôt de 4 % at. Si sur substrat en acier.

#### IV-4-Composition des couches

Les analyses ponctuelles par EDX nous ont donné les compositions relatives à chaque élément pour les différents dépôts. Les résultats sont consignés dans le **Tableau IV-1**.

*Tableau IV.1 : Composition chimique des éléments constituant les dépôts Fe-Si*

N° Echantillons FeSi	1	2	3	4	5
% at. Si (moy)	4	9,7	18	32	38
% at. Fe	96	90	82	68	62

#### IV-5-Structure des dépôts

Les diffractogrammes sont acquis en mode  $\theta/2\theta$  sur une plage de  $10-90^\circ$  avec un pas de  $0.04$  avec un générateur de rayons X de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}$  (Cobalt) =  $1,7889\text{nm}$ .

L'utilisation de l'incidence de  $4^\circ$  ne fait pas apparaître fortement le phénomène de diffusion relatif au substrat en plaque de verre (amorphe). Tous les autres diffractogrammes relatifs à l'ensemble des dépôts fait sur plaque de verre, sont réalisés dans les mêmes conditions.

##### IV -5-1-Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si **figure IV.3** montre que les dépôts de concentration en Si de 4% at. jusqu'à 18% at. Sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline  $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$  de structure cubique centrée de paramètre cristallin  $a = 2,86 \pm 0.002 \text{ \AA}$  proche de celle du fer ( $\alpha$ ), l'incorporation de Si dans la matrice Vde Fe jusqu'à cette concentration ne fait pas de changement de phase du Fe  $\alpha$ . Cependant pour les films à forte teneur en Si (plus de 20% at. Si) les diffractogrammes des rayons X présentent une raie large traduisant un caractère mal cristallisé tendant vers l'amorphe. La limite de la concentration atomique en Si dans les dépôts se situe au environ de 24 % at. Si [1]. Ces résultats viennent confirmer ceux présentés par Masahiro et al. [2] puisque la transition cristallin-amorphe est observée entre 22 et 28 % at. Si. Notons que Shimada et al [3]

observent quant à eux une transition dès 15% at. Si. Il faut signaler que cette amorphisation se fait par diminution de la taille des cristallites.

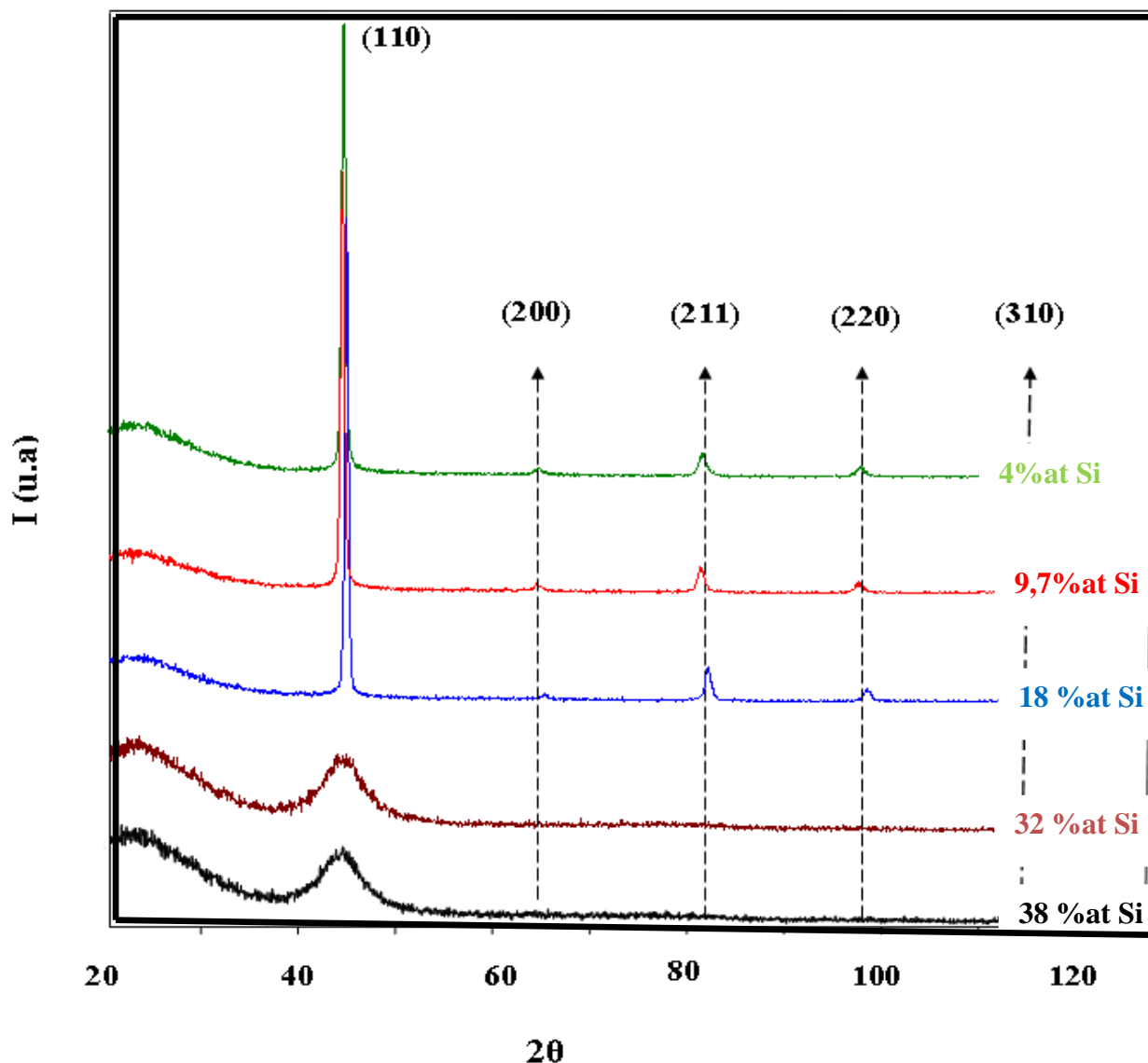


Figure IV.3: Diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si.

#### IV-5-2-Taille moyenne de grain

En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur, du pic de Bragg d'intensité maximale, par la formule de Scherrer. La taille de grain moyenne, calculée par la formule de Scherrer, varie entre 25nm et 32 nm.

## IV-6 Comportement à la corrosion

La structure métallique d'un alliage peut avoir une très forte influence sur son comportement vis-à-vis de la résistance à la corrosion dans un environnement agressif.

Nous nous attacherons dans ce chapitre à essayer d'établir des corrélations entre la microstructure des alliages élaborées et le comportement électrochimique dans un milieu donné.

Afin de déterminer le comportement à la corrosion nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires classiques suivantes :

- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.
- Tracés potentiodynamiques.

On a utilisé dans un milieu: d'une solution de NaCl 32g/l solution. Dans une cellule, cette cellule en verre cylindrique à double paroi d'un volume total de 400 ml. La température est fixée et régulée à  $(25.0 \pm 0.1) \text{ C}^\circ$  à l'aide d'un cryothermostat (Julabo F32MC). La solution est naturellement aérée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique avec un barreau aimanté de 2 cm de longueur ( $V_r=200\text{rpm}$ ). Les essais électrochimiques sont effectués avec un montage classique à trois électrodes comprenant l'électrode de travail correspondant au matériau d'étude, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre électrode en platine.

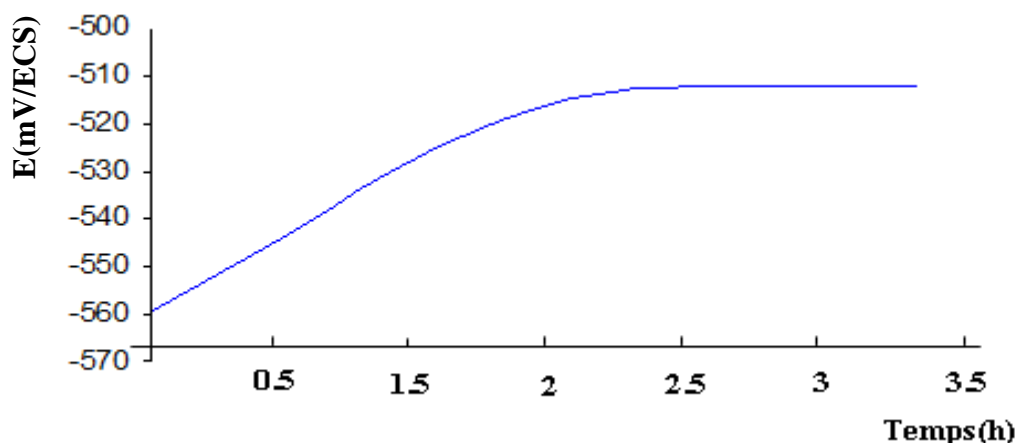
### IV-6-1-Etude stationnaire du comportement électrochimique dans un milieu salin

#### IV-6-1-a-Suivi du potentiel de corrosion

Le premier test consiste à mesurer le potentiel de corrosion en fonction du temps dans un circuit ouvert. L'intérêt général est la stabilisation du potentiel de corrosion.

La **figure IV.4** représente le potentiel d'abondant en fonction du temps.

Le potentiel libre augmente en fonction du temps pour atteindre une valeur quasi stationnaire au bout d'une heure et demi, cette variation du potentiel traduit une modification notable de l'interface métal/solution et signifie que le système est protégé par la formation d'une couche (tendance à la passivation) qui comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu corrosif.



**Figure IV.4 :** Stabilité du potentiel d'abandon de l'échantillon Fe-Si (9.7 % at. Si) dans une solution aqueuse Na Cl..

#### IV-6-1-b-Courbes de polarisation

Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de tafel).

On remarque d'après la **figure IV.5**, qui regroupe les courbes de polarisation des dépôts binaires Fe-Si obtenues pour les échantillons cristallins (a) et amorphes (b), que l'allure de ces courbes est similaire et se compose de **trois domaines** :

- **Un domaine cathodique** correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction.
- **Un domaine anodique** correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation.
- Puis **un domaine de passivité** dû à la formation d'une couche protectrice.

Nous pouvons remarquer pour les dépôts de structures cristallines un léger palier de passivation sur les trois courbes.

D'autre part, comme le montre la figure IV.5 :

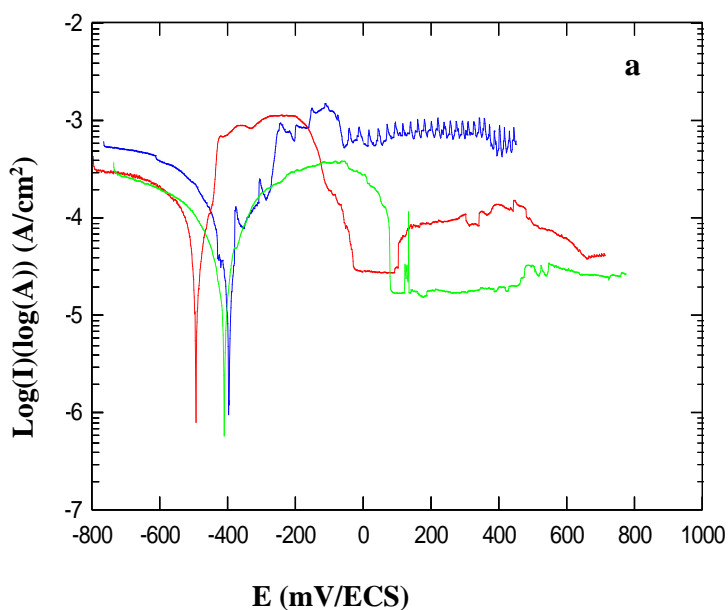
- Pour le dépôt à 32% at. Si, nous remarquons un large domaine de passivation qui s'étal à partir de -352 mV et en dépassant la valeur +200 mV sans signaler une rupture.

- Pour le dépôt à 38% at. Si, la courbe présente un domaine de passivation à partir de -300 mV avec une rupture au voisinage de +100 mV. Cette activité est due à la qualité de surface du dépôt. En effet, certains défauts de croissance peuvent apparaître en surface et entraîner une rupture de la continuité du dépôt. Ceci engendre alors concentration de la dégradation par corrosion du dépôt en cet endroit entraînant une rupture du film passif et ensuite sa reformation en ces endroits.

/ 4% at. Si

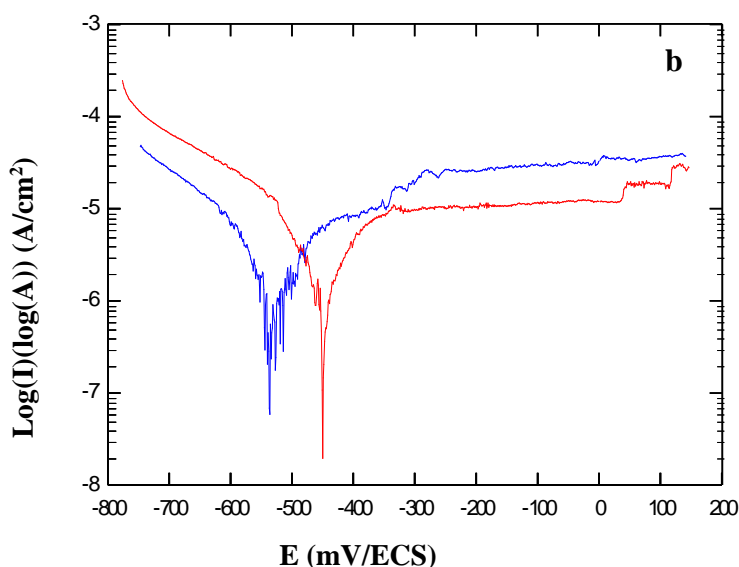
/ 9,7% at. Si

/ 18% at. Si



/ 32% at. Si

/ 38% at. Si



**Figure IV.5 :** Superposition des courbes de polarisation potentiodynamiques après deux heures d'immersion dans une solution aqueuse Na Cl 3,2%, T=25°C, aérée (a) pour les structures cristallines (b) pour les dépôts amorphes.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir des courbes potentiodynamique consignés dans le **Tableau IV .2**.

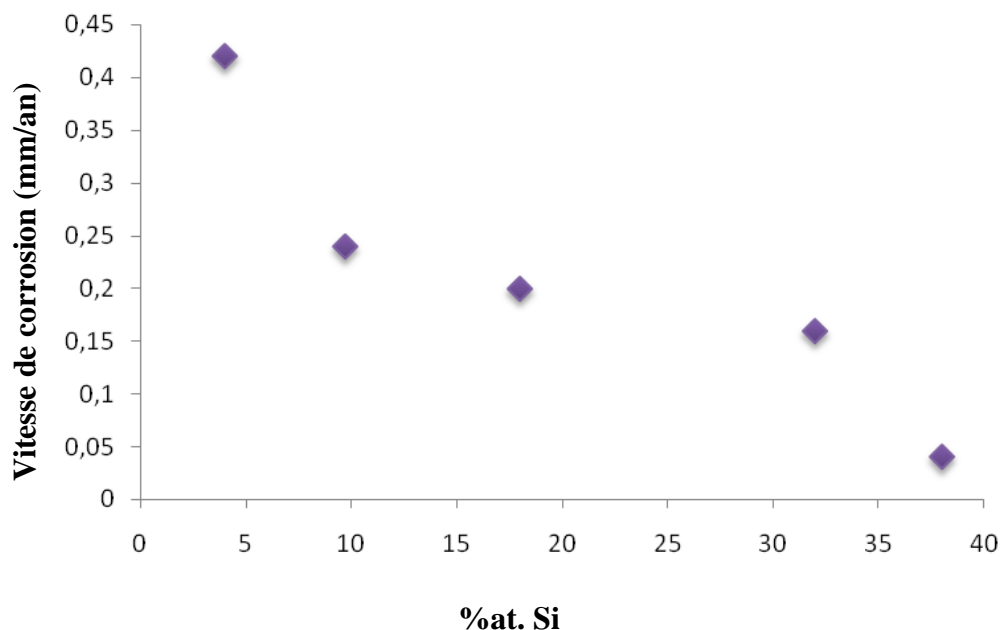
D'après le **Tableau IV .3**, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus nobles avec la teneur en silicium jusqu'à 32%at. Si cette évolution est tout à fait semblable à celle des dépôts minces du Fer dans la solution saline, en raison de la formation des produits de corrosion à base du fer [4], on effect une couleur orange apparaît rapidement sur les surfaces testées des dépôts. Puis le potentiel de corrosion diminue (-540 mV) pour une teneur de 38% at. Si.

La vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si diminue avec la teneur en silicium **figure IV.6**.

Par conséquent le caractère amorphe présente généralement une réactivité inférieure que celle d'une structure cristalline dans les solutions agressives [5].

**Tableau IV.2** : Résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans une solution aqueuse Na Cl 3,2%.

<b>%at. Si</b>	<b><i>I&lt;corr&gt;</i></b> <b>(<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><i>E&lt;corr&gt;</i></b> <b>(mV/ECS)</b>	<b><i>V</i></b> <b>(mm/an)</b>	<b><i>Rp</i></b> <b>(Ohms/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>4</b>	<b>37,05</b>	<b>-550</b>	<b>0.42</b>	<b>673</b>
<b>9,7</b>	<b>29,48</b>	<b>-400</b>	<b>0.24</b>	<b>264</b>
<b>18</b>	<b>19,72</b>	<b>-422</b>	<b>0.20</b>	<b>1665</b>
<b>32</b>	<b>3,082</b>	<b>-450</b>	<b>0.19</b>	<b>789</b>
<b>38</b>	<b>3,558</b>	<b>-540</b>	<b>0.04</b>	<b>8555</b>



**Figure IV.6 :** L'évolution de la vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en silicium dans une solution 3.2% NaCl..

Généralement la résistance à la corrosion des alliages amorphes est extrêmement haute dans divers solutés. Cette résistance est attribuée à leur homogénéité et manque chimiques de défauts structuraux tels que les dislocations ou les frontières de grain [6, 7, 8]. Ce comportement peut être dû aussi aux taux élevé du silicium qui renforce la couche protectrice formé.

## Conclusion

Des couches minces Fe-Si ont été élaborées en utilisant la technique de co-pulvérisation cathodique.

Dans ce chapitre nous avons rassemblé les résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation :

L'analyse de la surface des revêtements par la microscopie électronique à balayage a révélé une morphologie dense à grains fins de taille nanométrique et avec peu de défauts de croissance quelque soit la teneur en silicium.

La technique de diffraction des rayons X a permis l'identification des différentes phases présentes : les dépôts renfermant de 4%at. Si jusqu'à 18 %at. Si sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline  $Fe_xSi_{1-x}$  de structure cubique centrée (fe  $\alpha$ ). Pour des fortes teneurs en silicium (32%at. Si et plus) les dépôts sont amorphes.

D'après les résultats électrochimiques on peut conclure que les dépôts amorphes présentent les meilleures performances par rapport aux dépôts cristallins. Ceci se traduit par une densité de courant plus faible donc une très bonne capacité de résistance de polarisation  $R_p$ . Ce comportement ne peut être attribué aux seuls effets de la teneur en silicium.

## Références bibliographiques de chapitre IV

- [1] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- [2] M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita, « Formation and electronic state of DO,-type ordered structure in sputtered Fe-Si thinfilms», (1992), pp. 2368-2374.
- [3] Y. Shimada, H. Kojima, «Magnetic properties of amorphous Fe-Si thin films », Journal of Applied Physics, vol. 47, (1976), pp. 4156-4159.
- [4] S.D. Baranovskii, O.Rubel, P.Thomas, « On the concentration and field dependences of the hopping mobility in disordered organic solids », Journal of Non-Crystalline Solids, (2006), vol.352, pp. 1644-1647.
- [5] A. Pecheur, J.L. Autran, J.P. Lazarri , P. Pinard, « Properties of SiO<sub>2</sub> films deposited on silicon at low temperatures by plasma enhanced decomposition of hexamethyldisilazane », Journal of non-crystalline Solids, (1999), vol. 245, pp. 20-26.
- [6] M. Mehmood, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. Corros.Sci.
- [7] E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. Corros. Sci. 38 (1996), p. 279.
- [8] A.A. El Moneim, B.P. Zhang, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami et K. Hashimoto. Corros.Sci.39 (1997), p. 305.

## *Conclusion générale*

Le but de ce travail de recherche est d'étudier l'influence de l'ajout de silicium sur les propriétés structurales, microstructurale et au comportement à la corrosion des couches minces Fe-Si élaborées par pulvérisation cathodique magnétron de deux cibles en Fer et d'une cible en Silicium sur des substrats en verre en mode neutre sous plasma d'Argon.

Les observations par MEB de ces couches minces Fe-Si ont révélé une morphologie fine à faible taille de grain et avec peu de défaut de croissance. Les analyses ponctuelles par EDX nous ont donné les compositions relatives à chaque élément pour les différents dépôts.

Les diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si montre que les dépôts de concentration en Si de 4% at jusqu'à 18% at sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline  $Fe_xSi_{1-x}$  de structure cubique centrée de paramètre cristallin  $a = 2,86 \pm 0,002$  Å proche de celle du fer ( $\alpha$ ), l'incorporation de Si dans la matrice de Fe jusqu'à cette concentration ne donne pas de changement de phase du Fe( $\alpha$ ). Cependant pour les films à forte teneur en Si (plus de 20%at. Si) les diffractogrammes des rayons X présentent une raie large traduisant un caractère mal cristallisé tendant vers l'amorphe.

Le comportement à la corrosion de ces alliages a été étudié dans une solution de NaCl 32 g/l par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique .

D'après les résultats électrochimiques, on peut conclure que les dépôts amorphes présentent les meilleures performances par rapports aux dépôts cristallins. Ceci se traduit par une densité de courant plus faible donc une très bonne capacité de résistance de polarisation  $R_p$ . Ce comportement ne peut être attribué aux seuls effets de la teneur en silicium.

## Références bibliographiques de chapitre I

- [1] L. Pawlowski, Dépôts Physiques, PPUR, Lausanne, Suisse (2003).
- [2] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 135, 980 (1988).
- [3] B. Grolleau, Le vide, les couches minces, 204 (1980).
- [4] B. Gharbi, " Mise au point et étalonnage d'appareil de pulvérisation cathodique"; Mémoire de Magister , Université Kasdi Merbah Ouargla ; (2007).
- [5] O. Babahani , "Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD" ; Mémoire de Magister ; Université Kasdi Merbah Ouargla ; (2004).
- [6] A. Zairi, " Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques"; Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM, décembre (2013).
- [7] N. Benchiheb, "Diagnostic d'un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique"; Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Juin (2015).
- [8] P. Briois, "Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes en couches minces pour piles à combustible à oxyde solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005).
- [9] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface» Fonctionnalités, durabilité, procédés.
- [10] F. Lapostolle, « Synthèse Bibliographique : Propriétés et Synthèse du Dioxyde de Titane par Pulvérisation Magnétron en Condition Réactive », Laboratoire de Science et Génie de Surfaces, rapport DEA, (1996), Nancy.
- [11] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), Les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie- CIT Avril» (2001).
- [12] M. Frantz, A. Billard, « Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron en Atmosphère réactive Ar-CH<sub>4</sub> et Ar-N<sub>2</sub> de dépôt à base de cuivre et d'alliage nickel-Chrome», Laboratoire de science et génie des surface, Nancy.
- [13] A. Darbida, A. Saker, A. Billard, J. Von Stebut, « Optimisations of the surface mechanical strength of AISI 316 L PVD nitrogen –doped coating on AISI 316 L substrates », Surf.Coat. Technol, 60, (1993), 434.
- [14]. D. Wicaksana, A. Kobayashi et A. Kinbara, « Process Effects on Structural Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Reactive Sputtering », J. Vac.Sci. Technol., A, Vol.10, No 4, (1992),1479-1483

- [15].S.Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface »Fonctionnalités, durabilité, procédés.
- [16]. F. Lapostolle, « Synthèse Bibliographique : Propriétés et Synthèse du Dioxyde de Titane par Pulvérisation Magnétron en Condition Réactive », Laboratoire de Science et Génie de Surfaces, rapport DEA, (1996), Nancy.
- [17] S. Agouram, « Caractérisation de couches minces d'oxynitrides de chrome produites par pulvérisation cathodique réactive en présence d'air : influence de la vapeur d'eau contenue dans du plasma », Thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Septembre (2003).
- [18] V. Popa, M. Coldeaa, M. Neumannb, O. Isnardc, S.G. Chiuzbaian, «Magneticbehavior of the Al–Gd–Ni hexagonal compounds», Journal of Magnetism and MagneticMaterials,(2004), 272–276 e613–e614.
- [19] J.L. Vossen, W.Kern, «Thin film processes», Ed. Academicpress (1978).
- [20] Chen Bao-qing, « La technologie de pulvérisation cathodique», Editions
- [21] B. Chapman, «GlowDischargeProcesses» (John Wiley& Sons, (1980).Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, (1990).

**Références bibliographiques de chapitre II**

- [1] J. Bavay, J. Verdun, *Technique de l'ingénieur, Alliage Fer- Silicium*, D 2110, 12/1991.
- [2] J-J. Bessot, *Technique de l'ingénieur*, M 1657.
- [3] P. Poupeau, « Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M 70p1.
- [4] R. Dunlap, G. Sibley, F. Sy, et T. Hatchard, « Combinatorial material science studies of Fe rich Fe-Al and Fe-Si thin films », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [5] Y. Shimada et H. Kojima, « Magnetic properties of amorphous Fe-Si thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, (1976), pp. 4156-4159.
- [6] J.A. Aboaf, R.J. Kobliska, and E. Kloholm, « Properties of transition metal-metalloid ferromagnetic thin films », *IEEE Transaction on magnetics*, vol. MAG-14, NO. 5, (1978)
- [7] M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita, « Formation and electronic state of DO,-type ordered structure in sputtered Fe-Si thin films », (1992), pp. 2368-2374.
- [8] *Magnétisme, Ouvrages Grenoble Sciences édités par EDP Sciences*, (2000).
- [9] U. Wolff, F. Schneider, K. Mummert, L. Schultz, *Corrosion*, vol. 56, n'12 (2000), p. 1195.
- [10] Y. Omurtag, M. Doruk, *Corrosion Science*, vol.10, n04, (1970), p.225

**Références bibliographiques de chapitre III**

- [1] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, L. Imhoff, N. Martin, J. Gavaille, C. Rousselot, J.Y. Rauch, D. Pilloud, 6(SUPPL. 1) (2009) S113-S117.
- [2] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- [3] S. Venkatachalam, Y. Kanno, *Current Applied Physics* 9 (2009) 1232–1236.
- [4] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [5] L. Oniciu, E. Constantinescu, « Electrochimie si corosiune », Editura Didactica si Pedagogica, Bucureset, (1982), 52-95.
- [6] I.G. Murgulescu. O.M. Radovici, « Introducere in chimie fizica », Electrochimie, Editura Academiei Romane, Bucureset, vol. IV, (1986), 67-92.
- [7] T. Badea, M.V. Popa, M. Nicola, « Stiinta si ingineria corozii », Editura Academiei Romane, Bucuresti, (2002), 55-70.
- [8] S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice D'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », thèse de Doctorat école doctorale des sciences chimiques, Lyon, (2001).

**Références bibliographiques de chapitre IV**

- [1] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- [2] M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita, « Formation and electronic state of DO<sub>2</sub>-type ordered structure in sputtered Fe-Si thinfilms », (1992), pp. 2368-2374.
- [3] Y. Shimada, H. Kojima, « Magnetic properties of amorphous Fe-Si thin films », Journal of Applied Physics, vol. 47, (1976), pp. 4156-4159.
- [4] S.D. Baranovskii, O. Rubel, P. Thomas, « On the concentration and field dependences of the hopping mobility in disordered organic solids », Journal of Non-Crystalline Solids, (2006), vol. 352, pp. 1644-1647.
- [5] A. Pecheur, J.L. Autran, J.P. Lazarri, P. Pinard, « Properties of SiO<sub>2</sub> films deposited on silicon at low temperatures by plasma enhanced decomposition of hexamethyldisilazane », Journal of non-crystalline Solids, (1999), vol. 245, pp. 20-26.
- [6] M. Mehmood, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. Corros. Sci.
- [7] E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. Corros. Sci. 38 (1996), p. 279.
- [8] A.A. El Moneim, B.P. Zhang, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami et K. Hashimoto. Corros. Sci. 39 (1997), p. 305.