



**HAL**  
open science

# Étude des mécanismes de formation de phases dans des films minces du système ternaire Al-Cu-Fe

Fanta Haidara

► **To cite this version:**

Fanta Haidara. Étude des mécanismes de formation de phases dans des films minces du système ternaire Al-Cu-Fe. Matériaux. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2011. Français. NNT : . tel-00647911

**HAL Id: tel-00647911**

**<https://theses.hal.science/tel-00647911>**

Submitted on 3 Dec 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

Faculté des sciences et techniques de Saint-Jérôme

N° 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**Thèse de doctorat**

Présentée et soutenue publiquement par

**FANTA HAIDARA**

Pour obtenir le grade de docteur de l'université Paul CEZANNE

Discipline : Science des Matériaux

Ecole doctorale : Physique et Science de la Matière

<p><b>Étude des mécanismes de formation de phases dans des films minces du système ternaire Al-Cu-Fe</b></p>
--

Soutenue le 21 juillet 2011

Thèse dirigée par D. Mangelinck et M-C Record

**JURY**

<b>M. Fournée V.</b>	DR CNRS, Université de Nancy	Rapporteur
<b>M<sup>me</sup>. Nardou F.</b>	Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
<b>M. Valhas C.</b>	DR CNRS, ENSACIET, Toulouse	Examineur
<b>M. Mangelinck D.</b>	DR CNRS, Université Aix-Marseille III	Directeur de thèse
<b>M<sup>me</sup>. Record M-C.</b>	Professeur, Université Aix-Marseille III	Directeur de thèse
<b>M<sup>me</sup> Bergman C.</b>	DR Honoraire CNRS	Invitée

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Réactivité et Diffusion aux Interfaces » (RDI) à l'Institut Matériaux, Microélectronique et Nanoscience de Provence. Je tiens à remercier monsieur Rachid Bouchakour directeur de l'IM2NP pour son accueil.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur Vincent Fournée, directeur de recherche à l'institut Jean Lamour à Nancy et madame Françoise Nardou, Professeur à l'université de Limoges pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail. Je remercie également monsieur Constantin Vahlas, directeur de recherche au CIRIMAT à Toulouse d'avoir accepté être examinateur et président de jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement monsieur Dominique Mangelinck, Directeur de recherche au CNRS à l'IM2NP à Marseille et directeur de cette thèse d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir appris beaucoup de choses au niveau des fits et des simulations.

Je souhaiterais exprimer ma profonde reconnaissance à madame Marie Christine Record, Professeur à l'université Paul Cézanne à Marseille et directrice également de cette thèse pour avoir suivi de près ce travail et pour m'avoir fait partager son expérience. Je la remercie également pour sa disponibilité, ses qualités humaines et pour toutes les discussions relatives à l'avancement de cette thèse. Je n'oublierai jamais son soutien dans certains moments très difficiles, elle a su toujours trouver les mots pour me remotiver.

Mes remerciements vont également à madame Claire Bergman d'avoir accepté d'être invitée à cette thèse et pour le projet CMA (Complex Metallic Alloy).

Je remercie le réseau européen d'excellence CMA-NoE pour le soutien financier qu'il m'a accordé lors du « short term project » au début de cette thèse.

Je voudrais également remercier Benjamin Duployer, ancien Ingénieur d'études à l'IM2NP pour son aide tout au long de cette thèse sur la réalisation des dépôts qui ont été indispensables pour ce travail et pour sa bonne humeur. Je remercie aussi Benjamin Villeroy et Jean Marc Joubert de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est pour la synthèse des échantillons massifs.

J'ai sincèrement apprécié durant ces années de thèse la bonne ambiance et la solidarité qui règne entre les doctorants. Je tiens à les remercier tous (Abdoul Aziz, Ali, Amina, Boubecker, Federico, Ivan, Loezig, Omar, Roger) pour leur amitié et leur bonne humeur.

Mes remerciements vont également à toutes les autres personnes permanentes de l'équipe RDI (Réactivité et Diffusion aux Interfaces). Je tiens à remercier toutes les personnes sympathiques que j'ai pu rencontrer au cours de ces années dans l'équipe, je pense en particulier à Achour, Brahim, Chi, Gamra, , Rachid, Nikolina, Iurii, Lishi, Nassim, Toufik et Yaojuan.

Je remercie toutes les gestionnaires du laboratoire pour leur aide administrative et leur bonne humeur. Merci Adeline Pasquinelli pour l'organisation du beau pot pour ma soutenance.

Enfin je ne saurai finir sans exprimer ma profonde gratitude à ma famille, en particulier à mes parents et à mon oncle Ibrahima qui m'ont toujours apporté leur réconfort et leur soutien constant.

## SOMMAIRE

# Sommaire

Remerciements .....	2
Sommaire .....	2
Introduction .....	7
1. Généralités.....	10
1.1. La Diffusion .....	10
1.1.1. Mécanismes de diffusion.....	10
1.1.2. Equation de diffusion (Loi de Fick) .....	10
1.1.3. Solution de la deuxième équation de Fick .....	12
1.1.4. Equation de Nernst-Einstein.....	13
1.2. Formation de phases par réaction à l'état solide .....	15
1.2.1. Germination.....	15
1.2.2. Croissance d'une seule phase .....	17
1.2.3. Croissance linéaire parabolique : loi de Deal et Grove .....	19
1.2.4. Croissance simultanée de deux phases .....	22
1.2.5. Formation séquentielle de phases.....	23
1.2.6. Première phase formée dans les films minces.....	24
1.3. Revue bibliographique des systèmes étudiés .....	25
1.3.1. Les systèmes binaires constitutifs du système Al-Cu-Fe .....	25
1.3.1.1 Le binaire Al-Cu.....	25
a) Diagramme d'équilibres entre phases Al-Cu .....	25
b) Formation de phases dans le système Al-Cu en films minces .....	27
1.3.1.2 Le binaire Al-Fe .....	30
a) Diagramme d'équilibres entre phases Al-Fe .....	30
b) Formation de phases dans le système Al-Fe en films minces .....	32
1.3.1.3 Le binaire Cu-Fe.....	34
a) Diagramme d'équilibres entre phases Cu-Fe .....	34
b) Formation de phases dans le système Cu-Fe en films minces .....	35
1.3.2. Le système ternaire Al-Cu-Fe .....	35
1.3.2.1 Diagramme d'équilibre entre phases Al-Cu-Fe .....	35
1.3.2.2 Formation de phases dans le système Al-Cu-Fe en films minces .....	37
2. Elaboration et techniques de caractérisation .....	41
2.1. Pulvérisation cathodique .....	41

2.1.1.	Technique .....	41
2.1.2.	Procédure.....	42
2.2.	Elaboration par fusion à arc .....	42
2.2.1.	Technique .....	42
2.2.2.	Procédure expérimentale .....	44
2.3.	Recuit thermique Rapide .....	44
2.3.1.	Technique .....	44
2.3.2.	Procédure expérimentale .....	45
2.4.	Diffraction des rayons X .....	45
2.4.1.	Principe.....	45
2.4.2.	Méthode.....	47
2.4.3.	Procédure.....	49
2.5.	Mesure de résistance de surface .....	51
2.5.1.	Principe.....	51
2.5.2.	Procédure expérimentale .....	52
2.6.	Analyse calorimétrique différentielle.....	53
2.6.1.	Principe.....	53
2.6.2.	Procédure expérimentale .....	54
3.	Résultats .....	56
3.1.	Le système binaire Al-Cu.....	56
3.1.1.	Caractérisation après dépôt .....	56
3.1.2.	Etude de la formation de phase .....	57
3.1.2.1	Diffraction des rayons X in situ .....	57
3.1.2.2	Mesures de résistance de surface in situ.....	76
3.1.2.3	Mesures simultanées de DRX et de résistance in situ.....	79
3.1.2.4	Caractérisation par diffraction des rayons X après RTP .....	79
3.2.	Le système binaire Al-Fe .....	81
3.2.1.	Caractérisation après dépôt .....	81
3.2.2.	Etude de la formation de phase .....	82
3.2.2.1	Diffraction des rayons X in situ .....	82
3.2.2.2	Mesures de résistance de surface .....	89
3.3.	Le système binaire Cu-Fe.....	90
3.4.	Le système ternaire Al-Cu-Fe .....	91
3.4.1.	Caractérisation après dépôt .....	91

3.4.2.	Echantillon correspondant à la composition $\alpha$ -Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub> .....	92
3.4.3.	Etude de la formation de phases.....	92
3.4.3.1	Diffraction des rayons X in situ .....	92
3.4.3.2	Mesures de résistance in situ .....	93
3.4.4.	Echantillon correspondant à la composition de $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe .....	94
3.4.4.1	Diffraction des rayons X in situ .....	94
3.4.4.2	Mesures de résistance in situ .....	95
3.4.4.3	Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	96
3.4.5.	Echantillon correspondant à la composition de $\iota$ -Al <sub>62.5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub> .....	97
3.4.5.1	Diffraction des rayons X in situ .....	97
3.4.5.2	Caractérisation par DSC.....	100
3.4.5.3	Evolution de la résistance de surface en fonction de la température. ....	101
3.4.5.4	Formation des phases par RTP.....	103
3.4.5.5	Mesures couplées DRX et Rs in situ.....	105
3.4.6.	Echantillon correspondant à la composition de $\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe.....	106
3.4.6.1	Diffraction des rayons X in situ .....	106
3.4.6.2	Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	108
3.4.6.3	Mesures de résistance in situ .....	109
3.4.6.4	Mesures couplées DRX et Rs in situ.....	111
3.4.6.5	Caractérisation par DRX après traitement thermique par RTP.....	111
3.4.7.	Echantillon correspondant à la composition de Al <sub>33</sub> Cu <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> .....	112
3.4.7.1	Diffraction des rayons X in situ .....	112
3.4.7.2	Mesures de résistance de surface in situ.....	114
3.4.8.	Echantillon correspondant à la composition de Al <sub>15</sub> Cu <sub>55</sub> Fe <sub>30</sub> .....	115
4.	Discussion .....	118
4.1.	Le binaire Al-Cu.....	118
4.1.1.	Séquences de formation mises en évidence dans le système Al-Cu .....	118
4.1.2.	Comparaison avec les résultats de la littérature .....	122
4.1.3.	Simulation XRD et Rs du binaire Al-Cu.....	123
4.1.4.	Résistivité des phases Al-Cu .....	127
4.2.	Le binaire Al-Fe .....	128
4.2.1.	Séquences de formation mises en évidence dans le système Al-Fe.....	128
4.2.2.	Comparaison avec les résultats de la littérature .....	130
4.2.3.	Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger.....	131



4.2.4.	Résistivité des phases Al-Fe.....	132
4.3.	Le Ternaire Al-Cu-Fe.....	133
4.3.1.	Séquence de formation de phases dans le ternaire. ....	133
4.3.2.	Comparaison avec les résultats de la littérature .....	134
4.3.3.	Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger.....	136
4.3.4.	Simulation de la courbe de résistance Rs dans le ternaire.....	137
4.3.5.	Résistivité des phases ternaires .....	139
	Conclusion générale .....	141
	Annexe1 : Les caractéristiques de la phase i.....	144
	Annexe2 : Fiches JCPDS utilisées pour l'identification des phases .....	145

## INTRODUCTION

## Introduction

Les Alliages Métalliques Complexes (en Anglais CMAs, Complex Metallic Alloys), constituent une famille particulière d'alliages métalliques. Ils sont caractérisés par des structures cristallines basées sur des cellules unitaires géantes qui leur confèrent des propriétés exceptionnelles. Au sommet de la complexité se trouvent les quasicristaux dont leur structure ordonnée mais non périodique possède des symétries inexistantes en cristallographie classique (symétrie de rotation d'ordre 5 pour les formes icosaédriques et d'ordre 10 pour les formes décagonales).

Les alliages métalliques complexes correspondent à une famille de métaux qui combinent et développent des comportements originaux. Les métaux isolés comme Aluminium, Cuivre et Fer sont excellents conducteurs thermiques. Par contre la combinaison de ces trois métaux à une composition particulière, présente des propriétés d'isolation très importantes qui peuvent être utilisées dans les moteurs d'hélicoptères.

La formation d'un alliage par réaction à l'état solide fait partie des procédés de base de la métallurgie. Généralement, on obtient la formation de phases stables prévues par le diagramme d'équilibres entre phases : c'est le domaine de la métallurgie classique et des matériaux massifs. Les films minces font appel à une métallurgie qui doit tenir compte des dimensions réduites et des effets de surface et d'interface importants par rapport à ceux de volume.

L'objectif de cette thèse est de comprendre le mécanisme de formation des phases du système ternaire Al-Cu-Fe, en particulier de la phase quasicristalline  $i\text{-Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ , et de déterminer la relation, si elle existe, entre la séquence de formation des phases dans ces films minces et le diagramme d'équilibre entre phases.

Nous avons pour cela tout d'abord étudié les mécanismes de formation de phase des systèmes binaires Al-Cu, Al-Fe et Cu-Fe. Notre étude a ensuite été étendue au système ternaire Al-Cu-Fe. Afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance et d'obtenir des données cinétiques relatives à la formation des phases, nous avons utilisé des modèles théoriques pour ajuster les données expérimentales.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Dans le chapitre 1, nous rappelons les principes de la diffusion, les différents mécanismes mis en jeu lors de la formation de phases par réaction à l'état solide. Nous présentons également

les diagrammes d'équilibres de chacun des systèmes ainsi que les travaux déjà reportés dans la littérature sur les systèmes étudiés.

Le chapitre 2 présente les procédures expérimentales utilisées dans ce travail. Il décrit la préparation des échantillons ainsi que les techniques de caractérisations utilisées en précisant les conditions expérimentales de ce travail. Les techniques utilisées sont la diffraction des rayons X « in et ex situ », les mesures de résistance de surface et l'analyse calorimétrique différentielle.

Le chapitre 3 présente les résultats expérimentaux ainsi que leur description. Nous commençons par des échantillons binaires des systèmes Al-Cu, Al-Fe, Cu-Fe puis nous présentons les résultats obtenus pour différentes compositions ternaires. Le couplage de plusieurs techniques de caractérisation utilisées pour un même échantillon permet de mieux comprendre les mécanismes de formation de phases.

Le chapitre 4 complète le chapitre précédent. Il permet de récapituler les différents résultats, de les interpréter et de les discuter en les comparant aux données de la littérature. Il présente également des données cinétiques obtenues à partir des résultats expérimentaux en utilisant des modèles théoriques de croissance de phases et des valeurs de résistivité mesurées sur des phases binaires et ternaires.

**CHAPITRE 1**  
**GENERALITES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

# 1. Généralités

## 1.1. La Diffusion

La diffusion réactive [1989Phi] se compose de deux phénomènes principaux : la diffusion des éléments à travers la phase qui se forme et la réaction entre les éléments à l'interface. Les formations de phases que nous étudierons dans cette étude sont des exemples de cette diffusion réactive.

### 1.1.1. Mécanismes de diffusion

Les phénomènes de la diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages [1966Add, 1985Phi]. La diffusion est un phénomène de transfert atomique activé thermiquement qui, dans un solide, correspond aux déplacements des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. La migration des particules est due à un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de contrainte) ou encore thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion. Dans un réseau cristallin, la migration des atomes est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains). Il y a deux principaux mécanismes de diffusion d'atomes à travers un solide qui sont préférentiellement mis en jeu suivant le site occupé par les atomes considérés.

Les atomes de substitution diffusent préférentiellement par un mécanisme lacunaire, les atomes migrent par l'intermédiaire de sites vacants (ou lacunes). Les plus petits atomes dans les interstices de la maille cristalline peuvent migrer d'un site interstitiel à un autre.

### 1.1.2. Equation de diffusion (Loi de Fick)

Le phénomène de diffusion a été introduit pour la première fois par Fick (1855). Ainsi, la première loi de Fick est basée sur l'hypothèse que le flux de matière par unité de surface et de temps est proportionnel au gradient de la concentration.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

$J$  est le flux d'atomes par unité de surface et de temps en  $\text{at.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$

$C$  est la concentration en  $\text{at.cm}^{-3}$  et  $\frac{\partial C}{\partial x}$  est le gradient de concentration

$D$  est le coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  et  $x$  la distance de diffusion en  $\text{cm}$ .

Cette équation permet de déterminer le coefficient de diffusion dans le cas où le gradient de concentration est constant dans le temps (régime permanent).

En régime non permanent, c'est-à-dire lorsque le flux dépend du temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan, en écrivant qu'il y a conservation de la matière diffusante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.2)$$

En combinant les deux équations et en supposant que le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant de la concentration, on obtient l'équation de diffusion appelée généralement deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

C'est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de déterminer les conditions initiales et les conditions aux limites.

### Loi d'Arrhenius

La diffusion est un phénomène activé thermiquement. Le coefficient de diffusion suit en général une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (1.4)$$

Les termes  $D_0 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  et  $E_a (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$  sont caractéristiques du mécanisme de la diffusion.

Le terme pré exponentiel  $D_0$  correspond à la probabilité de trouver un site vacant pour pouvoir réaliser le saut.

$E_a$  est l'énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ; elle correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

$T$  est la température en Kelvin et  $K_B$  est la constante Boltzmann.

### 1.1.3. Solution de la deuxième équation de Fick

La solution de l'équation (1.3), dont l'expression analytique dépend des conditions aux limites du système étudié, donne la forme des profils de concentration  $C(x,t)$ . Les solutions principales sont décrites brièvement dans cette partie.

1) Dans le cas où l'élément diffusant est déposé sous forme d'une couche mince, à la surface de l'échantillon :

- conditions initiales :  $t = 0, x \geq 0 \quad C(x,0) = \delta(x) \cdot C_i + C_0$

Où  $\delta$  est la distribution de Dirac,  $C_i$  la concentration initiale en surface et  $C_0$  la concentration initiale en volume

- conditions aux limites :  $\forall t > 0, x = 0 \quad J(0,t) = 0$

L'équation de Fick admet une solution de forme gaussienne :

La solution de l'équation de Fick est (1.5) :

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.5)$$

2) Dans le cas où la concentration superficielle est constante :

- conditions initiales  $t = 0, x > 0$  et  $C(x,0) = C_0$

- conditions aux limites  $\forall t > 0, x = 0$  et  $C(0,t) = C_s$

L'équation de Fick admet comme solution :

$$\frac{C(x,t) - C_s}{C_0 - C_s} = \operatorname{erf}\left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.6)$$

Où  $\operatorname{erf}$  désigne la fonction d'erreur ou intégrale de Gauss :

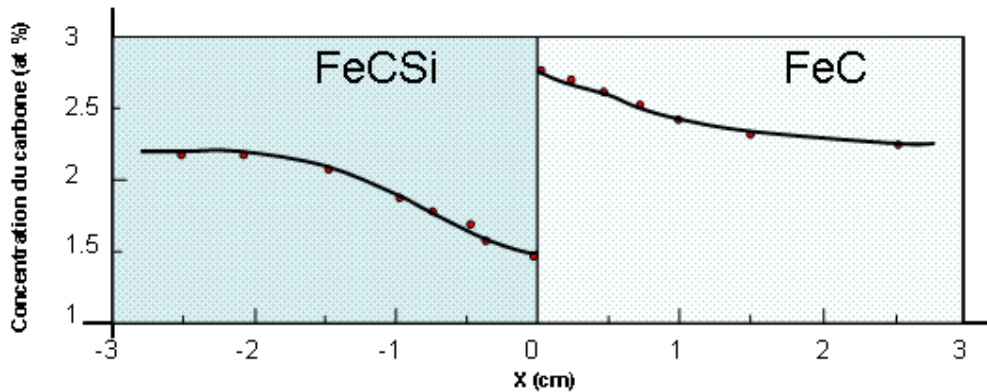
$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad (1.7)$$



### 1.1.4. Equation de Nernst-Einstein

La loi de Fick est basée uniquement sur la proportionnalité entre le flux d'atomes et le gradient de concentration mais elle ne tient pas compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir sur la diffusion. Cette limitation est parfaitement illustrée à travers l'expérience de Darken [1953Dar, 1989Phi]. Cette expérience porte sur le couple de diffusion FeC/FeCSi avec la même concentration de carbone. La loi de Fick ne prévoit aucun mouvement d'atomes de carbone puisque  $C_c^{FeC} = C_c^{FeCSi}$ . Or, les auteurs ont observé un appauvrissement de la concentration en carbone du côté de FeCSi au profit de FeC, comme le montre la Figure 1.1.

Ce phénomène a été expliqué par le fait que le silicium accroît l'activité thermodynamique du carbone qui va donc migrer vers la région pauvre en silicium.



**Figure 1.1 :** Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi.

Ainsi, la force motrice de la diffusion du carbone ne dépend pas du gradient de concentration, mais du gradient de potentiel chimique.

Dans ce système et de manière générale, le déplacement des atomes est décrit avec loi de Nernst-Einstein qui tient compte des potentiels chimiques des constituants du couple de diffusion.

$$J_i = -X_i N \frac{D_i}{K_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1.8)$$

$X_i$  est la fraction atomique de l'élément  $i$  dans la phase considérée (sans unité).

$N$  est le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase ( $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$K_B$  est la constante de Boltzmann ( $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ )

$T$  est la température (K)

$\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$  est le gradient de potentiel chimique dans la phase (eV.cm<sup>-1</sup>.at<sup>-1</sup>)

Le potentiel chimique  $\mu_i$  est donné par l'expression suivante :

$$\mu_i = K_B T \log(a_i) = K_B T \log(\gamma_i X_i) \quad (1.9)$$

$a_i$  est l'activité thermodynamique de l'élément diffusant  $i$

$\gamma_i$  est le coefficient d'activité thermodynamique de l'élément  $i$

En combinant les équations ci-dessus, l'équation de Nernst-Einstein s'écrit :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \left( 1 + \frac{C_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx} \right) \quad (1.10)$$

Avec  $C = N.X$ .  $C$  est la concentration en (at.cm<sup>-3</sup>)

Si la diffusion est isotopique, cela correspond à une solution infiniment diluée pour laquelle  $\gamma = 1$  et donc on retrouve l'équation de Fick. De même, on retrouve l'équation de Nernst-Einstein à partir de la loi Fick dite « loi de Fick généralisée ».

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{KT} FC \quad (1.11)$$

Où  $F$  représente la somme des forces agissant sur le système. Dans le cas des forces chimiques, cette force est définie comme étant proportionnelle au gradient de potentiel chimique :

$$F = KT \frac{C}{\gamma} \frac{d\gamma}{dC} \quad (1.12)$$

## 1.2. Formation de phases par réaction à l'état solide

Dans cette partie, nous détaillerons les phénomènes mis en jeu pour former une phase par réaction à l'état solide. Ces phénomènes sont la germination, la réaction aux interfaces et le transport de la matière à travers la phase formée. Ensuite, nous décrirons les équations qui correspondent à la cinétique de chacun des phénomènes.

La formation d'une nouvelle phase peut être divisée en deux étapes distinctes, la germination et la croissance.

### 1.2.1. Germination

La germination est la première étape de la formation d'une phase, elle a lieu lorsque la création d'un embryon de la phase diminue l'énergie du système. Selon les conditions thermodynamiques, ce germe pourra croître ou disparaître.

Dans certaines conditions, la germination d'une phase est difficile, en effet pour la germination le gain d'énergie volumique doit être supérieur ou égal à l'énergie que coûte la création d'une interface supplémentaire. Si ce n'est pas le cas, il faudra augmenter la température afin de combler ce déficit en énergie. La germination joue un rôle important sur la formation de phase en films minces [1988Heu].

Dans le cas d'une germination homogène, la germination d'une phase  $\beta$  à une température donnée dépend de trois paramètres:

- L'énergie de volume : la phase  $\beta$  est stable, la création d'un volume  $V$  de la phase  $\beta$  entraîne une baisse de l'énergie libre volumique de  $-V\Delta G_v$ .
- L'énergie de surface : on suppose que les énergies d'interface sont isotropes, et identiques, la création d'une interface d'aire  $S$ , augmente l'énergie libre de  $S\gamma$ .
- Les contraintes : en général, lors de formation de la phase  $\beta$ , il y a une variation de volume, ce qui augmente l'énergie libre de  $V\Delta G_s$ .

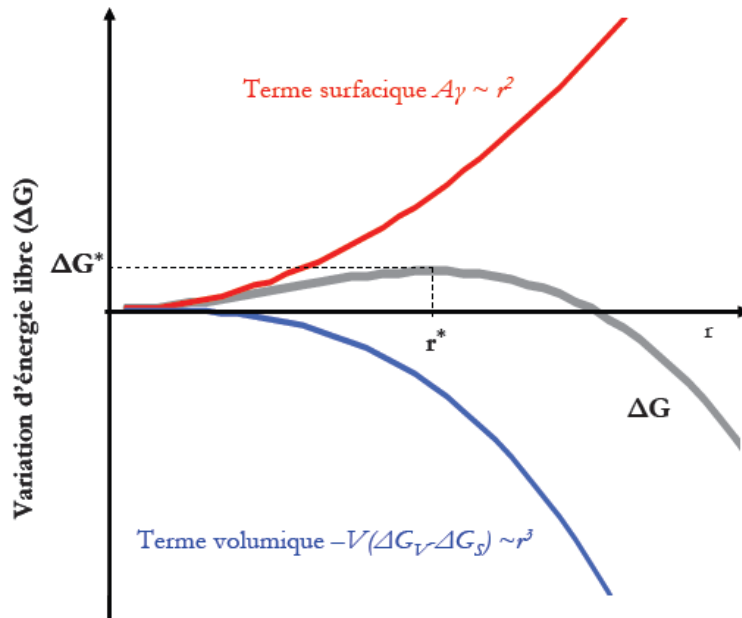
La variation de l'énergie totale change donc de la façon suivante :

$$\Delta G = V\Delta G_v + V\Delta G_s + S\gamma \quad (1.13)$$

Si on néglige la variation de  $\gamma$  avec les orientations des interfaces et qu'on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure  $r$ , la variation de l'énergie libre totale (Figure 1.2) devient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.14)$$

Une représentation schématique de l'évolution de  $\Delta G$  en fonction du rayon  $r$  est présentée en Figure 1.2 .



**Figure 1.2 :** Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.

$\Delta G^*$  est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique  $r^*$ . La dérivation de l'équation (1.14), nous permet de déduire le rayon critique du germe : et aussi l'énergie d'activation  $\Delta G^*(r^*)$ .

Le rayon critique  $r^*$ , correspondant au maximum de la courbe l'enthalpie libre s'écrit donc :

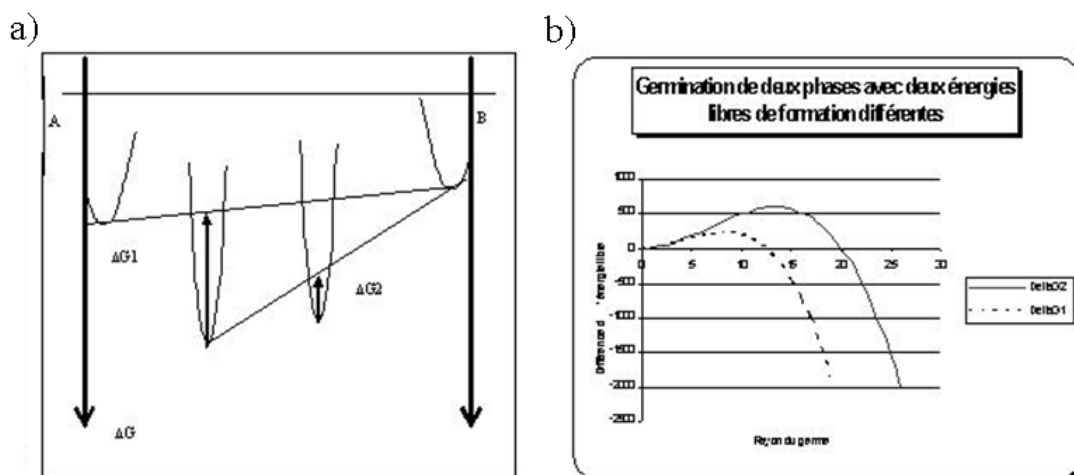
$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (1.15)$$

En remplaçant l'expression du rayon critique dans l'équation (1.14), nous pouvons en déduire l'énergie libre critique ou l'énergie de la barrière de germination :

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (1.16)$$

Lorsque le germe dépasse son rayon critique, la croissance de ce germe l'emporte par la suite. Ce mécanisme permet d'expliquer l'absence dans la séquence de formation, de phases prévues par le diagramme de phases.

En général, les premières phases ne rencontrent pas de difficulté de germination car le gain d'énergie libre est très élevé. Mais au fur et à mesure des formations successives, le système se rapproche de l'équilibre, le gain d'énergie libre est de plus en plus faible et le terme d'énergie d'interface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir.



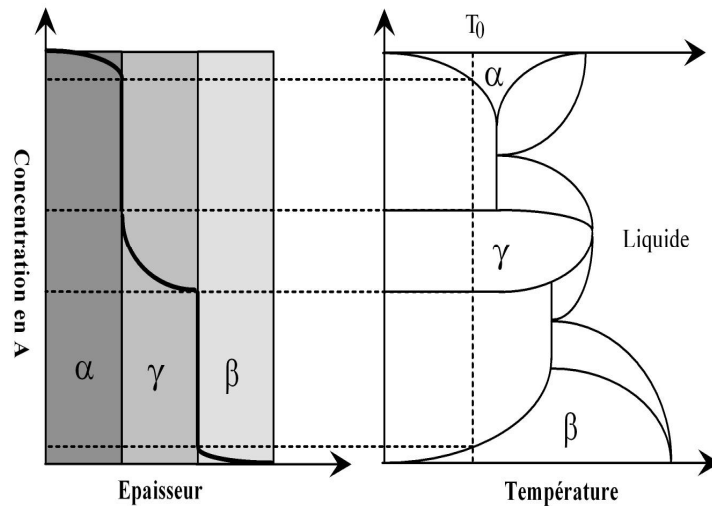
**Figure 1.3 :** a) diagramme d'énergie libre et b) germination de deux phases successives.

La Figure 1.3 présente les courbes d'énergie libre de deux phases se formant successivement. Le diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration illustre la diminution d'énergie libre au fur et à mesure de la formation séquentielle des composés. Le gain d'énergie libre de la formation de la phase 2 devient faible. Nous constatons que la germination est plus difficile pour la phase 2 que pour la phase 1.

### 1.2.2. Croissance d'une seule phase

Considérons un couple de diffusion constitué de deux corps purs hors équilibre en contact A ( $\alpha$ ) et B ( $\beta$ ). Supposons qu'il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable  $\gamma$  à une température donnée  $T_0$ .

La Figure 1.4 illustre la réaction à l'état solide de ce couple de diffusion. La partie de droite représente le diagramme de phase du système binaire  $AB$  et la partie gauche montre la variation de la concentration de l'élément  $A$  dans les différentes phases  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant aux solutions solides  $A$  et  $B$  contenant respectivement l'élément  $A$  et  $B$ .



**Figure 1.4 :** Profil de concentration de l'élément  $A$  (partie gauche) prédit par le diagramme de phases (partie droite) pour le couple  $A/B$  après traitement thermique à une température  $T_0$ .

Prenons l'exemple d'une phase intermétallique  $A_pB_q$  ( $\gamma$ ) qui se forme à partir d'un métal pur  $A$  déposée sur un substrat  $B$ . La croissance  $A_pB_q$  nécessite trois étapes [1993Gas].

- La création d'une interface supplémentaire
- La diffusion de  $A$  (ou  $B$ ) à travers  $A_pB_q$ .
- La réaction chimique entre  $A$  et  $B$  aux interfaces  $A/A_pB_q$  et ou  $A_pB_q/B$  qui conduit à la formation du composé intermédiaire :  $(pA + qB \rightarrow A_pB_q)$ .

Au début de la réaction, l'épaisseur de la phase  $A_pB_q$  est petite, l'élément  $A$  (ou  $B$ ) est toujours disponibles aux deux interfaces. La croissance  $A_pB_q$  est donc uniquement limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé. L'épaisseur  $e(t)$  de la phase  $A_pB_q$  augmente linéairement avec le temps selon la formule suivante :

$$e(t) = K_r t \quad (1.17)$$

Où  $K_r$  est une constante caractéristique de réaction ( $\text{cm.s}^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur de la phase ( $\text{cm}$ ) et  $t$  le temps en ( $s$ ).

Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes  $A$  et  $B$  ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de  $A_pB_q$  n'est plus limitée par la réactivité interfaciale mais par le nombre d'atomes qui atteignent cette interface. L'épaisseur  $e(t)$  de la phase  $A_pB_q$  suit une loi en  $\sqrt{t}$  [1989Phi] caractéristique d'un phénomène par la diffusion.

$$e^2(t) = K_d t \quad (1.18)$$

Où  $K_d$  est une constante caractéristique de diffusion ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur de la phase (cm) et  $t$  le temps en (s).

### 1.2.3. Croissance linéaire parabolique : loi de Deal et Grove

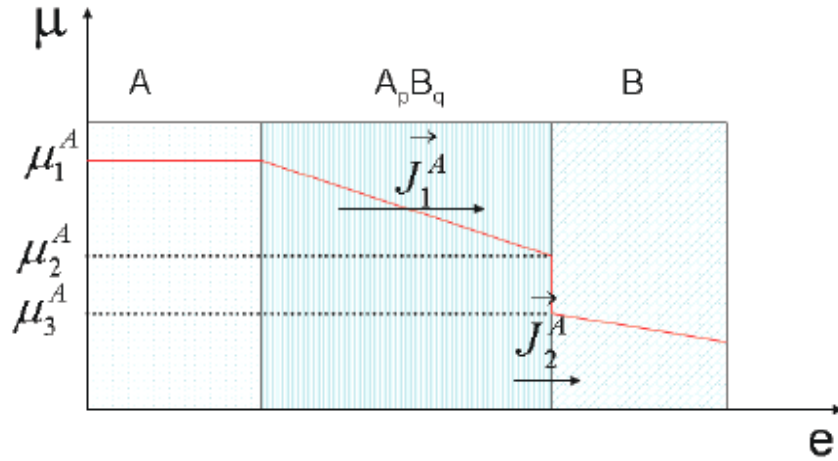
La croissance de la phase formée suivant la normale à la surface se fait par deux processus, la diffusion d'au moins un élément à travers la couche et la réaction à l'autre interface. C'est le processus le plus lent qui sera limitant et définira la cinétique de croissance.

Au début de la réaction, la croissance est généralement limitée par la réaction à l'interface et l'épaisseur de la phase en croissance est linéaire avec le temps. Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes  $A$  et  $B$  ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de la phase n'est plus limitée par la réactivité interfaciale mais par le flux d'atomes au travers de la phase. L'épaisseur de la phase suit alors une loi en racine du temps caractéristique d'un phénomène limité par la diffusion. C'est la croissance « linéaire-parabolique ».

Cette loi a été formalisée par Evans en 1924 [1924Eva], puis observée par Deal et Grove en 1965 [1965Dea], dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle tient en compte deux phénomènes qui régissent la croissance : la diffusion et la réaction à l'interface.

Supposons que, dans un couple de diffusion  $A/B$  dans lequel la phase  $A_pB_q$  est en équilibre entre  $A$  et  $B$ ,  $A$  est la seule espèce mobile.

La variation du potentiel chimique de  $A$  dans les différentes phases est représentée sur la Figure 1.5.



**Figure 1.5 :** Variation du potentiel chimique de A en fonction de la distance dans le couple de diffusion A/B

Supposons que la croissance de cette phase ne se fait que dans la direction normale à la surface. Le flux de A dans cette phase  $A_p B_q$  s'écrit alors :

$$J_1^A = -X_A N \frac{D_A}{K_B T} \frac{(\mu_2^A - \mu_1^A)}{e} \quad (1.19)$$

Où  $X_A$  est la fraction atomique de l'élément A  $\left( X_A = \frac{p}{p+q} \right)$ ,  $N$  est le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase,  $D_A$  est le coefficient de diffusion de A dans la phase  $A_p B_q$ .

Le flux de A à travers l'interface  $A_p B_q / B$  est donné par l'équation suivante :

$$J_2^A = -X_A N v_A \frac{(\mu_3^A - \mu_2^A)}{K_B T} \quad (1.20)$$

Où  $v_A$  correspond à la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent les flux  $J_1^A$  et  $J_2^A$  sont égaux, nous pouvons donc égaliser les équations de flux et exprimer  $\mu_2^A$  en fonction de  $\mu_1^A$  et  $\mu_3^A$ .

$$\mu_2^A = \frac{(v_A e \mu_3^A + D_A \mu_1^A)}{D_A + v_A e} \quad (1.21)$$



Nous pouvons donc substituer dans l'expression l'un des deux flux et si nous injectons l'expression de  $\mu_2^A$  dans la formule du flux, nous déduisons son expression en fonction de  $\mu_1^A$  et  $\mu_3^A$  suivant la relation suivante :

$$J_1^A = -\frac{X_A N}{K_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad (1.22)$$

D'autre part, l'accroissement d'épaisseur de la phase  $A_p B_q$  est proportionnel au flux, on peut donc écrire :

$$J_1^A = \frac{1}{\Omega} \frac{de}{dt} = -\frac{X_A N}{K_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad (1.23)$$

Où  $t$  est le temps et  $\Omega$  est le volume atomique.

Intégrons cette relation en supposant la condition initiale  $t = 0$ , l'épaisseur de la phase est nulle ( $e = 0$ ).

$$\int_0^e (D_A + v_A e) de = \int_0^t -\frac{\Omega X_A N D_A v_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) dt \quad (1.24)$$

On déduit l'expression de l'évolution de l'épaisseur de la phase formée en fonction du temps :

$$\frac{e^2}{2} + \frac{D_A e}{v_A} = \frac{\Omega X_A N D_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t \quad (1.25)$$

a. Lorsque l'épaisseur  $e$  est très faible on a  $\frac{e^2}{2} \ll \frac{D_A e}{v_A}$  et cette expression devient :

$$\text{Pour } e \ll 1 \quad e = -\frac{\Omega x_A N v_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t = K_i t \quad (1.26)$$

La croissance est linéaire, donc aux faibles épaisseurs (début de formation), c'est la réaction qui limite la formation du composé.

Pour de grandes épaisseurs,  $\frac{e^2}{2} \gg \frac{D_A e}{v_A}$  et l'expression de l'épaisseur devient : Pour  $e \gg 1$

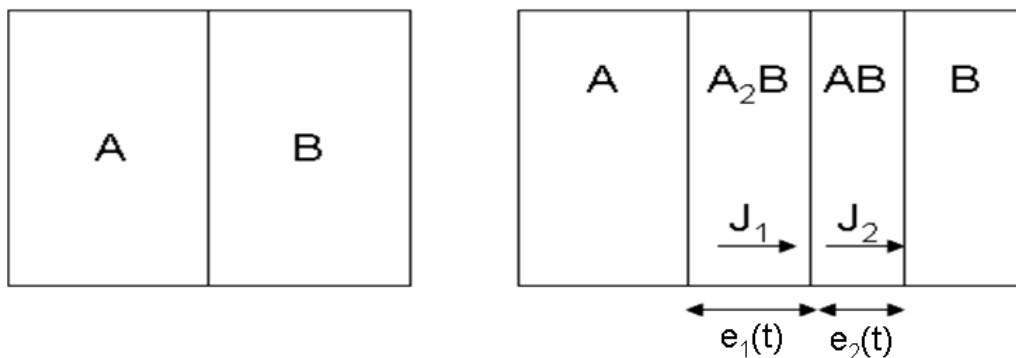
$$e^2 = -\frac{2\Omega x_A N D_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t = K_d t \quad (1.27)$$

L'épaisseur varie en racine carré du temps. La croissance est dite parabolique. On définit donc deux régimes de croissance différents pour les petites et grandes épaisseurs. La transition d'un régime au suivant est progressive, cependant, on peut définir une épaisseur caractéristique pour le changement de régime de croissance :

$$e_{1/2} = \frac{K_d}{K_r} \quad (1.28)$$

#### 1.2.4. Croissance simultanée de deux phases

Prenons maintenant le cas d'une croissance simultanée de plusieurs phases en équilibre dans un couple de diffusion  $AB$ . Dès que nous avons deux phases qui croissent simultanément, la situation se complique car la cinétique de croissance de chaque phase dépend non seulement de ses propres caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les autres phases présentes dans le couple de diffusion  $A/B$  [1993Gas]. Afin de simplifier le système, limitons nous au cas où deux phases ( $A_2B$  et  $AB$ ) se forment simultanément. En supposant que seule l'espèce  $A$  est mobile dans un couple de diffusion  $A/B$ , les flux de l'espèce diffusante à travers les phases  $A_2B$  et  $AB$  sont respectivement  $J_1^A$  et  $J_2^A$  ;  $e_1(t)$  et  $e_2(t)$  sont respectivement les épaisseurs des phases  $A_2B$  et  $AB$  (Figure 1.6).

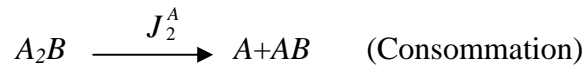
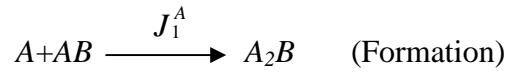


**Figure 1.6 :** Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases  $A_2B$  et  $AB$  par réaction à l'état solide entre deux éléments  $A$  et  $B$ .

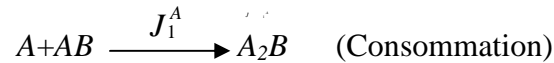
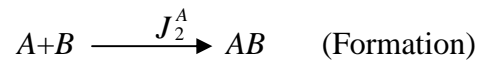
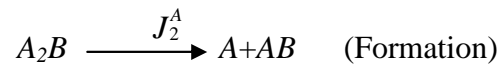
Dans ce système, la croissance de la phase  $A_2B$  se produit à l'interface  $A_2B/AB$  par la diffusion de l'élément  $A$  à travers la phase  $A_2B$  puis par sa réaction avec  $AB$ .

La phase  $AB$  croît quant à elle aux deux interfaces  $A_2B/AB$  et  $AB/B$ . En effet, à la première interface le composé  $A_2B$  se dissocie pour former  $AB$  en libérant un atome de  $A$  qui diffuse

jusqu'à la seconde interface avec un flux pour réagir avec l'élément  $B$  et former  $AB$ . Autrement-dit la formation de la phase  $A_2B$  est régie par les deux réactions suivantes :



Et la formation de la phase  $AB$  est régie par les réactions suivantes :



On en déduit donc les équations donnant la variation des taux de croissance des deux phases  $A_2B$  et  $AB$  formées simultanément :

$$\frac{d e_1}{dt} = J_1^A - J_2^A \quad (1.29)$$

$$\frac{d e_2}{dt} = 2J_2^A - J_1^A \quad (1.30)$$

$e_1$ ,  $e_2$  sont respectivement les épaisseurs des deux phases  $A_2B$  et  $AB$ .

Nous constatons d'après les équations précédentes que la variation de l'épaisseur de chacune des phases ( $A_2B$ ,  $AB$ ) dépend des deux flux  $J_1^A$  et  $J_2^A$ . Il y aura autant de facteurs que de phases en formation simultanée. Ceci montre le couplage qui existe entre les taux de croissance des différentes phases qui se forment simultanément.

### 1.2.5. Formation séquentielle de phases

Le problème de la croissance séquentielle a été abordé par plusieurs auteurs [1986Heu,1982 Gös]. La formation séquentielle est expliquée par une instabilité cinétique due à une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion dans les phases en croissance [1993Gas]. L'instabilité cinétique peut être présentée de la façon suivante : lorsque deux phases croissent simultanément, leurs épaisseurs respectives sont données par

les équations du paragraphe précédent (1.29) et (1.30), le taux de croissance d'une phase donnée ne dépend donc pas uniquement des caractéristiques propres de cette phase mais des caractéristiques de toutes les phases formées. Supposons que chaque phase ait une croissance linéaire parabolique, on peut imaginer une situation dans laquelle le flux de la phase 1 est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase 2 est contrôlé par le taux de réaction. On a alors  $J_1 = \alpha/e_1$  et  $J_2 = R_2$  ( $R_2$  est proportionnel au temps de la réaction).

$$\frac{de_1}{dt} \propto \frac{\alpha}{e_1} - R_2 \quad \text{et} \quad \frac{de_2}{dt} \propto 2R_2 - \frac{\alpha}{e_1} \quad (1.31)$$

La phase 2 commencera à croître quand :  $\frac{de_2}{dt} > 0$  c'est-à-dire lorsque  $e_1 > \frac{\alpha}{2R_2}$ .

Cela définit une épaisseur critique que la phase 1 doit atteindre avant que la phase 2 ne commence à se former. Cette épaisseur est donc fixée par le taux de réaction de la phase 2 et par la capacité de diffusion dans la phase 1 est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film, le film métallique est alors consommé complètement avant que les autres phases ne croissent ce qui conduit à une formation séquentielle [1994Heu, 1969Har].

### 1.2.6. Première phase formée dans les films minces

Pour prédire la première phase formée en films minces, plusieurs règles ont été formulées [1986Heu, 1995Heu]. La règle la plus généralement admise a été donnée par d'Heurle et Gas pour la première fois en 1986, puis détaillée par les mêmes auteurs en 1995. Seuls les mécanismes de diffusion lacunaire sont pris en compte au cours de la diffusion réactive. Prenons l'exemple d'un système binaire AB constitué de plusieurs phases. Pour savoir lequel des composés  $A_3B$  ou  $AB_3$  se formera en premier, nous considérons que la diffusion de A(B) dans  $A_3B(AB_3)$  est du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de A(B) dans A(B). La phase qui se formera en premier sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite.

Autrement dit :

- Si  $(D_{A/A3B} \approx D_{A/A}) > (D_{B/AB3} \approx D_{B/B})$  alors  $A_3B$  se formera en premier.
- Si  $(D_{B/AB3} \approx D_{B/B}) > (D_{A/A3B} \approx D_{A/A})$  alors  $AB_3$  se formera en premier.

### 1.3. Revue bibliographique des systèmes étudiés

#### 1.3.1. Les systèmes binaires constitutifs du système Al-Cu-Fe

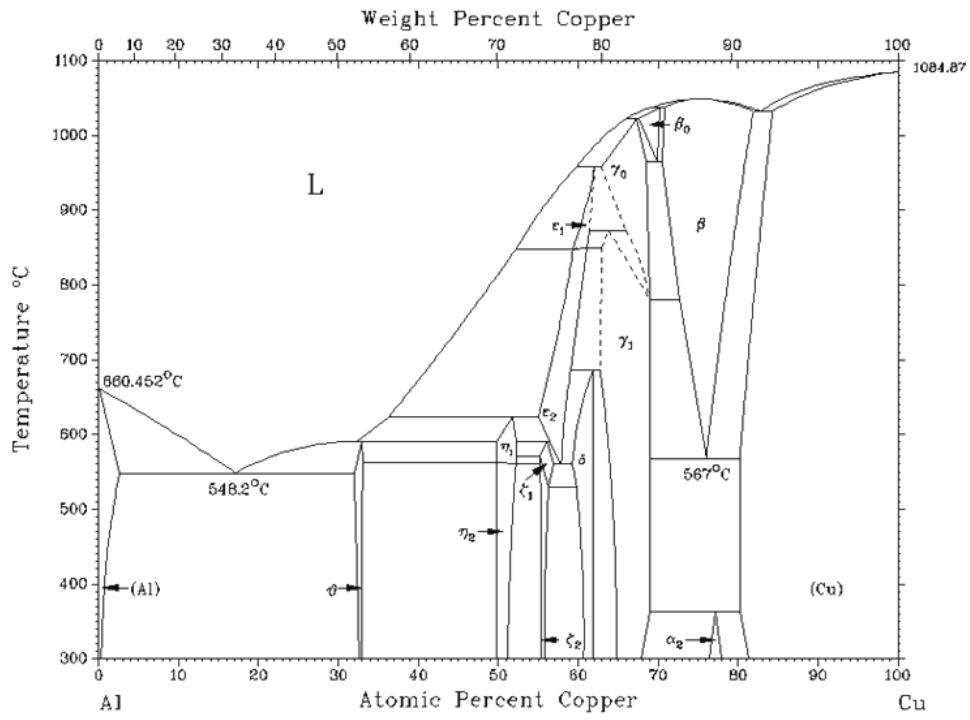
Nous allons tout d'abord présenter brièvement les diagrammes d'équilibres entre phases des systèmes binaires concernés : Al-Cu, Al-Fe et Fe-Cu. Nous exposerons ensuite les principaux résultats des études reportées à ce jour dans la littérature sur la formation des phases en films minces.

##### 1.3.1.1 Le binaire Al-Cu

###### a) Diagramme d'équilibres entre phases Al-Cu

Le diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Al-Cu reporté par Massalski [1986Mas] est présenté sur la Figure 1.7. Il fait apparaître à basses températures ( $T < 350^\circ\text{C}$ ), 6 phases intermédiaires  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ ,  $\eta_2(\text{AlCu})$ ,  $\xi_2(\text{Al}_3\text{Cu}_4)$ ,  $\delta(\text{Al}_2\text{Cu}_3)$ ,  $\gamma_2(\text{Al}_4\text{Cu}_9)$  et  $\alpha_2$ , et des solutions solides terminales (Al) et (Cu). La solution solide basée sur Cu s'étend jusqu'à 82 at.% Cu à  $300^\circ\text{C}$ . La limite de solubilité du cuivre dans l'aluminium est inférieure à 1 at. % pour cette température. A plus hautes températures, apparaissent de nouvelles phases intermédiaires :  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\gamma_0$ ,  $\beta$ ,  $\beta_0$ .

Dans le Tableau 1.1 sont répertoriés le système cristallin, les paramètres de mailles ainsi que les températures de fusion ou de décomposition des phases intermédiaires existant à basses températures. Les données cristallographiques sont issues des fiches JCPDS [ICDD]. Les températures de fusion ou décomposition proviennent du diagramme de phases (Figure 1.7).



**Figure 1.7 :** Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Al-Cu

**Tableau 1.1:** Données cristallographiques et températures de fusion ou décomposition des phases intermédiaires existant à basses températures ( $T < 350^{\circ}\text{C}$ ) dans le système Al-Cu.

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Température de fusion ou de décomposition ( $^{\circ}\text{C}$ )
Al	Cubique	Fm-3m	$a = b = c = 4,0494$	660
Cu	Cubique	Fm-3m	$a = b = c = 3,6150$	1084
$\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$	Tétragonal	14/mcm	$a = b = 6,0654, c = 4,8732$	591
$\eta_2\text{-AlCu}$	Monoclinique	C2/m	$a = 12,066, b = 4,105, c = 6,913$	590
$\xi_2\text{-Al}_3\text{Cu}_4$	Orthorhombique	Imm2	$a = 4,0972, b = 7,0313, c = 2,8749$	570
$\delta\text{-Al}_2\text{Cu}_3$	Rhomboédrique	R3mh	$a = b = 12,266, c = 15,109$	686
$\gamma_1\text{-Al}_4\text{Cu}_9$	Cubique	P-43m	$a = b = c = 8,7023$	873
$\alpha_2$	Cubique	Fm-3m	$a = b = c = 3,6240$	363

### b) Formation de phases dans le système Al-Cu en films minces

Des nombreuses études ont déjà été réalisées sur la formation de phases dans le système Al-Cu.

Gershinskii et al [1977Ger] ont réalisé les dépôts séquentiels de Cu et d'Al par condensation sur un substrat de verre. Le rapport des épaisseurs déposées ( $e_{\text{Cu}}/e_{\text{Al}} = 0,8$ ) correspond à une composition de 53 % Cu. Les auteurs ont ensuite traités thermiquement ces échantillons.

Ils observent la formation de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  après un recuit à  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 10 min et de AlCu après un recuit à  $250^{\circ}\text{C}$  pendant 20 min. Dans ce dernier cas  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , en très faible quantité a également été observé.

Campisano et al [1978Cam] ont déposé séquentiellement les bicouches Al-Cu par évaporation sur des substrats d'aluminium ou du verre. Les auteurs ont observé la formation de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Cette étude a été effectuée lors de recuit des échantillons dans un four sous vide à  $160^{\circ}\text{C}$  et à  $200^{\circ}\text{C}$ . Le rapport des épaisseurs déposées est  $e_{\text{Cu}}/e_{\text{Al}} = 0,53$ , il correspond à une composition de 43 at.% Cu.

Rajan et al [1980Raj] ont déterminé la séquence de formation de phases dans des films minces Al/Cu en utilisant la microscopie électronique à transmission. Les films ont été obtenus par évaporation sur un substrat monocristallin de NaCl (100). Ces auteurs ont observé la présence de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  après un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Le rapport des épaisseurs Cu/Al est 0,45, il correspond à une composition de 39 at.% Cu. Des traitements thermiques effectués sur ces échantillons pendant 30 et 90 min à  $500^\circ\text{C}$  montre que seule la phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  est présente.

Jiang et al [1993Jia] ont étudié les réactions dans des multicouches Al/Cu entre 27 et  $347^\circ\text{C}$  en utilisant l'analyse calorimétrie différentielle (DSC) et la microscopie électronique à transmission (MET). Les dépôts de multicouches Al/Cu ont été réalisés par pulvérisation cathodique. Les multicouches sont composées de 15 bicouches. La proportion du cuivre est beaucoup plus élevée que celle de l'aluminium, elle est de l'ordre de 90 at. %. Les résultats montrent la formation de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  puis de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Les auteurs proposent les réactions suivantes pour la formation de ces phases :  $\text{Cu} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$  et  $7\text{Cu} + 2\text{Al}_2\text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

La formation de ces phases est contrôlée par la diffusion interfaciale et la diffusion aux joints de grains. Les énergies d'activation ont été déterminées pour la formation de chacune des phases, les valeurs obtenues sont respectivement 0,78 eV et 0,83 eV pour  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

Vandenberg et al [1982Van] ont étudié par diffraction des rayons X in situ, la séquence de formation des phases lors la réaction entre deux couches minces de Al et de Cu déposées par évaporation sur un substrat de silicium oxydé avec des pourcentages atomiques de cuivre sur aluminium variant de 5/1 à 1/2 dans une gamme de températures comprises entre 35 et  $500^\circ\text{C}$ . Le composé  $\text{Al}_2\text{Cu}$  apparaît très tôt dès  $130^\circ\text{C}$ , accompagné de la phase  $\beta\text{-AlCu}_3$  à  $170^\circ\text{C}$ .

La présence de ces deux phases a été mise en évidence dans tous les échantillons. Pour les phases apparaissant à plus hautes températures, elles diffèrent selon le rapport des épaisseurs Cu/Al. Pour les compositions supérieures à 50 at. % Cu, les phases suivantes sont  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\alpha\text{-Cu}$ .  $\text{AlCu}$  apparaît comme une phase intermédiaire sur un domaine étroit de températures. Pour les concentrations de cuivre inférieures à 50 at. %,  $\text{AlCu}_3$  se transforme en une nouvelle phase hexagonale  $\text{Al}_x\text{Cu}$  qui se transforme à nouveau en  $\text{AlCu}_3$  avant de former  $\text{AlCu}$  et  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . D'après ces auteurs  $\text{Al}_x\text{Cu}$  correspond à une superstructure basée sur  $\text{Al}_3\text{Cu}_2$ .



Dans le Tableau 1.2, les phases finales obtenues à 400°C sont comparées aux phases stables présentes à cette même température dans le diagramme de phases de Massalski [1986Mas].

**Tableau 1.2 :** Comparaison entre les phases finales observées par [1982Van] à 400°C et les phases stables reportées dans le diagramme de phases à cette même température.

At. % Cu	Phases finales à 400°C [1982Van82]	Phases stables à 400°C [1986Mas]	
25-50	Al <sub>2</sub> Cu+AlCu	Al+Al <sub>2</sub> Cu Al <sub>2</sub> Cu+AlCu	25-33 at. %Cu 33-50 at. %Cu
50-70	AlCu+Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	AlCu+Al <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> +Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> +Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	50-57,14 at.%Cu 57,14-60 at.%Cu 60-69 at.%Cu
70-80	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> +α-Cu	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + (Cu)	
80-100	α-Cu+Cu	(Cu)	

Hentzell et al [1983Hen1] ont effectué différents recuits sur des films Al/Cu à des températures comprises entre 200°C et 300°C pour des périodes de temps allant de 10 min à 16 h. Le rapport de l'épaisseur Cu/Al est de 1,85 ce qui correspond à un échantillon de composition 72 at. % Cu. La séquence de formation observée est la suivante : Al<sub>2</sub>Cu, AlCu et Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Al<sub>2</sub>Cu croît en consommant la totalité de l'aluminium, ensuite AlCu consomme la totalité d'Al<sub>2</sub>Cu et finalement Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> consomme AlCu.

Une étude similaire a été faite sur les films minces Al/W/Cu par les mêmes auteurs [Hentzell et al [1983Hen2]. Dans ce cas le tungstène est utilisé comme marqueur de diffusion Les phases intermétalliques formées et leurs séquences de formation reportées sont identiques à celles observés dans l'étude précédente [1983Hen1].

T. Duguet et al [2010Dug] ont effectué des recuits isothermes à 220°C pendant 1h dans un four sous vide pour des bicouches Al/Cu de différents rapports d'épaisseur et dont les compositions correspondantes vont d'Al pur à Cu pur. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium oxydé ou d'acier. Les caractérisations par diffraction des rayons X ont fait apparaître pour la totalité des échantillons les phases stables du diagramme de phases correspondant à la composition étudiée. Les compositions de

différents échantillons ont été déterminées par spectroscopie d'ions secondaire (SIMS) et Analyse dispersive en énergie (EDS).

L'ensemble des résultats précédemment reportés sur la séquence de formation des phases dans des films minces de Al-Cu est présenté dans le Tableau 1.3.

**Tableau 1.3 :** Données de la littérature concernant la formation des phases dans le système de films minces Al-Cu.

Rapport des épaisseurs Cu/Al	at.% Cu	Séquence de formation de phases	Références
0,45	39	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1980Raj]
0,53	43	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1978Cam]
0,8	53	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu	[1977Ger]
	41	Al <sub>2</sub> Cu/AlCu <sub>3</sub> /AlCu/Al <sub>x</sub> Cu/AlCu <sub>3</sub> /AlCu/Al <sub>2</sub> Cu	[1982Van]
	75	Al <sub>2</sub> Cu/AlCu <sub>3</sub> /AlCu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /α-Cu	
1,85	72	Al <sub>2</sub> Cu/AlCu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1983Hen1, 1983Hen2]
	90	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1993Jia]

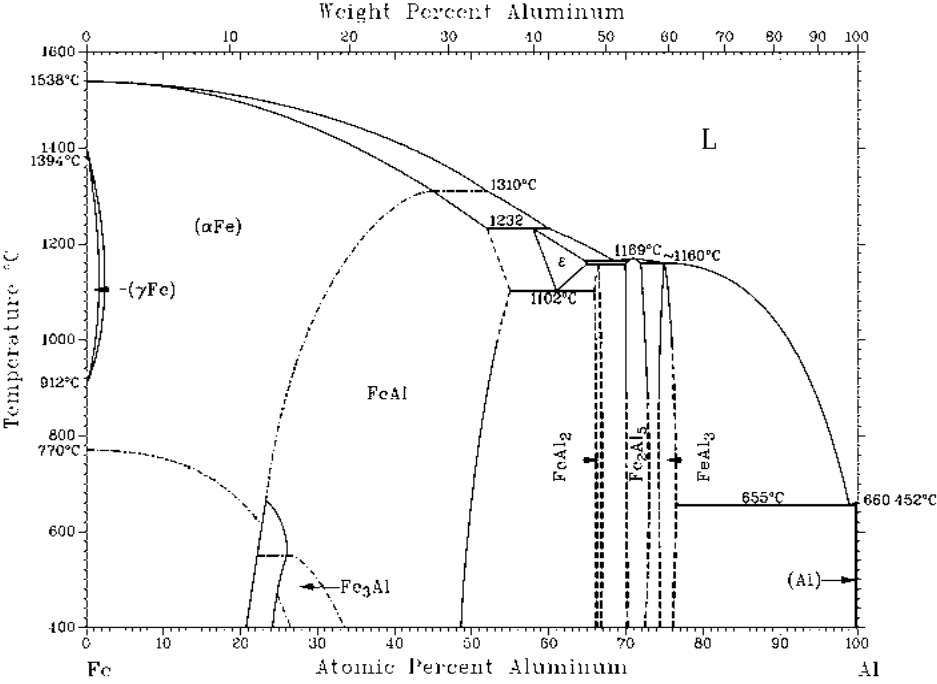
### 1.3.1.2 Le binaire Al-Fe

#### a) Diagramme d'équilibres entre phases Al-Fe

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Al-Fe d'après Massalski [1986Mas] est présenté sur la Figure 1.8. Ce diagramme fait apparaître à basses températures ( $T < 500^{\circ}\text{C}$ ) deux solutions solides terminales (Al) et ( $\alpha\text{Fe}$ ) et cinq phases intermédiaires (FeAl) qui est une forme ordonnée de ( $\alpha\text{Fe}$ ), Fe<sub>3</sub>Al formée à partir de FeAl par une transition du second ordre, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl<sub>3</sub>.

La solubilité du fer dans l'aluminium est très faible (de l'ordre de 0,1 at. %), au contraire, la solubilité de l'aluminium dans le fer atteint 20 at.% à 400°C. Une nouvelle phase  $\epsilon$  apparaît à hautes températures ( $>1100^{\circ}\text{C}$ ) pour des compositions voisines de 60 at.% Al.

Les caractéristiques des phases intermédiaires existant à basses températures sont répertoriées dans le Tableau 1.4.



**Figure 1.8 :** Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Fe-Al

**Tableau 1.4 :** Données cristallographiques et températures de fusion des phases existant à basses températures ( $T < 500^{\circ}\text{C}$ ) dans le système Al-Fe.

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Température de fusion ou de décomposition ( $^{\circ}\text{C}$ )
Al	Cubique	Fm-3m	$a = b = c = 4,0494$	660
Fe	Cubique	Im-3m	$a = b = c = 2,8664$	1538
Fe <sub>3</sub> Al	Cubique	Fm-3m	$a = b = c = 5,8152$	542
FeAl	Cubique	Pm-3m	$a = b = c = 2,8954$	1232
FeAl <sub>2</sub>	Triclinique	P*	$a = 7,6090, b = 16,9160, c = 4,8690$	1156
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Orthorhombique	Cmcm	$a = 7,6486, b = 6,4131, c = 12,47604$	1169
Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub> ≡ FeAl <sub>3</sub>	Monoclinique	C2/m	$a = 15,4890, b = 8,0831, c = 4,2165$	1160

#### b) Formation de phases dans le système Al-Fe en films minces

Csanady et al [1988Csan] ont déposé par évaporation les films d'aluminium et de fer avec différents rapports d'épaisseurs (0,7 ; 3,33 ; 6 ; 10). Les auteurs ont montré que lors du traitement thermique de multicouches Al-Fe, une phase icosaédrique se formait au dessus de  $250^{\circ}\text{C}$  et coexistait avec une phase métastable Al<sub>6</sub>Fe. Cette dernière phase apparaît seule dans le cas d'une bi-couche. Pour une température plus élevée  $T > 500^{\circ}\text{C}$ , les auteurs ont observé deux phases différentes suivant que le dépôt est bicouche (Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>) ou multicouche (Al<sub>3</sub>Fe). Il est possible d'obtenir la phase icosaédrique seule en déposant les éléments directement sur un substrat chauffé à une température  $300^{\circ}\text{C}$ .

Teixeira et al [1987Tei] ont déposé des films d'aluminium et de fer par évaporation sur un substrat de silicium oxydé avec une épaisseur totale de 600 nm. Après recuit dans un four sous vide, les auteurs ont mis en évidence la formation de Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> à  $327^{\circ}\text{C}$  et une phase métastable Al<sub>6</sub>Fe apparaît dans une gamme de températures comprises entre  $377^{\circ}\text{C}$  et  $657^{\circ}\text{C}$ .

Dans une deuxième publication, Teixeira et al [1989Tei] ont effectué des recuits allant de 1 heure à 10 heures à 297°C sur des systèmes Al-Fe démontrant que la diffusion de Al dans le Fe est plus faible que la diffusion de Fe dans Al pour les températures inférieures à 397°C. Des études réalisées pour le même temps de recuit à différentes températures ont montré qu'à 297°C se forme le composé  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  et qu'il se décompose à 377°C. Le composé  $\text{Al}_6\text{Fe}$  n'apparaît qu'à 477°C.

Dans sa thèse de doctorat, F. Pazsko [2002Paz] a préparé des multicouches Al-Fe correspondant à la composition  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  par évaporation sur un substrat de silicium oxydé. L'épaisseur totale des multicouches est 250 nm. Après dépôt, les échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayons X in situ dans une gamme de températures allant de 25 et 600°C avec une rampe de 20°C/min et par analyse calorimétrie différentielle lors d'une chauffe de 25 à 600°C avec une rampe de 25°C/min. Seule la phase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  est observée. Sa température de formation est autour de 350°C. Un traitement thermique a été effectué également à 700°C pendant 1 h, l'échantillon contient toujours  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

Les températures de formation des phases reportées dans les différents travaux sont récapitulées dans le Tableau 1.5.

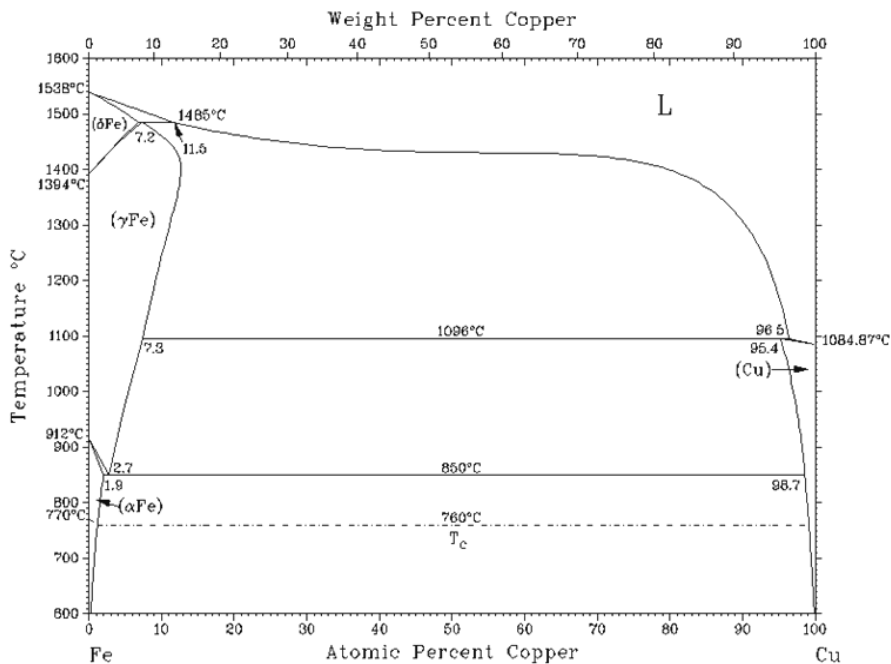
**Tableau 1.5 :** Température de formation de phases dans le système Al-Fe d'après la littérature.

Phases mises en évidence	Températures de formation	Références
Al <sub>6</sub> Fe	250-400°C 377-657°C 477°C	[1988Csan] [1987Tei] [1989Tei]
Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	327°C 297°C 400°C 350°C	[1987Tei] [1989Tei] [1988Csan] [2002Pas]
Al <sub>3</sub> Fe	500°C	[1988Csan]

### 1.3.1.3 Le binaire Cu-Fe

#### a) Diagramme d'équilibres entre phases Cu-Fe

La Figure 1.9 présente le diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Cu-Fe reporté par Massalski [1986Mas]. Le système Fe-Cu fait apparaître une lacune de miscibilité à l'état solide. Aucune phase intermédiaire n'a été reportée, seules des solutions solides terminales sont présentes. Pour les températures  $T < 700^{\circ}\text{C}$ , la solubilité du Fer dans le Cuivre ainsi que celle du Cuivre dans le Fer sont inférieures à 1 at.%.



**Figure 1.9** : Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Fe-Cu

### b) Formation de phases dans le système Cu-Fe en films minces

Malgré l'absence de phase intermédiaire dans le système Fe-Cu, Liu et al [1990Liu], en effectuant des recuits à 900°C pendant 30 min sur des couples Fe-Cu en films minces, ont mis en évidence la formation de deux phases icosaédriques riches en Fer :  $Fe_{60}Cu_{40}$  et  $Fe_{85}Cu_{15}$ .

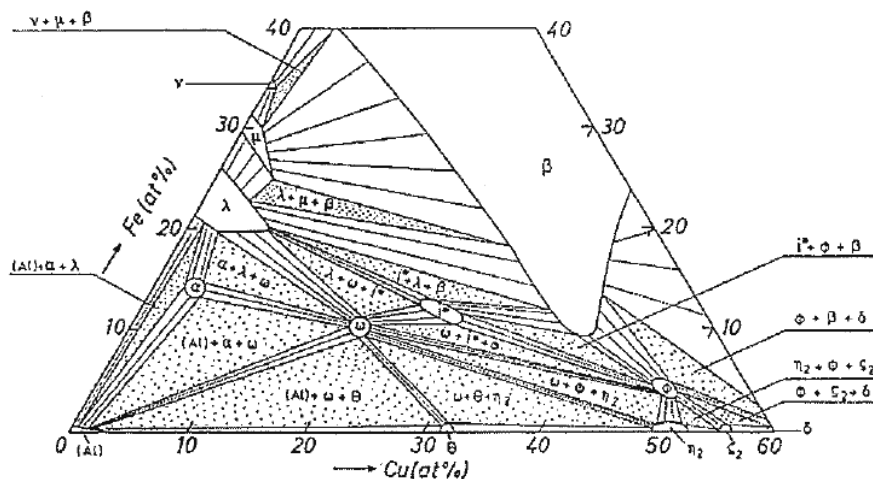
## 1.3.2. Le système ternaire Al-Cu-Fe

### 1.3.2.1 Diagramme d'équilibre entre phases Al-Cu-Fe

Le diagramme d'équilibres entre phases du système ternaire Al-Cu-Fe a été beaucoup étudié [1993Fau, 2002Zha1, 2003Zha2, 2003Zha3, 2003Zha4, 2003Zha5, 2003Zha6, 2003Zha7, 2004Zha8]. Les auteurs se sont cependant principalement intéressés au domaine de compositions riche en aluminium. L'intérêt de ce domaine repose sur l'existence de plusieurs phases ternaires dont une phase quasi-cristalline, notée *i*.

Les autres phases ternaires sont  $\alpha$ ,  $\omega$ , et  $\phi$ . Des solutions solides ternaires étendues basées sur des phases intermédiaires binaires ont également été mises en évidence :  $\lambda$  basée sur  $Fe_4Al_{13}$ ,  $\mu$  basée sur  $Fe_2Al_5$ ,  $\beta$  basée sur  $FeAl$ .

Dans le diagramme de phases ternaire, la phase icosaédrique pure occupe un domaine délimité par les compositions  $\text{Al}_{62,4}\text{Cu}_{24,4}\text{Fe}_{13,2}$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  et  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{28,4}\text{Fe}_{10,6}$  [1993Gra]. A température ambiante, la région de la phase icosaédrique n'est étendue que d'environ 0,1 à 0,2 % at. sur chacun des éléments de l'alliage autour de la composition nominale :  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ .



**Figure 1.10 :** Projection sub-solidus du diagramme d'équilibre entre phases du système Al-Cu-Fe : partie riche en aluminium

Les caractéristiques cristallographiques des phases ternaires sont données dans le Tableau 1.6. Les données cristallographiques sont issues des fiches JCPDS, les températures de décomposition et fusion proviennent de [2003Zha].

**Tableau 1.6 :** Caractéristiques des phases ternaires du système Al-Cu-Fe

Phase /composition	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Température de fusion / décomposition (°C) [2003Zha]
$\omega$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ / $\text{Al}_{69,8}\text{Cu}_{19,8}\text{Fe}_{10,4}$	Tétragonal	P4/mmc	$a = b = 6,3360, c = 14,87$	750
$\alpha$ - $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ / $\text{Al}_{82,1}\text{Cu}_{3,6}\text{Fe}_{14,3}$	Orthorhombique	Cmc2 <sub>1</sub>	$a = 7,46, b = 6,4340, c = 8,777$	?
$\phi$ - $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ / $\text{Al}_{47,6}\text{Cu}_{47,6}\text{Fe}_{4,8}$	Trigonal	$\bar{P}3m1$		640
$i$ - $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ / $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$	Icosaédrique	$\bar{P}35_m$	$a = b = c = 4,452 \text{ \AA}$	882



### 1.3.2.2 Formation de phases dans le système Al-Cu-Fe en films minces

La formation des phases dans le système ternaire Al-Cu-Fe en films minces a été très peu étudiée et ces études se limitent à des compositions proches de la phase quasi-cristalline *i*.

Klein et al [1994Kle] ont étudié les réactions qui se produisent dans un empilement Al-Fe-Cu lors de recuits isothermes à 350°C pendant 18 h et à 600°C pendant 2 h dans un tube à quartz sous vide poussé. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation successive des trois éléments sur un substrat SrTiO<sub>3</sub>. Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et des mesures de résistivité. Selon ces auteurs la séquence d'empilement est déterminante sur la formation de la phase *i*. Cette phase ne peut se former qu'à partir d'un empilement Al/Fe/Cu. La formation de *i* est expliquée de la façon suivante : l'aluminium diffuse dans le fer pour former l'alliage le plus riche en aluminium Al<sub>3</sub>Fe puis la solubilité du cuivre dans Al<sub>3</sub>Fe conduit à la formation de la phase icosaédrique à plus haute température.

Giroud et al [2005Gir] ont repris cette étude sur des multicouches avec différentes séquences Al-Cu-Fe-Cu-Al puis Al-Fe-Cu-Fe-Al déposées par évaporation et ont montré que quel que soit le type de séquence utilisé, il est possible d'obtenir, après chauffage à 350°C puis à 600°C, des échantillons quasicristallins de la phase *i*-AlCuFe. Les auteurs ont suivi durant les recuits par diffraction des rayons X la formation des différentes phases aboutissant à la formation de la phase quasicristalline [2000Gir]. Ces expériences montrent qu'à chaque fois le processus débute par une réaction entre l'aluminium et le cuivre. A aucun moment n'apparaît Al<sub>3</sub>Fe, supposée être une phase intermédiaire nécessaire à l'obtention du quasicristal par Klein et al [1994Kle].

Eisenhammer et al [1995Ein] ont obtenu également la phase icosaédrique stable *i*-AlCuFe. Dans ce cas le dépôt est effectué par pulvérisation cathodique, la cible est constituée d'un mélange de Al, Cu et Fe dans les proportions correspondant à la stœchiométrie de *i*. Ils obtiennent des films de 50 à 200 µm déposés sur des substrats chauffés à des températures comprises 600 et 650°C. Des films beaucoup plus fins (160 nm) ont également été déposés

directement sur des substrats chauffés à différentes températures. Ils observent que pour les températures inférieures à 410°C le film obtenu est soit amorphe soit constitué de la phase  $\beta$ . Pour les températures inférieures à 450°C il n'y a pas apparition de la phase quasicristalline. La phase quasicristalline apparaît seulement à 460°C.

Chien et al [1992Chi] ont montré en préparant des échantillons par pulvérisation cathodique que pour les températures de dépôt comprises entre 310°C et 515°C, apparaît la phase cubique  $\beta$ -Al(Cu,Fe), et que pour des températures supérieures à 515°C une phase quasicristalline pure est observée.

Yoshioka et al [1995Yos] ont déposé des films de 400 à 900 nm à partir d'une cible de composition  $\text{Al}_{40}\text{Cu}_5\text{Fe}_{55}$ , afin obtenir la phase icosaédrique  $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ . Après recuit à 300°C, le dépôt reste amorphe, à 400°C les auteurs notent l'apparition de la phase icosaédrique et d'une phase cristalline  $\beta$ , à 500°C, la quantité de la phase icosaédrique augmente mais il reste toujours une phase cristalline  $\beta$ . A 600°C, l'échantillon devient complètement quasicristallin. La qualité structurale s'améliore jusqu'à 700°C et les plus hautes valeurs de résistivité sont obtenus pour ce dernier recuit.

Cekada et al [2008Cek] ont déposé des couches de Al, Cu, Fe par pulvérisation cathodique à une température ne dépassant pas 130°C. Le substrat utilisé est l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'épaisseur totale du dépôt est 400 nm. Après dépôt les échantillons ont été recuits à différentes températures allant de 300°C à 600°C dans un four sous atmosphère inerte. Les auteurs ont observé par DRX après un recuit à 300°C, la formation de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  avec du fer qui subsiste et à 500°C, seule la phase  $\beta$ -Al(Cu,Fe) apparaît. A 600°C cette phase est toujours présente, un pic d'oxyde d'aluminium apparaît.

Bonasso et al [2005Bon] ont déposé par évaporation et co-évaporation, les couches de Al, Cu, Fe en quantité correspondante à la stœchiométrie de i. Les couches ont été déposées sur un substrat d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une épaisseur totale de 100 nm. Après un traitement thermique à 500°C pendant 90 min, les échantillons obtenus ont été analysés par DRX ex situ et dans les deux cas, la formation de la phase quasicristalline a été observée.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il faut atteindre des températures voisines ou supérieures à 400°C pour que la phase i apparaisse.

**Tableau 1.7 :** Températures de formation de phases dans le système Al-Cu-Fe d'après la littérature.

Phases mises en évidence	Températures de formation	Références
Al <sub>3</sub> Fe	350°C	[1994Kle]
β-Al(Cu,Fe)	310<T<515°C 400°C 410°C 500<T<600°C	[1992Chi] [1995Yos] [1995Ein] [2008Cek]
icosaédre	460°C 600°C >515°C 600°C 600°C 500°C	[1995Ein] [1994Kle] [1992Chi] [1995Yos] [2005Gir] [2005Bon]

CHAPITRE 2  
TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

## **2. Elaboration et techniques de caractérisation**

Dans cette étude, les films minces métalliques ont été préparés par pulvérisation cathodique. Un des alliages a été élaboré sous forme massive par fusion à arc pour nous aider dans la détermination des phases formées en films minces. Cette synthèse a été réalisée à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est.

Tous les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les formations de phases en films minces ont été étudiées par des mesures de résistance de surface, par diffraction des rayons X in situ et par analyse enthalpique différentielle. Des recuits ont également été effectués dans un four RTP (Rapid Thermal Processing).

### **2.1. Pulvérisation cathodique**

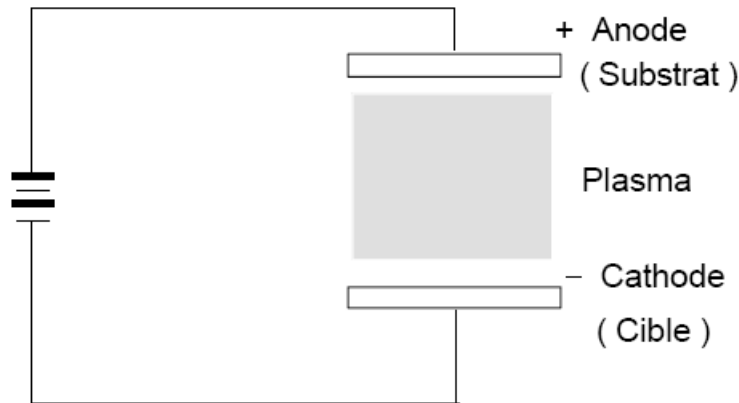
#### **2.1.1. Technique**

Le principe de la pulvérisation cathodique est représenté sur la Figure 2.1.

Il consiste à éjecter les atomes d'un matériau (la cible) grâce à un bombardement d'ions positifs (ions de gaz rare) issus d'un plasma. Les cibles métalliques sont fixées sur une électrode refroidie (la cathode) portée à une tension négative de -3kV à -5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée à une distance constante de quelques centimètres. La plupart du temps, l'anode sert de porte substrat, et est maintenue à la masse. Du gaz, en général de l'argon (Ar), est introduit dans l'enceinte à une certaine pression. Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, le plasma, localisé entre les deux électrodes. Ce gaz contient :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode.
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement aux chocs entre ces ions positifs et les atomes de la cible. L'arrachage d'atomes de surface se produira lorsque l'énergie effectivement transférée des ions sera supérieure à l'énergie de liaison des atomes. Les atomes ainsi pulvérisés vont pouvoir se déposer sur le substrat. La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.



**Figure 2.1** : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

### 2.1.2. Procédure

Les dépôts que nous avons réalisés ont été effectués avec un système de pulvérisation muni de trois cibles. La pression de base est de  $10^{-7}$  mbar. Le plasma utilisé est un plasma d'argon sous une pression de  $10^{-3}$  mbar. Des couches de Al, Cu et Fe ont été déposées séquentiellement à température ambiante sur des substrats de silicium (100) revêtus d'une couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 200 nm. Pour augmenter l'homogénéité du dépôt, le substrat est en rotation sur lui-même au cours du dépôt, la vitesse de rotation est 5 tr/min.

## 2.2. Elaboration par fusion à arc

### 2.2.1. Technique

La Figure 2.2 présente l'enceinte d'un four à arc [2009Mas]. Les morceaux de métal destinés à être fondus sont déposés dans un creuset de cuivre refroidi par une circulation d'eau froide (environ  $15^\circ\text{C}$ ), de telle manière que le métal possédant le point de fusion le plus élevé se trouve au-dessus des autres. Il sera touché par l'arc et fondra donc en premier, limitant ainsi le risque d'inclusions non fondues. L'enceinte du four est ensuite fermée, et un vide secondaire de  $2 \cdot 10^{-9}$  bar est réalisé. Une fois cette valeur atteinte, de l'argon à une pression de 0,7 bar est introduit dans l'enceinte afin de permettre la formation de l'arc électrique.

Une différence de potentiel est alors établie entre le creuset et l'électrode de tungstène (également refroidi). L'arc est créé par un court contact entre l'électrode et le bord du creuset de cuivre. Un courant de forte intensité apparaît alors, ionisant les atomes d'argon présents dans l'enceinte. L'électrode est déplacée au-dessus des morceaux de métal qui, comme ils sont en contact avec le creuset de cuivre, font office de deuxième électrode et sont donc

parcourus par le fort courant électrique. Ils fondent alors en quelques secondes, et une température de l'ordre de 2500°C est rapidement atteinte. Une fois que tout le métal est fondu, l'arc est à nouveau placé au-dessus du bord de creuset avant d'être éteint. L'échantillon ainsi obtenu est ensuite retourné avec l'électrode puis refondu afin d'homogénéiser l'alliage au maximum. Cette dernière opération est répétée au moins cinq fois afin que l'échantillon soit bien homogène.



**Figure 2.2** Enceinte du four à arc utilisé, avec l'électrode et le creuset

La fusion à arc est plutôt utilisée pour les petits échantillons (masse inférieure à 5 g), elle a l'avantage d'être rapide et d'atteindre des températures élevées. Pour des échantillons plus gros, on peut observer des problèmes d'inhomogénéité. En effet une plus grande surface de l'échantillon est en contact avec le creuset froid et la fusion des métaux peut être limitée.

### 2.2.2. Procédure expérimentale

Aucun diffractogramme n'ayant été reporté dans la littérature pour la phase ternaire  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe (pas de fiche JCPDS), il était difficile de l'identifier dans les films minces. Nous avons donc décidé de synthétiser un alliage massif correspondant à cette composition. Les températures de fusion du Cuivre et du Fer étant relativement élevées, 1084°C et 1536°C, respectivement, nous avons utilisé un four à arc. Cette synthèse a été réalisée à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (UMR 7182) à Thiais par Benjamin Villeroj.

L'échantillon a été préparé à partir des éléments purs Al (99,9965 % - Alfa Aesar), Cu (99,99% ChemPur), et Fe (99,99% - Sigma-Aldrich) pesés en quantité stoechiométrique. La masse totale de l'échantillon est 3 grammes. Une fois élaboré, l'échantillon a été recuit dans un four classique sous vide ( $10^{-6}$  mbar) à une température de 550°C pendant une semaine.

La température de fusion de la phase  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe est 640°C d'après Zhang et al. [2003Zha].

## 2.3. Recuit thermique Rapide

### 2.3.1. Technique

Le procédé de recuit thermique rapide ou RTP (Rapid Thermal Processing) est principalement utilisé pour la cristallisation des films minces ou pour la diffusion des dopants. Les caractéristiques de ce four sont complètement différentes de celles des fours classiques. Ces fours sont basés sur le transfert optique de l'énergie vers le substrat à traiter grâce à la lumière émise par de puissantes lampes halogènes en tungstène. De plus l'échantillon absorbe la plupart de l'énergie, ce qui limite au maximum les risques de contamination car les parois sont très peu chauffées. Le four RTP est schématisé sur la Figure 2.3.

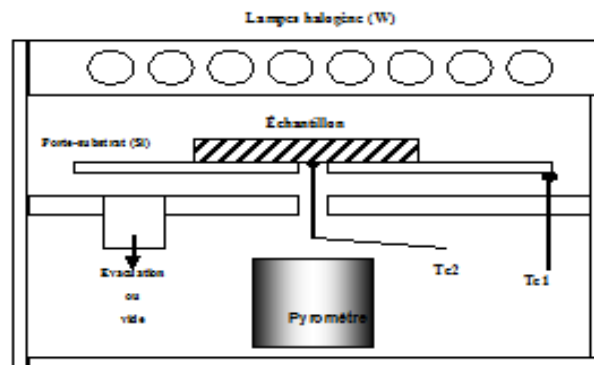


Figure 2.3 : Schéma représentant le four de recuit thermique rapide



### **2.3.2. Procédure expérimentale**

Le RTP utilisé à l'IM2NP est un JetFirst 100 de la société JIPELEC. Une douzaine de lampes halogènes ventilés permettent de chauffer les échantillons posés sur un porte-substrat (plaque de silicium). Le four est entièrement refroidi par eau. Deux thermocouples de type K (l'un au bord du porte-substrat, l'autre au centre), ainsi qu'un pyromètre, permettent le contrôle et la mesure de température. Les recuits sont effectués soit sous flux d'azote soit sous vide secondaire pour éviter l'oxydation des échantillons.

Les recuits que nous avons effectués ont été réalisés sous vide secondaire ( $P= 10^{-5}$  mbar). Deux vitesses de chauffe ont été utilisées : 50 et 100 °C/min.

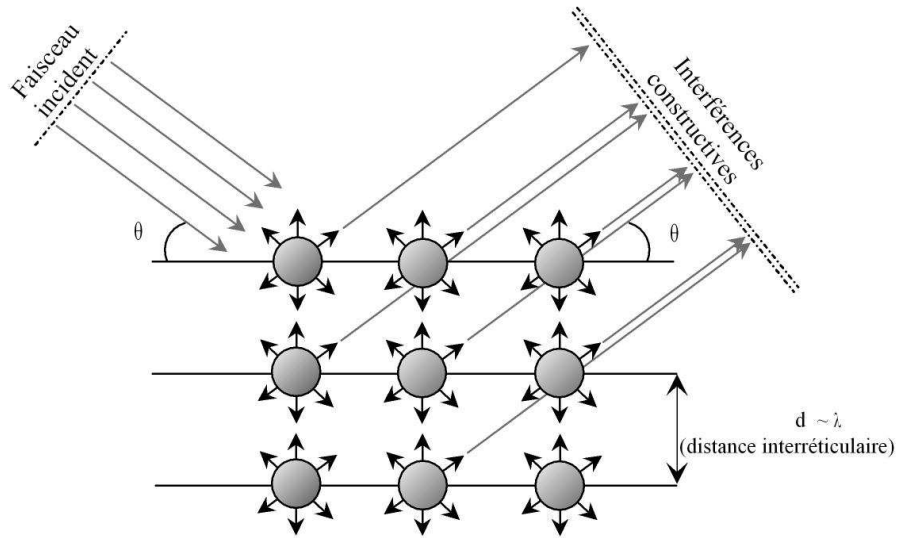
## **2.4. Diffraction des rayons X**

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conrad Rontgen en 1895. La diffraction des rayons X [1998Kit,1989Ebr] est une méthode d'analyse non destructive, et elle permet d'analyser de façon globale la structure d'un matériau et de repérer en particulier les phases en présence.

### **2.4.1. Principe**

Le principe de la diffraction des RX consiste à envoyer un rayonnement monochromatique de rayons X sur l'échantillon et de mesurer l'intensité des raies diffractées en fonction de l'angle de Bragg.

La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Ces interférences sont importantes lorsque l'objet a une structure périodique.



**Figure 2.4 :** schéma de principe de diffraction des rayons X

La Figure 2.4 schématise la diffraction des rayons X, la longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires. L'intensité diffractée par un cristal dépend du produit entre un facteur de forme et le facteur de structure selon l'expression suivante.

$$I(\vec{R}) = |G(\vec{R})|^2 = |F(\vec{R}) \times L(\vec{R})|^2 \quad (2.2.1)$$

Où  $\vec{R}$  est le vecteur de direction dans le réseau réciproque, F le facteur de structure et L le facteur de forme. G l'amplitude diffusée par volume de matière.

**Facteur de forme :**

Le facteur de forme dépend de la forme et de la taille du cristal. Ce facteur peut s'avérer utile pour des cristaux ayant une ou plusieurs dimensions très petites. Ce facteur prend en compte les effets des interférences entre chaque maille. Cela peut introduire un relâchement des conditions de diffraction (l'amplitude diffractée ne s'annule pas tout de suite dès qu'on s'écarte des conditions de diffraction exactes).

### **Facteur de structure :**

Le facteur de structure dépend du contenu diffusant dans la maille. Chaque maille peut être constituée de plusieurs atomes qui ont un pouvoir diffusant différent. En d'autres termes, cela représente la somme des pouvoirs diffusants en chaque point de la maille.

### **La loi de Bragg :**

Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit  $2\theta$  l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés. Il y a interférence constructive quand la loi de Bragg est satisfaite :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (2.2)$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire de la famille de plans (h k l),  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident des rayons X et les plans diffractants,  $\lambda$  est la longueur d'onde correspondante et n l'ordre de diffraction.

La condition de Bragg se traduit de manière plus générale par l'égalité vectorielle suivante :

$$\vec{Q} = \vec{R} = \vec{k}_d - \vec{k}_0 \quad (2.3)$$

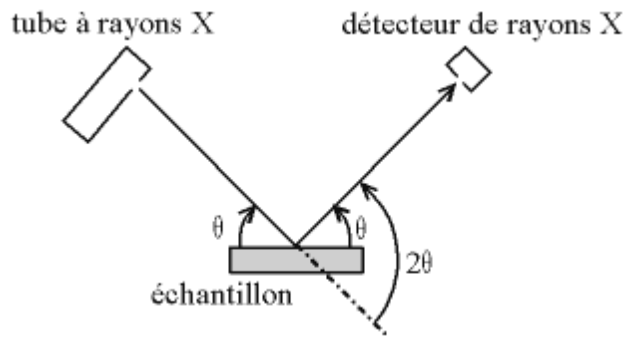
Où  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_d$  sont respectivement les vecteurs d'onde de faisceau incident et diffracté,  $\vec{Q}$  le vecteur de diffusion et  $\vec{R}$  le vecteur du réseau réciproque qui s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.4)$$

Où h, k, l sont les indices de Miller et  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

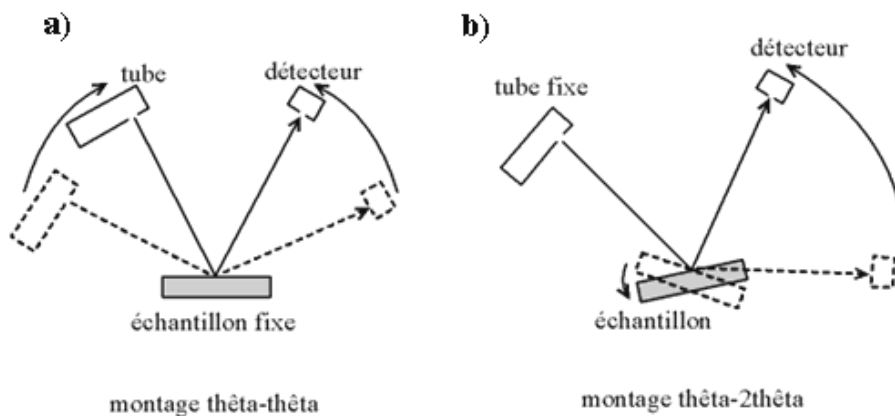
### **2.4.2. Méthode**

Le diffractomètre est l'appareil permettant de mesurer la diffraction d'un rayonnement sur une cible. La plupart des diffractomètres mis en œuvre dans les analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) utilisent la géométrie Bragg-Brentano. La Figure 2.5 présente la définition des angles dans ce type de montage.



**Figure 2.5 :** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (Figure 2.6a).



**Figure 2.6 :** Montage  $\theta$ - $\theta$  a) et  $\theta$ - $2\theta$  b)

Dans la configuration « $\theta$ - $2\theta$ » ("thêta-deux-thêta"), l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident tandis que le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$  avec le même faisceau (Figure 2.6 b).

### 2.4.3. Procédure

L'appareil sur lequel les diagrammes de diffraction ont été réalisés est un diffractomètre commercial « *Philips X'pert MPD* ». Les rayonnements X sont produits à l'aide d'un tube à source en cuivre. Le tube à rayons X se compose d'un corps en cuivre, refroidi par circulation d'eau et d'un filament en tungstène alimenté par un courant de chauffage. Les électrons éjectés par le filament sont accélérés vers l'anode, sous une tension maximale. Un filtre de nickel entre les fentes et la source sélectionne les longueurs d'onde inférieures à 1,487Å, et ne laisse que deux longueurs d'onde prépondérantes  $K_{\alpha 1}$  (1.5405 Å) et  $K_{\alpha 2}$  (1.5443 Å).

La géométrie utilisée est la géométrie Bragg-Brentano. On peut en effet considérer qu'un film polycristallin est proche d'une poudre. Cependant un effet de texture peut être observé dans un film mince polycristallin et dans ce cas les rapports des intensités des pics seront différents de ceux obtenus pour les poudres car certaines orientations cristallines non privilégiées, par le dépôt ou la réaction, ne pourront pas diffracter.

Les phases en présence ont été identifiées en comparant les diffractogrammes obtenus aux diffractogrammes répertoriés dans la base de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) de l'ICDD [ICDD].

Le diffractomètre possède deux détecteurs (X-celerator et classique). Dans cette étude, nous avons utilisé le détecteur X-celerator. Ce type de détecteur détecte simultanément les intensités diffractées sur une gamme angulaire de  $\Delta\theta = 2,55^\circ$ , ce qui permet de réduire le temps de mesure en conservant un fort rapport signal/bruit. Il est donc particulièrement adapté à une étude dynamique telle que l'étude de la formation de phases in-situ.

Pour les enregistrements à température ambiante, le porte échantillon est un « spinner ». Au cours de l'analyse, le spinner peut subir une rotation qui permet d'avoir une analyse globale de l'échantillon.

Pour les enregistrements in-situ, trois types de chambres à atmosphère contrôlée et équipées d'un four ont été utilisées.

- La chambre « TTK 450 » permet d'enregistrer les diffractogrammes depuis la température ambiante jusqu'à 400°C. Quand il n'est pas nécessaire d'atteindre des températures

supérieures à 400°C, c'est cette chambre qui sera utilisée car c'est elle qui offre la meilleure régulation thermique dans ce domaine de températures.

- La chambre « HTK 1200 » : cette chambre permet d'enregistrer les diffractogrammes depuis la température ambiante jusqu'à 1200°C.

- La chambre multi-caractérisation initialement destinée à une utilisation à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et donc nommée « chambre ESRF » dans la suite de la thèse : cette chambre permet de coupler la diffraction des Rayons X à des mesures de résistance de surface depuis la température ambiante jusqu'à 650°C.

Les enregistrements réalisés in situ l'ont tous été sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar à température ambiante). Ils l'ont été lors de recuits isothermes (quelle que soit la chambre), de recuits par étapes (avec des paliers de températures) pour les chambres TTK 450 et HTK 1200 ou de recuits en rampe continue pour la chambre ESRF.

Les conditions d'enregistrement utilisées pour les diffractogrammes sont les suivantes :

Dans les chambres TTK 450 et HTK 1200, les scans ont été effectués dans une gamme angulaire de 2  $\theta$  [15,55°], le temps d'acquisition par pas est 30 s et la largeur du pas est 0,01°.

Pour la chambre ESRF, pour la composition Al<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> :

Les scans ont été effectués dans le domaine angulaire 2  $\theta$  [35,55°] avec un temps d'acquisition par pas de 70 s et une largeur de pas de 0,04°

Pour la chambre ESRF, pour les ternaires Al-Cu-Fe :

Les scans ont été effectués dans le domaine angulaire 2  $\theta$  [35,55°] avec un temps d'acquisition par pas de 50 s et une largeur de pas de 0,04°.

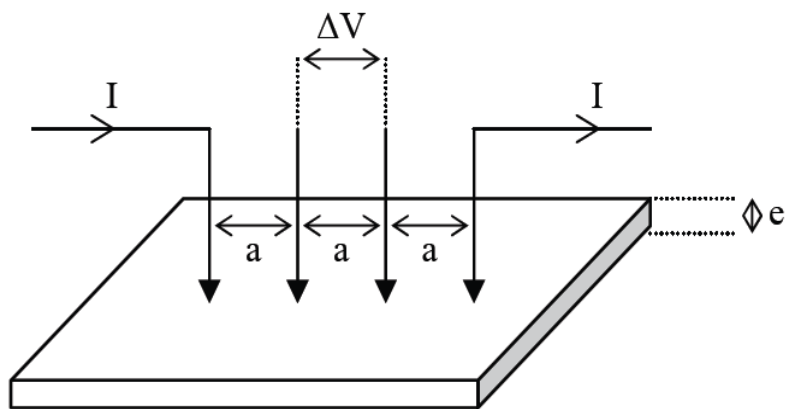
Pour les recuits isothermes, la rampe de la montée en température est 20°C/min.

## 2.5. Mesure de résistance de surface

Une autre manière d'étudier les réactions à l'état solide entre les films minces consiste à suivre l'évolution de la résistance électrique d'un film soumis à un traitement thermique. Dans notre cas les films constitués d'éléments peu résistifs réagissent sous l'effet d'un chauffage en formant des phases intermétalliques de résistivités différentes. En particulier, la résistivité augmente lors de la formation des phases quasicristallines, une des caractéristiques de ces phases est en effet d'avoir des résistivités très élevées. Dans notre étude, nous avons utilisée la méthode développée par Van der Pauw dite méthode des quatre pointes. Elle permet de déterminer la résistance de surface.

### 2.5.1. Principe

La méthode de mesures utilisée est la méthode des quatre pointes. Elle permet de déterminer la résistance de surface. Cette méthode est appelée Méthode de Van der Pauw quand les quatre pointes sont positionnées en carré et méthode de Wenner quand les quatre pointes sont alignées (Figure 2.7).



**Figure 2.7 :** Représentation schématique de la méthode des quatre pointes alignées.

C'est cette dernière configuration qui sera utilisée dans ce travail.

Le principe de la mesure est le suivant : on injecte un courant  $I$  par l'intermédiaire de deux pointes et on récupère la tension par les deux autres pointes.

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut déterminer la résistance surfacique qui varie comme l'inverse de l'épaisseur de la couche.

$$R_s = K \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e} \quad (2.5)$$

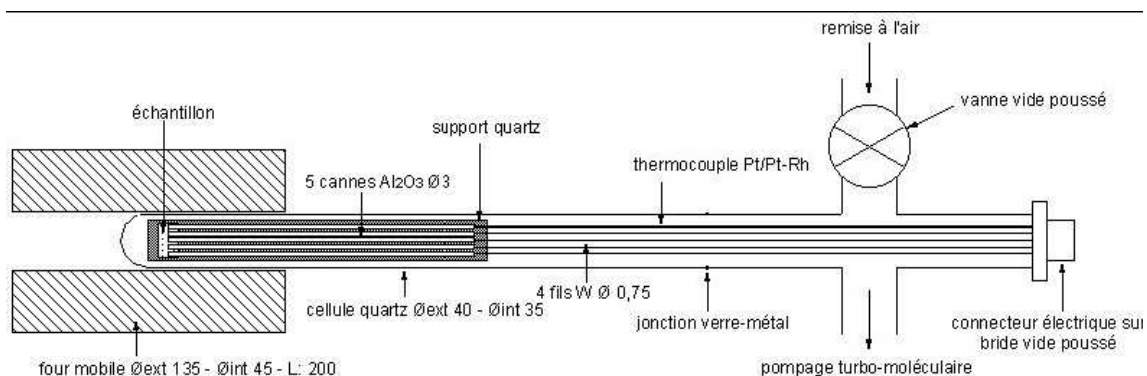
$R_s$  ( $\Omega$ /sq) est la résistance de surface,  $V$  (V) la tension,  $I$  (A) l'intensité,  $K$  un facteur de correction sans dimension qui dépend de la géométrie du système et notamment de la position des pointes,  $\rho$  ( $\Omega$ .m) la résistivité.

Dans le cas de 4 pointes alignées équidistantes sur une surface sans limite  $K = \pi / \ln(2)$  ( $K = 4.532$ )

### 2.5.2. Procédure expérimentale

L'équipement utilisé est présenté sur la Figure 2.8. Il comprend :

- Une cellule de quartz contenant l'échantillon, le thermocouple de contrôle (Pt/PtRh10%) et les pointes de mesure en tungstène. Cette enceinte est mise sous vide secondaire ( $10^{-7}$  mbar) grâce à une pompe turbomoléculaire.
- Une canne de quartz pour déposer l'échantillon.
- Les fils électriques sont placés dans des tiges d'alumine.
- Une alimentation en courant continu et stabilisé délivrant une intensité de 4 mA.
- Un voltmètre pour la mesure de tension.
- Un four mobile alimenté en courant par un gradateur de puissance.
- Un système d'asservissement et d'acquisition informatique (LABVIEW)



**Figure 2.8 :** Représentation schématique de la canne de résistivité 4 pointes



## 2.6. Analyse calorimétrique différentielle

### 2.6.1. Principe

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) (ou Differential Scanning Calorimetry (DSC)) est une méthode d'analyse qui permet de mesurer la chaleur échangée entre un échantillon et son environnement en fonction de la température.

Le terme "différentielle" indique que ce type d'analyse utilise deux détecteurs, l'un associé à l'échantillon, l'autre à une substance inerte de référence. Le signal enregistré correspond alors à la différence entre les signaux des deux détecteurs.

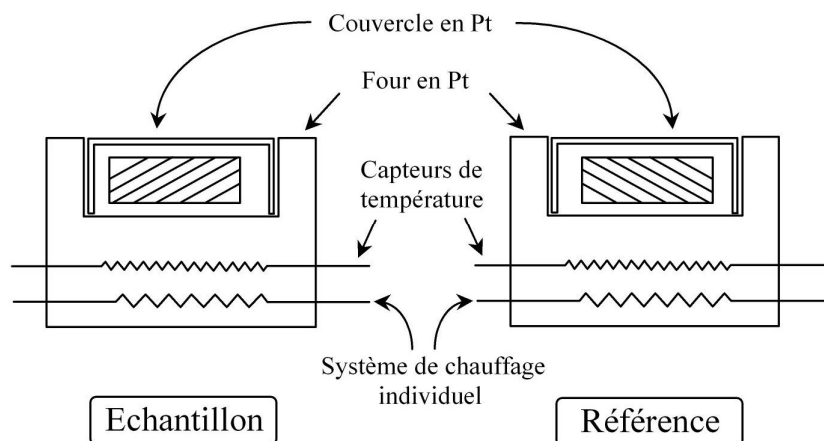
C'est une méthode à la fois sensible, précise en température et quantitative.

Il existe deux grands types de calorimètres, l'un rentre dans la catégorie des microcalorimètres à conduction (ACD à fluxmètre) et l'autre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à compensation (ACD à compensation de puissance).

Celui que nous utilisons appartient à la deuxième catégorie.

Dans les systèmes à compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont pourvus chacun d'éléments chauffants. Il existe deux boucles de contrôle de la température. L'une sert à programmer l'augmentation de température de l'échantillon ou de la référence à une vitesse prédéterminée. La seconde boucle permet, lorsqu'un déséquilibre thermique existe entre la substance et la référence (à cause par exemple d'un effet exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à annuler cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence  $dH/dt$  (mW) est enregistré. On mesure simultanément la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

Un tel appareil (ACD à compensation de puissance) est présenté sur la Figure 2.9.



**Figure 2.9 :** Schéma d'une calorimétrie différentielle à balayage : système à compensation de puissance.

### 2.6.2. Procédure expérimentale

L'appareil DSC utilisé dans cette étude est un « Pyris Diamond » de la marque Perkin-Elmer. Il peut être utilisé depuis la température ambiante jusqu'à 725°C avec des vitesses de chauffe de 0,1 à 500°C/min.

Les échantillons sont placés dans des porte-échantillons en graphite. Lorsque les échantillons sont en place, « une purge » des fours est effectuée par alternance d'un vide primaire et d'une entrée d'argon. Chaque alternance est répétée quatre fois avant le lancement de l'expérience, la durée totale de cette « purge » est d'environ 45 min.

Afin d'éviter l'oxydation du film lors du traitement thermique, les essais sont réalisés sous flux d'argon (70 ml/min).

Quatre vitesses de chauffe ont été utilisées : 25, 50, 75 et 100°C/min. Le domaine de températures exploré est 50-600°C.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS

### 3. Résultats

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus dans les différents binaires puis dans le ternaire.

#### 3.1. Le système binaire Al-Cu

Huit échantillons ont été préparés dans le système Al/Cu. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation sur un substrat de silicium oxydé. Pour chacun des échantillons, l'ordre de dépôt est le même : le cuivre est déposé sur le substrat puis l'aluminium est déposé sur le cuivre. Les rapports des épaisseurs diffèrent d'un échantillon à l'autre, ils ont été choisis de façon à étudier différentes compositions du système Al-Cu. Les échantillons étudiés sont répertoriés dans le Tableau 3.1, les épaisseurs d'aluminium et de cuivre déposés sont précisées ainsi que la composition correspondante.

**Tableau 3.1 :** Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans le système Al-Cu.

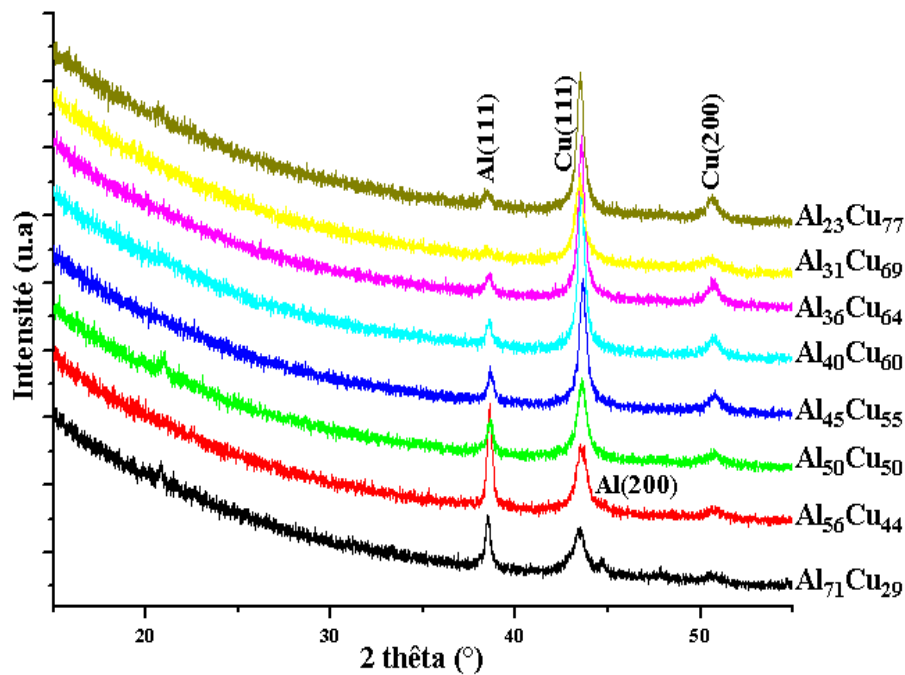
Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
eAl(nm)	140	77	70	45	56	53	46	35
eCu(nm)	40	43	50	55	64	67	74	85
etotal (nm)	180	120	120	120	120	120	120	120
eCu/eAl	0,29	0,56	0,71	0,87	1,07	1,26	1,58	2,38
at.% Cu	29	44	50	55	60	64	69	77

##### 3.1.1. Caractérisation après dépôt

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X après dépôt.

La Figure 3.1 montre les diffractogrammes correspondants. Nous observons que pour les deux compositions les plus riches en Aluminium ( $Al_{71}Cu_{29}$  et  $Al_{56}Cu_{44}$ ), il apparaît quatre pics de diffractions : deux correspondent aux plans d'orientations (111) et (200) de l'aluminium et les deux autres correspondent aux plans d'orientations (111) et (200) du cuivre.

Pour les autres compositions ( $Al_{50}Cu_{50}$ ,  $Al_{45}Cu_{55}$ ,  $Al_{40}Cu_{60}$ ,  $Al_{36}Cu_{64}$ ,  $Al_{31}Cu_{69}$ ,  $Al_{23}Cu_{77}$ ), seuls trois pics de diffraction sont observés, l'intensité du pic (200) de l'aluminium est trop faible pour que celui-ci apparaisse.



**Figure 3.1 :** Diffractogrammes X obtenus après dépôt pour chacun des échantillons du binaire Al-Cu.

### 3.1.2. Etude de la formation de phase

La formation des phases a été étudiée par des techniques in-situ telles que la diffraction des RX, les mesures de résistance de surface, et par des traitements thermiques suivis d'analyses DRX.

#### 3.1.2.1 Diffraction des rayons X in situ

##### a) Recuits par étapes

Dans la représentation des diffractogrammes que nous utilisons, l'angle de diffraction  $2\theta$  est porté sur l'axe des abscisses, l'axe des ordonnées représente la température et les intensités sont représentées en courbes de niveau de couleurs. L'aire normalisée des pics de diffraction a été déterminée et son évolution en fonction de la température nous permet de mieux comprendre le mécanisme de formation des phases. Nous pouvons en effet considérer que l'aire normalisée des pics de diffraction est proportionnelle au volume de la phase correspondante. L'évolution de la microstructure au cours du recuit peut cependant rendre difficile l'interprétation de ces courbes. Pour déterminer l'aire normalisée des pics, nous avons utilisé un programme développé sous Matlab permettant d'ajuster les pics de diffraction par une fonction Pseudo-Voigt qui est le produit de convolution d'une fonction gaussienne et

d'une fonction Lorentzienne. L'intensité, la largeur à mi-hauteur et la position du pic sont les trois paramètres ajustables.

Les résultats de la diffraction des RX in-situ obtenus par étapes sont présentés ci-dessous pour chacun des échantillons en partant de l'échantillon le plus riche en Al et en allant vers le plus riche en Cu.

## Echantillon 1 : Al<sub>71</sub>Cu<sub>29</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.2.

L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. A cette température, il reste encore du cuivre et de l'aluminium.

Il apparaît ensuite la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 150°C, le cuivre a totalement disparu avec la formation de cette dernière phase.

Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> disparaît à partir de 170°C. Pendant la disparition de cette phase, la quantité d'aluminium continue à décroître. Au-delà de 200°C, seuls persistent Al<sub>2</sub>Cu et Al. Le pourcentage volumique de Al à 400°C peut être estimé à partir de l'aire normalisée des pics, il est de l'ordre de 9 %. Cette valeur est en très bon accord avec celle (9,4 %) donnée par le diagramme d'équilibres entre phases pour un alliage de composition 29 at. % Cu à 400°C.

Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.2 aux valeurs des fiches JCPDS. La comparaison entre le paramètre de maille de l'aluminium avant réaction et celui après réaction laisse supposer la présence d'une solution solide terminale. Ceci est en accord avec le diagramme de phases.

Les fiches JCPDS de l'ensemble des phases sont données en Annexe.

**Tableau 3.2 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

Les paramètres ont été déterminés à température ambiante.

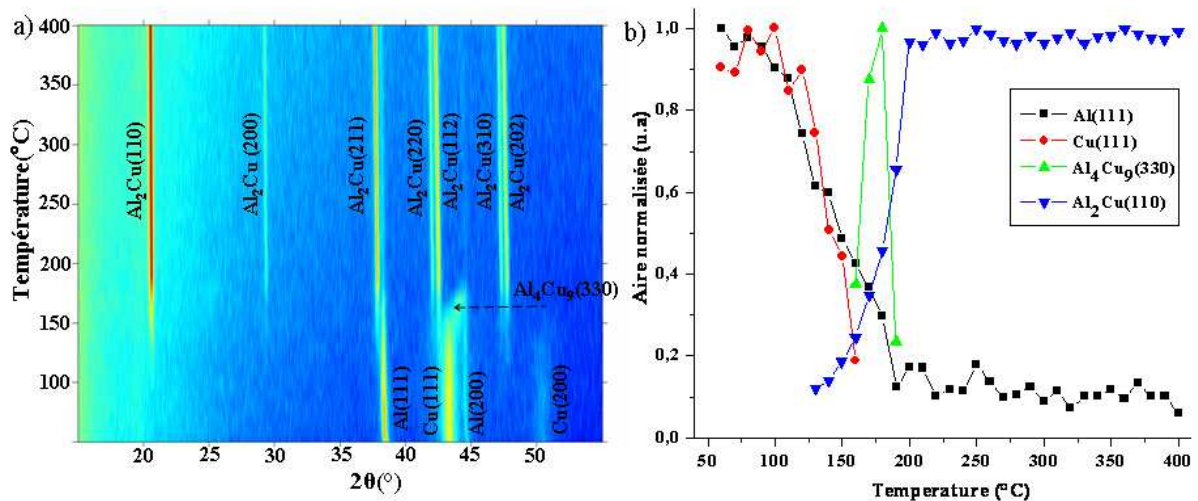
Al\* correspond à l'aluminium avant traitement thermique.

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	A	B	c	a	b	c
Al <sub>2</sub> Cu	6,10	6,10	4,9	6,07	6,07	4,87
Al	4,07	4,07	4,07	4,04	4,04	4,04
Al*	4,06	4,06	4,06	4,04	4,04	4,04

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.3.

**Tableau 3.3 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°1 qui correspond à la composition  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{29}$ .

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2\text{Al} + \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$	120
2	$2\text{CuAl}_2 + 7 \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$	150
3	$\text{Al}_4\text{Cu}_9 + 14 \text{Al} \rightarrow 9\text{Al}_2\text{Cu}$	170



**Figure 3.2 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 1 correspondant à la composition  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{29}$ .



## Echantillon 2 : Al<sub>56</sub>Cu<sub>44</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.3. L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. A cette température, il reste encore du cuivre et de l'aluminium. Il apparaît ensuite la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 150°C et cette phase disparaît au voisinage de 200°C. Quand Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> apparaît, l'aluminium a totalement disparu et le cuivre disparaît avec la formation de cette phase. AlCu apparaît vers 200°C et à 400°C, seules deux phases coexistent Al<sub>2</sub>Cu et AlCu. Le pourcentage de chacune de ces phases Al<sub>2</sub>Cu et AlCu à 400°C peut être estimé à partir de l'aire normalisée des pics, il est respectivement de l'ordre 37,5 % et 62,5 %. Ces valeurs sont en bon accord avec celles données par le diagramme de phases (36% et 64%) pour un alliage de composition 44 at.% Cu à 400°C.

Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.4 aux valeurs des fiches JCPDS.

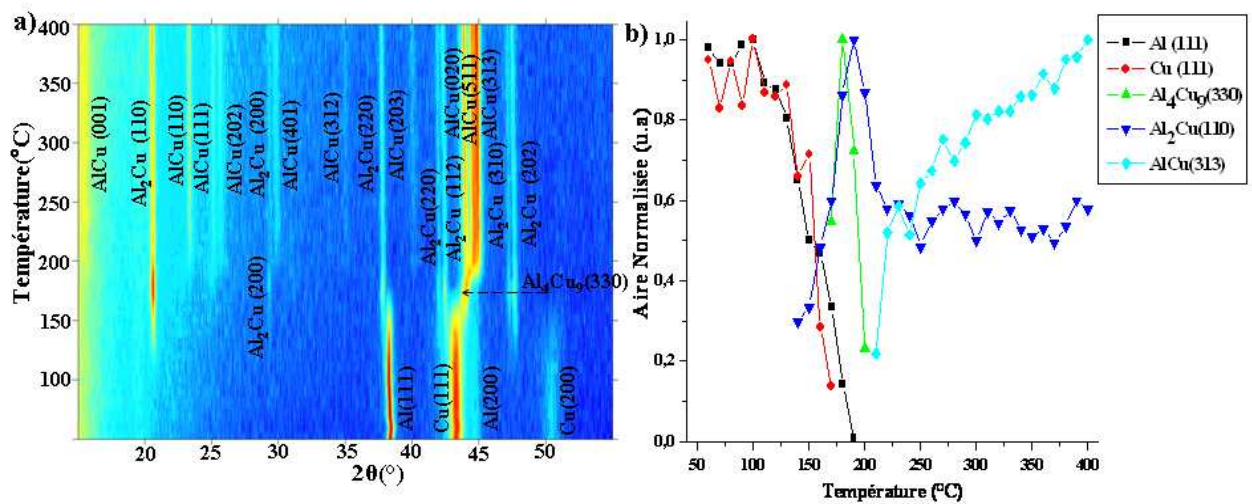
**Tableau 3.4 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
Al <sub>2</sub> Cu	6,10	6,10	4,9	6,07	6,07	4,87
AlCu	12,15	4,11	6,95	12,06	4,10	6,91

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.5.

**Tableau 3.5 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°2 qui correspond à la composition  $Al_{56}Cu_{44}$ .

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2Al + Cu \rightarrow Al_2Cu$	120
2	$2Al_2Cu + 7 Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	150
3	$5Al_2Cu + Al_4Cu_9 \rightarrow 14AlCu$	190



**Figure 3.3 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 2 correspondant à la composition  $Al_{56}Cu_{44}$ .

### Echantillon 3 : Al<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.4. L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. A cette température, il reste encore du cuivre et de l'aluminium. Il apparaît ensuite la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 150°C et cette phase disparaît vers 200°C. Quand Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> apparaît, l'aluminium a totalement disparu et le cuivre disparaît avec la formation de cette phase. Al<sub>2</sub>Cu a également disparu à 200°C pour laisser place à AlCu. Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.6 aux valeurs des fiches JCPDS.

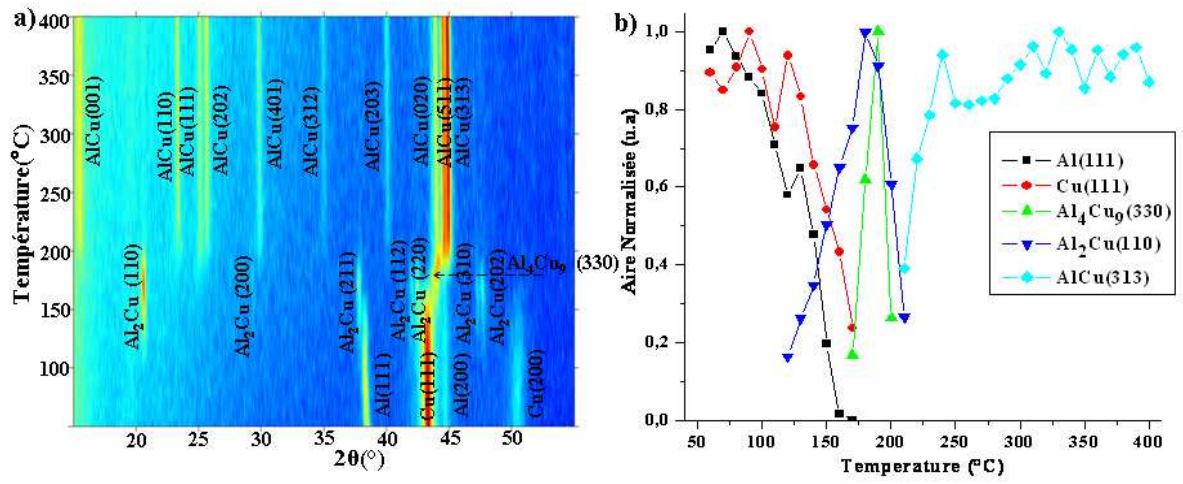
**Tableau 3.6 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
AlCu	12,11	4,12	6,93	12,06	4,10	6,91

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.7.

**Tableau 3.7 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°3 qui correspond à la composition Al<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>.

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2\text{Al} + \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$	120
2	$2\text{Al}_2\text{Cu} + 7 \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$	150
3	$5\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9 \rightarrow 14\text{AlCu}$	190



**Figure 3.4 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 3 correspondant à la composition Al<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>.

#### Echantillon 4 : Al<sub>45</sub>Cu<sub>55</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.5. L'aluminium et le cuivre réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. A cette température, il reste encore du cuivre et de l'aluminium. Il apparaît ensuite la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 150°C. Au voisinage de 220°C Al<sub>2</sub>Cu a disparu et une nouvelle phase AlCu apparaît. Au delà de cette température la quantité de Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> n'est pas à son maximum mais cette phase est toujours présente. Au voisinage de 300°C apparaît une nouvelle phase qui semble correspondre à la forme haute température de Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>. A 400°C seules existent les phases AlCu et Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>. L'évolution de l'aire normalisée est difficile à suivre car le pic attribué au plan (330) de Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> peut également correspondre au plan (260) de Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> pour lequel l'intensité de diffraction est maximale. De même il nous est impossible de déterminer le pourcentage de chacune des phases en présence à 400°C.

**Tableau 3.8 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

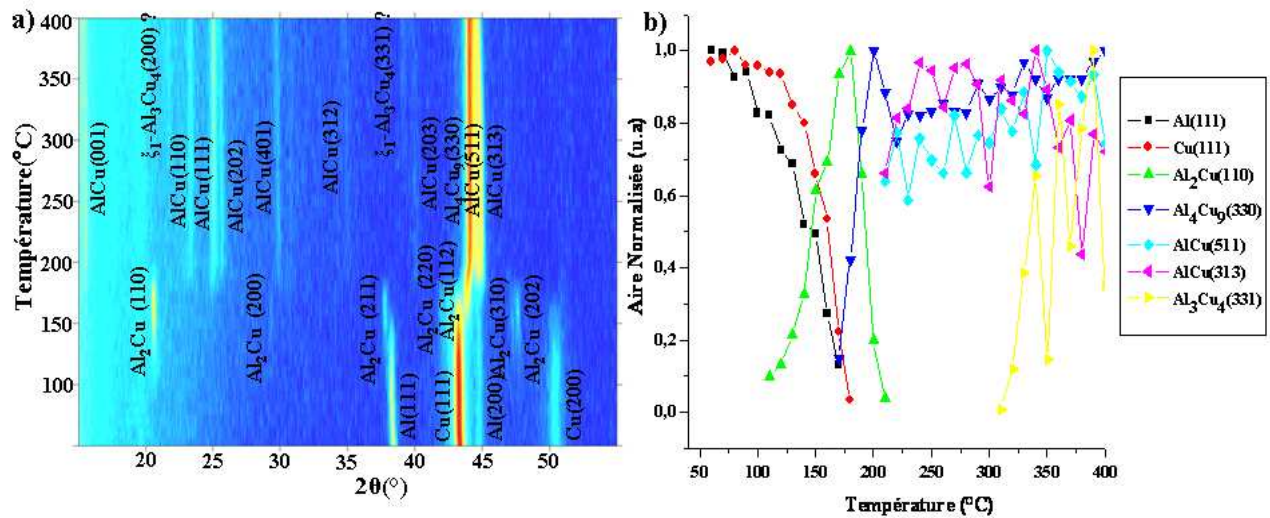
Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
AlCu	12,16	4,15	6,96	12,06	4,10	6,91
Al <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	*	*	*	8,1267	14,1985	9,9928

Les paramètres de maille de Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> n'ont pas pu être calculés car le nombre de pics de diffraction est trop faible.

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.9.

**Tableau 3.9 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°4 qui correspond à la composition  $Al_{45}Cu_{55}$ .

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2Al + Cu \rightarrow Al_2Cu$	120
2	$2Al_2Cu + 7 Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	150
3	$5Al_2Cu + Al_4Cu_9 \rightarrow 14AlCu$	190
4	$11AlCu + Al_4Cu_9 \rightarrow 5Al_3Cu_4$	300



**Figure 3.5 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 4 correspondant à la composition  $Al_{45}Cu_{55}$ .

### Echantillon 5 : Al<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.6. L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. A cette température, il reste encore du cuivre et de l'aluminium. Il apparaît ensuite la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 170°C puis AlCu vers 190°C et ses deux phases disparaissent vers 230°C pour former Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>. Al<sub>2</sub>Cu a disparu lors de la formation d'AlCu.

Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.10 aux valeurs des fiches JCPDS.

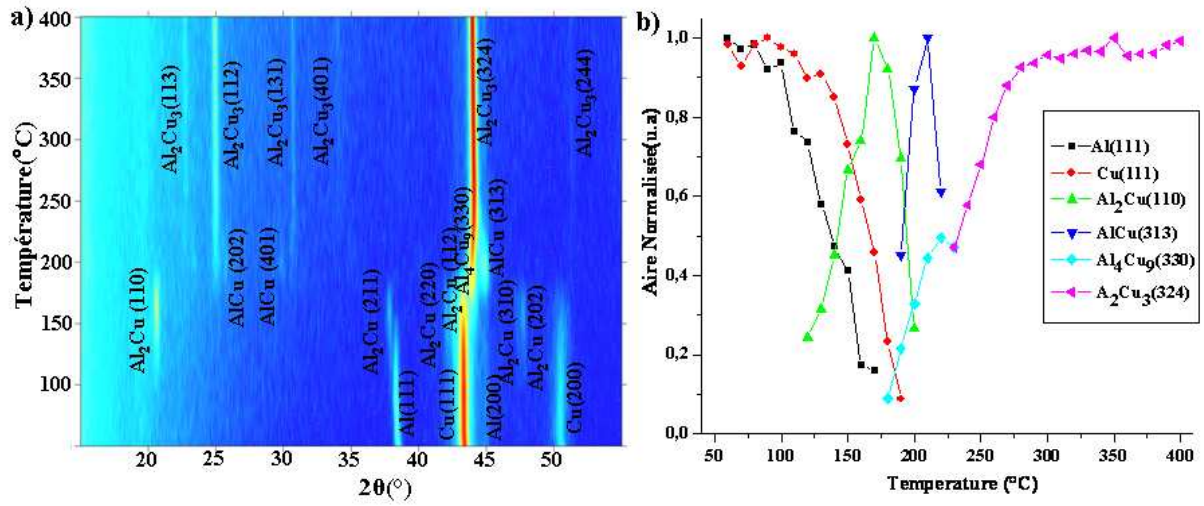
**Tableau 3.10 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	12,25	12,25	15,12	12,26	12,26	15,11

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.11.

**Tableau 3.11 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°5 qui correspond à la composition Al<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub>

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2\text{Al} + \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$	120
2	$2\text{Al}_2\text{Cu} + 7\text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$	150
3	$5\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9 \rightarrow 14\text{AlCu}$	190
4	$6\text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9 \rightarrow 5\text{Al}_2\text{Cu}_3$	230



**Figure 3.6 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 4 correspondant à la composition Al<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub>.



### Echantillon 6 : Al<sub>36</sub>Cu<sub>64</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.7. L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. Il apparaît ensuite la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 150°C puis AlCu vers 180°C. La phase AlCu croît en même temps que Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Al<sub>2</sub>Cu et AlCu disparaissent au voisinage de 225°C. Au delà de cette température seule Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> subsiste.

Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.12 aux valeurs des fiches JCPDS.

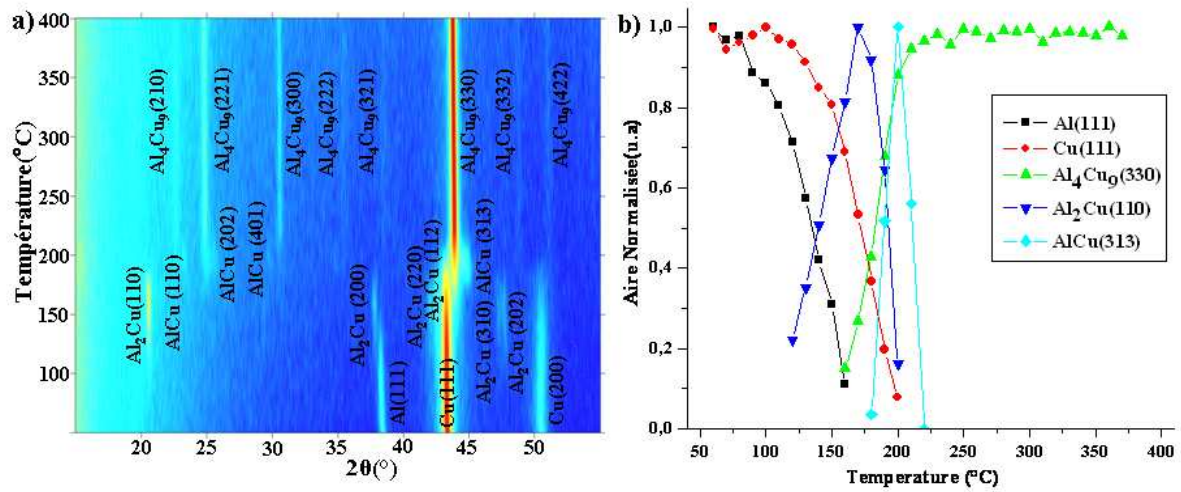
**Tableau 3.12 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	8,73	8,73	8,73	8,70	8,70	8,70

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.13.

**Tableau 3.13 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°6 qui correspond à la composition Al<sub>36</sub>Cu<sub>64</sub>.

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2Al + Cu \rightarrow Al_2Cu$	120
2	$2Al_2Cu + 7 Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	150
3	$Al_2Cu + Cu \rightarrow 2AlCu$	180
4	$4AlCu + 5Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	200



**Figure 3.7 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 6 correspondant à la composition Al<sub>36</sub>Cu<sub>64</sub>.

### Echantillon 7 : Al<sub>31</sub>Cu<sub>69</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.8. L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. A partir de 170°C Al<sub>2</sub>Cu et Cu réagissent pour former Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Au delà de 250°C, seule la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> subsiste. A partir de 300°C un nouveau pic apparaît, il peut correspondre à l'orientation (410) de Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>.

Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.14 aux valeurs des fiches JCPDS.

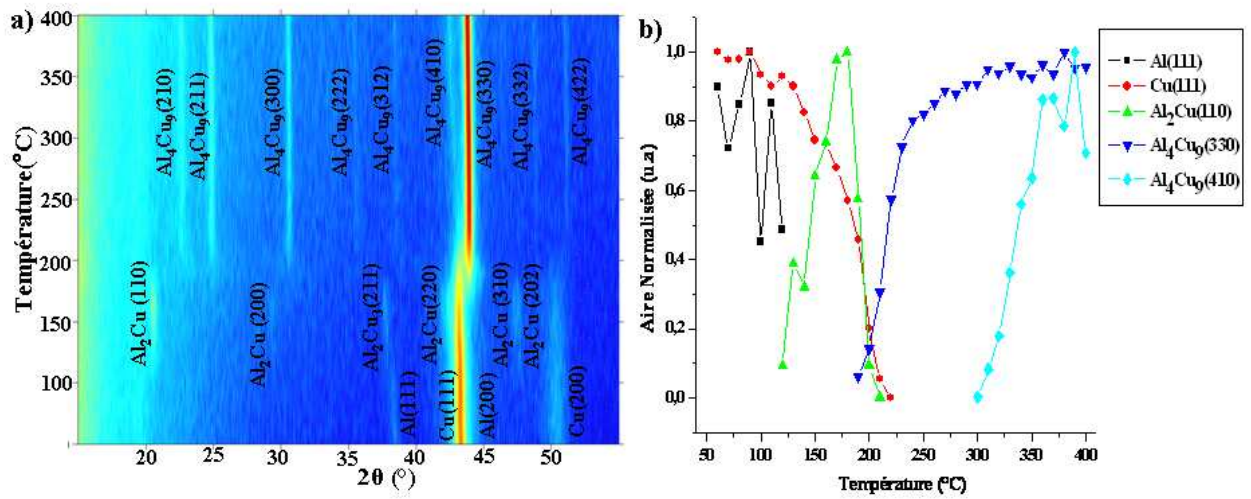
**Tableau 3.14 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	8,72	8,72	8,72	8,70	8,70	8,70

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.15.

**Tableau 3.15 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°7 qui correspond à la composition Al<sub>31</sub>Cu<sub>69</sub>

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2\text{Al} + \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$	120
2	$2\text{Al}_2\text{Cu} + 7 \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$	150



**Figure 3.8 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 7 correspondant à la composition Al<sub>31</sub>Cu<sub>69</sub>.

### Echantillon 8 : Al<sub>23</sub>Cu<sub>77</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.9 . L'aluminium et le cuivre présents après dépôt réagissent aux alentours de 120°C pour former la phase Al<sub>2</sub>Cu. Cette phase réagit ensuite avec du cuivre pour donner Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> vers 180°C, il reste encore du cuivre mais en faible quantité. Au voisinage de 325°C, la quantité de Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> diminue tandis que celle de Cu augmente. Le décalage observé pour l'angle de diffraction du pic de cuivre peut indiquer la mise en solution d'aluminium dans la structure du cuivre. A 400°C, la phase majoritaire devient la solution solide de cuivre. Le pourcentage de chacune de ces phases peut être estimé, il est de l'ordre de 23 % pour Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et 77 % pour la solution solide (Cu). D'après le diagramme de phases Al-Cu, le pourcentage de Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> à 400°C pour un alliage de composition 77 at. % Cu est 26%. Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.16 aux valeurs des fiches JCPDS.

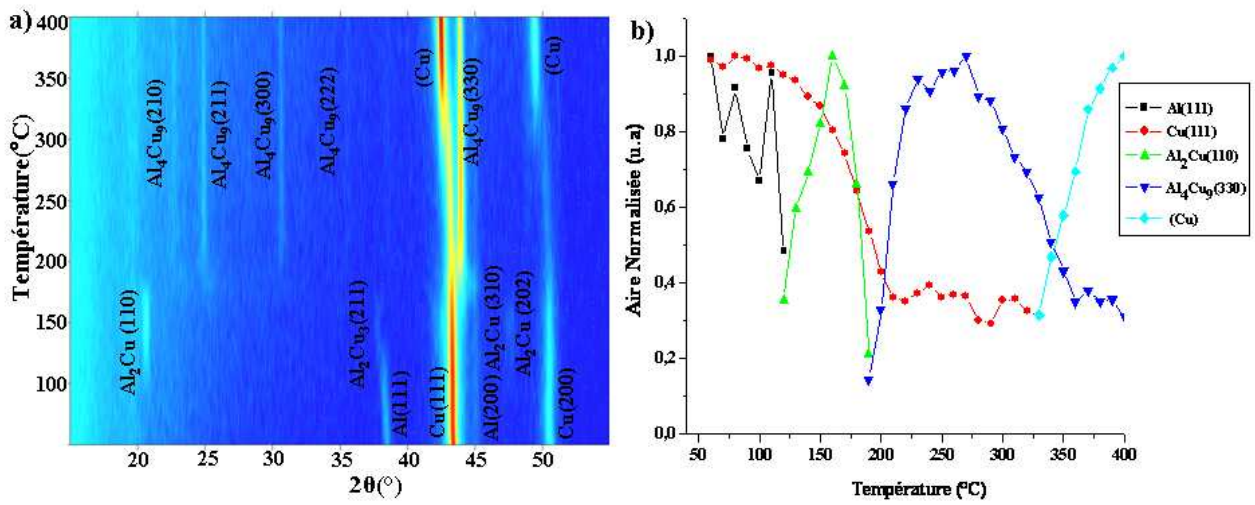
**Tableau 3.16 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	C	a	b	C
Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	8,75	8,75	8,75	8,70	8,70	8,70
(Cu)	3,69	3,69	3,69	3,61	3,61	3,61

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.17.

**Tableau 3.17:** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°8 qui correspond à la composition  $\text{Al}_{23}\text{Cu}_{77}$ .

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$2\text{Al} + \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$	120
2	$2\text{Al}_2\text{Cu} + 7\text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$	150
3	$x\text{Al}_4\text{Cu}_9 + (4-13x)\text{Cu} \rightarrow 4\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$	325

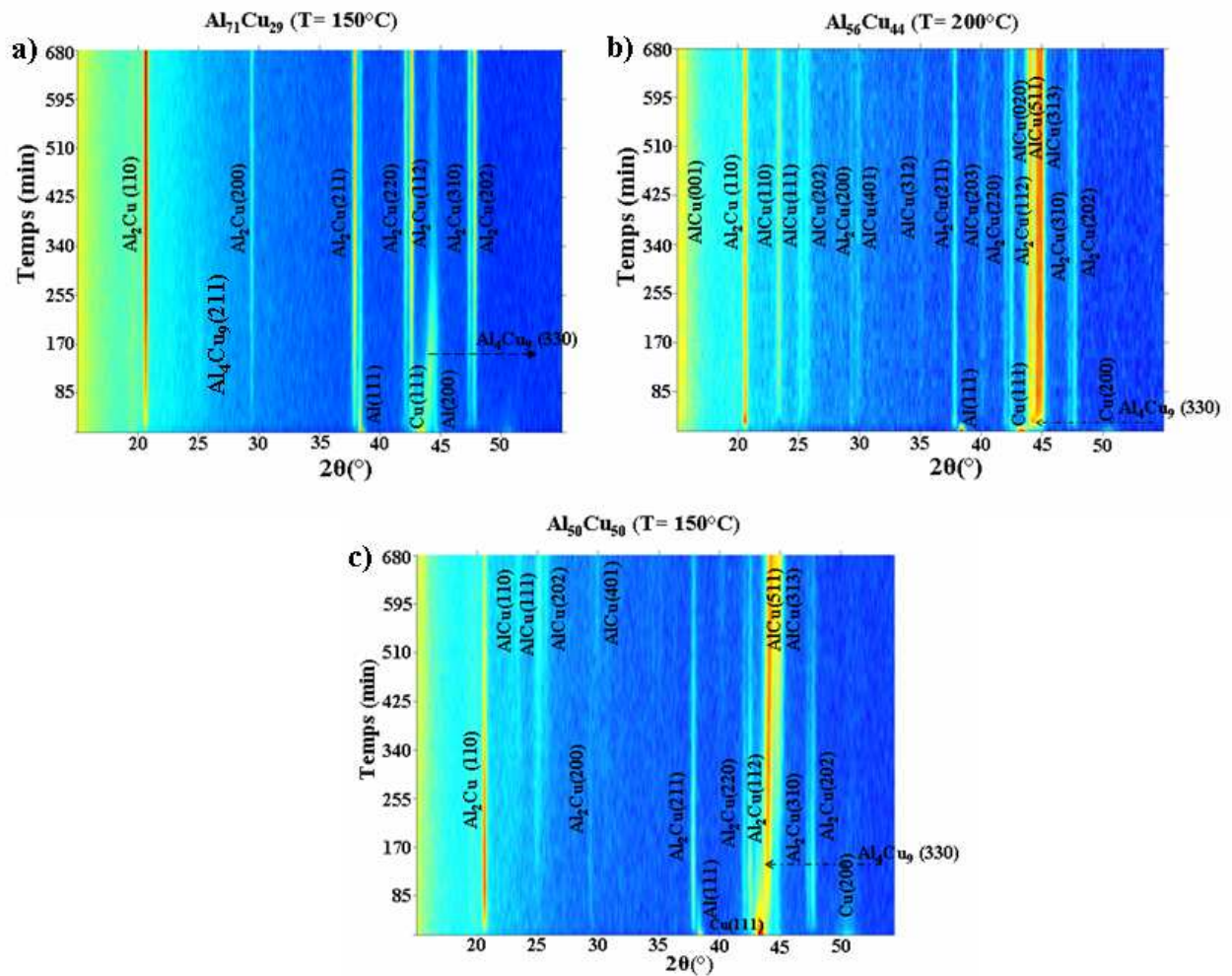


**Figure 3.9 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 8 correspondant à la composition  $\text{Al}_{23}\text{Cu}_{77}$ .

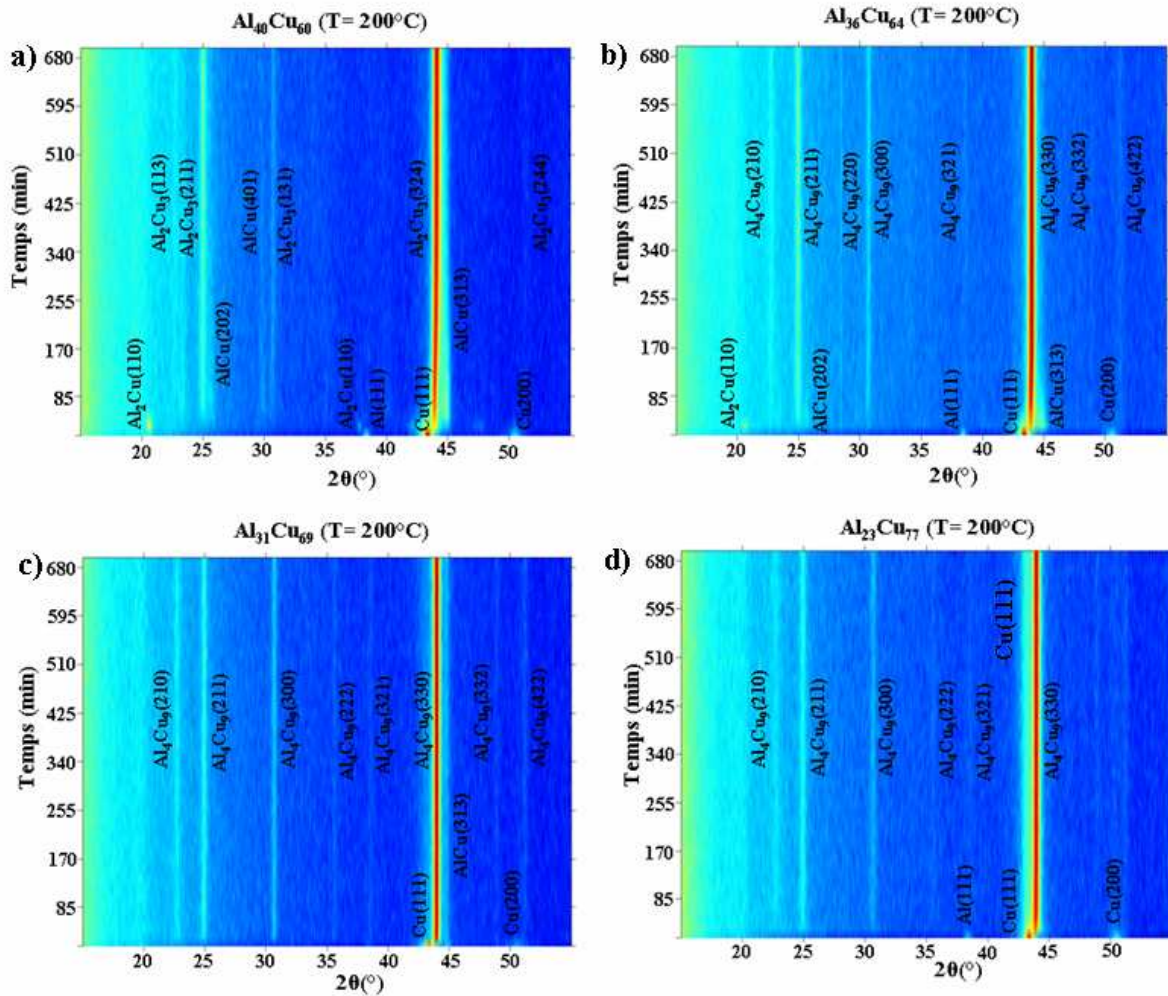
## b) Recuits isothermes

La représentation des diffractogrammes est la même que celle utilisée pour les recuits par étapes. Sur l'axe des abscisses est donné l'angle de diffraction et sur l'axe des ordonnées est porté le temps.

Les résultats sont présentés sur les Figure 3.10 et Figure 3.11. Les températures de recuit sont indiquées sur les figures pour chacune des compositions.



**Figure 3.10 :** Diffractogrammes obtenus lors de recuits isothermes pour les échantillons correspondant aux compositions suivantes : a)  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{29}$ , b)  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{44}$ , c)  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50}$ .



**Figure 3.11 :** Diffractogrammes obtenus lors de recuits isothermes pour les échantillons correspondant aux compositions suivantes :  $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ ,  $\text{Al}_{36}\text{Cu}_{64}$ ,  $\text{Al}_{31}\text{Cu}_{69}$ ,  $\text{Al}_{23}\text{Cu}_{77}$ .

Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux des recuits par étapes.

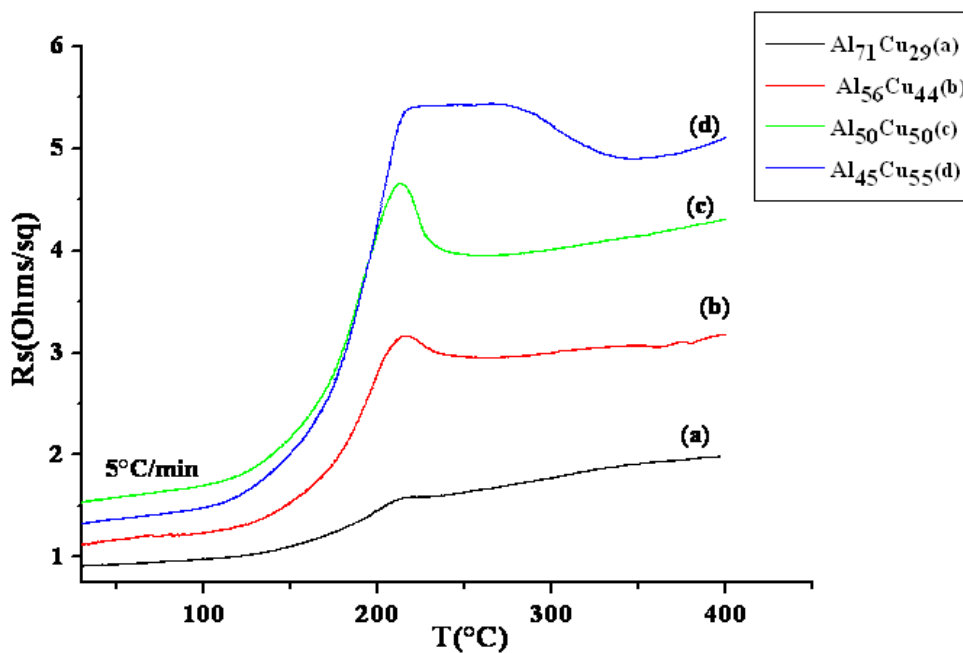
### 3.1.2.2 Mesures de résistance de surface in situ

Les mesures de résistance de surface in-situ fournissent également des informations sur la formation des phases dans les films au cours de la chauffe. La résistance évolue en effet quasi-linéairement avec la température tant que la constitution du système est inchangée et la formation d'une phase se traduit par un changement de pente. Nous avons réalisé des mesures de résistance in-situ classiques mais également des mesures de résistance in-situ couplées à de la diffraction des rayons X dans la chambre multi-caractérisation décrite en § 3.1.2.3.

Sur la Figure 3.12 sont présentées les courbes de résistance des échantillons correspondant aux compositions suivantes : a)  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{29}$  ; b)  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{44}$  ; c)  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50}$  ; d)  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{55}$ .



Pour les trois premières compositions, trois changements de pente sont observés : le premier au voisinage de 130°C, le deuxième au voisinage de 170°C et le troisième au voisinage de 200°C. D'après les résultats de la diffraction des rayons présentés dans le paragraphe 3.1.2.1, ces changements pourraient être attribués respectivement à la formation de  $Al_2Cu$ , de  $Al_4Cu_9$  et à la disparition de cette dernière phase. Pour l'échantillon correspondant à la composition  $Al_{45}Cu_{55}$ ,  $Al_4Cu_9$  ne disparaît qu'au voisinage de 300°C, ceci pourrait expliquer la présence du plateau entre 200 et 300°C et une chute de la résistance au-delà de cette dernière température.



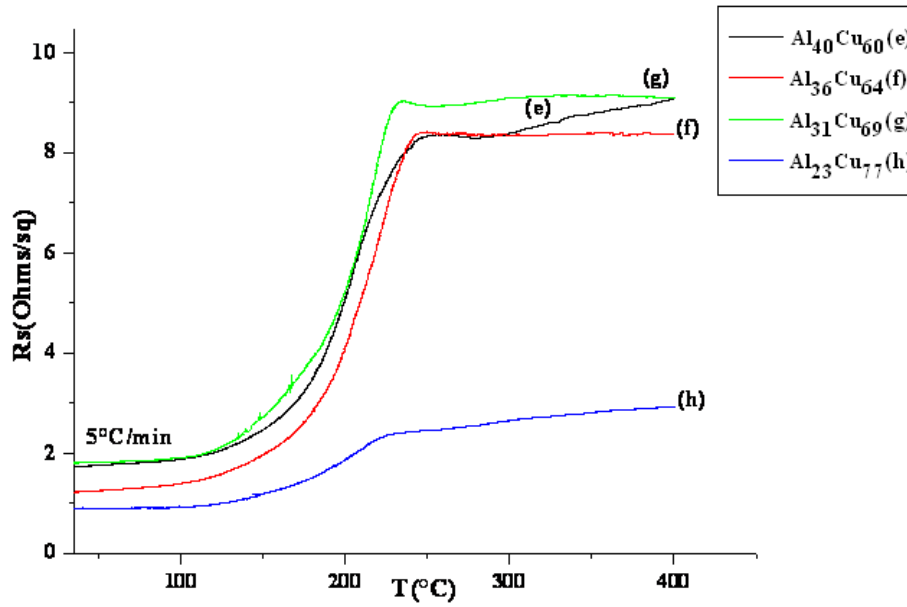
**Figure 3.12 :** Evolution de la résistance de surface en fonction de la température pour les échantillons correspondant aux compositions : a)  $Al_{71}Cu_{29}$  ; b)  $Al_{56}Cu_{44}$  ; c)  $Al_{50}Cu_{50}$  ; d)  $Al_{45}Cu_{55}$ .

Sur la Figure 3.13 sont présentées les courbes de résistance des échantillons correspondant aux compositions : e)  $Al_{40}Cu_{60}$  ; f)  $Al_{36}Cu_{64}$  ; g)  $Al_{31}Cu_{69}$  ; h)  $Al_{23}Cu_{77}$ .

Pour toutes les compositions, les deux premiers changements de pente sont repérés comme précédemment au voisinage de 130° C et 170°C. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, ils pourraient être attribués respectivement à la formation de  $Al_2Cu$  et de  $Al_4Cu_9$ .

Contrairement aux résultats obtenus pour les échantillons dont la composition en cuivre est inférieure ou égale à 55 at.%, la chute de résistance au voisinage de 200°C n'existe pratiquement pas car  $Al_4Cu_9$  est toujours présente à cette température, quel que soit l'échantillon. On peut observer une augmentation de la résistance à partir de 300°C pour

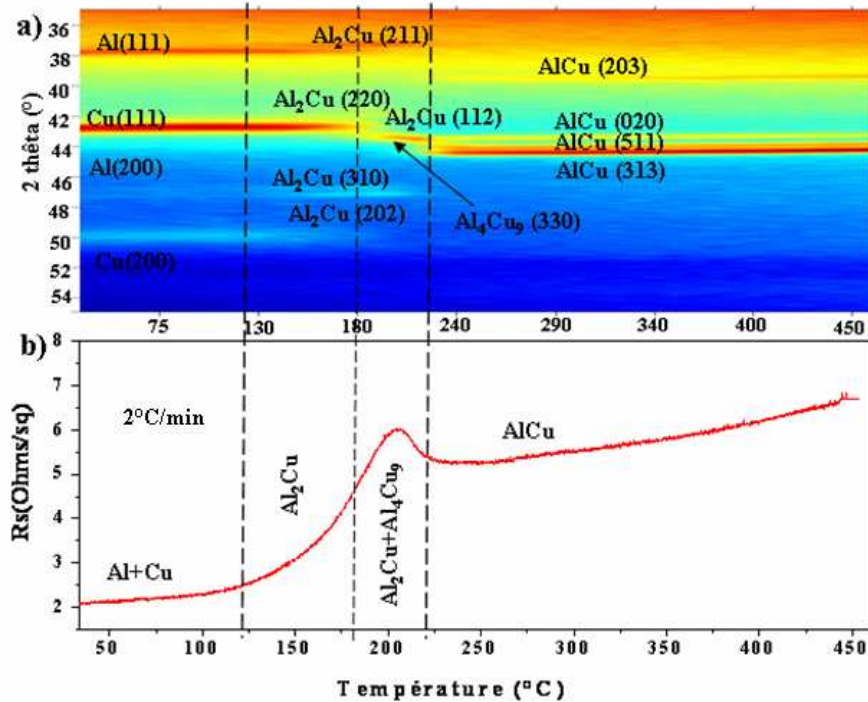
l'échantillon de composition  $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ . Ce changement de comportement pourrait être lié à l'apparition de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ .



**Figure 3.13** : Evolution de la résistance de surface en fonction de la température pour les échantillons correspondant aux compositions: e)  $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ ; f)  $\text{Al}_{36}\text{Cu}_{64}$ ; g)  $\text{Al}_{31}\text{Cu}_{69}$ ; h)  $\text{Al}_{23}\text{Cu}_{77}$ .

### 3.1.2.3 Mesures simultanées de DRX et de résistance in situ

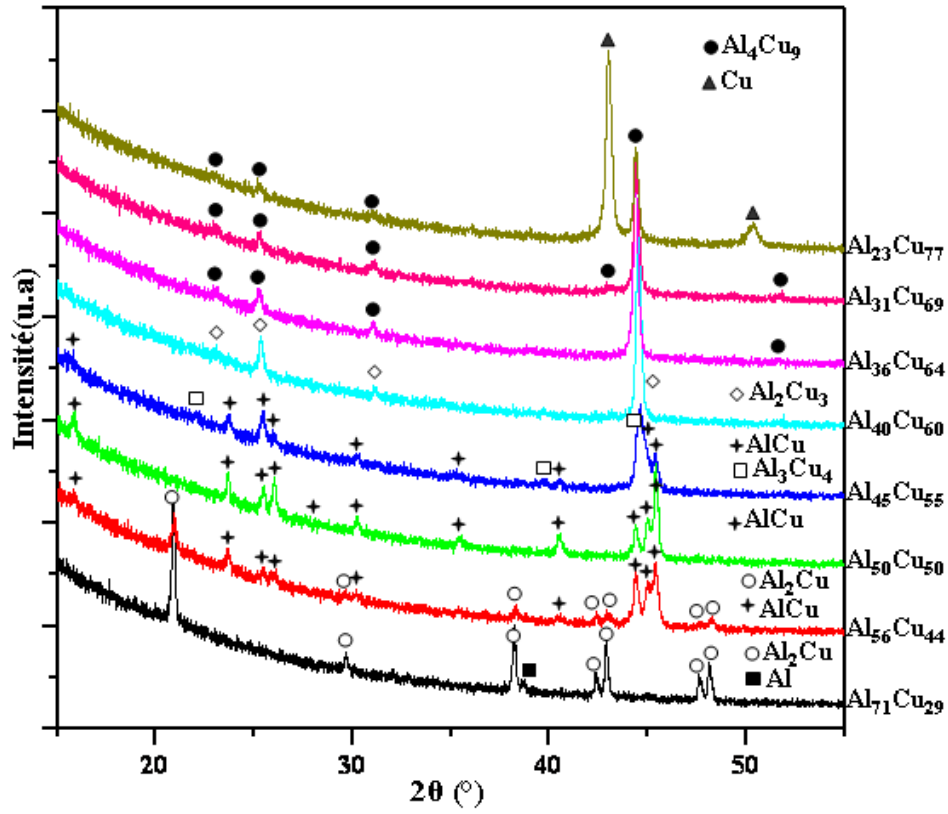
L'échantillon correspondant à la composition  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50}$  a également été caractérisé dans la chambre multi-caractérisation. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.14. Ils sont en bon accord avec la description que nous avons proposée pour les mesures de résistance.



**Figure 3.14 :** Enregistrements in-situ simultanés des mesures de diffraction des rayons X (a) et de résistance de surface (b) pour un échantillon dont la composition correspond à  $\text{Al}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ .

### 3.1.2.4 Caractérisation par diffraction des rayons X après RTP

L'ensemble des échantillons a été recuit pendant 1 h à 250°C dans un four RTP sous vide secondaire. Ils ont ensuite été caractérisés par diffraction des RX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.15, ils sont en accord avec ceux obtenus par DRX in situ à 400°C.



**Figure 3.15 :** Diffractogrammes X obtenus sur des échantillons AlCu de différentes compositions après un recuit RTP à 250°C pendant 1h.

### 3.2. Le système binaire Al-Fe

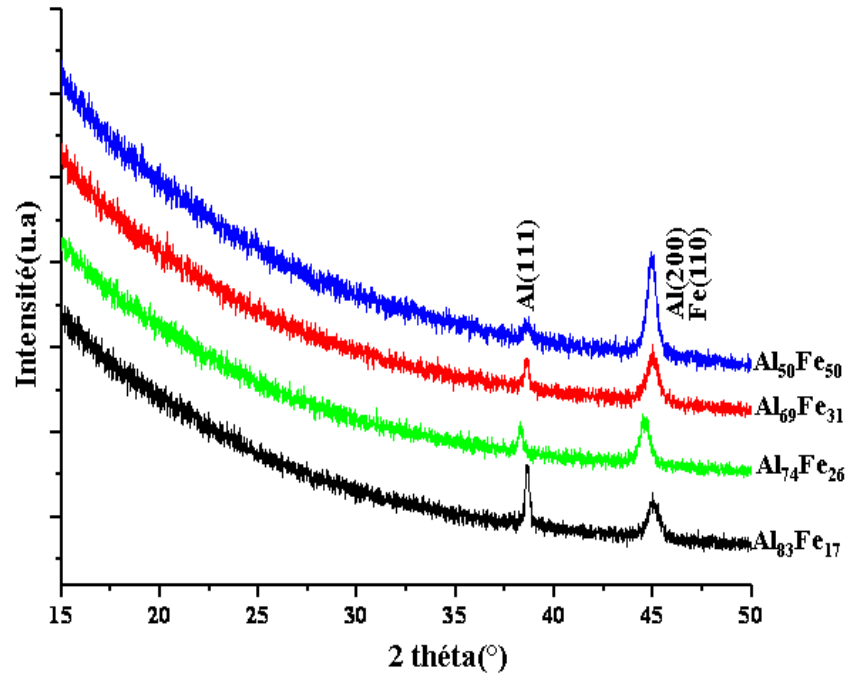
Quatre échantillons ont été préparés dans le système Al/Fe. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium oxydé. Pour chacun des échantillons, l'ordre de dépôt est le même : le fer est déposé sur le substrat puis l'aluminium est déposé sur le fer. Les échantillons étudiés sont répertoriés dans le Tableau 3.18, les épaisseurs d'aluminium et de fer déposés sont précisées ainsi que la composition correspondante.

**Tableau 3.18** : Tableau récapitulatif des échantillons AlFe déposés par pulvérisation cathodique.

Echantillon	1	2	3	4
eAl (nm)	70	91	96	140
eFe (nm)	50	29	24	20
etotal (nm)	120	120	120	160
eFe/eAl	0,71	0,31	0,25	0,14
At.% Fe	50	31	26	17

#### 3.2.1. Caractérisation après dépôt

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X après dépôt. La Figure 3.16 présente les diffractogrammes correspondants. Nous observons la présence de trois pics de diffraction, deux pics correspondent aux familles de plans (111) et (200) de l'aluminium et un pic correspond à la famille de plans (110) du fer. Ce dernier situé à  $2\theta = 44.674^\circ$  est superposé avec le pic d'Al (200) situé à  $2\theta = 44.74^\circ$ . On peut cependant voir que son intensité augmente quand la teneur en fer augmente tandis que l'intensité des pics correspondant à l'aluminium diminue.



**Figure 3.16** : Diffractogrammes X obtenus après dépôt pour les différentes compositions des échantillons Al/Fe.

### 3.2.2. Etude de la formation de phase

La formation des phases a été étudiée par diffraction des RX in situ et mesures des résistances de surface.

#### 3.2.2.1 Diffraction des rayons X in situ

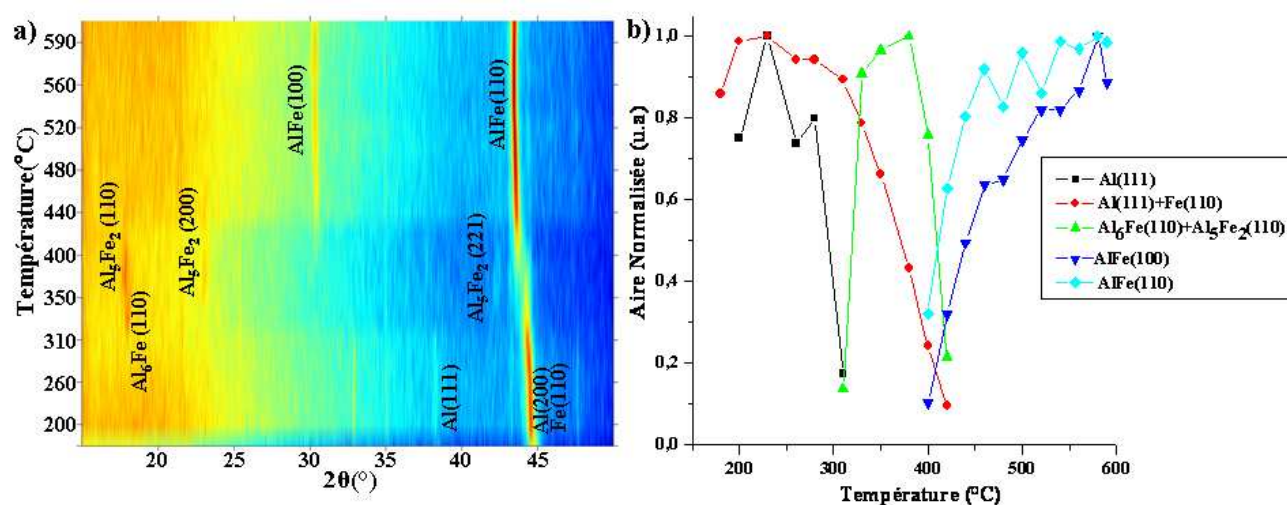
##### Echantillon 1 : $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.17. Nous pouvons constater la formation de trois phases. Au voisinage de  $300^\circ\text{C}$ , une première phase  $\text{Al}_6\text{Fe}$  apparaît, l'aluminium est consommé en totalité lors de la formation de  $\text{Al}_6\text{Fe}$ . Cette phase disparaît ensuite vers  $350^\circ\text{C}$  pour laisser la place à  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Il reste alors encore du fer qui ne disparaît totalement que vers  $400^\circ\text{C}$ , en même temps qu' $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , pour former  $\text{AlFe}$ .

Les paramètres de maille de la phase finale formée ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.19 aux valeurs des fiches JCPDS. Les fiches JCPDS sont données en Annexe.

**Tableau 3.19 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
AlFe	2,93	2,93	2,93	2,91	2,91	2,91



**Figure 3.17 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 1 correspondant à la composition  $Al_{50}Fe_{50}$ .

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.1720.

**Tableau 3.20 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°1 qui correspond à la composition  $Al_{50}Fe_{50}$

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$6Al + Fe \rightarrow Al_6Fe$	310
2	$5Al_6Fe + 7 Fe \rightarrow 6Al_5Fe_2$	350
3	$Al_5Fe_2 + 3Fe \rightarrow 5AlFe$	400

## Echantillon 2 : Al<sub>69</sub>Fe<sub>31</sub>

L'évolution en fonction de la température des diffractogrammes et de l'aire normalisée des pics est présentée sur la Figure 3.18. Tout comme dans l'échantillon n°1, nous constatons au voisinage de 330°C la formation de Al<sub>6</sub>Fe, l'aluminium est consommé en totalité lors de la formation de cette phase. Vers 370°C, cette phase disparaît ainsi que le fer pour former Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>.

Les paramètres de maille des différentes phases formées ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.21 aux valeurs des fiches JCPDS.

**Tableau 3.21 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	7,71	6,46	4,27	7,67	6,40	4,20

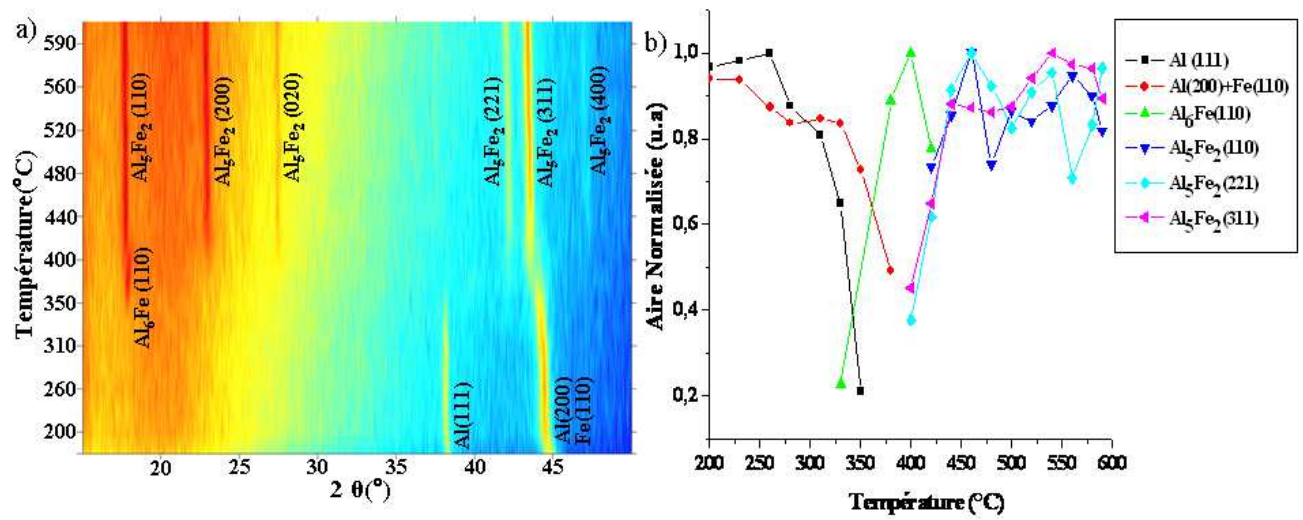
L'origine de la différence observée entre les paramètres calculés et les paramètres de la fiche JCPDS pourrait être liée à l'existence d'un large domaine d'homogénéité en composition de Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> (voir § 1.3.1.2.a).

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.22.

**Tableau 3.22 :** Mécanisme de formation des phases proposé à partir des résultats de diffraction pour l'échantillon n°2 qui correspond à la composition Al<sub>69</sub>Fe<sub>31</sub>.

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$6\text{Al} + \text{Fe} \rightarrow \text{Al}_6\text{Fe}$	330
2	$5\text{Al}_6\text{Fe} + 7\text{Fe} \rightarrow 6\text{Al}_5\text{Fe}_2$	370





**Figure 3.18 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 2 correspondant à la composition Al<sub>69</sub>Fe<sub>31</sub>.

### Echantillon 3 : Al<sub>74</sub>Fe<sub>26</sub>

Les diffractogrammes obtenus pour cet échantillon sont présentés sur la Figure 3.19. Ils font apparaître la formation d'une première phase au voisinage de 330°C. L'aluminium disparaît totalement durant la formation de cette phase. Au voisinage de 370°C, Al<sub>6</sub>Fe réagit ensuite avec du fer pour former Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> qui subsiste jusqu'à 590°C.

Les paramètres de maille d'Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.23 aux valeurs des fiches JCPDS.

**Tableau 3.23 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour les phases formées et ceux reportés dans les fiches JCPDS.

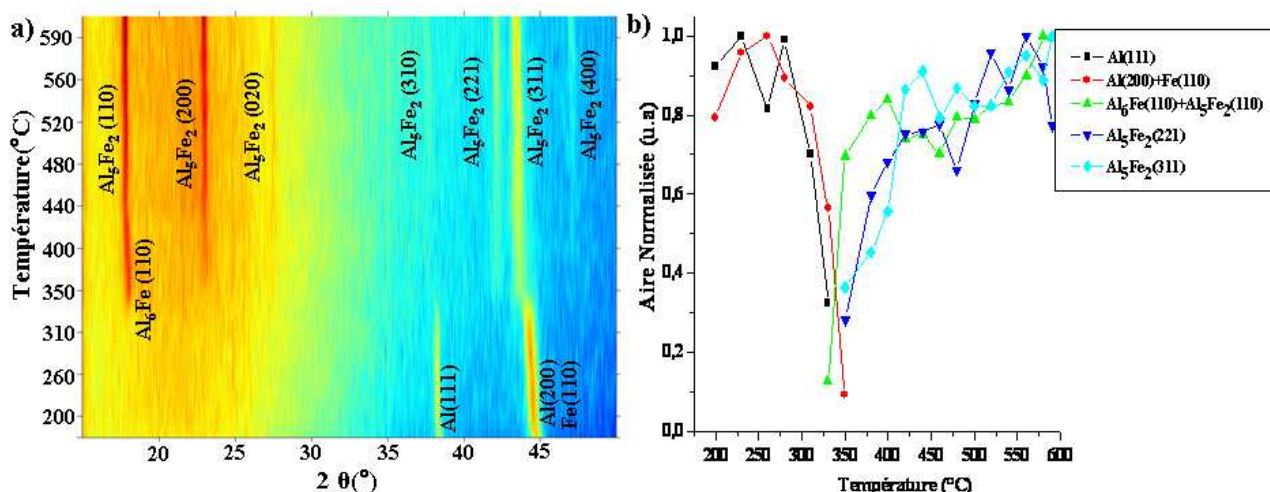
Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	7,80	6,52	4,18	7,64	6,41	4,21

Comme précédemment, la différence observée entre les paramètres calculés et les paramètres de la fiche JCPDS pourraient être liée à l'existence de la solution solide basée sur Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> (voir § 1.3.1.2 a).

Dans le Tableau 3.24 est proposé un mécanisme de formation basé sur les résultats obtenus pour cet échantillon.

**Tableau 3.24 :** Mécanisme de formation des phases proposé pour l'échantillon n°3 qui correspond à la composition Al<sub>74</sub>Fe<sub>26</sub>

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$6\text{Al} + \text{Fe} \rightarrow \text{Al}_6\text{Fe}$	330
2	$5\text{Al}_6\text{Fe} + 7\text{Fe} \rightarrow 6\text{Al}_5\text{Fe}_2$	370



**Figure 3.19 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon 1 correspondant à la composition  $Al_{74}Fe_{26}$ .

#### Echantillon 4 : $Al_{83}Fe_{17}$

Les diffractogrammes obtenus pour  $Al_{83}Fe_{17}$  sont présentés sur Figure 3.20. On observe comme pour les échantillons précédents la formation d'une première phase aux environs de 330°C. Cette phase peut correspondre à  $Al_6Fe$ . Elle existe jusqu'à environ 500°C et à cette température réagit avec le fer restant pour former  $Al_3Fe$ . Au voisinage de 570°C,  $Al_3Fe$  disparaît et une nouvelle phase que nous n'avons pas pu identifier apparaît. Elle pourrait correspondre à la forme quasi-cristalline observée dans le système Al-Fe pour la composition  $Al_{82}Fe_{18}$  [1986Sek].

Les paramètres de maille de  $Al_3Fe$  ont été calculés et comparés dans le Tableau 3.25 aux valeurs des fiches JCPDS.

**Tableau 3.25 :** Comparaison entre les paramètres de maille calculés pour  $Al_3Fe$  et ceux reportés dans les fiches JCPDS

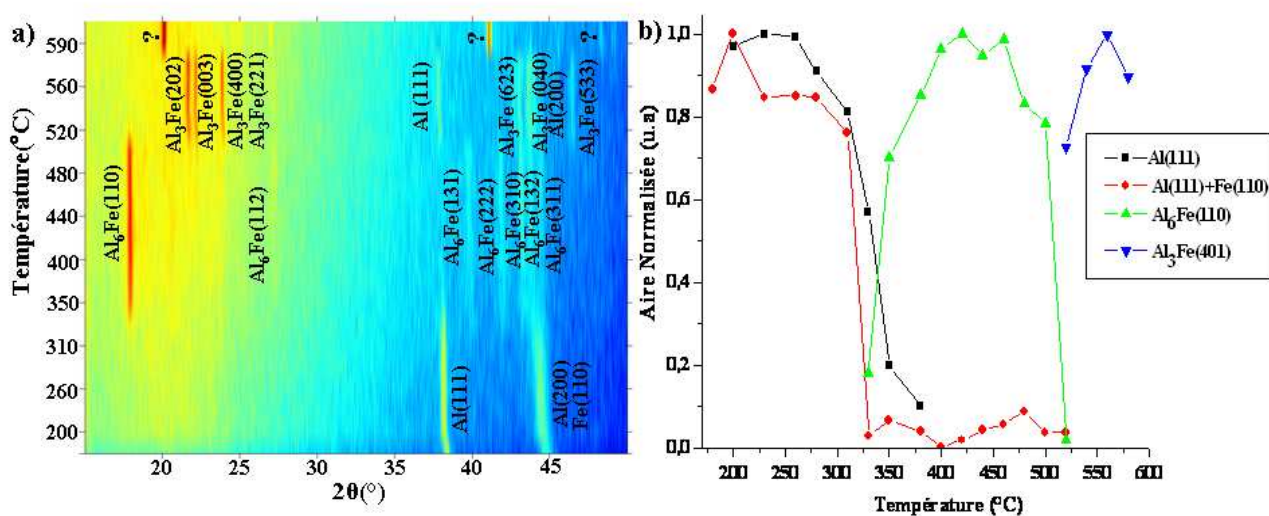
Phase	Paramètres de maille calculés (en Å)			Paramètres de maille fiche JCPDS (en Å)		
	a	b	c	a	b	C
$Al_3Fe$	15,56	8,05	12,56	15,48	8,08	12,47

Tout comme  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$  présente un domaine d'homogénéité en composition (voir § 1.3.1.2.a), ceci pourrait être à l'origine de la différence observée dans les paramètres de maille.

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus nous permet de proposer un mécanisme de formation des phases pour cet échantillon, il est donné dans le Tableau 3.26.

**Tableau 3.26 :** Mécanisme de formation des phases proposé pour l'échantillon n°4 correspondant à la composition  $\text{Al}_{83}\text{Fe}_{17}$

Ordre de réaction	Equation de réaction	Température de début de réaction (en °C)
1	$6\text{Al} + \text{Fe} \rightarrow \text{Al}_6\text{Fe}$	330
2	$\text{Al}_6\text{Fe} \rightarrow \text{Al}_3\text{Fe} + 3\text{Al}$	500
3	$\text{Al}_3\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow ??$	570

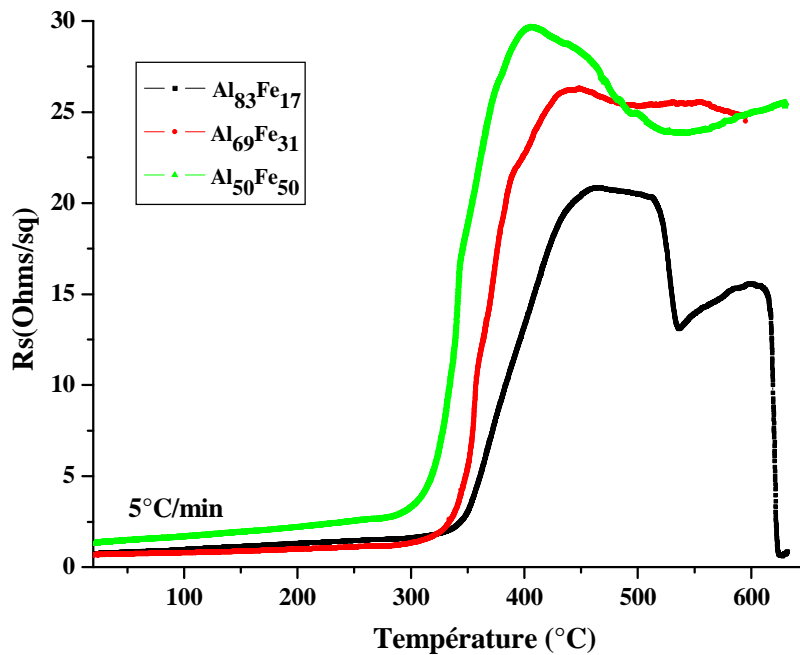


**Figure 3.20 :** Evolution en fonction de la température des diffractogrammes et des aires des pics normalisées pour l'échantillon n°4 correspondant à la composition  $\text{Al}_{83}\text{Fe}_{17}$ .

### 3.2.2.2 Mesures de résistance de surface

Sur la Figure 3.21 sont présentées les courbes de résistance des échantillons correspondant aux compositions suivantes : a)  $\text{Al}_{83}\text{Fe}_{17}$  ; b)  $\text{Al}_{69}\text{Fe}_{31}$  ; c)  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ .

Un premier changement de pente est observé entre 300°C et 350°C. D'après les résultats de diffraction des RX, il peut être associé à la formation de  $\text{Al}_6\text{Fe}$ . Le deuxième entre 350 et 400°C peut être associé à la formation de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . En accord avec les résultats de diffraction des RX, ce changement de pente n'est pas observé dans  $\text{Al}_{83}\text{Fe}_{17}$ . Dans l'échantillon  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ , un changement de pente supplémentaire apparaît au voisinage de 400°C avec une diminution de la résistance. D'après les résultats de la diffraction des RX, il devrait correspondre à la formation de  $\text{AlFe}$ . Pour l'échantillon  $\text{Al}_{83}\text{Fe}_{17}$ , il apparaît une chute importante de la résistance au voisinage de 500°C et au voisinage de 600°C, ces chutes pourraient être respectivement liées à la formation de  $\text{Al}_3\text{Fe}$  et à la formation de la phase que nous n'avons pas réussi à identifier.



**Figure 3.21** : Evolution de la résistance de surface en fonction de la température pour les échantillons correspondant aux compositions :  $\text{Al}_{83}\text{Fe}_{17}$ ;  $\text{Al}_{69}\text{Fe}_{31}$ ; et  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ .

### 3.3. Le système binaire Cu-Fe

Malgré l'absence de phase intermédiaire dans le système Cu-Fe, deux phases icosaédriques riches en Fer ( $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{60}$  et  $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{85}$ ) ont été mises en évidence par Liu et al [1990Liu], en effectuant des recuits à  $900^\circ\text{C}$  pendant 30min sur des couples Fe-Cu en films minces.

Nous avons donc préparé deux échantillons dans ce système, leurs compositions sont  $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$  et  $\text{Cu}_{66}\text{Fe}_{33}$ . Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X in situ depuis la température ambiante jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  et aucune formation de phase n'a été observée. Les analyses n'ont pas pu être réalisées à plus hautes températures, nous ne pouvons donc que confirmer l'existence d'une lacune de miscibilité entre le cuivre et le fer pour des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$ .

### 3.4. Le système ternaire Al-Cu-Fe

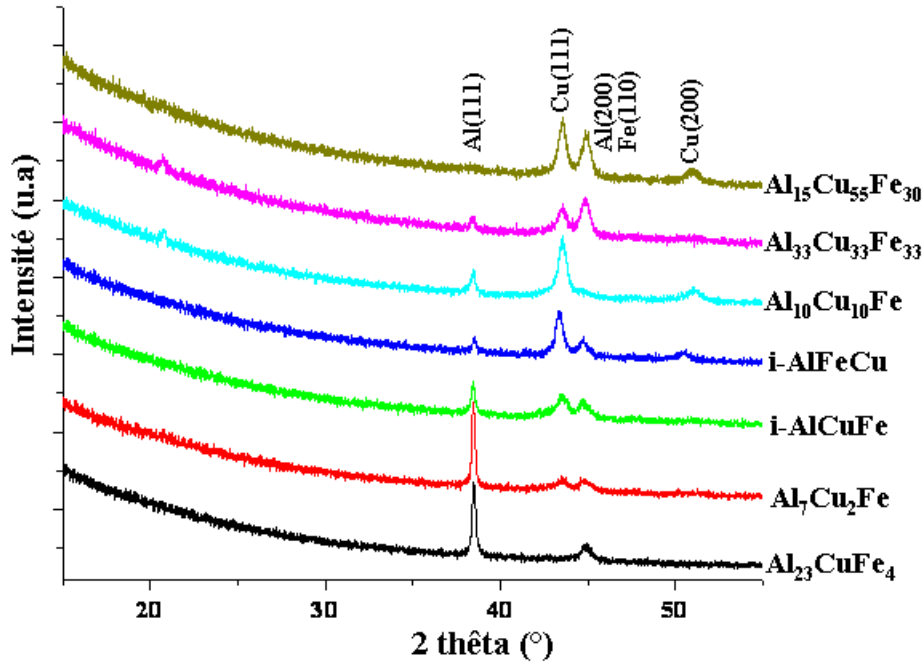
Six échantillons ont été préparés dans le système ternaire Al/Cu/Fe. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation sur un substrat de silicium oxydé. Les rapports des épaisseurs diffèrent d'un échantillon à l'autre. Les échantillons étudiés sont répertoriés dans le Tableau 3.27.

**Tableau 3.27 :** Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans le système Al-Cu-Fe. Les épaisseurs sont données en nm.

	$\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{i-Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$		$\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$	$\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$	$\text{Al}_{15}\text{Cu}_{55}\text{Fe}_{30}$
	$\alpha$	$\omega$	Al/Cu/Fe	Al/Fe/Cu	$\phi$		
eAl	173	153	140	140	112	70	40
eCu	5	31	40	40	80	50	104
eFe	22	16	20	20	8	50	56
etotal	200	200	200	200	200	170	200

#### 3.4.1. Caractérisation après dépôt

Après dépôt les échantillons correspondant aux différentes compositions du ternaire Al-Cu-Fe ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.22. Ils font apparaître les pics des éléments Al, Cu et Fe. Seul le pic le plus intense du fer correspondant à la famille de plans (110) apparaît. Il apparaît à l'angle  $2\theta = 44,674^\circ$ , il est donc difficile de le distinguer du pic (200) de l'aluminium qui apparaît à  $2\theta = 44,74^\circ$ .



**Figure 3.22 :** Diffractogrammes X obtenus après dépôt pour chacun des échantillons du ternaire Al-Cu-Fe.

### 3.4.2. Echantillon correspondant à la composition $\alpha$ -Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>

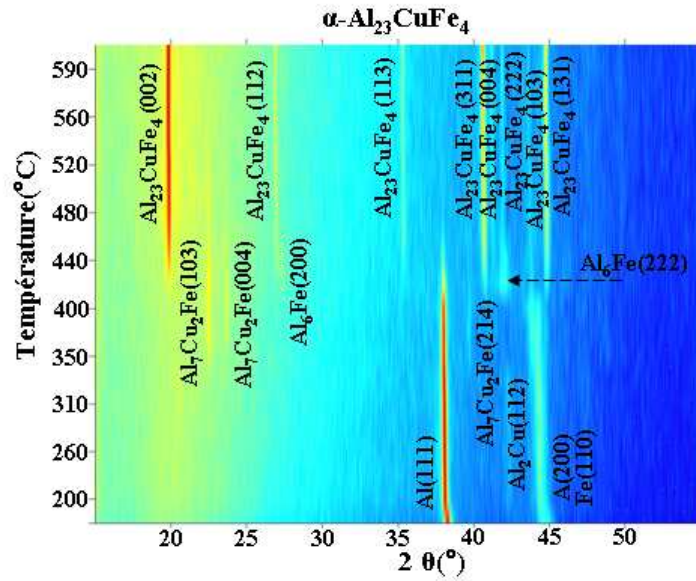
### 3.4.3. Etude de la formation de phases

#### 3.4.3.1 Diffraction des rayons X in situ

Cet échantillon a été étudié avec la chambre « hautes températures ». Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.23.

A basses températures  $T < 200^\circ\text{C}$ , la phase Al<sub>2</sub>Cu se forme en consommant la totalité du Cu. Au voisinage de  $350^\circ\text{C}$  apparaît la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, le fer et l'aluminium sont encore présents. Ces trois phases réagissent entre elles vers  $420^\circ\text{C}$  pour former  $\alpha$ -Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>. Simultanément à la formation de  $\alpha$ -Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>, il apparaît une phase que nous avons identifiée comme Al<sub>6</sub>Fe mais cette phase disparaît très rapidement, son domaine d'existence s'étend sur environ  $20^\circ\text{C}$ . Par la suite, Al<sub>6</sub>Fe participe à la réaction de formation de  $\alpha$ -Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>. De  $460^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ , la seule phase présente dans l'échantillon est la phase d'équilibre  $\alpha$ -Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>. Dans le Tableau 3.28 sont récapitulées les températures de formation des différentes phases.





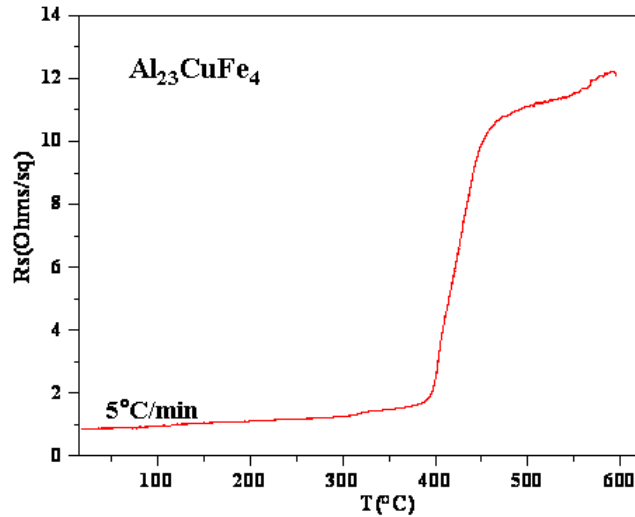
**Figure 3.23 :** Diffractogrammes in-situ pour un échantillon dont la composition correspond à  $\alpha\text{-Al}_{23}\text{CuFe}_4$ .

**Tableau 3.28 :** Température de formation de phases

Phase formée	Température de formation (°C)
$\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	350
$\text{Al}_6\text{Fe}$	420
$\alpha\text{-Al}_{23}\text{CuFe}_4$	420

### 3.4.3.2 Mesures de résistance in situ

Des mesures in-situ de résistance de surface ont également été réalisées. La courbe obtenue est présentée sur la Figure 3.24. Pour les températures supérieures à 200°C, la courbe fait apparaître trois phénomènes : le premier est observé vers 320°C; le deuxième se produit entre 400 et 420°C, et le troisième entre 420 et 450°C. Si l'on compare ces résultats à ceux de la diffraction des rayons X, nous pouvons attribuer le premier à la formation de  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , le deuxième à la disparition de la phase  $\text{Al}_6\text{Fe}$  et le dernier à la formation de  $\alpha\text{-Al}_{23}\text{CuFe}_4$ .



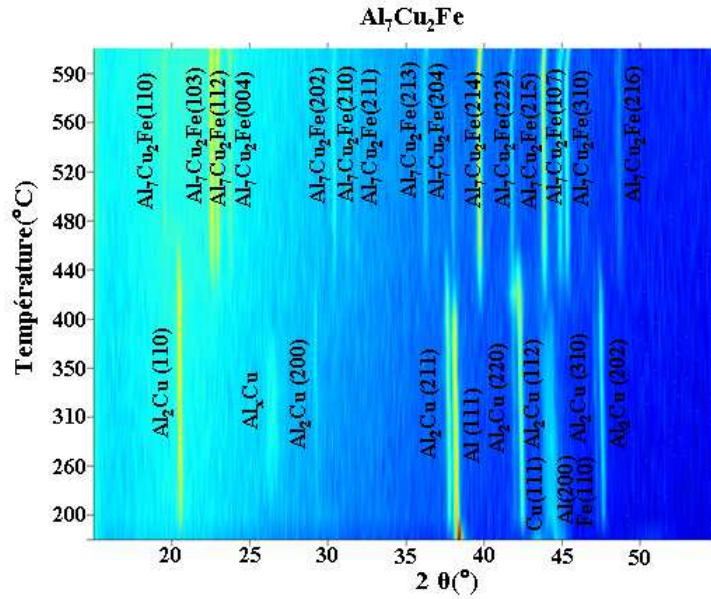
**Figure 3.24 :** Evolution de la résistivité en fonction de la température pour un échantillon dont la composition correspond  $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ .

### 3.4.4. Echantillon correspondant à la composition de $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

#### 3.4.4.1 Diffraction des rayons X in situ

Les diffractogrammes enregistrés dans la chambre « hautes températures » sont présentés sur la Figure 3.25. A  $200^\circ\text{C}$ , nous observons la présence de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , de Al et de Fe et la disparition totale du cuivre. Ces trois phases réagissent à partir de  $420^\circ\text{C}$  pour former la phase  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Cette phase est stable au moins jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ .

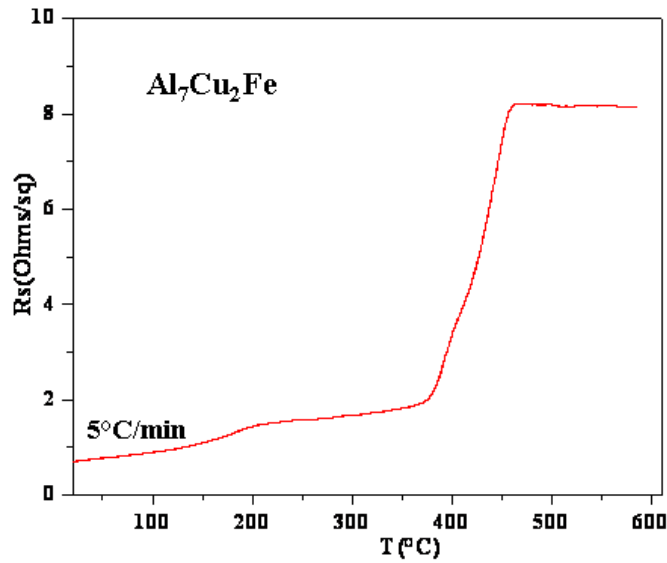
Nous pouvons noter la présence d'une phase supplémentaire entre  $230^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ . Cette phase existe en même temps qu' $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Elle pourrait correspondre à une phase riche en aluminium  $\text{Al}_x\text{Cu}$  de type Guignier Preston [2004Wan, 1999Maz, Rav2006]. Cette phase pourrait également être à l'origine de l'augmentation de la température de formation de  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Dans le §3.4.3.1, cette phase se forme à  $350^\circ\text{C}$  alors que dans le cas présent, elle se forme à  $420^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.25 :** Diffractogrammes in situ pour un échantillon correspondant à la composition de  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe.

### 3.4.4.2 Mesures de résistance in situ

L'évolution de la résistance de surface en fonction de la température pour un échantillon correspondant à la composition  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe est présentée sur la Figure 3.26. Deux principaux phénomènes apparaissent, l'un vers 200°C, l'autre entre 400°C et 450°C. En se basant sur les résultats de la diffraction des rayons X, nous pouvons attribuer le premier à la formation de Al<sub>2</sub>Cu, le deuxième à la disparition Al<sub>x</sub>Cu et le dernier à la formation de  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe.



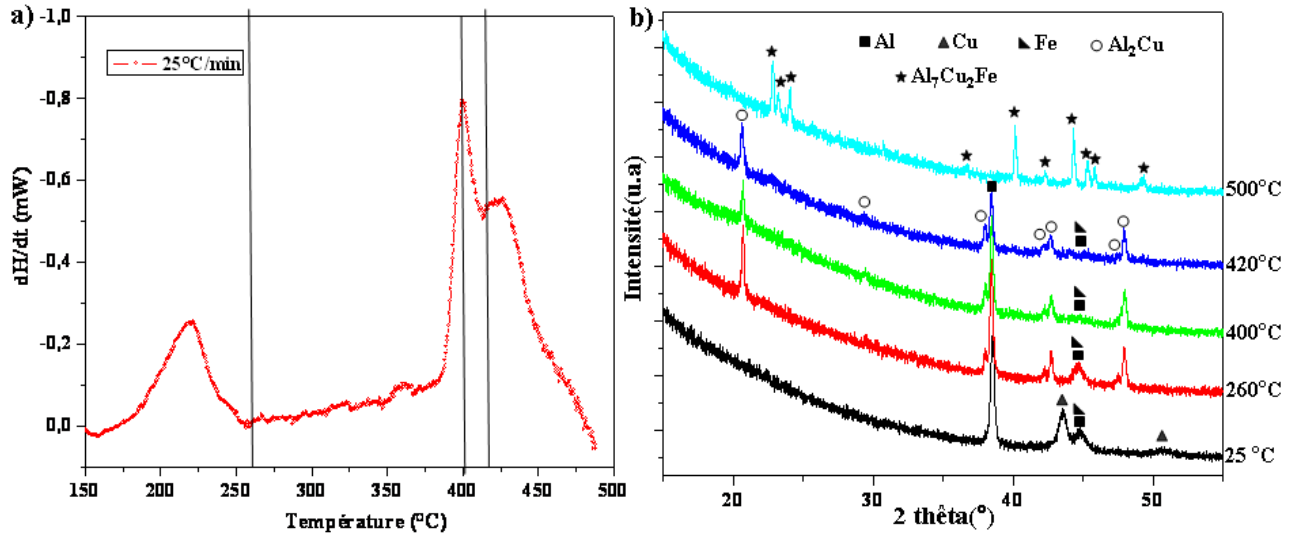
**Figure 3.26 :** Evolution de la résistance de surface en fonction de la température pour un échantillon correspondant à la composition de  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe.

### 3.4.4. 3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la formation des phases nous avons enregistré un thermogramme DSC sur un échantillon dont la composition correspond à  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Ce thermogramme est présenté sur la Figure 3.27 a). Il fait principalement apparaître deux phénomènes thermiques relativement larges. Pour pouvoir attribuer ces phénomènes à la formation des phases nous avons réalisé des trempes à différentes températures et caractérisé les échantillons par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.27 b).

A 260°C, 400°C et 420°C sont présents Al<sub>2</sub>Cu, Fe et Al. A 500°C, seule la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe existe. D'après ces résultats, le premier phénomène thermique peut être attribué à la formation de Al<sub>2</sub>Cu ; Pour le deuxième phénomène, il semble être une superposition de deux phénomènes. Le premier très exothermique qui se traduit par un pic très pointu pourrait être lié à la disparition de la phase métastable Al<sub>x</sub>Cu et le second à la formation de  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Ceci expliquerait la présence de Al<sub>2</sub>Cu à 400°C et 420°C et l'absence de  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe dans les diffractogrammes obtenus après des trempes à ces mêmes températures.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X in situ.



**Figure 3.27 :** a) Thermogramme DSC pour un échantillon dont la composition correspond à  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe - b) Diffractogrammes RX enregistrés après des trempes à différentes températures (les températures à partir desquelles ont été réalisées ces trempes sont représentées par des traits verticaux sur la Figure 3.27 a).

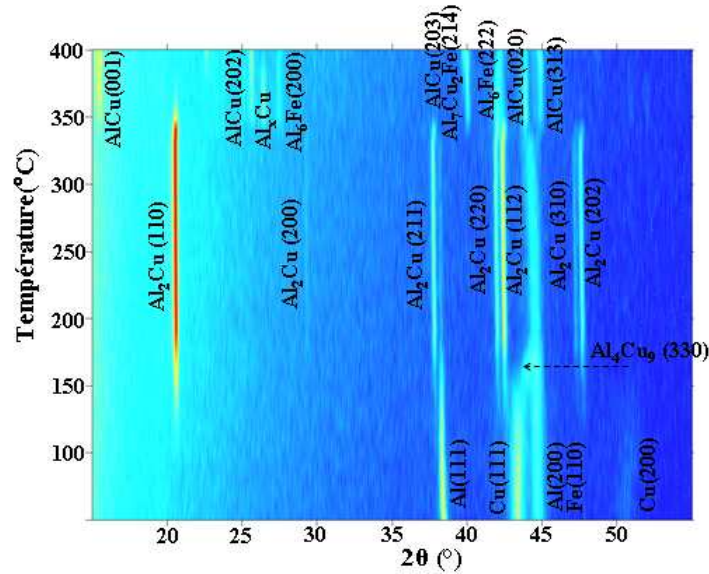
### 3.4.5. Echantillon correspondant à la composition de $i$ -Al<sub>62.5</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12.5</sub>

De façon à étudier l'influence de l'ordre d'empilement des couches métalliques sur la formation des phases, deux types de dépôt ont été réalisés pour cette composition : Al/Cu/Fe et Al/Fe/Cu.

#### 3.4.5.1 Diffraction des rayons X in situ

Nous avons réalisé des mesures de DRX in situ dans la chambre « basses températures » sur les deux types d'échantillons. Les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon Al/Cu/Fe sont présentés sur la Figure 3.28 .

Pour la séquence Al/Cu/Fe, Al<sub>2</sub>Cu est formé au voisinage de 130°C, il reste encore de l'aluminium, du cuivre et du fer. Au voisinage de 150°C apparaît Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, le cuivre disparaît totalement avec la formation de cette dernière phase. Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> réagit ensuite avec une partie de l'aluminium restant pour redonner Al<sub>2</sub>Cu. Entre 200°C et 350°C, seules trois phases sont présentes Al<sub>2</sub>Cu, Al et Fe. Aux environs de 350°C, Al<sub>2</sub>Cu disparaît et apparaissent AlCu et Al<sub>6</sub>Fe. Tout comme pour l'échantillon correspondant à la composition  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, on peut noter sur ces diffractogrammes la présence d'une phase qui pourrait correspondre à Al<sub>x</sub>Cu. Cette phase existe entre 350 et 400°C.

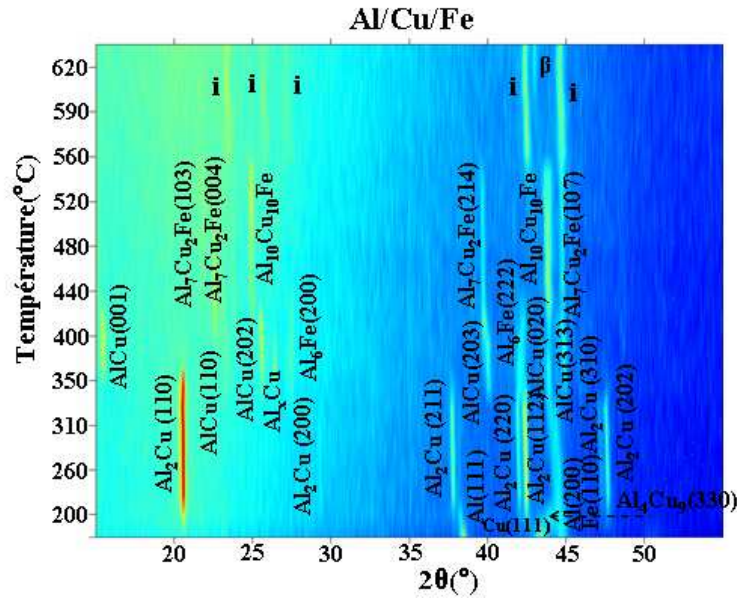


**Figure 3.28 :** Diffractogrammes enregistrés pour l'échantillon dont la composition correspond à la phase i. L'empilement étudié est Al/Cu/Fe.

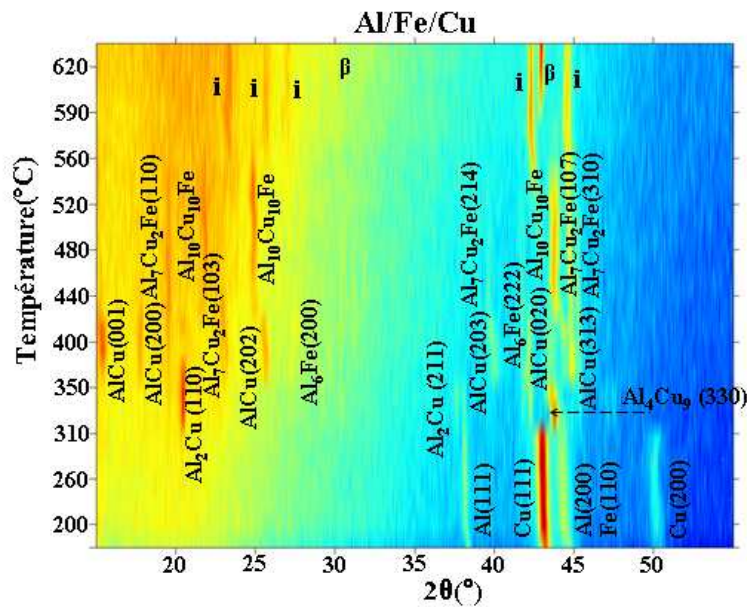
Nous avons étendu cette étude à l'aide de la chambre « hautes températures ». Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur les Figure 3.29 et 3.30.

Les mécanismes de formation de phases observés pour les séquences Al/Cu/Fe et Al/Fe/Cu sont identiques : Une première phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  se forme, elle est accompagnée de la phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , apparaissent ensuite les phases AlCu et  $\text{Al}_6\text{Fe}$  puis  $\omega$  et  $\phi$  et à plus hautes températures la phase i. Il semble que la composition des échantillons préparés ne corresponde pas exactement à la phase i puisqu'à  $620^\circ\text{C}$  apparaît la phase  $\beta$ . Cette dernière est minoritaire en quantité.

Il faut cependant noter que les températures de formation des premières phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  sont plus élevées dans le cas de l'empilement Al/Fe/Cu. Ce comportement a déjà été observé par Giroud [2005Gir]. La réaction entre l'aluminium et le cuivre ne peut se produire qu'après diffusion de ces éléments au travers de la couche du fer.



**Figure 3.29 :** Diffractogrammes X obtenus pour l'échantillon de composition i présentant la séquence Al/Cu/Fe.

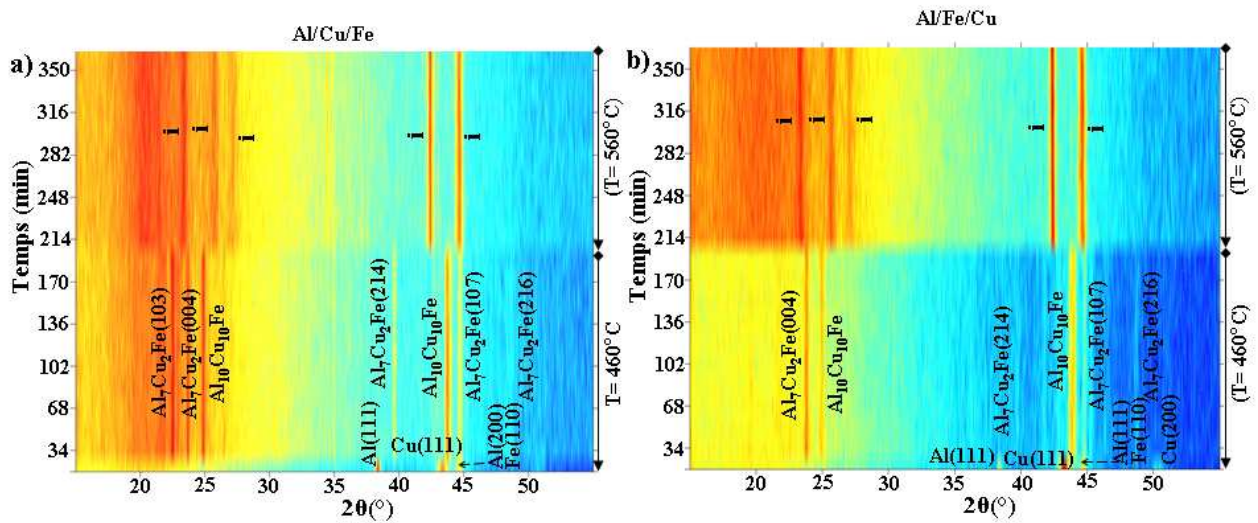


**Figure 3.30 :** Diffractogrammes X obtenus pour l'échantillon de composition i présentant la séquence Al/Fe/Cu.

Les différentes phases mises en évidence dans les recuits par étapes se retrouvent dans les diffractogrammes obtenus lors de recuits isothermes.

Ces diffractogrammes sont présentés sur la Figure 3.31. Dans un premier temps (bas de la figure), le recuit a été effectué à 460°C pendant 3 heures, il a ensuite été réalisé pendant 3

heures à 560°C (partie supérieure de la figure). Dans la partie inférieure apparaissent  $\omega$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\phi$ - $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ . Dans la partie supérieure apparaît la phase i.



**Figure 3.31** : Diffractogrammes enregistrés lors de recuits isothermes pour des échantillons correspondant à la composition de i avec les séquences a) Al/Cu/Fe et b) Al/Fe/Cu.

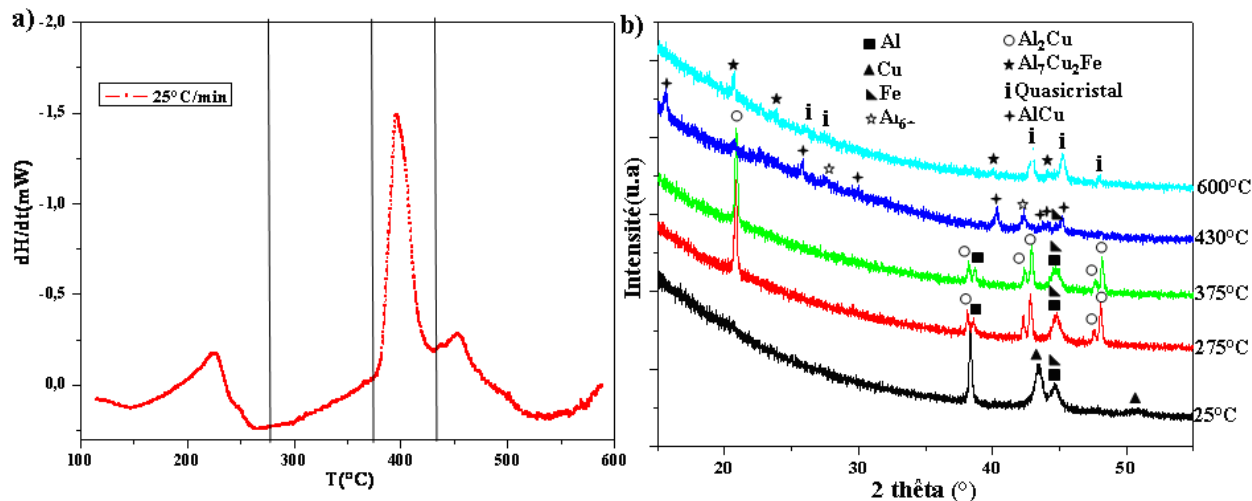
### 3.4.5.2 Caractérisation par DSC

L'échantillon de composition i, présentant une séquence Al/Cu/Fe, a été analysé à l'aide de la DSC. Le thermogramme obtenu est présenté sur la Figure 3.32 a). Trois principaux phénomènes thermiques sont observés. Afin de pouvoir attribuer chacun de ces phénomènes à la formation d'une phase, nous avons réalisé des trempes à différentes températures puis caractérisé les échantillons par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.32 b). Les températures auxquelles les échantillons ont été trempés sont représentées par des traits verticaux sur la Figure 3.32 a).

Les diffractogrammes obtenus après les trempes depuis 275°C et 375°C font apparaître un mélange de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , Al et Fe. A 430°C apparaissent les phases  $\text{Al}_6\text{Fe}$  et AlCu et  $\omega$ , il reste encore du fer à cette température. A 600°C, nous pouvons observer la présence de deux phases i et  $\omega$ .

En comparant ces résultats à ceux obtenus par diffraction des rayons X in-situ, nous pouvons supposer que le premier pic correspond à la formation de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et AlCu, que le deuxième qui est fortement exothermique correspond à la formation de  $\omega$  à partir des phases métastables  $\text{Al}_x\text{Cu}$  et  $\text{Al}_6\text{Fe}$ , que le troisième correspond à la formation de  $\phi$  et que le dernier correspond à la formation de i.



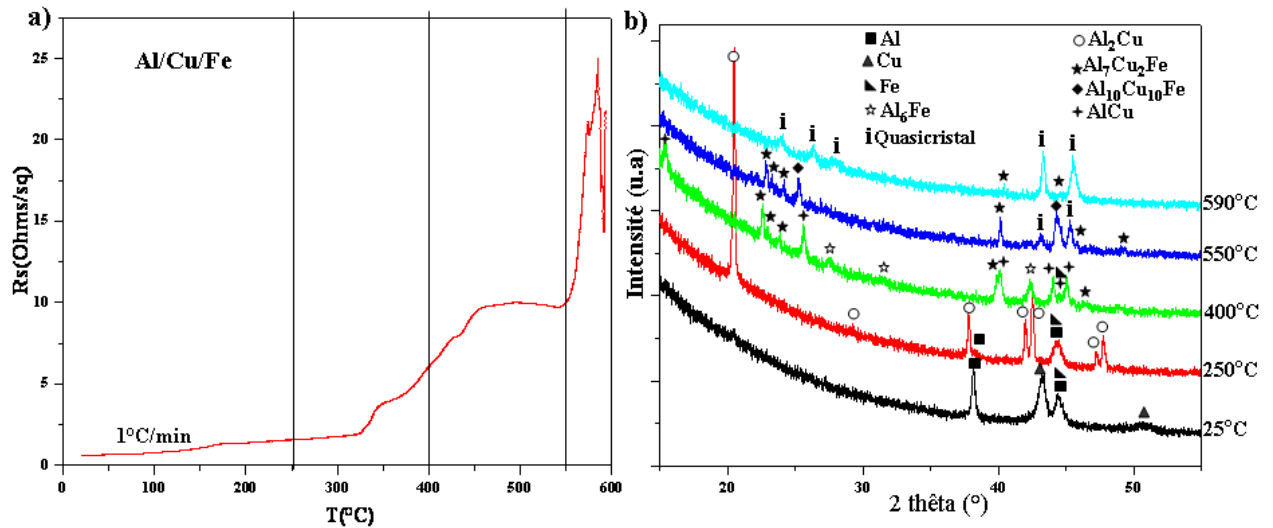


**Figure 3.32 :** a) Thermogramme DSC enregistré sur un échantillon correspondant à la composition i (Al/Cu/Fe). b) Diffractogrammes X enregistrés après différentes « trempes ». Les températures à partir desquelles ont été réalisées ces trempes sont représentées par des traits verticaux sur la Figure 3.32 a.

### 3.4.5.3 Evolution de la résistance de surface en fonction de la température.

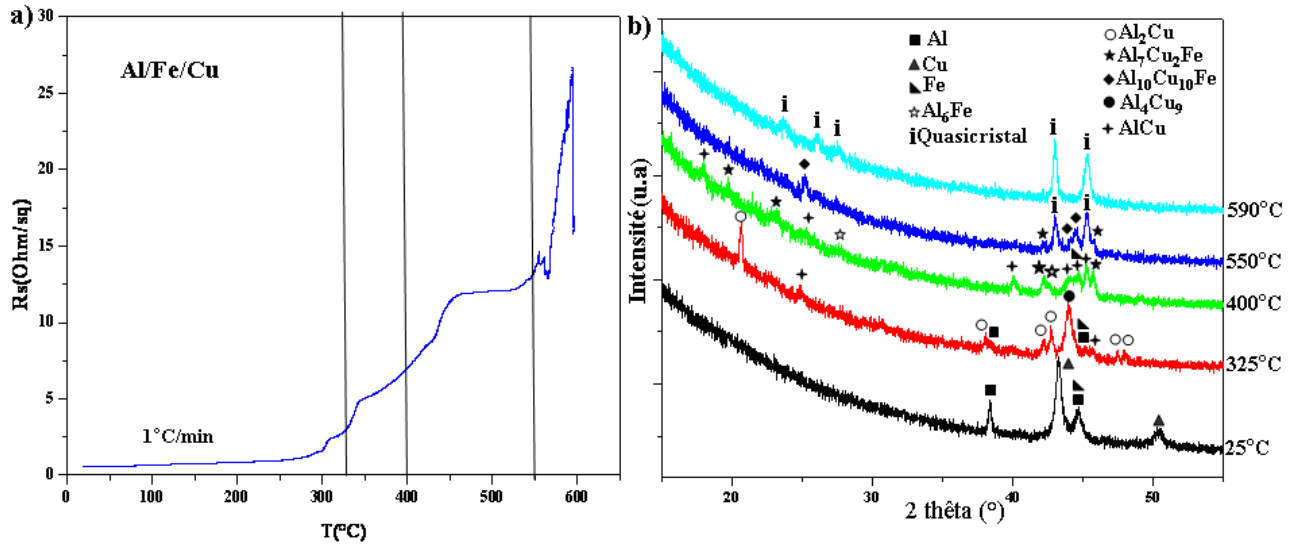
Des mesures de résistance de surface in-situ ont également été réalisées sur les échantillons présentant les deux séquences Al/Cu/Fe, Al/Fe/Cu. De façon à pouvoir attribuer à chaque phénomène observé la formation d'une phase, des trempes ont été effectuées à différentes températures et les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés sur les Figures 3.33 et 3.34.

Pour l'empilement Al/Cu/Fe, les phases en présence à 250°C sont  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , Al et Fe. A 400°C, on note la présence de AlCu,  $\text{Al}_6\text{Fe}$  et  $\omega$ -  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et Fe. A 550°C, les phases en présence sont  $\omega$ -  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\phi$ -  $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  et i. A 590°C, l'échantillon est constitué de i et de  $\omega$ -  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ .



**Figure 3.33 :** a) Evolution de la résistance en fonction de la température pour la séquence Al/Cu/Fe. Les traits verticaux indiquent les températures auxquelles les échantillons ont été « trempés ». b) Diffractogrammes obtenus après les différentes « trempes ».

Pour l'empilement Al/Fe/Cu, les phases en présence à 325°C sont Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, Al et Fe. A 400°C, l'échantillon est constitué de AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>6</sub>Fe, Fe et ω- Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. A 550°C, coexistent ω-Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, φ- Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe et i. Tandis qu'à 590°C, l'échantillon contient uniquement la phase quasicristalline i.



**Figure 3.34 :** a) Evolution de la résistance en fonction de la température pour la séquence Al/Fe/Cu. Les traits verticaux indiquent les températures auxquelles les échantillons ont été « trempés ». b) Diffractogrammes obtenus après les différentes « trempes ».

#### 3.4.5.4 Formation des phases par RTP

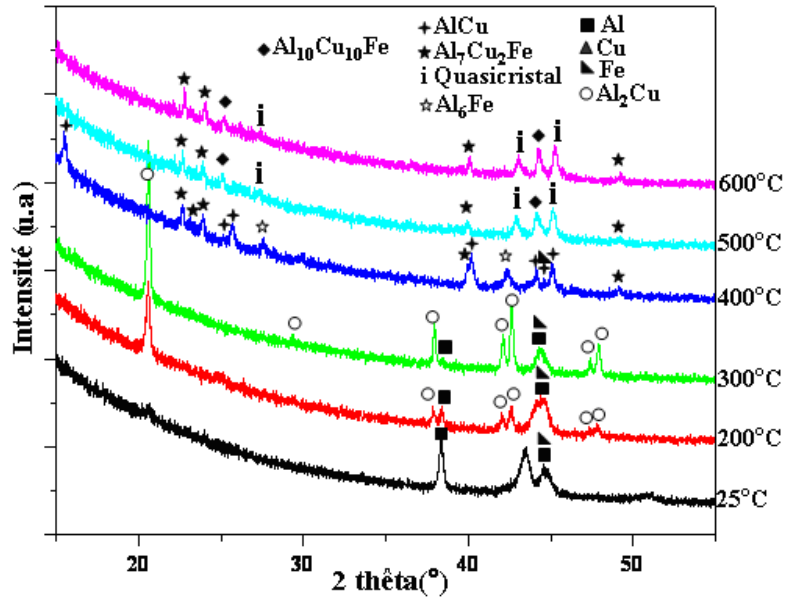
La formation de phases a également été étudiée en effectuant des recuits RTP à différentes températures (200, 300, 400, 500, 600) avec une vitesse de chauffe de 50°C/min et une durée de recuit de 120s. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Pour la séquence Al/Cu/Fe, les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.35.

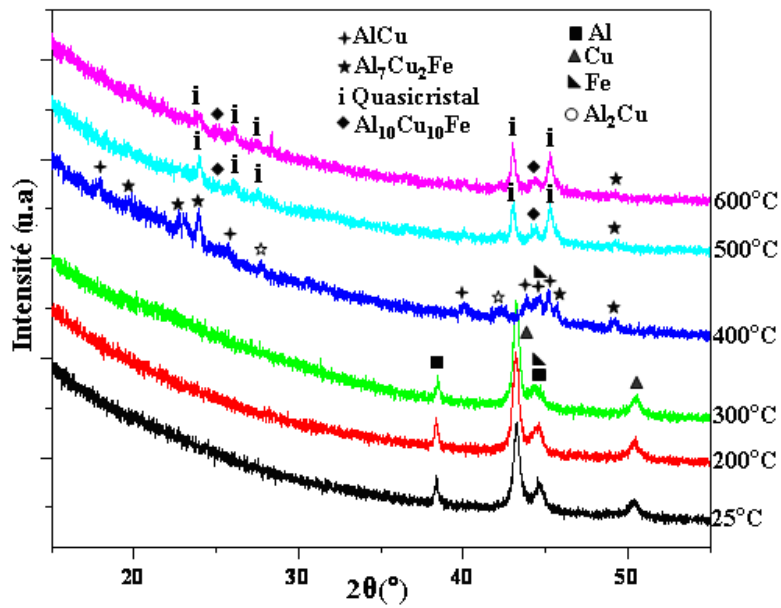
A 200°C et 300°C sont présents  $Al_2Cu$ , Al et Fe. A 400°C, l'échantillon est constitué de  $\omega$ , AlCu, Fe et  $Al_6Fe$ . Tandis qu'à 500°C et à 600 C les phases en présence sont  $i$ ,  $\omega$  et  $\phi$ .

Pour la séquence Al/Fe/Cu, les diffractogrammes sont présentés sur la Figure 3.36.

Aucune phase n'est formée dans ce cas avant 300°C. Pour les autres températures, les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la séquence Al/Cu/Fe.



**Figure 3.35 :** Diffractogrammes X enregistrés sur des échantillons de composition *i* et de séquence Al/Cu/Fe après différents traitements thermiques par RTP

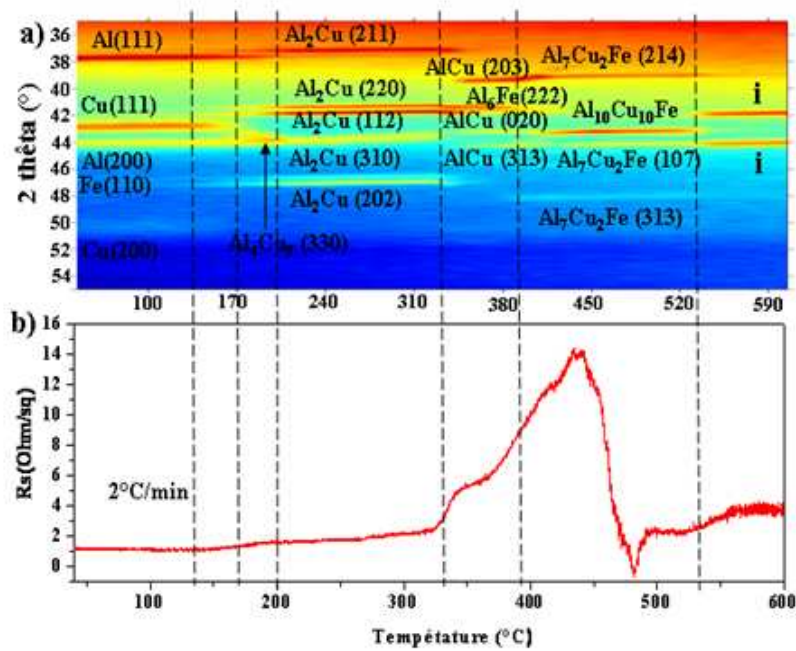


**Figure 3.36 :** Diffractogrammes X enregistrés sur des échantillons de composition *i* et de séquence Al/Fe/Cu après différents traitements thermiques par RTP

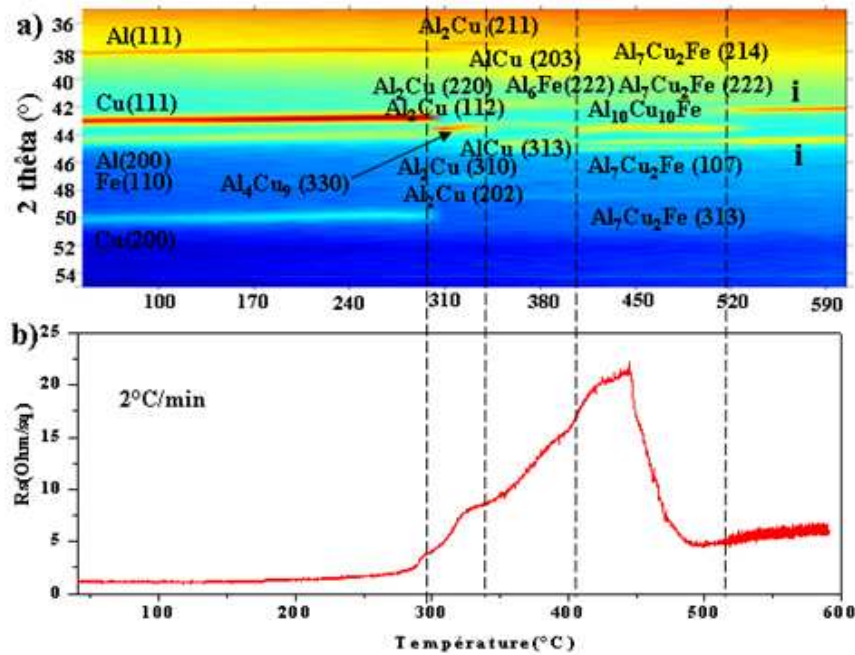
### 3.4.5.5 Mesures couplées DRX et Rs in situ

Ces mesures ont été réalisées sur les deux types d'échantillon Al/Cu/Fe et Al/Fe/Cu. Les Figure 3.37 et 3.38 présentent les résultats obtenus pour les séquences Al/Cu/Fe et Al/Fe/Cu respectivement.

Quelle que soit la séquence, les diffractogrammes obtenus avec la chambre multicaractérisation sont en bon accord avec ceux obtenus dans les chambres basses et hautes températures, cependant les allures des courbes de résistance diffèrent. Elles semblent être décalées vers des températures plus basses.



**Figure 3.37 :** Couplage in-situ DRX – résistivité pour un échantillon correspondant à la composition **i-Al<sub>62.5</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12.5</sub>** avec la séquence Al/Cu/Fe : a) Diffractogrammes b) Evolution de la résistance de surface en fonction de la température.



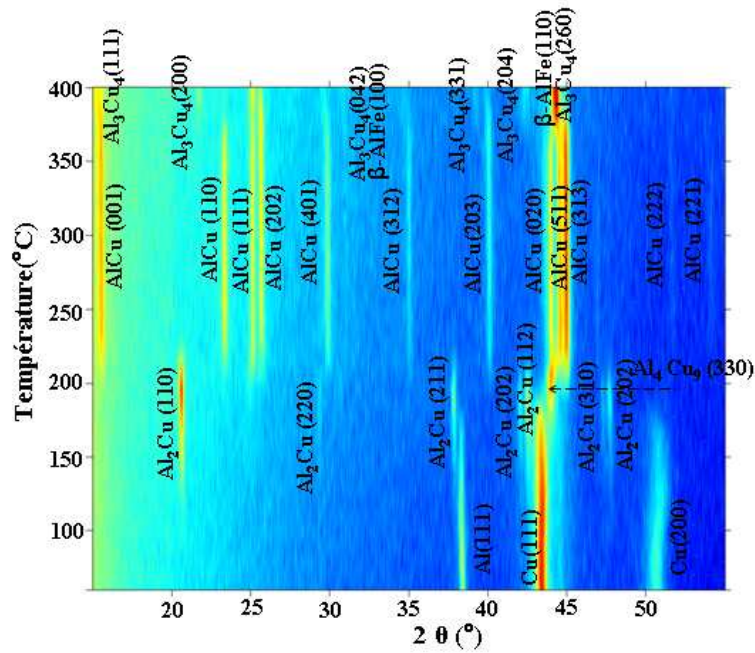
**Figure 3.38 :** Couplage in-situ DRX – résistivité pour un échantillon correspondant à la composition  $\mathbf{i-Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}}$  avec la séquence Al/Fe/Cu : a) Diffractogrammes b) Evolution de la résistance de surface en fonction de la température.

### 3.4.6. Echantillon correspondant à la composition de $\phi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$

#### 3.4.6.1 Diffraction des rayons X in situ

Les diffractogrammes obtenus dans la chambre TTK entre la température ambiante et 400°C sont présentés sur la Figure 3.39.

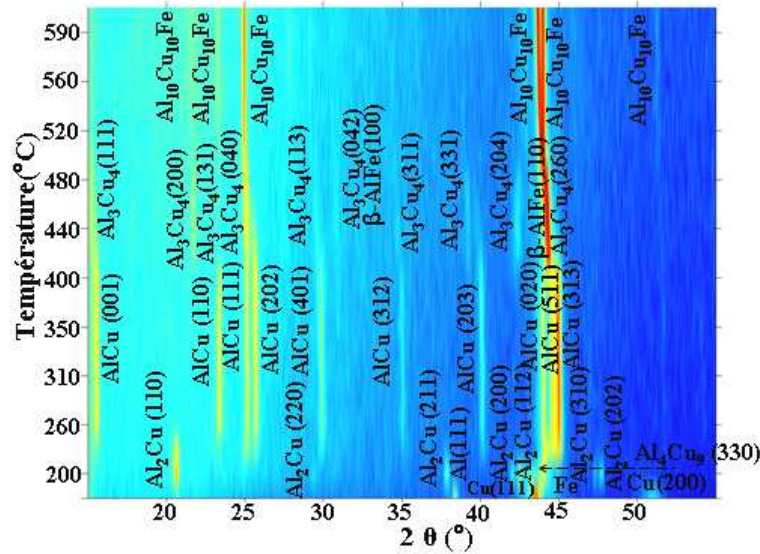
La première phase apparaît au voisinage de 130°C, elle correspond à  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Tandis qu'elle continue à croître, une nouvelle phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  apparaît au voisinage de 170°C et ces deux phases disparaissent vers 230°C pour former  $\text{AlCu}$ . Notons que le pic (110) du fer est superposé au pic (511) de  $\text{AlCu}$ . A 410°C,  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  et  $\beta\text{-AlFe}$  apparaissent. Il reste alors encore un peu de  $\text{AlCu}$ .



**Figure 3.39 :** Diffractogrammes X in-situ obtenus pour l'échantillon correspondant à la composition de  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.

Pour étudier le comportement de cet échantillon à plus hautes températures nous avons analysé un échantillon de même composition à l'aide de la chambre « hautes températures ».

La Figure 3.40 présente les diffractogrammes X obtenus. A basses températures, la séquence de formation observée est identique à celle mise en évidence dans la chambre « basses températures » : les phases formées sont successivement Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, AlCu, Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> et β-AlFe. Ces deux dernières phases apparaissent simultanément. Au voisinage de 480°C, AlCu, Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> et β-AlFe disparaissent pour former la phase φ-Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.



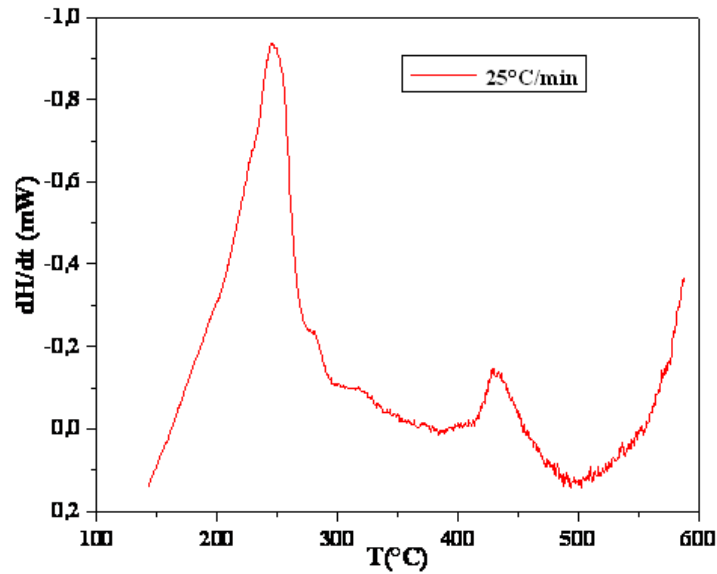
**Figure 3.40 :** Diffractogrammes in-situ obtenus sur un échantillon correspondant à la composition de la phase  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.

### 3.4.6.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le thermogramme obtenu est présenté sur la Figure 3.41. Il fait apparaître deux principaux pics exothermiques très larges qui semblent correspondre à la formation de plusieurs phases. Le premier phénomène est compris entre 150°C et 300°C et le deuxième entre 400°C et 500°C. La dérive au-delà de 500°C provient du traitement de la ligne de base.

En comparant avec les résultats de la diffraction des rayons X in-situ, nous pouvons supposer que le premier pic correspond à la formation de Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et AlCu et le second à la formation de Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>,  $\beta$ -AlFe et  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.





**Figure 3.41** : Thermogramme obtenu pour l'échantillon correspondant à la composition de  $\phi$ - $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ .

### 3.4.6.3 Mesures de résistance in situ

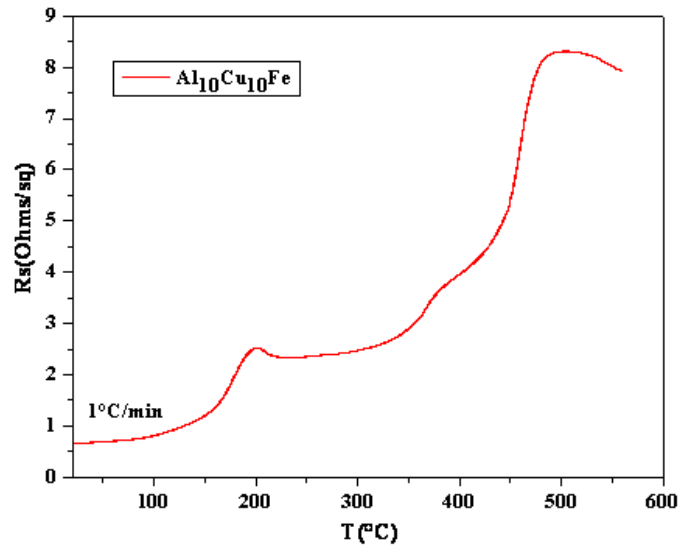
L'évolution de la résistance électrique en fonction de la température pour l'échantillon correspondant à la composition de  $\phi$ - $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  est présentée sur la Figure 3.42 .

Nous observons plusieurs changements de pente sur la courbe  $R_s=f(T)$  mais en se basant sur les résultats de la diffraction des rayons X in-situ il est difficile de les interpréter. Nous avons donc effectué des trempes après chacun des changements de pente et nous avons caractérisé les échantillons trempés par diffraction des rayons X. Les températures choisies pour les trempes sont symbolisées sur la Figure 3.43 a) par des traits verticaux. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3.43 b). Le diffractogramme obtenu avant traitement thermique est également présenté sur cette figure.

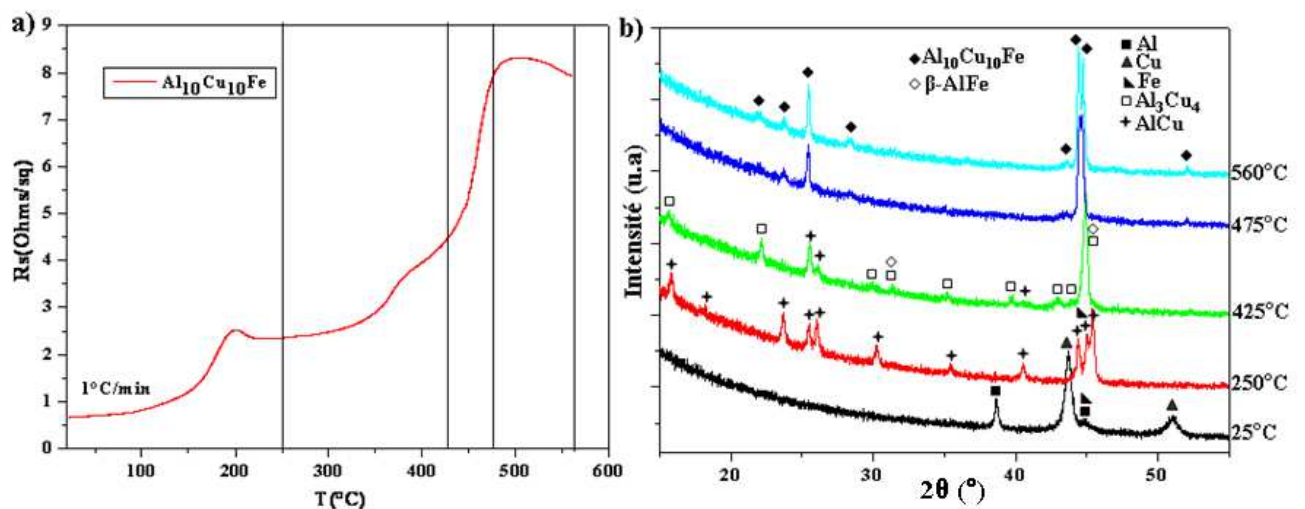
Après la trempe à 250°C, l'échantillon est constitué de AlCu, et de Fe. Après la trempe à 425°C, nous observons la présence de AlCu,  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  et de  $\beta$ -AlFe. Pour les trempes effectuées à 475°C et 560 °C, seule la phase  $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  est observée.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X in-situ.

Le premier phénomène traduit donc la formation de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et AlCu, le deuxième la formation de  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  et de  $\beta$ -AlFe, tandis que le dernier correspond à la formation de  $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ .



**Figure 3.42 :** Evolution de la résistance de surface en fonction de la température pour l'échantillon correspondant à la phase  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.

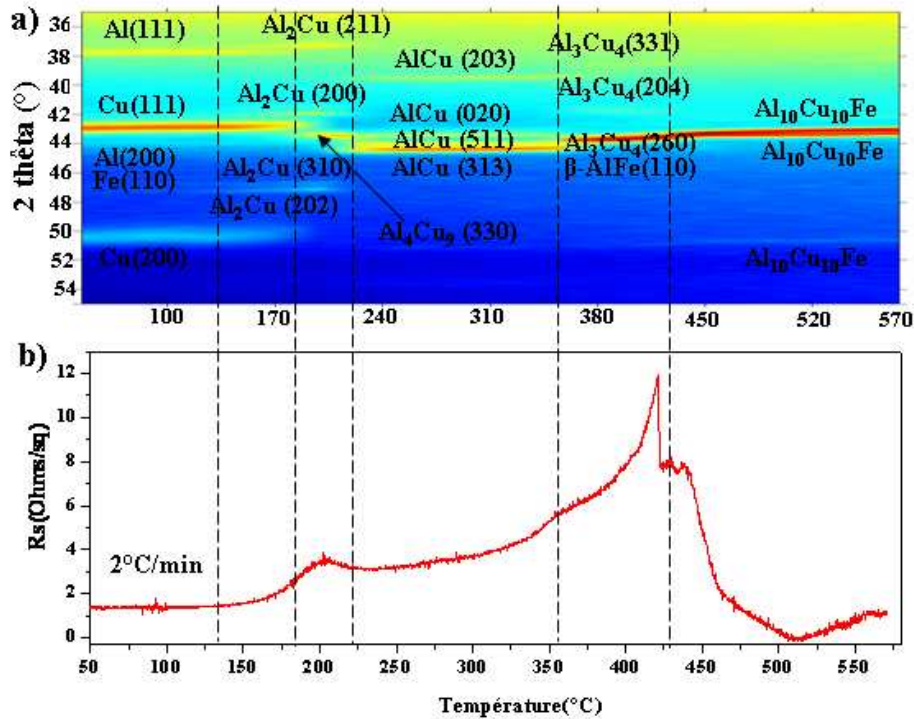


**Figure 3.43 :** (a) Evolution de la résistance de surface en fonction de la température pour un échantillon correspondant à la composition  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe. (b) Diffractogrammes RX enregistrés sur des échantillons de mêmes compositions après trempes. Les températures à partir desquelles ont été réalisées ces trempes sont représentées par des traits verticaux sur la Figure 3.43 a.

Ces résultats ont été vérifiés dans la chambre multi caractérisation qui permet de coupler les mesures DRX et Rs in situ.

### 3.4.6.4 Mesures couplées DRX et Rs in situ

La Figure 3.44 présente les diffractogrammes obtenus ainsi que l'évolution de la résistance de surface en fonction de la température.



**Figure 3.44 :** Couplage in-situ DRX – résistivité pour un échantillon correspondant à la composition Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe : a) Diffractogrammes b) Evolution de la résistance de surface en fonction de la température.

En comparant à la courbe de la Figure 3.42 et en se basant sur les diffractogrammes de la Figure 3.43 b), il semble que le changement brutal de résistivité entre 400°C et 425°C observé sur la Figure 3.43 a) soit un artéfact.

### 3.4.6.5 Caractérisation par DRX après traitement thermique par RTP

Pour vérifier les résultats obtenus, nous avons réalisé des traitements thermiques par RTP à différentes températures puis caractérisé les échantillons par diffraction des rayons X.

Les températures utilisées ont été 200, 300, 400, 500 et 600°C avec une vitesse de chauffe de 50°C/min et une durée de recuit de 120 s.

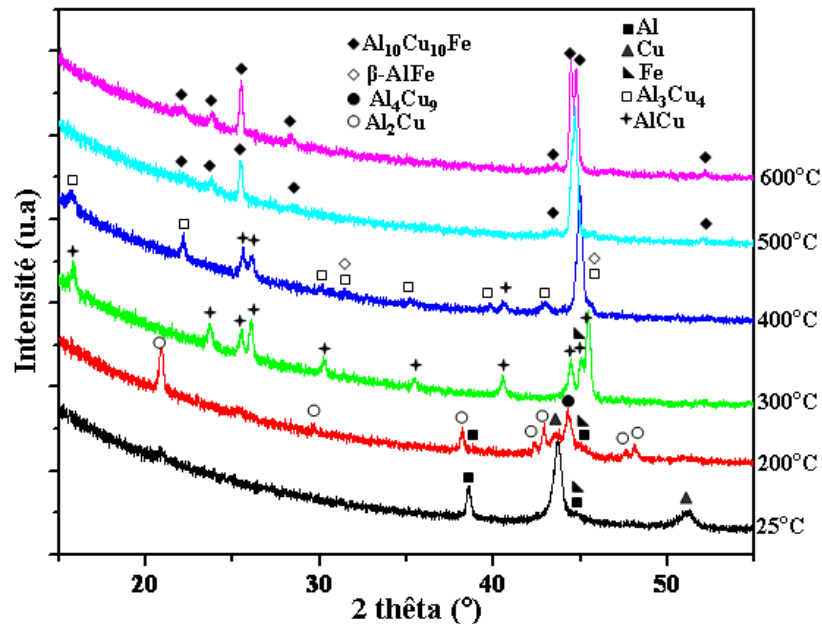
Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur Figure 3.45. Ils sont comparés au diffractogramme obtenu après dépôt à 25°C.

Après le recuit à 200°C, nous observons la présence de deux phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Il reste toujours de l'aluminium et du fer.

Le diffractogramme obtenu après recuit à 300°C fait apparaître la phase  $\text{AlCu}$  avec du fer.

Après traitement thermique à 400°C, les phases présentes dans l'échantillon sont  $\text{AlCu}$ ,  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  et  $\beta\text{-AlFe}$ . A 500°C et 600°C, seule la phase  $\varphi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  est observée.

Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX in-situ et DRX après résistivité.



**Figure 3.45** : Diffractogrammes obtenus pour des échantillons de composition correspondant à la composition de  $\varphi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  après traitement thermique RTP à différentes températures.

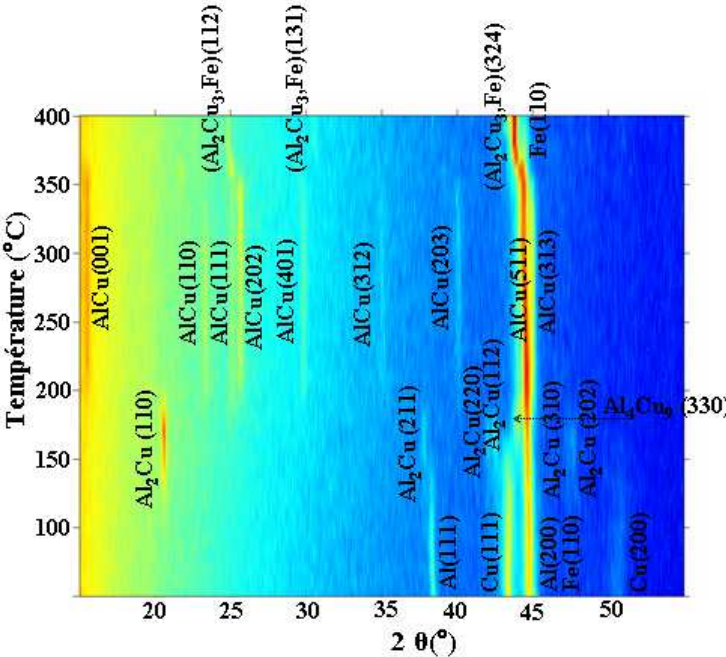
### 3.4.7. Echantillon correspondant à la composition de $\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$

#### 3.4.7.1 Diffraction des rayons X in situ

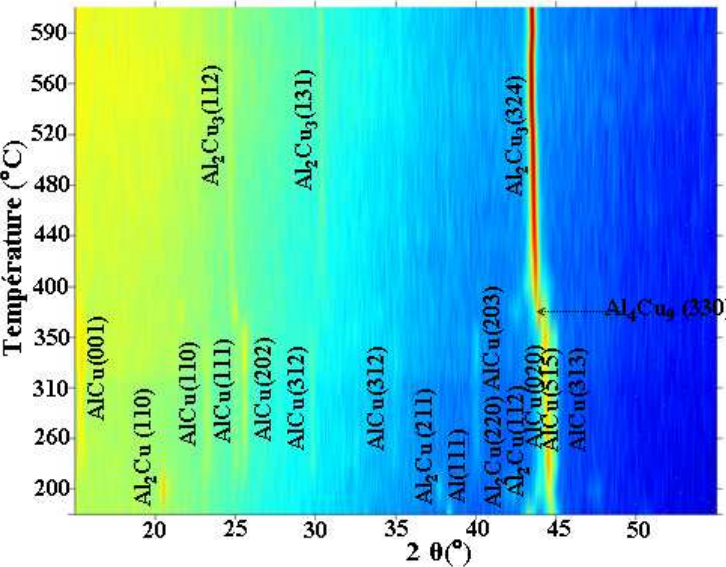
Les diffractogrammes obtenus avec la chambre « basses températures » sont présentés sur la Figure 3.46.

Une première phase apparaît au voisinage de 130°C, elle correspond à  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . L'aluminium a totalement disparu mais il reste encore du fer et du cuivre. Une deuxième phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  apparaît vers 170°C, le cuivre est alors totalement consommé et au voisinage de 200°C,  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  disparaissent pour former  $\text{AlCu}$ . Entre 200°C et 350°C, l'échantillon est constitué de  $\text{AlCu}$  et de  $\text{Fe}$ . Vers 350°C,  $\text{AlCu}$  disparaît pour former  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et à 370°C apparaît une

phase ternaire basée sur  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ . Cette phase semble être formée à partir de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , Al et Fe. L'aluminium provient de  $\text{AlCu}$ . Cette phase ternaire basée sur  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  persiste jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  (Figure 3.47).



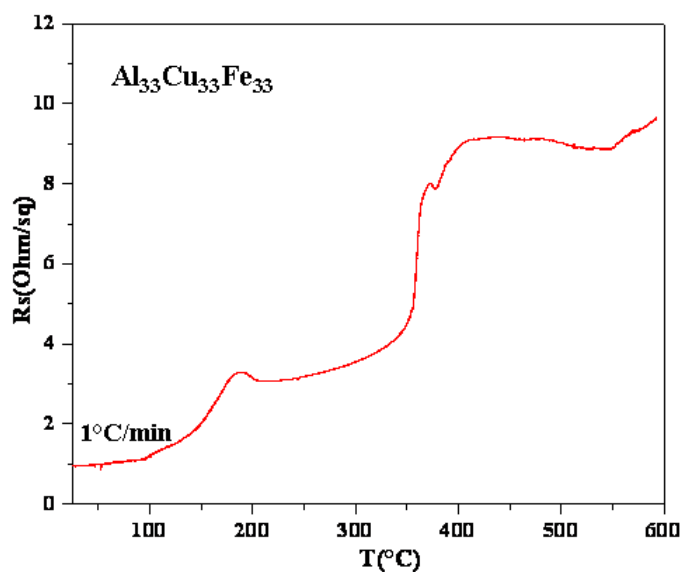
**Figure 3.46** : Diffractogrammes X in situ entre la température ambiante et  $400^\circ\text{C}$  pour un échantillon correspondant à la composition  $\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$ .



**Figure 3.47** : Diffractogrammes X in situ entre  $200$  et  $600^\circ\text{C}$  pour un échantillon correspondant à la composition  $\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$ .

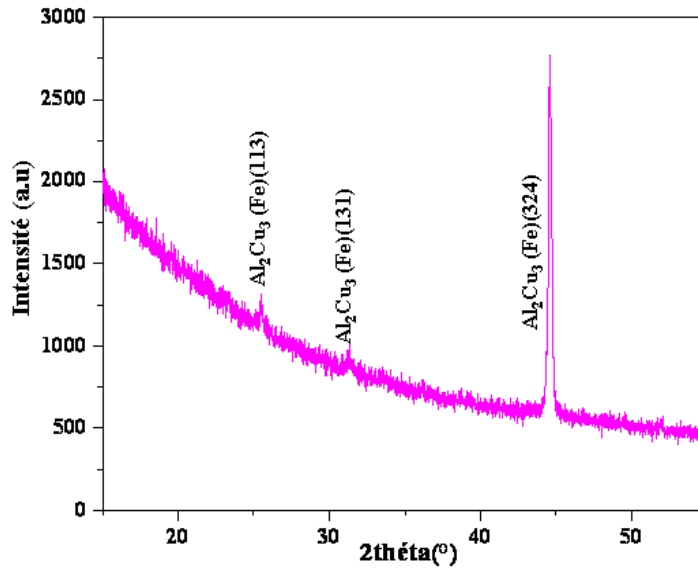
### 3.4.7.2 Mesures de résistance de surface in situ

La Figure 3.48 présente l'évolution de la résistance de surface en fonction de la température pour un échantillon correspondant à la composition  $\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$ . Il est difficile de faire correspondre les différentes modifications de comportement aux phases en présence. On peut cependant remarquer que comme dans les autres échantillons, la présence de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (ici au voisinage de  $200^\circ\text{C}$  et de  $370^\circ\text{C}$ ) se traduit par une diminution de la résistance.



**Figure 3.48** : Evolution de la résistance de surface pour un échantillon dont la composition correspond à  $\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$

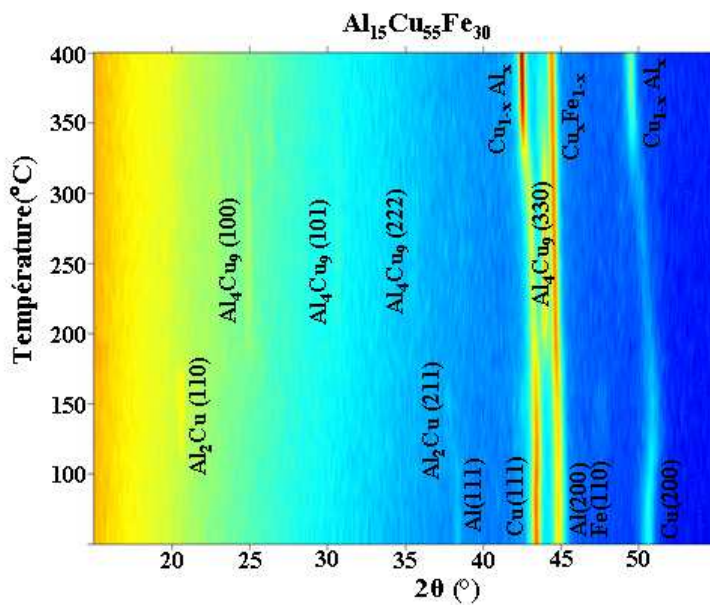
L'échantillon a été caractérisé par diffraction des rayons X après la mesure de résistance in-situ. Le diffractogramme obtenu est donné sur la Figure 3.49. Il fait apparaître les pics d'une solution solide basée sur  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ , les pics de diffraction correspondant au binaire  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  sont décalés vers les petits angles



**Figure 3.49** : Diffractogramme enregistré sur un échantillon dont la composition correspond à  $\text{Al}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}$  après mesures in situ de Rs jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ .

### 3.4.8. Echantillon correspondant à la composition de $\text{Al}_{15}\text{Cu}_{55}\text{Fe}_{30}$

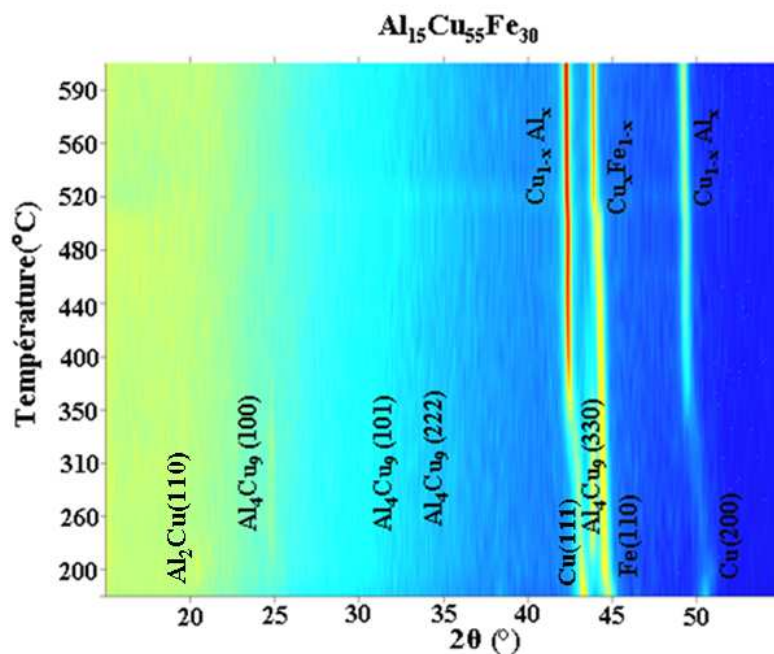
Les diffractogrammes obtenus dans la chambre TTK entre la température ambiante et  $400^\circ\text{C}$  sont présentés sur la Figure 3.50.



**Figure 3.50** : Diffractogrammes X in-situ obtenus pour l'échantillon correspondant à la composition  $\text{Al}_{15}\text{Cu}_{55}\text{Fe}_{30}$  entre la température ambiante et  $400^\circ\text{C}$ .

Une première phase apparaît au voisinage de 120°C, elle correspond à  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . L'aluminium est alors totalement consommé, il reste du cuivre et du fer. Vers 170°C,  $\text{Al}_2\text{Cu}$  disparaît pour laisser la place à  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  qui disparaît à son tour à 350°C. Au-delà de cette température l'échantillon est constitué d'un mélange de solutions solides, l'une basée sur le cuivre, l'autre basée sur le fer. Ces phases semblent être les phases d'équilibre puisqu'elles persistent jusqu'à 600°C (Figure 3.51).

On peut noter que la solubilité du cuivre dans le fer est faible à basses températures, le décalage angulaire du pic de diffraction est faible (cf. Fig. 3.51). Elle devient plus importante aux températures plus élevées : un décalage angulaire plus important apparaît au voisinage de 500°C, il est associé à une augmentation de l'intensité du pic de diffraction de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x$  (110).



**Figure 3.51 :** Diffractogrammes X in-situ obtenus pour l'échantillon correspondant à la composition  $\text{Al}_{15}\text{Cu}_{55}\text{Fe}_{30}$  entre 200 et 600°C.



CHAPITRE 4  
DISCUSSION

## 4. Discussion

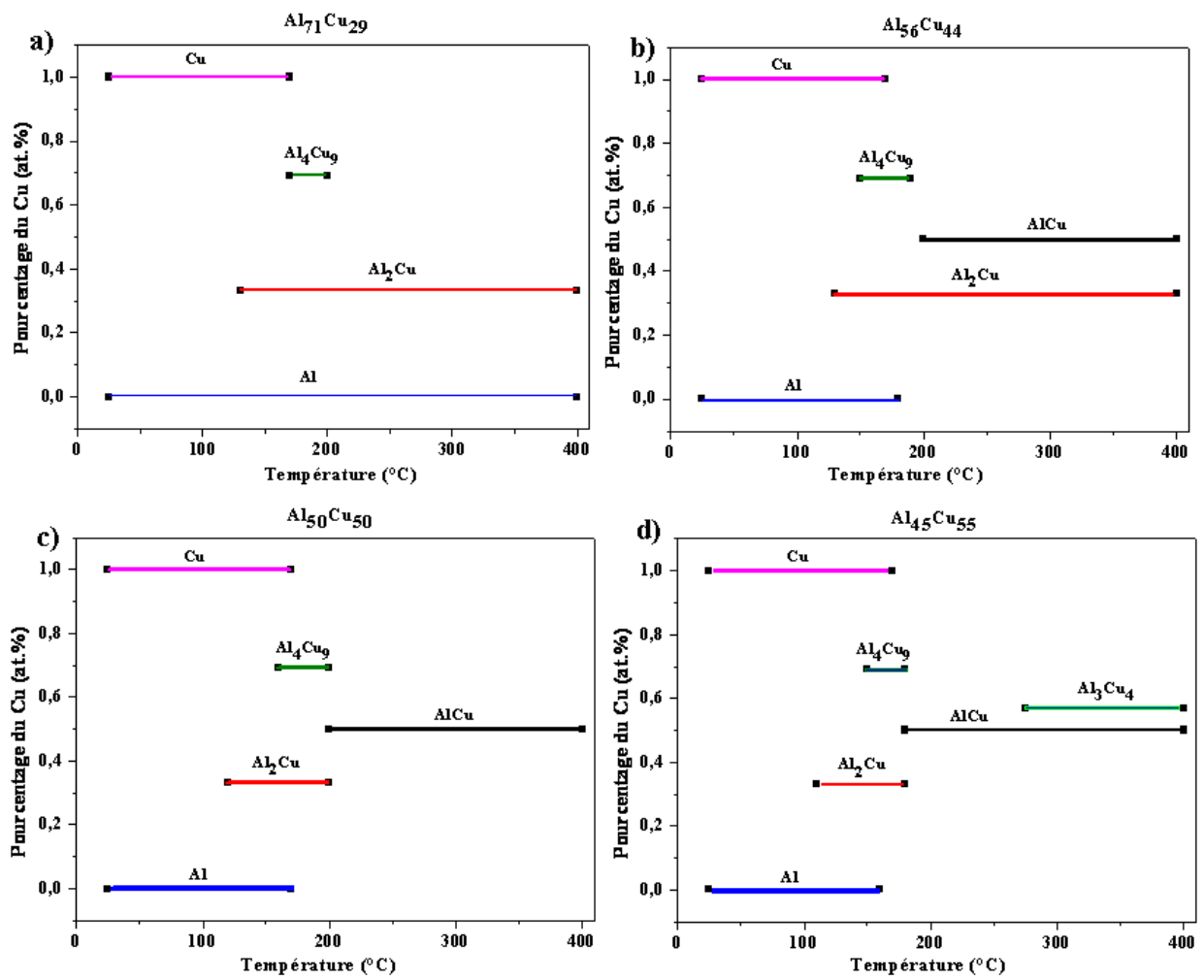
Dans ce chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus dans le chapitre précédent sur les systèmes étudiés. Les simulations que nous avons effectuées dans cette étude seront également présentées dans cette partie. Ces simulations nous permettront de déterminer les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion de certaines phases formées.

### 4.1. Le binaire Al-Cu

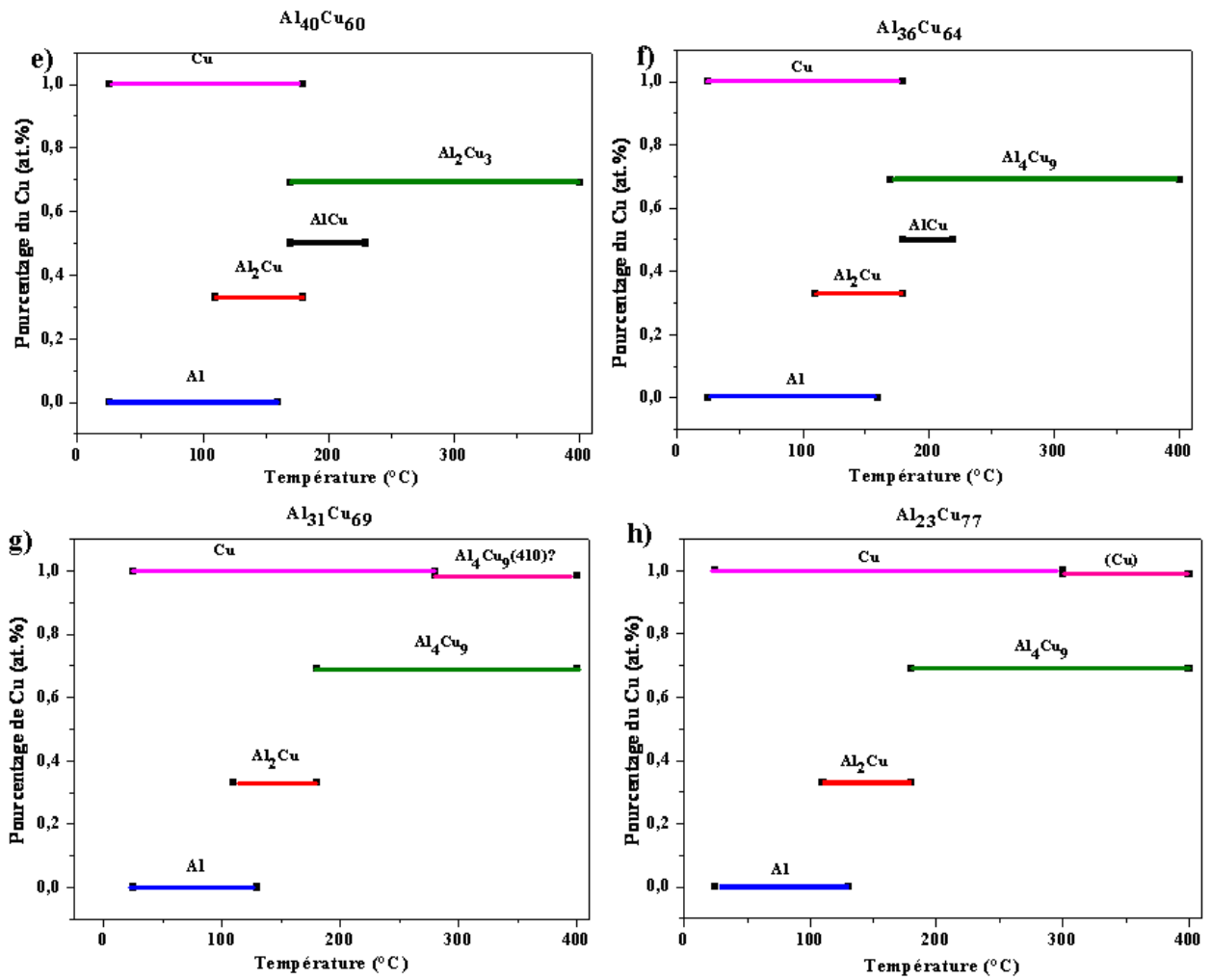
#### 4.1.1. Séquences de formation mises en évidence dans le système Al-Cu

Les séquences de formations des phases déterminées dans les échantillons binaires Al-Cu à partir de la diffraction des rayons X in-situ entre la température ambiante et 400°C sont présentées sur les Figure 4.1 et Figure 4.2 . Elles ont été déterminées dans huit échantillons présentant des rapports d'épaisseurs Cu/Al différents (0,29 ; 0,56 ; 0,71 ; 0,87 ; 1,07 ; 1,26 ; 1,58 et 2,38) et donc des pourcentages atomiques de cuivre différents (0,29 ; 0,44 ; 0,5 ; 0,55 ; 0,6 ; 0,64 ; 0,69 ; 0,77).

Quel que soit l'échantillon étudié, les deux premières phases formées sont identiques, elles correspondent à  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Leurs températures respectives de formation sont 120°C et 150°C. Pour les phases suivantes, elles dépendent du rapport des épaisseurs et donc de la composition des échantillons. Pour l'échantillon de composition 0,29 at.% Cu,  $\text{Al}_2\text{Cu}$  est la dernière phase formée. Pour les échantillons de composition 0,44 ; 0,5 ; 0,55 ; 0,6 et 0,64 qui correspondent à un rapport d'épaisseur Cu/Al compris entre 0,5 et 1,5 la troisième phase formée est  $\text{AlCu}$ , elle apparait à 180°C ou 190°C selon la réaction de formation. Pour les rapports d'épaisseurs supérieurs à 1,5, une troisième phase n'apparait que pour la composition 77 at.% Cu, elle correspond à une solution solide basée sur le cuivre. Dans le cas des compositions 0,55 at.%Cu, 0,60 at.%Cu et 0,64 at.%Cu, il apparait une quatrième phase, elle correspond respectivement à  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .



**Figure 4.1 :** Séquence de formation des phases observées à partir de la diffraction des rayons X in-situ pour les échantillons Al-Cu correspondant aux compositions suivantes a)  $Al_{71}Cu_{29}$ , b)  $Al_{56}Cu_{44}$ , c)  $Al_{50}Cu_{50}$  et d)  $Al_{45}Cu_{55}$ .



**Figure 4.2 :** Séquence de formation des phases observées à partir de la diffraction des rayons X in-situ pour les échantillons Al-Cu correspondant aux compositions suivantes  
a)  $Al_{40}Cu_{60}$ , b)  $Al_{36}Cu_{64}$ , c)  $Al_{31}Cu_{69}$  et d)  $Al_{23}Cu_{77}$ .

Dans le Tableau 4.1 sont répertoriées les différentes réactions observées lors des recuits in-situ ainsi que la température de début de réaction ( $T_{ini}$ ) et les échantillons dans lesquels se produisent chacune des réactions.

**Tableau 4.1** : Les différentes réactions observées lors des recuits par étapes

Equation de réaction	T <sub>ini</sub> (°C)	Numéro Echantillon							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		Composition at.% Cu							
		29	44	50	55	60	64	69	77
$2Al + Cu \rightarrow Al_2Cu$	120	X	X	X	X	X	X	X	X
$2Al_2Cu + 7 Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	150	X	X	X	X	X	X	X	X
$Al_4Cu_9 + 14 Al \rightarrow 9Al_2Cu$	170	X							
$Al_2Cu + Cu \rightarrow 2AlCu$	180						X		
$5Al_2Cu + Al_4Cu_9 \rightarrow 14AlCu$	190		X	X	X	X			
$4AlCu + 5Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	200						X		
$6 AlCu + Al_4Cu_9 \rightarrow 5Al_2Cu_3$	230					X			
$11AlCu + Al_4Cu_9 \rightarrow 5Al_3Cu_4$	300				X				
$xAl_4Cu_9 + (4-13x)Cu \rightarrow 4Cu_{1-x}Al_x$	325								X

Les séquences de formation de phases ainsi que les phases finales présentes dans les films sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

**Tableau 4.2 :** Séquence de formation de phase et phases finales observées dans les différents échantillons après recuits par étapes et après recuits isothermes.

Echantillon	at.% Cu	Séquence de formation de phase	Phases finales observés après recuits par étapes (400°C)	Phases finales observés après recuits isothermes
1	29	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	Al <sub>2</sub> Cu+Al	Al <sub>2</sub> Cu+Al
2	44	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu	Al <sub>2</sub> Cu+AlCu	Al <sub>2</sub> Cu+AlCu
3	50	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu	AlCu	AlCu
4	55	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu/Al <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	AlCu+Al <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	-
5	60	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>
6	64	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>
7	69	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>
8	77	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /(Cu)	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> +(Cu)	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> +(Cu)

Quel que soit l'échantillon, les phases présentes à 400°C correspondent à celles présentes dans le diagramme d'équilibres entre phase pour une même composition et à la même température.

#### 4.1.2. Comparaison avec les résultats de la littérature

Les résultats reportés dans la littérature pour la séquence de formation de phases dans le système Al-Cu sont rappelés dans le Tableau 4.3.

**Tableau 4.3 :** Données de la littérature concernant la formation des phases dans le système de films minces Al-Cu.

Rapport des épaisseurs Cu/Al	at.% Cu	Séquence de formation de phases	Références
0,45	39	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1980Raj]
0,53	43	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1978Cam]
0,8	53	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu	[1977Ger]
	41	Al <sub>2</sub> Cu/AlCu <sub>3</sub> /AlCu/Al <sub>x</sub> Cu/AlCu <sub>3</sub> /AlCu/Al <sub>2</sub> Cu	[1982Van]
	75	Al <sub>2</sub> Cu/AlCu <sub>3</sub> /AlCu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /α-Cu	
1,85	72	Al <sub>2</sub> Cu/AlCu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1983Hen1, 1983Hen2]
	90	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	[1993Jia]

Nos résultats sont en accord avec ceux de [1980Raj], [1978Cam], [1977Ger], [2010Dug] et [1993Jia]. Contrairement à [1983Hen1, 1983Hen2], nous n'avons pas observé la présence de AlCu pour les échantillons présentant une composition voisine de 70 at.% Cu.

Une comparaison entre nos résultats et ceux de Vanderberg et al [1982Van] qui ont également réalisé des mesures de diffraction des rayons X in-situ sur des échantillons de différentes compositions montre d'importants désaccords. Vanderberg et al. n'ont pas observé à basses températures la formation de Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> ni celle de Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> et Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> à hautes températures. En contre partie, ils ont observé la formation de AlCu<sub>3</sub> et de Al<sub>x</sub>Cu. Les phases obtenues à l'équilibre, en fin de traitement thermique par Vanderberg et al. sont en accord avec celles obtenues dans notre travail.

#### 4.1.3. Simulation XRD et Rs du binaire Al-Cu

Les simulations ont été réalisées à l'aide d'un programme développé par D. Mangelinck. Pour ces simulations, nous avons utilisé le modèle de Tu et al [1982Tu]. Ces simulations ont été réalisées sous Matlab. Elles prennent en compte de nombreux paramètres physiques tels que les volumes atomiques, les coefficients de diffusion, Energie d'activation et les épaisseurs des différentes couches. Ces simulations ont été réalisées sur les courbes de résistance et sur

l'aire normalisée des pics principaux de diffraction. Du fait de la complexité de l'analyse, nous n'avons pris en compte que la diffusion, la réaction à l'interface a été négligée.

L'évolution des épaisseurs en fonction du temps est donnée par les relations suivantes.

$$\frac{de_1}{dt} = a_{11} \frac{\alpha}{e_1} - a_{12} \frac{\beta}{e_2} \quad (4.1)$$

$$\frac{de_2}{dt} = -a_{21} \frac{\alpha}{e_1} + a_{22} \frac{\beta}{e_2} \quad (4.2)$$

Avec  $\alpha = K_{d1} \frac{E_{a1}}{K_B T}$  et  $\beta = K_{d2} \frac{E_{a2}}{K_B T}$

$K_{d1}$  et  $K_{d2}$  sont les coefficients d'interdiffusion dans la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et sont de la forme :

$$K_d = K_{d0} \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (4.3)$$

$e_1$  et  $e_2$  sont les épaisseurs de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

$E_{a1}$  et  $E_{a2}$  sont les énergies d'activations pour la formation de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

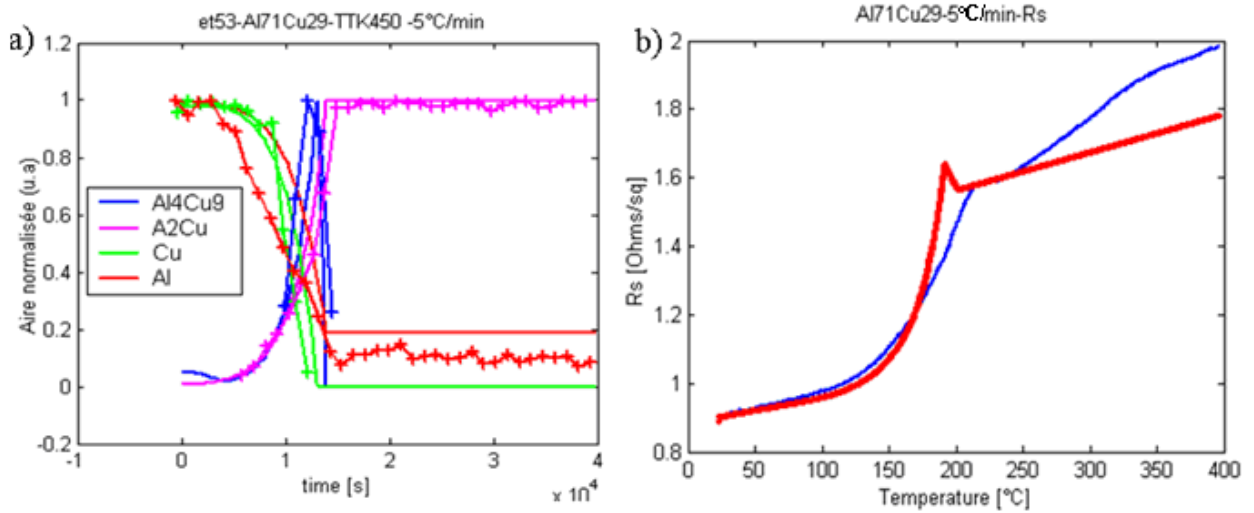
$K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

Les Figure 4.3 , 4.4 et 4.5 montrent qu'une modélisation avec Un modèle de croissance simultanée de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  représente relativement bien les expériences de DRX et résistivité in situ. La plus grande différence de résistivité pour la composition 77 % Cu est du au fait que la phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  n'est pas la seule. Nous avons en même temps la présence du cuivre.

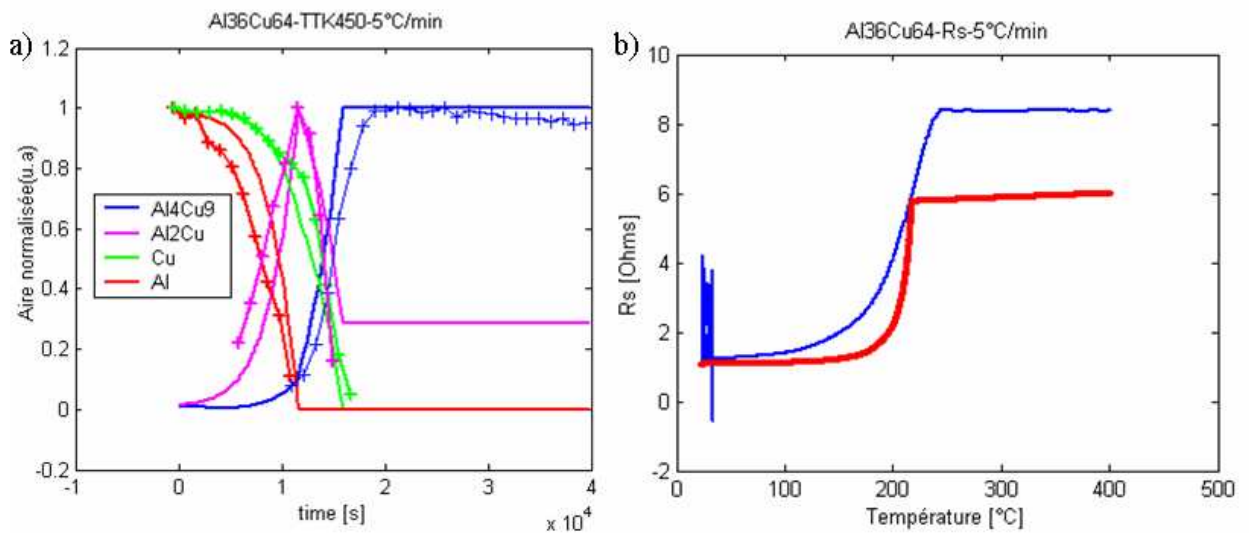
Dans ces simulations, les mêmes paramètres cinétiques et physiques (résistivités, volume molaire, énergie d'activation, taux de diffusion...) ont été utilisées pour toutes les compositions.

En accord avec l'expérience, la simulation fait apparaître une formation simultanée des phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Il est cependant difficile de savoir si cette croissance simultanée a lieu dès le début de la formation de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

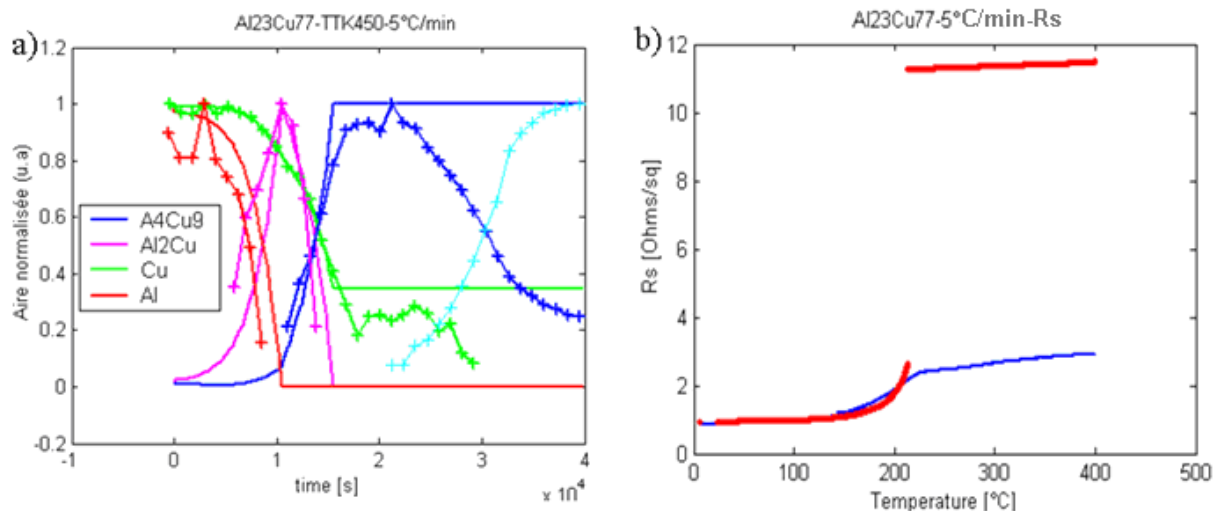




**Figure 4.3 :** Courbes expérimentales et simulées pour la DRX et la résistance de surface obtenues sur un échantillon correspondant à la composition  $Al_{71}Cu_{29}$ .



**Figure 4.4 :** Courbes expérimentales et simulées pour la DRX et la résistance de surface obtenues sur un échantillon correspondant à la composition  $Al_{36}Cu_{64}$ .



**Figure 4.5 :** Courbes expérimentales et simulées pour la DRX et la résistance de surface obtenues sur un échantillon correspondant à la composition Al<sub>23</sub>Cu<sub>77</sub>.

Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces simulations pour les phases Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> sont donnés dans le Tableau 4.4.

**Tableau 4.4 :** Paramètres cinétiques introduits dans les simulations

Phases	Résistivité $\rho$ ( $\mu\Omega$ .cm)	Energie d'activation $E_a$ (eV)	Taux de croissance $K_{d0}$ ( $\text{cm}^2$ /s)
Al <sub>2</sub> Cu	25	1,15	1
Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	100	1,3	50

Le Tableau 4.5 présente les valeurs des paramètres cinétiques reportés dans la littérature. Les valeurs déterminées pour l'énergie d'activation de la phase Al<sub>2</sub>Cu vont de 0,78 à 1,31 eV. La valeur que nous avons déterminée ( $E_a=1,15$  eV) se situe bien dans ce domaine. Pour Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, seuls Jiang et al. [1993Jia] ont déterminé son énergie d'activation, elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée dans ce travail. Les valeurs du taux de croissance reportés dans la littérature pour Al<sub>2</sub>Cu sont très dispersées, elles vont de 0,01 à 7,4  $\text{cm}^2$  /s. Cependant, la valeur que nous avons déterminée est comprise dans ce domaine.

**Tableau 4.5 :** Paramètres cinétiques reportés dans la littérature

Phases	$E_a$ (eV)	$K_{d0}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Références
$\text{Al}_2\text{Cu}$	0,78	-	[1993Jia]
$\text{Al}_4\text{Cu}_9$	0,83	-	
$\text{Al}_2\text{Cu}$	1,08	0,01	[1997Ger]
$\text{AlCu}$	1,38	36	
$\text{Al}_2\text{Cu}$	1,02	0,07	[1978Cam]
$\text{Al}_2\text{Cu}$	1,31	1,4	[1983Hen2]
$\text{Al}_2\text{Cu}$	1,31	7,4	[1983Hen1]

#### 4.1.4. Résistivité des phases Al-Cu

Les résistivités des phases binaires Al-Cu déterminées à 25°C sont données dans le Tableau 4.6. Nous les avons mesurées dans les échantillons monophasés.

**Tableau 4.6 :** Résistivité des phases binaires Al-Cu à 25°C

Composition	Phases	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ ) à 25°C
$\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50}$	$\text{AlCu}$	17
$\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$	$\text{Al}_2\text{Cu}_3$	52
$\text{Al}_{31}\text{Cu}_{69}$	$\text{Al}_4\text{Cu}_9$	53
$\text{Al}_{36}\text{Cu}_{64}$	$\text{Al}_4\text{Cu}_9$	57

Nous pouvons constater que les résistivités de  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  et de  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  sont très peu différentes. Ces phases ont en effet des compositions et des structures cristallines très proches.

## 4.2. Le binaire Al-Fe

### 4.2.1. Séquences de formation mises en évidence dans le système Al-Fe

Les séquences de formation des phases ont été déterminées dans les échantillons binaires Al-Fe à partir de la diffraction des rayons X in-situ entre la température ambiante et 590°C.

Dans tous les échantillons la première phase formée est  $\text{Al}_6\text{Fe}$ . Il apparaît ensuite  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , excepté pour l'échantillon le plus riche en Aluminium. Les phases formées à plus hautes températures dépendent de la composition de l'échantillon, elles peuvent être  $\text{AlFe}$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe} + (\text{Al})$  ou une phase que nous n'avons pas pu identifier mais qui pourrait correspondre à la forme quasi-cristalline observée dans le système Al-Fe pour la composition  $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$  [1986Sek, 1990You].

Les séquences de formation de phases ainsi que les phases finales présentes dans les films sont rassemblées dans le Tableau 4.7. Les phases finales à 590°C sont comparées à celles présentes dans le diagramme de phases pour une même composition et une même température.

**Tableau 4.7 :** Séquence de formation de phase et phases finales observées dans les différents échantillons après recuits par étapes. Les phases finales sont comparées aux phases présentes dans le diagramme de phase à 590°C pour la composition considérée (m correspond à la phase majoritaire).

Echantillon	at.% Al	Séquence de formation de phase	Phases finales observés après recuits par étapes (à 590°C)	Phases présentes dans le diagramme de phases à 590°C
1	50	Al <sub>6</sub> Fe/Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> /AlFe	AlFe	AlFe (m) + Al <sub>2</sub> Fe
2	69	Al <sub>6</sub> Fe/Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Fe+Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> (m)
3	74	Al <sub>6</sub> Fe/Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> +Al <sub>3</sub> Fe (m)
4	83	Al <sub>6</sub> Fe/Al <sub>3</sub> Fe+(Al)/?	?	Al <sub>3</sub> Fe (m) + (Al)

Nous pouvons constater que les phases observées à 590°C sont en accord avec les phases présentes dans le diagramme de phases. Cependant seules les phases majoritaires apparaissent, la quantité de la phase minoritaire est certainement trop faible pour permettre la mise en évidence de cette phase par diffraction des rayons X.

Dans le Tableau 4.8 sont répertoriées les différentes réactions observées lors des recuits par étapes ainsi que la température de début de réaction ( $T_{ini}$ ) et les échantillons dans lesquels se produisent chacune des réactions.

**Tableau 4.8 :** Réactions observées dans les échantillons Al-Fe entre 180 et 590°C.  $T_{ini}$  correspond à la température de début de réaction.

Equation de réaction	$T_{ini}$ (°C)	Numéro Echantillon			
		1	2	3	4
		Composition at. % Al			
		50	69	74	83
$6Al + Fe \rightarrow Al_6Fe$	330	X	X	X	X
$5Al_6Fe + 7 Fe \rightarrow 6Al_5Fe_2$	370	X	X	X	
$Al_5Fe_2 + 3 Fe \rightarrow AlFe$	400	X			
$Al_6Fe + Fe \rightarrow 2 Al_3Fe$	500				X
$Al_3Fe + Al \rightarrow ??$	570				X

#### 4.2.2. Comparaison avec les résultats de la littérature

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature. En effet les phases reportées dans la littérature sont  $Al_6Fe$ ,  $Al_5Fe_2$ , et  $Al_3Fe$ . Cependant l'ordre d'apparition diffère suivant les auteurs. Pour Csanady et al. [1988Csa], la première phase qui apparaît est  $Al_6Fe$ , elle se forme pour des températures supérieures à 250°C puis  $Al_5Fe_2$  apparaît pour des traitements thermiques à des températures supérieures ou égales à 400°C.  $Al_3Fe$  est obtenu dans le cas de multicouches. Cette séquence de formation correspond à celle que nous avons mise en évidence dans ce travail. Pour Teixeira et al. [1987Tei, 1989 Tei], la séquence de formation est inversée,  $Al_5Fe_2$  apparaît avant  $Al_6Fe$ . La formation de  $Al_5Fe_2$  a été repérée au voisinage de 300°C.

Dans tous les cas [1988Csa, 1987Tei, 1989Tei, 2002Pas], les phases obtenues en fin de traitement thermique correspondent aux phases en équilibre à la température et à la composition considérées. Cette observation est également valable pour nos résultats.

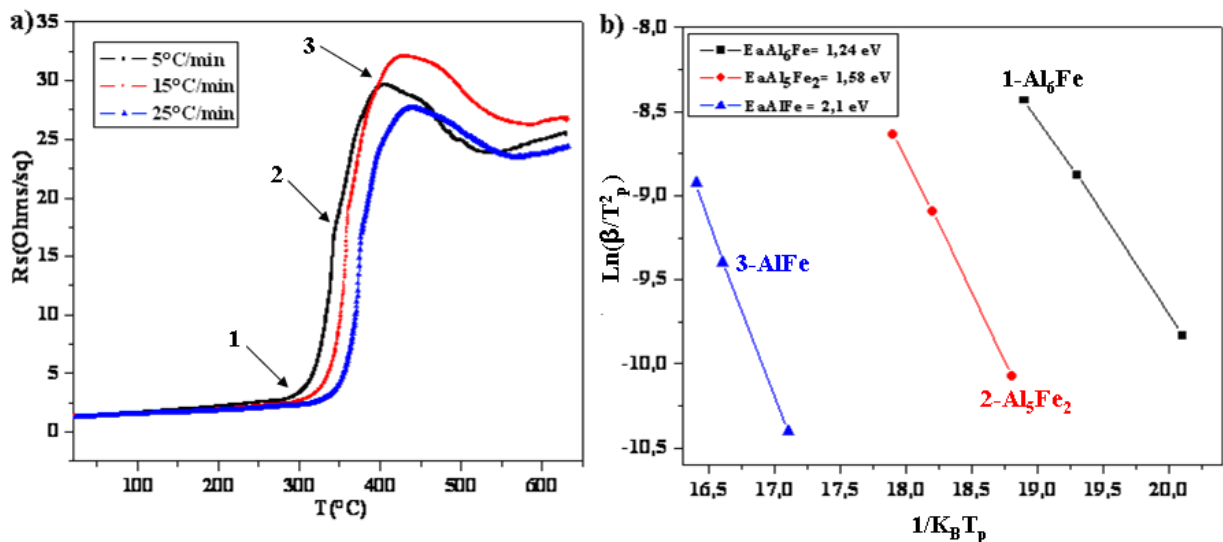
### 4.2.3. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger

Pour déterminer les constantes cinétiques des phénomènes observés en Rs, nous avons utilisé la méthode de Kissinger [1957Kis]. Cette méthode d'analyse permet de calculer l'énergie d'activation d'une réaction à partir de l'évolution de la température d'un pic correspondant à cette réaction en fonction de la vitesse de chauffe. La relation utilisée dans le calcul est la suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f\left(\frac{1}{K_B T_p}\right) = -\frac{E_a}{K_B T_p} \quad (4.4)$$

Où  $\beta$  est la vitesse de chauffe ou rampe,  $T_p$  la température du maximum du pic,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

Pour cette analyse, nous avons utilisé trois vitesses de chauffe différentes. Sur la Figure 4.6 sont superposées les courbes de Rs pour les différentes vitesses de chauffe (5, 15 et 25°C/min). Les résultats de l'analyse de Kissinger sont représentés sur la Figure 4.6 b) avec les énergies d'activations qui correspondent aux changements de pente principaux observés en Rs.



**Figure 4.6 :** (a) Courbes de résistance obtenues pour l'échantillon correspondant à la composition Al<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> avec différentes vitesses de chauffe et (b) représentation de Kissinger permettant la détermination de l'énergie d'activation pour chacune des phases formées.

**Tableau 4.9 :** Energies d'activation obtenues par analyse de Kissinger sur les courbes de Rs pour la composition Al<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>.

Vitesse de chauffe (°C/min)	Température en (°C)		
	T1	T2	T3
5	305	344	406
15	328	365	425
25	339	376	434
Energie d'activation (eV)	EaAl <sub>6</sub> Fe = 1,24 ± 0,1	EaAl <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> = 1,58 ± 0,1	EaAlFe = 2,1 ± 0,1

A notre connaissance, seule l'énergie d'activation de Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> a été reportée dans la littérature [2002Pas]. Elle a été déterminée par analyse calorimétrique différentielle, sa valeur est 1,25 eV. Elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée dans ce travail.

#### 4.2.4. Résistivité des phases Al-Fe

Les résistivités des phases binaires Al-Fe déterminées à 25°C sont données dans le Tableau 4.10.

**Tableau 4.10 :** Résistivité des phases binaires Al-Fe à 25°C

Composition	Phase	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ ) à 25°C
Al <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	AlFe	125
Al <sub>74</sub> Fe <sub>26</sub>	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	575
Al <sub>83</sub> Fe <sub>17</sub>	?	350

Nous n'avons pas pu identifier la phase obtenue pour la composition Al<sub>83</sub>Fe<sub>17</sub>, mais comme nous l'avons mentionné précédemment, elle pourrait correspondre à la forme quasi-cristalline observée dans le système Al-Fe pour la composition Al<sub>82</sub>Fe<sub>18</sub> [1986Sek, 1990You]. La résistivité de la phase décagonale est de l'ordre 400  $\mu\Omega.cm$  à 200 K [1991GoZ], cette valeur est relativement en bon accord avec celle que nous avons mesurée.



### 4.3. Le Ternaire Al-Cu-Fe

#### 4.3.1. Séquence de formation de phases dans le ternaire.

Six compositions différentes ont été étudiées dans le ternaire :  $\alpha$ -Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>,  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, i-Al<sub>62.5</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12.5</sub>,  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe, Al<sub>33</sub>Cu<sub>33</sub>Fe<sub>33</sub>, et Al<sub>15</sub>Cu<sub>55</sub>Fe<sub>30</sub>. Pour la phase i deux séquences de dépôt ont été analysées : Al/Cu/Fe et Al/Fe/Cu.

L'interprétation des diffractogrammes in-situ enregistrés pour les alliages ternaires est difficile et la détermination des séquences de formation n'a pu se faire qu'en couplant les différentes techniques de caractérisation dont nous disposons.

Dans tous les échantillons étudiés, les premières phases formées sont les phases binaires du système Al-Cu. Les séquences, les températures et les réactions de formation sont identiques à celles décrites dans le binaire Al-Cu. Les seules exceptions sont les températures relevées dans l'échantillon correspondant à la séquence Al/Fe/Cu de composition i, dans ce cas pour qu'il y ait une réaction entre l'aluminium et le cuivre, ces éléments doivent diffuser au travers de la couche du fer et donc les températures de formation de ces phases sont plus élevées que celle observées dans les autres échantillons.

Les séquences de formation de phases ainsi que les phases finales présentes dans les échantillons à 590°C sont rassemblées dans le Tableau 4.11.

**Tableau 4.11 :** Séquence de formation de phases et phases finales observées à 590°C dans les différents échantillons.

Echantillon	Séquence de formation de phases	Phases finales (à 590°C)
$\alpha$ -Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> Cu/ $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe/Al <sub>6</sub> Fe/ $\alpha$ -Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub>
$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>x</sub> Cu/ $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe
i-Al <sub>62.5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub>	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /Al <sub>x</sub> Cu/AlCu/Al <sub>6</sub> Fe/ $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe/ $\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe/i-Al <sub>62.5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub>	i-Al <sub>62.5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub> (+ $\beta$ )
$\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu/Al <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> / $\beta$ -AlFe/ $\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	$\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe
Al <sub>33</sub> Cu <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub>	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /AlCu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /(Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> )	Al <sub>33</sub> Cu <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub>
Al <sub>15</sub> Cu <sub>55</sub> Fe <sub>30</sub>	Al <sub>2</sub> Cu/Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> /Fe <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> +Cu <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub>	Fe <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> +Cu <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub>

### 4.3.2. Comparaison avec les résultats de la littérature

#### a) Diagramme d'équilibres entre phases

Si l'on compare les phases présentes à 590°C à celles reportées dans le diagramme de phases pour les compositions considérées à cette même température, on constate un très bon accord (cf. §1.3.2.1).

La partie du diagramme de phases à laquelle appartiennent Al<sub>33</sub>Cu<sub>33</sub>Fe<sub>33</sub> et Al<sub>15</sub>Cu<sub>55</sub>Fe<sub>30</sub> n'a jamais été déterminée à notre connaissance. En supposant que nous avons dans ce cas également atteint l'équilibre thermodynamique à 590°C, les résultats de ce travail apportent de nouvelles informations sur le diagramme de phases Al-Cu-Fe :

- Il existe une solution solide ternaire basée sur Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>
- Le diagramme de phases Al-Cu-Fe à 590°C fait apparaître un domaine biphasé dans lequel sont en équilibre les solutions solides binaires Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> et Cu<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>

En supposant que les dépôts que nous avons préparés correspondent à la stœchiométrie souhaitée, nous avons vérifié cette supposition par des analyses à la microsonde électronique,

il est alors possible que la composition de la phase i soit légèrement différente de  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ .

### **b) Formations de phases**

La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature ne peuvent se faire dans ce cas que pour la phase i. La formation des phases pour les autres compositions n'a jamais, à notre connaissance, été reportée dans la littérature.

Contrairement à Klein et al [1994Kle], nous avons obtenu la formation de la phase i quelle que soit la séquence d'empilement utilisée, et nous avons observé que les premières phases formées sont des phases binaires Al-Cu. Ces observations sont en accord avec les autres travaux précédemment reportés sur la formation de la phase i [1995Ein, 1992Chi, 1995Yos, 2005Bon, 2005Gir, 2008Cek]. Dans tous les cas la phase i se forme aux alentours de 500°C, comme nous l'avons également constaté.

Giroud et al. [2005Gir] étaient jusqu'à ce jour les seuls à avoir étudié la formation de la phase i par diffraction des rayons X in situ. La séquence de formation de phases observée par ces auteurs est  $\text{Al}_2\text{Cu}/\beta'-\text{AlCu}_3/\text{AlCu}/\text{Al}_x\text{Fe}/\omega-\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}/\beta-\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})/i-\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ .

Si on la compare avec celle que nous avons déterminée  $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Al}_4\text{Cu}_9/\text{Al}_x\text{Cu}/\text{AlCu}/\text{Al}_6\text{Fe}/w-\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}/\phi-\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}/i-\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}/\beta$ , nous pouvons tenter d'expliquer les différences observées :

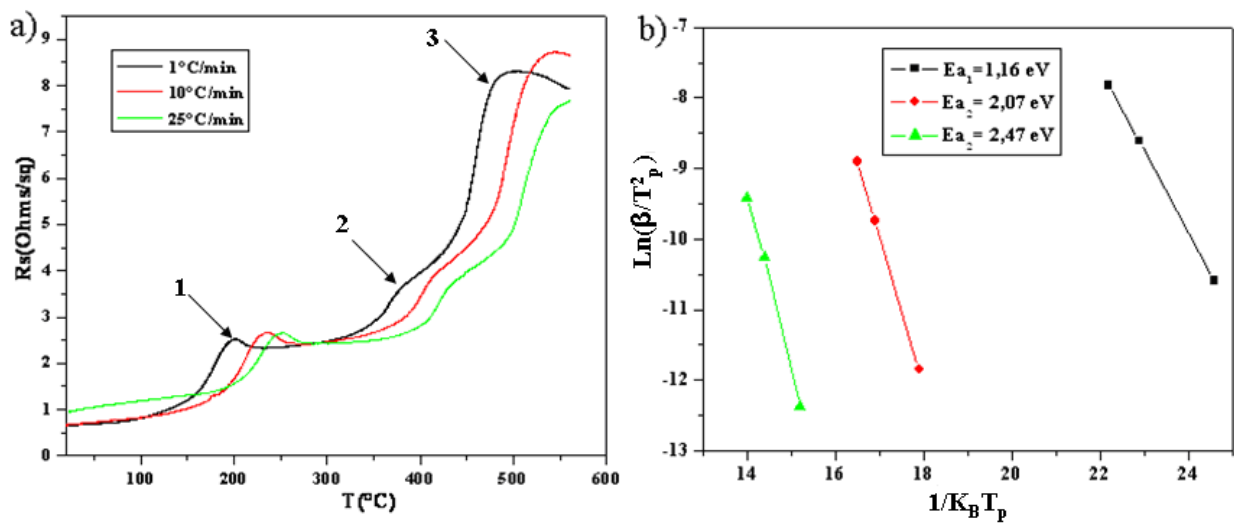
En effet  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\text{Al}_x\text{Cu}$  et  $\text{Al}_6\text{Fe}$  sont soit des phases métastables, c'est le cas pour ( $\text{Al}_x\text{Cu}$  et  $\text{Al}_6\text{Fe}$ ), soit des phases apparaissant sur un domaine de températures très étroit, c'est le cas de ( $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ), leur existence doit donc être fortement liée aux conditions expérimentales. Pour la phase  $\beta-\text{AlFe}$  un seul pic de diffraction a été observé par Giroud et al, et ce pic peut également appartenir à la phase  $\phi-\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ . Comme nous l'avons indiqué précédemment il n'existe pas de fiche JCPDS pour la phase  $\phi-\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  et le moyen que nous avons utilisé pour l'identifier a été de synthétiser cette phase à l'état massif.

### 4.3.3. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger

Nous avons réalisé des mesures de résistance de surface sur l'échantillon de composition correspondant à  $\varphi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe avec différentes vitesses de chauffe (1, 10 et 25°C/min) ; les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 4.7 a).

Sur la Figure 4.7 b est tracée  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f(1/K_B T_p)$  à partir de laquelle est déterminée

l'énergie d'activation. L'énergie d'activation correspond à la pente de la droite.



**Figure 4.7 :** (a) Courbes de résistance obtenues avec différentes vitesses de chauffe pour des échantillons correspondant à la composition  $\varphi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe et (b) analyse de Kissinger permettant de déterminer l'énergie d'activation (la température est ici en kelvin).

Les trempes réalisées sur ces échantillons à différentes températures nous ont permis de faire correspondre les différents changements de résistance à la formation des phases. Quand plusieurs phases se forment en même temps, l'énergie d'activation déterminée est une énergie totale et il n'est pas possible de déterminer l'énergie d'activation de chacune d'elles mais dans le cas de la formation de  $\varphi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe, il est tout à fait possible de déterminer à l'aide de la méthode de Kissinger l'énergie d'activation relative à la formation de cette phase. Sa valeur est  $E_{a_3} = 2,47 \pm 0,1$  eV.

#### 4.3.4. Simulation de la courbe de résistance Rs dans le ternaire

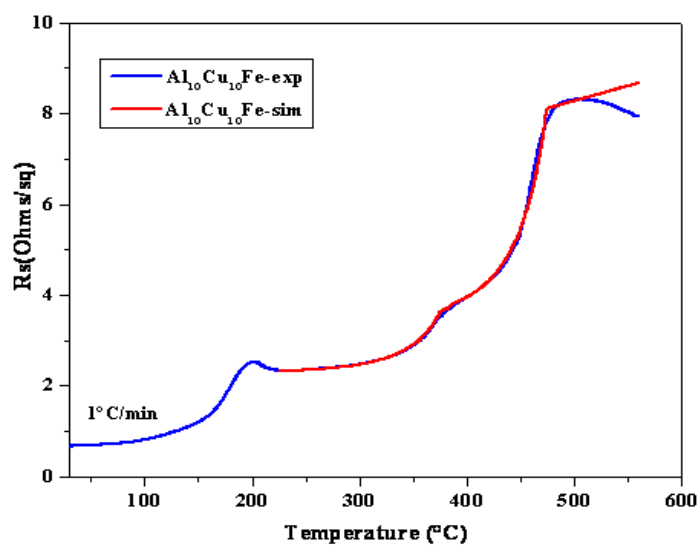
Pour simuler les courbes de résistance dans le ternaire, nous avons utilisé le même modèle que celui employé pour le binaire Al-Cu. Nous n'avons pris en compte qu'une seule phase et la croissance est toujours contrôlée par la diffusion. L'évolution de l'épaisseur est donnée par l'équation suivante.

$$\frac{de}{dt} = \frac{\alpha}{e} \quad (4.5)$$

Avec 
$$\alpha = K_d \frac{E_a}{K_B T}$$

$K_d$  est le coefficient d'interdiffusion dans la phase,  $E_a$  est l'énergie d'activation pour la formation de la phase.  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

La simulation réalisée sur la courbe de résistance de la composition  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe est représentée sur la Figure 4.8. Les paramètres cinétiques de la croissance des phases Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> et  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe utilisés dans la simulation sont présentés dans le Tableau 4.12. Dans cette simulation, nous n'avons pas tenu compte de la phase  $\beta$  qui est en faible quantité par rapport à Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>. Cette approximation est justifiée par le bon accord observé entre la courbe expérimentale et la courbe simulée.



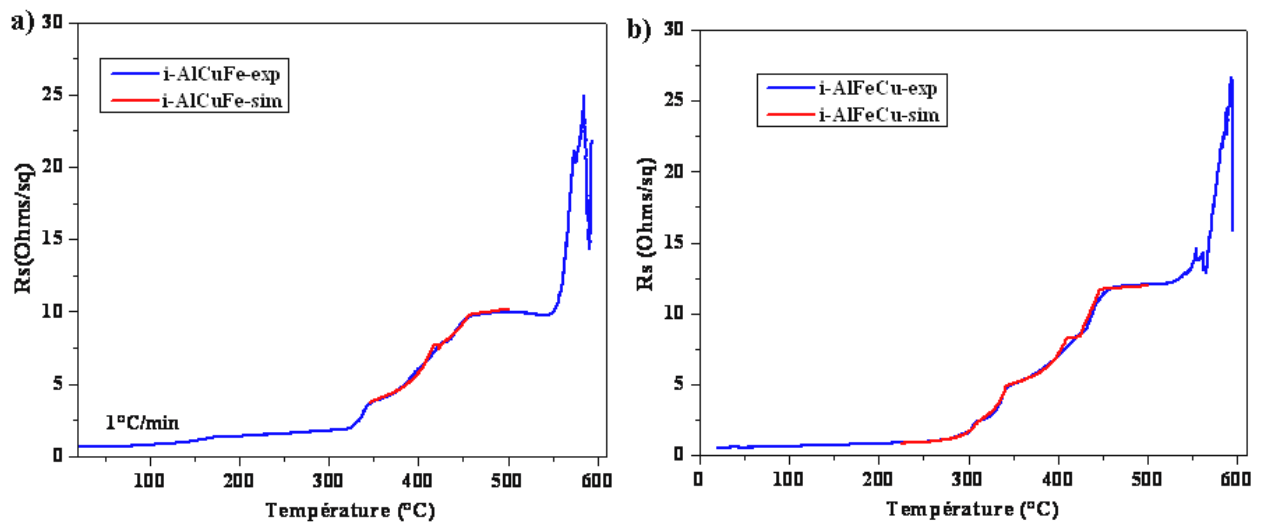
**Figure 4.8 :** Courbe de résistance de surface mesurée (en bleue) et simulée (en rouge) pour un échantillon correspondant à la composition Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.

**Tableau 4.12 :** Paramètres cinétiques utilisés pour la simulation

Phase	Energie d'activation $E_a$ (eV)	Taux de croissance $K_{d0}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$\text{Al}_3\text{Cu}_4$	1,7	1,5
$\varphi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$	2,2	60

La valeur de l'énergie d'activation pour la phase  $\varphi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$  est en bon accord avec celle que nous avons calculée précédemment par la méthode de Kissinger (cf. 4. 3.3).

Nous avons également réalisé des simulations sur des échantillons correspondant à la composition de i avec les deux séquences Al/Cu/Fe et Al/Fe/Cu en prenant en compte la croissance simultanée de  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et de  $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ . Les paramètres cinétiques utilisés sont reportés dans le Tableau 4.13.



**Figure 4.9 :** Courbes de résistance de surface mesurées (en bleue) et simulées (en rouge) pour un échantillon correspondant à la même composition  $i\text{-Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$  avec deux séquences différentes a) Al/Cu/Fe et b) Al/Fe/Cu.

**Tableau 4.13** : Paramètres cinétiques utilisés pour la simulation

Phases	Al/Cu/Fe		Al/Fe/Cu	
	$E_a$ (eV)	$K_{d0}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (eV)	$K_{d0}$ (cm <sup>2</sup> /s)
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe et Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	1,7	2,5	1,7	2,5

Pour la phase Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe, nous ne pouvons pas comparer avec les valeurs précédemment reportées puisque dans ce cas, Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe et Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe se forment en même temps. On peut cependant noter que les paramètres cinétiques sont identiques pour les deux séquences, on peut donc supposer que les mécanismes de formation sont similaires. Cette observation est en accord avec nos résultats expérimentaux.

#### 4.3.5. Résistivité des phases ternaires

Les résistivités des phases ternaires déterminées à 25°C sont données dans le Tableau 4.14.

**Tableau 4.14** : Résistivité des phases ternaires à 25°C

Composition	Phase	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ ) à 25°C
Al <sub>62,5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12,5</sub>	i-Al <sub>62,5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12,5</sub>	2940
Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	$\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	110
Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub>	14
Al <sub>33</sub> Cu <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub>	(Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> )	255
Al <sub>70</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>10</sub>	$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	6

Seule la résistivité de la phase i a déjà été reportée dans la littérature, sa valeur est selon les auteurs comprise entre 2000 et 3000  $\mu\Omega.cm$  [1990Muz, 1994Kle] ou de l'ordre de 4000  $\mu\Omega.cm$  [1995Vol, 2007Smi]. Nos résultats sont donc en accord avec ceux de [1990Muz,1994Kle].

## CONCLUSION GENERALE



## Conclusion générale

Nous avons étudié, dans cette thèse, les mécanismes de formation de phases dans des films minces du système Al-Cu-Fe. Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux systèmes binaires Al-Cu, Al-Fe et Cu-Fe. Nous avons ensuite étendu cette étude au système ternaire.

Dans chacun des systèmes, plusieurs échantillons avec des compositions distinctes ont été préparés par pulvérisation cathodique. Des couches d'aluminium, de cuivre et de fer ont été déposées séquentiellement sur des substrats de silicium oxydé et ont été traités thermiquement par différentes méthodes puis caractérisés. Des mesures de diffraction de rayons X et de résistivité in-situ ont été effectuées pour suivre la formation des phases. Des recuits thermiques suivis de trempe ont été réalisés et les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. L'analyse calorimétrique différentielle a également été utilisée ainsi que des mesures simultanées in-situ de résistivité et de diffraction des rayons X.

En se basant sur l'ensemble des résultats obtenus, nous avons pu proposer des mécanismes de formation de phases pour chacun des échantillons étudiés. L'interprétation des résultats dans le système ternaire a été particulièrement difficile mais elle a été possible grâce à l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales.

Les principaux résultats sont ici rappelés. Dans le binaire Al-Cu quelle que soit la composition considérée, les premières phases formées sont  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , pour les phases suivantes elles peuvent être  $\text{AlCu}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  ou  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  suivant la composition. Dans le système Al-Fe, la première phase formée est pour toutes les compositions étudiées  $\text{Al}_6\text{Fe}$ , les phases suivantes sont  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{AlFe}$  ou  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . Dans le système ternaire, quelle que soit la composition et la séquence d'empilement des couches, les premières phases formées sont les phases du système Al-Cu. Seules les phases  $\text{Al}_6\text{Fe}$  et  $\beta\text{-AlFe}$  du système Al-Fe ont été observées dans certaines compositions. Les autres phases sont des phases ternaires.

La sélection de la première phase formée et la séquence de formation de phases sont donc bien principalement contrôlées par la cinétique de nucléation et/ou la cinétique de croissance et ceci explique que des phases métastables puissent se former.

Dans tous les cas, à la fin des traitements thermiques, à 400°C dans Al-Cu ou à 600°C dans Al-Fe et Al-Cu-Fe, les phases présentes dans l'échantillon correspondent aux phases à l'équilibre pour la composition et la température considérée. C'est ainsi que nos résultats permettent d'apporter de nouveaux éléments dans la connaissance du diagramme ternaire Al-Cu-Fe. Seule la partie riche en aluminium de ce diagramme était connue à ce jour.

En se basant sur les résultats expérimentaux et en utilisant des modèles théoriques de croissance de phases nous avons également pu déterminer des données cinétiques sur la formation de phases dans ces films et des mesures de résistivité ont été effectuées pour différentes phases binaires et ternaires.

## ANNEXES

## Annexe1 : Les caractéristiques de la phase i

Les caractéristiques de la phase i la rendent intéressante pour différentes applications. Cette phase possède en effet une grande résistivité électrique, une faible conductivité thermique, des propriétés mécaniques et tribologiques remarquables.

La résistivité des phases quasicristallines est étonnamment élevée, bien que ces phases soient constituées de métaux connus pour être très peu résistifs comme ici l'aluminium, le cuivre et le fer. La phase i-AlCuFe présente une très faible résistivité électrique, comparable à celle des semi-conducteurs ( $10^4$ - $10^5 \mu\Omega\text{cm}$ ). De plus, contrairement aux matériaux cristallisés pour lesquels la résistivité diminue avec la qualité de la périodicité du cristal, pour les quasicristaux, les études montrent que plus la structure se rapproche du quasicristal parfait et plus la résistivité de la phase augmente [2000Hab, 1992Kle].

Les quasicristaux conduisent mal la chaleur (conductivité thermique ;  $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) [1998Jan]. La conductivité thermique augmente rapidement avec la température mais reste faible devant celle des métaux, même pour des températures élevées. Cette mauvaise conduction de la chaleur fait du quasi-cristal un bon isolant thermique.

A température ambiante, les quasicristaux présentent une dureté élevée (800 Hv) et sont fragiles. Les courbes contrainte ( $\sigma$ ) et déformation ( $\varepsilon$ ) font apparaître dans le domaine de déformation plastique, une diminution de  $\sigma$  lorsque  $\varepsilon$  augmente. Cet effet, à l'opposé de ce qui est habituellement observé, aurait pour origine des mouvements de dislocations [1993Wol, 1994Wol] mettant en jeu des phénomènes de diffusion atomiques dans les quasicristaux [1993Kal]. On mesure à l'air de faibles coefficients de frottement ( $\mu = 0,05$  pour le couple diamant sur i-AlCuFe) [1995Ste] alliés à une faible énergie de surface (25 mN/m pour i-AlPdMn, en comparaison de 35 mN/m pour Al et 47 mN/m pour l'alumine) [1996 Dub].

Les quasicristaux à base d'aluminium résistent d'autre part très bien à l'oxydation. Au contact de l'air, il se forme une barrière passivante d'oxyde d'aluminium à la surface de l'échantillon d'une épaisseur de  $30 \text{ \AA}$  environ [1996 Dub, 1996Jen, 1995Cha, 1996Gav]. Ce phénomène semble finalement assez proche de l'oxydation de l'aluminium pur [1964Bén], ce qui est étonnant compte tenu des différences de propriétés de surface mesurées à l'air. La fragilité des quasicristaux est une limitation pour leur utilisation sous forme massive, mais elle peut être contournée par la réalisation de revêtements.

## **Annexe2 : Fiches JCPDS utilisées pour l'identification des phases**

- L'aluminium, de structure cubique à faces centrées (fiche JCPDS 00-004-0787).
- Le cuivre, de structure cubique à faces centrées (fiche JCPDS 00-004-0836).
- Le fer, de structure cubique centrée (fiche JCPDS 00-006-0696).
- La phase tétragonale  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (fiche JCPDS 00-025-0012).
- La phase monoclinique  $\text{AlCu}$  (fiche JCPDS 03-065-1228).
- La phase rhomboédrique  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  (fiche JCPDS 00-019-0010).
- La phase cubique  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (fiche JCPDS 00-002-1254).
- La phase  $\xi_1\text{-Al}_3\text{Cu}_4$  de structure indéterminée [2004Gul], (fiche JCPDS 11-20-366).
- La phase cubique  $\text{AlFe}$  (fiche JCPDS 00-033-0020).
- La phase monoclinique  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  (fiche JCPDS 00-047-1433).
- La phase monoclinique  $\text{Al}_3\text{Fe}$  (fiche JCPDS 00-029-0042).
- La phase orthorhombique  $\text{Al}_6\text{Fe}$  (fiche JCPDS 00-047-1433).
- La phase tétragonale  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  (fiche JCPDS 00-025-1121).
- La phase orthorhombique  $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$  (fiche JCPDS 00-025-1121).

<b>Pics de diffraction Al</b> <b>Fiche JCPDS 00-004-0787</b>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
38,473	111	2,338	100
44,74	200	2,024	47

<b>Pics de diffraction Cu</b> <b>Fiche JCPDS 00-004-0836</b>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
43,298	111	2,088	100
50,434	200	1,808	46

<b>Pics de diffraction Fe</b> <b>Fiche JCPDS 00-006-0696</b>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
44,674	110	2,026	100
65,023	200	1,433	20

**Pics de diffraction Al<sub>2</sub>Cu**  
**Fiche JCPDS 00-025-0012**

2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
20,620	110	4,304	100
29,386	200	3,037	35
37,867	211	2,374	70
42,071	220	2,146	35
42,591	112	2,121	90
47,332	310	1,919	70
47,808	202	1,901	60
57,129	222	1,611	13

<p style="text-align: center;"><b>Pics de diffraction AlCu</b> <b>Fiche JCPDS 03-065-1228</b></p>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
15,644	001	5,66	80
17,905	200	4,95	10
23,454	-110	3,79	70
25,208	-111	3,53	65
25,652	-202	3,47	60
29,961	-401	2,98	65
31,060	-311	2,877	40
31,555	-402	2,833	20
35,094	-312	2,555	45
40,171	-203	2,243	65
43,805	-512	2,06	80
44,187	020	2,048	80
44,67	-511	2,027	100
45,068	-313	2,010	100
47,098	021	1,928	20
47,996	-220	1,894	10
51,161	-510	1,784	10
51,816	-222	1,763	20
52,847	-404	1,731	10
54,267	221	1,689	45
55,26	022	1,661	10



<b>Pics de diffraction Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub></b> <b>Fiche JCPDS 00-019-0010</b>			
2 θ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
22,842	113	3,89	20
22,902	211	3,88	10
25,064	122	3,55	20
25,136	300	3,54	20
30,881	131	2,893	10
34,239	401	2,616	10
42,946	051	2,104	10
44,106	306	2,051	90
44,204	324	2,047	90
44,272	330	2,044	100
51,353	208	1,777	10
51,533	244	1,772	10

<b>Pics de diffraction Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub></b> <b>Fiche JCPDS 00-002-1254</b>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
22,842	210	3,89	60
24,993	211	3,56	70
30,808	300	2,9	70
35,744	222	2,51	50
38,784	321	2,32	60
42,824	410	2,11	40
44,142	330	2,05	100
45,547	331	1,99	20
46,535	420	1,95	20
47,835	421	1,9	20
49,212	332	1,85	60
51,285	422	1,78	70
53,888	510	1,7	50
54,937	511	1,67	40

<b>Pics de diffraction <math>\xi_1</math>-Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub></b> <b>Fiche JCPDS 1120366</b>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
15,36	111	7,099	84,7
17,774	002	4,996	8
21,74	022	4,086	24,5
21,86	200	4,063	29,7
23,48	131	3,785	203,8
25,06	040	3,55	84,1
25,24	220	3,527	243
28,28	202	3,153	6,9
30,88	042	2,894	65,5
31,02	222	2,881	84,7
33,5	240	2,673	3
34,62	151	2,589	22
34,7	133	2,583	32,1
35,92	004	2,498	9,1
38	060	2,366	7,9
38,14	242	2,357	39,6
38,16	024	2,357	7,4
39,34	331	2,289	58,1
42,22	062	2,139	2
42,44	204	2,128	8,7
43,28	153	2,088	63,8
43,5	313	2,079	87,1
44,26	260	2,045	1000
44,3	044	2,043	519,9
44,4	044	2,039	519
44,56	400	2,032	417,7
46,46	420	1,953	0,9
47,02	171	1,931	6,3
47,28	333	1,921	15,6

48,04	262	1,893	2,6
48,32	402	1,882	1,3
49,9	244	1,825	12,7
50,1	422	1,819	12,7
50,8	135	1,796	22
51,44	173	1,775	21,3
53,28	440	1,763	25,4
54,08	173	1,694	23,5
54,26	353	1,689	6,3
54,84	082	1,672	3,8
55,1	006	1,666	24,5

<p style="text-align: center;"><b>Pics de diffraction AlFe</b> <b>Fiche JCPDS 00-033-0020</b></p>			
2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
30,819	100	2,899	8
44,187	110	2,048	100
54,858	111	1,67	3

<b>Pics de diffraction <math>\text{Al}_5\text{Fe}_2</math></b> <b>Fiche JCPDS 00-047-1435</b>			
$2\theta$ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
18,034	110	4,915	50
23,236	200	3,825	50
27,849	020	3,201	80
35,122	021	2,553	5
37,949	310	2,369	15
42,553	221	2,122	100
42,864	002	2,108	80
43,798	311	2,065	100
43,944	130	2,058	80
46,853	112	1,937	50
47,514	400	1,912	15
49,224	131	1,849	10
51,882	022	1,760	80
56,096	330	1,638	5

**Pics de diffraction Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> (Al<sub>3</sub>Fe)****Fiche JCPDS 00-029-0042**

2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
11,986	200	7,378	2
12,476	-110	7,089	16
13,566	-111	6,522	22
14,895	002	5,943	4
15,449	111	5,731	6
20,845	112	4,258	3
21,852	202	4,064	29
21,984	-203	4,040	35
22,422	003	3,962	8
22,95	-401	3,872	8
23,230	021	3,826	3
24,105	400	3,68	28
24,205	-402	3,674	32
25,100	-220	3,545	35
26,652	222	3,342	28
27,267	221	3,268	30
27,559	-403	3,234	7
28,606	203	3,118	3
28,757	-204	3,102	4
30,054	400	2,971	3
31,453	-512	2,842	2
32,840	-420	2,725	2
33,732	-513	2,655	2
34,953	-602	2,565	3
35,066	131	2,557	3
35,380	421	2,535	3
35,525	-423	2,525	4
36,358	223	2,469	2
36,481	-224	2,461	3
37,539	024	2,394	2
37,884	132	2,373	6
38,050	330	2,363	5

38,871	-332	2,315	6
39,564	512	2,276	3
39,838	-133	2,261	17
41,504	-333	2,174	3
41,765	115	2,161	10
42,402	-515	2,130	10
43,016	-620	2,101	75
43,146	-623	2,095	100
43,517	-206	2,078	38
43,872	602	2,062	26
44,165	025	2,049	85
44,347	423	2,041	83
44,577	-425	2,031	62
44,810	040	2,021	62
44,950	-532	2,015	46
45,211	-316	2,004	7



**Pics de diffraction Al<sub>6</sub>Fe**

Fiche JCPDS 00-047-1433

2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
18,166	110	4,8795	53
20,214	002	4,3895	22
20,815	111	4,264	17
23,908	020	3,719	16
25,987	021	3,425	6
27,306	112	3,263	31
27,601	200	3,229	11
31,503	002	2,837	26
34,440	202	2,602	9
35,753	113	2,509	26
36,821	220	2,439	8
38,272	221	2,349	4
38,871	130	2,314	73
39,131	023	2,300	48
40,249	131	2,238	47
41,094	004	2,194	29
42,360	222	2,132	100
43,725	310	2,068	2
44,186	132	2,048	1
44,990	311	2,013	52
45,268	114	2,001	63
48,091	024	1,890	9
48,555	223	1,873	20
48,618	312	1,871	80

**Pics de diffraction Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe**

Fiche JCPDS 00-025-1121

2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å°)	Intensité relative (%)
11,894	002	7,435	61
15,188	101	5,829	16
19,801	110	4,480	4
22,759	103	3,904	79
23,162	112	3,837	53
23,921	004	3,717	24
30,656	202	2,914	19
31,238	114	2,861	2
31,544	210	2,834	13
32,137	211	2,783	4
36,496	213	2,460	13
37,265	204	2,411	8
39,967	214	2,254	100
41,604	116	2,169	4
42,092	222	2,145	29
44,119	215	2,051	85
44,974	107	2,014	24
45,211	310	2,004	44
45,651	311	1,985	55
46,485	206	1,952	2
46,713	303	1,943	6
46,928	312	1,934	4
48,777	216	1,865	14
48,998	313	1,857	22
53,315	118	1,716	3
53,541	322	1,710	2

**Pics de diffraction Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>**

Fiche JCPDS 00-028-0010

2 $\theta$ (°)	hkl	d (Å)	Intensité relative (%)
18,202	110	4,870	65
20,212	002	4,390	30
20,835	111	4,260	16
23,836	200	3,730	20
27,335	112	3,260	35
27,681	020	3,220	18
29,555	021	3,020	5
31,453	202	2,842	14
34,536	022	2,595	16
35,774	113	2,508	20
36,868	220	2,436	12
38,320	221	2,347	4
38,784	310	2,320	2
40,171	311	2,243	60
41,108	004	2,194	25
41,705	023	2,164	35
42,402	222	2,130	85
43,894	130	2,061	45
44,119	312	2,051	100
45,139	131	2,007	35
45,282	114	2,001	70
48,077	204	1,891	6
48,596	223	1,872	16
48,791	400	1,865	12
50,138	313	1,818	3
50,286	024	1,813	8
53,345	402	1,716	4
54,407	133	1,685	2
55,623	115	1,651	1

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1924Eva] U. R. Evans. Trans. Electrochem. Soc, 46, (1924) 247.
- [1953Dar] L.S. Darken and R. W. Gurry, Physical Chemistry of metals, McGraw Hill, New York, (1953).
- [1957Kis] H. Kissinger. Annales de Chimie. 29 (1957)1702.
- [1965Dea] B.E. Deal and A. Grove. Journal. Applied. Physis. 36, (1965) 3770.
- [1966Add] Y. Adda, J. Philibert, « la diffusion dans les solides », Presses Universitaires de France, Paris, (1966).
- [1969Har] D. I. Harky and G. J. Cameroun, J. Australian Inst .Met 4(1969) 255.
- [1977Ger] A. E. Gershinkii, B. I. Fomin, E. I. Cherepov et F. L. Edelman, Thin Solid Films 42, (1977) 269.
- [1978Cam] S. U. Campisano, E. Costanzo et F. Sacciance, Thin Solid Films 52, (1978) 97.
- [1980Raj] K. Rajan et E. R. Wallach, Journal of Crystal Growth 49,(1980) 297.
- [1982Gös] U. Gösele and K. N. Tu, Journal. Applied. Physis. 51 (1982) 3252.
- [1982Van] J.M. Vandenberg and R. A Hamm, Thin Solid Films 97, (1982) 313.
- [1983Hen1] H. T. G. Hentzell, R.D. Thompson and K. N. Tu, Journal Applied Physis 54 (1983) 6923.
- [1983Hen2] H. T. G. Hentzell and K. N. Tu, Journal. Applied Physis 54 (1983) 6929.
- [1985Phi] J. Philibert, « Diffusion et transport dans les solides », Editions de physique, (1985).
- [1986Heu] F.M. d'Heurle, P. Gas, Journal. Material . Research.1, (1986) 20.
- [1986Sek] J.A Sekhar, T. Rajasekharan, P. Rama Rao, G. Parthasarathy and al, Journal. Physis, Vol 27 (1986) 267.
- [1987Tei] S. R. Teixeira, C. A. Dos Santos, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner et I. J. R. Baumvol, Material. Science and Engineering.96, (1987) 285.
- [1988Heu] F. M. d'Heurle, Journal. Material. Research., 3 (1988), 167.
- [1988Csa] A. Csanady, J.R. Gunter, P. B. Barna et J. Mayer, Thin Solid Films 167 (1988) 203.
- [1989Tei] S. R. Teixeira, F. L. Freire et I. J. R. Baumvol, Applied. Physis. A 48, (1989) 481.
- [1989Phi] J. Philibert, Defect and diffusion forum, 66-69, (1989), 995.
- [1990Muz] U. Muzutani, Y. Sakabe, T. Shibuya, K. Kishi, K. Kimura and S. Takeuchi, Journal Condensed Matter 2, (1990) 6169.

- [1990You] M. Yousuf, V.S. Raghunathan and G. Ananthakrishna, *Physical Review B*, 41(2), 1216-1219 (1990) .
- [1990Lui] B. X. Liu, C. H. Shang, L. J. Huang et H. D. Li, *Journal. of Non-Crystalline. Solids* 117/118 (1990) 785.
- [1991Goz] A. Gozlan, C. Berger and G. Fourcaudot, *Physical Review Letters*, vol 44 (1990) 575.
- [1992Chi] C. L. Chien, M. Lu, *Physical. Review. B* 45 (1992) 12793.
- [1992Kle] T. Klein, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 1992
- [1993Fau] F. Faudot, *Annales de Chimie, Science de Matériaux*, 117-118, (1993) 824.
- [1993Gas] P. Gas, F.M. d'Heurle. *Applied. Surface. Science.* **73**, (1993)153.
- [1993Gra]. D.Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivry, P.A. Bancel, *Journal. Non-Crystalline Solids*, (1993) 153.
- [1993Jia] H.G. Jiang, J. Y. Dai, H. Y. Tong, B. Z. Ding, Q. H. Song and Z.Q. Hu, *Journal. Applied. Physis.* 74, (1993) 6165.
- [1993Kal] P. A. Kalugin et A. Katz, *Europhysics. Letters.* 21, (1993) 921.
- [1993Wol] M. Wollgarten, *Physical. Review, Letters.*71 (1993) 549.
- [1994Kle] T. Klein et O. G. Symko, *Applied. Physics. Letters* 64, (1994) 431.
- [1994Eis] T. Einsenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, T. Reichelt, W. Assmann *Proceedings of the 5 th International Conference on Quasicrystals* edited by C. Janot and R. Mosseri (Word Scientific, Simgapore, 1995), p. 758.
- [1994Heu] F.M. Heurle, *Materials Science Forum*155(1994)1.
- [1994Wol] M. Wollgarten, *Lecture on Quasicrystals, Aussois 1994*, F. Hippert et D.Gratias Eds. ( Editions de Physique, Les Ulis, ed. 1994).
- [1995Cha] S. L. Chang, W. B. Chin, C. M. Zhang, C. J. Jenks et P. A. Thiel, *Surf. Sc.*337 (1995) 135.
- [1995Heu] F.M. d'Heurle,P. Gas, et J. Philibert, *Solid .State. Phenomena* , 41(1995) 93 .
- [1995Vol] P. Volkov, S.J. Poon, *Physics. Review. B*, 52, (1995) 12685.
- [1995Von] J. Von Stebut, C. Strobel, J. M. Dubois, *5 th International Conference on Quasicrystals (ICQ5)*, Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds, World Scientific, 1995).
- [1996Dub] J. M. Dubois, *GDR-CINQ*, Paris, France (1996).
- [1995Yos] A. Yoshioka, K. Edgeworth, K. Kimura and S.Takeuchi *Japanese. Journal of Applied. Physics.* 34 (1995) 1606.

- [1996Thi] C. Jenks, P. J. Jinhero, S. L. Chang, J. W. Anderegg, M. F. Besser, D. J. Sordelet and P.A. Thiel, *New Horizons in Quasicrystals- Research and Applications*, Ames, Iowa, USA (A. I. Goldman, D. J. Sordelet, P. A. Thiel et J. M. Dubois Eds, World Scientific (1996)
- [1998Ebe] J.-P. Eberhart, « Analyse structurale et chimique des matériaux », Bordas, Paris, 1989.
- [1998Jan] C. Janot, J. M Dubois « Les quasicristaux, matières à paradoxes », EPD Sciences 1998.
- [1998Kit] Charles Kittel, « Physique de l'état solide », Dunod, Paris, 1998.
- [1999Maz] V. Fournée and I. Mazin , *Philosophical. Magazine. B*, 79(2), (1999) 205.
- [2000Gir] T.Grenet, F. Giroud, C. Loubet, J. L. Joulaud, M. Captain *Material. Science and Engineering. A* 294-296(2000) 838.
- [2000Hab] R. Haberkern, K. Kherdhri, C. Madel, P. Haussler, *Material. Science. and Engineering.* 475(2000) 294.
- [2002Paz] F. Pazsko thèse de doctorat « Etude de la cinétique des phénomènes de diffusion réactive dans le procédé de galvanisation en continu des aciers », Université Aix-Marseille III 2002.
- [2002Zha1] Zhang L., Lück R. *Journal of alloys compounds*,342 (2002) 53
- [2003Zha2] Zhang L., Lück R, *Z. Met.kd.* 949(2003) 8
- [2003Zha3] Zhang L., Lück R, *Z. Met.kd.* 94(2003) 91
- [2003]Zha4 Zhang L., Lück R, *Z. Met.kd.* 941(2003) 08
- [2003Zha5] Zhang L., Lück R, *Z. Met.kd.* 943(2003) 41
- [2003Zha6] Zhang L., Lück R, *Z. Met.kd.* 947(2003) 74
- [2003Zha7] S.-L. Zhang, *Microelectronic. Engineering.* 70 (2003) 174.
- [2004Zha8] Zhang L., Lück R,*Journal of. non-crystalline. solids* 3342.(2004) 10
- [2004Wan] S. Q. Wang, M. Schneider, H. Q. Ye and G. Gohstein, *Scripta Materialia.* 51 (2004) 665.
- [2004Gul] L. D. Gulay and B. Hambrecht, *Journal of alloys and compounds* 367 (2004) 103.
- [2005Bon] N. Bonasso, C. Petitot, D. Rouxel and P. Pigeat, *Thin Solid Films.* 485 (2005) 8.
- [2005Gir] F.Giroud, thèse de doctorant « Elaboration et études des propriétés de transport de couches minces quasicristallines AlCuFe», Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2005.
- [2005Zha] Zhang L., Schneider J., Lück R. *Intermetallics* 13(2005) 1195

- [2006Rav] M. Ravi, C. Wolverton and V. Ozolins , Europhysics. Letters, 73(5), (2006) 719.
- [2007Smi] I. Smiljanic, A. Bilusic, Z. Bihar, J. Lukatela, B. Leontic, J. Dolinsek, A. Smontara, Materials and Technology 41 (2007) 265.
- [2008Cek] M. Cekada, P. Panjan, J. Dolinsek, B. Vrtic, A. Zalar, D. Kek-Merla, Surface engineering, surface instrumentation & Vacuum Technology . 82 (2008) 286.
- [2009Mas] B. Massicot, thèse de doctorat, « Etude du système Fe-Ti-V et de ses applications au stockage de l'hydrogène » Université Paris-Est, 2009.
- [2010Dug] T. Duguet, V. Fournée, J.M. Dubois and T. Belmonte, Surface Coating Technology 205 (2010) 9-14.
- [ICDD] International centre for Diffraction Data. Available from:<http://www.icdd.com/>.



## **Résumé**

Les mécanismes de formation de phases dans des films minces du système ternaire Al-Cu-Fe et des systèmes binaires Al-Cu, Al-Fe et Cu-Fe ont été étudiés. Dans chacun des systèmes, plusieurs échantillons avec des compositions distinctes ont été préparés par pulvérisation cathodique. Des couches d'aluminium, de cuivre et de fer ont été déposées séquentiellement sur des substrats de silicium oxydé et ont été traités thermiquement par différentes méthodes puis caractérisés. Des mesures de diffraction de rayons X et de résistivité in-situ ont été effectuées pour suivre la formation des phases. Des recuits thermiques suivis de trempe ont été réalisés et les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. L'analyse enthalpique différentielle a également été utilisée ainsi que des mesures simultanées in-situ de résistivité et de diffraction des rayons X. L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de proposer des mécanismes de formation de phases pour chacun des échantillons étudiés et en utilisant des modèles théoriques de croissance de phases nous avons pu déterminer des données cinétiques sur la formation de phases dans ces films.

**Mots clés :** Films minces, Formation de phases, Al-Cu, Al-Fe, Al-Cu-Fe, Diffraction des Rayons X in situ, Résistance de surface, Analyse enthalpique Différentielle.

## **Abstract**

The mechanisms of phase formation in thin films have been studied in the Al-Cu, Al-Fe, Fe-Cu and Al-Cu-Fe systems. Several samples with different compositions have been prepared by sputtering. Aluminium, copper and iron layers were deposited onto oxidized silicon substrates, they were heat treated and characterized by using several techniques. In situ X-ray diffraction and resistivity measurements were used to follow the phase formation. Thermal annealings followed by quenching have also been carried out to get additional information. Differential Scanning Calorimetry and coupled in-situ resistivity and X-ray diffraction measurements were performed. The whole results allowed us to suggest a mechanism of phase formation for each sample and by using theoretical models of growth we determined kinetic data on the phase formation.

**Keywords :** Thin Films, Formation phase, Al-Cu, Al-Fe, Al-Cu-Fe, in situ X Ray Diffraction, resistance of surface, Differential Scanning Calorimetry.