



HAL
open science

Développement de couches minces super-élastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron

Sofiane Achache

► **To cite this version:**

Sofiane Achache. Développement de couches minces super-élastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Troyes, 2016. Français. NNT : 2016TROY0002 . tel-03361306

HAL Id: tel-03361306

<https://theses.hal.science/tel-03361306v1>

Submitted on 1 Oct 2021

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.

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Sofiane ACHACHE

**Développement de couches minces
super-élastiques à base de titane
obtenues par pulvérisation cathodique
magnétron**

Spécialité :
Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

2016TROY0002

Année 2016

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Sofiane ACHACHE

le 18 février 2016

Développement de couches minces super-élastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron

JURY

M. A. BILLARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
M. M. FRANÇOIS	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. V. JI	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. S. LAMRI	ENSEIGNANT CHERCHEUR UTT	Examineur
M. J.-F. PIERSON	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. P. O. RENAULT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
M. F. SANCHETTE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. P. STEYER	MAITRE DE CONFERENCES	Examineur

A mon père Hocine ACHACHE

Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directeurs de thèse, **Frédéric SANCHETTE**, Professeur à l'Université de Technologie de Troyes et **Manuel FRANÇOIS**, également professeur à l'Université de Technologie de Troyes. Je tiens à les remercier vivement pour la confiance qu'ils m'ont témoignée au cours de ces trois années, ainsi que pour leur efficacité et leur disponibilité dans les moments les plus critiques. Je leur présente ma plus grande reconnaissance pour leurs valeurs tant humaines que professionnelles dont ils ont fait preuve tout au long de cette thèse.

Je remercie de plus **Monsieur le Professeur Jean François PIERSON** de l'Université de Lorraine et **Monsieur le Professeur Vincent JI** de l'université Paris-sud 11 pour avoir tous deux accepté de rapporter ce mémoire. Je tiens également à remercier **Monsieur le professeur A. BILLARD** de l'université de technologie Belfort-Montbéliard, **Monsieur le professeur P.O. RENAULT** de l'université de Poitiers et **Monsieur le Dr. P. STEYER** maître de conférences de l'INSA de Lyon pour leur présence au sein de la commission d'examen de ce travail.

Je souhaite également remercier **Monsieur le Dr. S. LAMRI** enseignant chercheur à l'université de technologies de Troyes pour m'avoir accompagné au quotidien dans la réalisation de ce travail avec la plus grande assiduité.

Un très grand merci à toutes les personnes de l'UTT, qui m'ont apporté leur aide, leur soutien, leurs connaissances et se sont toujours rendues disponibles et arrangeantes au cours de ce projet : **Akram ALHUSSEIN, Marie LECOMTE, Imane BOUABIBSA, Sandrine SANCHETTE, Sébastien REMY, Jeremy BEAL, Régis DETURCHE, Bruno GUELORGET...**

Mes remerciements vont également à l'équipe du laboratoire LERMPS de l'université de technologie de Belfort-Montbéliard, plus particulièrement à **Monsieur le professeur A. BILLARD** pour m'avoir accueilli, avec tant de disponibilité et d'hospitalité, au sein de l'équipe. Merci également à **Monsieur le Dr. M.A. POUR YAZDI** ingénieur de recherche pour sa disponibilité ainsi que pour son suivi durant la première année de ce projet. Je tiens également à remercier **M. R. SALUT** ingénieur de recherche au laboratoire Femto-st de m'avoir fabriqué les micro-piliers par procédé FIB.

J'adresse également mes remerciements les plus profonds à ma famille, plus particulièrement à mes parents, sans qui je n'aurais jamais pu arriver là où je suis, pour leur soutien tant moral

que financier. Mes derniers remerciements vont à ma femme SARRA qui a toujours été à mes côtés. Merci à toi pour avoir su me supporter tout au long de ces trois années (chapeau !).

Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre 1 : Etude bibliographique	8
I.1 Titane et ses alliages.....	9
I.1.1 Généralités sur le titane	9
I.1.2 Classification des alliages de titane.....	10
I.1.3 Les phases métastables rencontrées dans les alliages de titane.	13
I.2 Le comportement thermoélastique des alliages β -métastables lié à la transformation martensitique	14
I.2.1 Transformation martensitique induite thermiquement	15
I.2.2 Transformation martensitique induite sous contrainte	16
I.2.3 Effet superélastique	17
I.2.4 Effet mémoire de forme.....	18
I.3 Les alliages β -métastables superélastiques	20
I.3.1 L'approche électronique de Morinaga	20
I.3.2 Les alliages Ti-Nb et Ti-Nb-Ta-Zr.....	22
I.4 Les couches minces superélastiques et leurs applications	26
I.5 Conclusion	32
Chapitre 2: Elaboration et caractérisations structurales	33
II.1 Introduction.....	35
II.2 Elaboration	35
II.2.1 Technique d'élaboration	35
II.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	42
II.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)	44
II.2.4 Couches Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta (TNTZ)	46
II.2.5. Conclusion partielle.....	48
II.3 Analyse microstructurale	49
II.3.1 Diffraction des rayons X	49
II.3.2. Structure cristalline et texture des couches déposées	52
II.3.3 Conclusion partielle.....	70
II.4 Conclusion	71
Chapitre 3: Propriétés mécaniques des couches déposées	73
III.1 Introduction.....	74
III.2 Contraintes résiduelles.....	74

III.2.1 Méthode de la courbure	74
III.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	75
III.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)	76
III.2.4 Couches Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta (TNTZ)	79
III.2.5 Conclusion partielle	82
III.3 Dureté et module d' Young	83
III.3.1 Technique de mesure	83
III.3.2 Dureté et module d' Young des couches Ti_x-Nb_{1-x}	87
III.3.3 Dureté et module d'Young des couches Ti-24Nb-(N).....	88
III.3.4 Dureté et module d' Young des couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ).....	90
III.3.5 Conclusion partielle	93
III.4 Etude de l'anisotropie élastique des couches déposées.....	93
III.4.1 Élasticité du monocristal	94
III.4.2 Calcul des tenseurs de raideur et de souplesse des films	97
III.4.3 Comparaison avec les résultats de la nanoindentation instrumentée	102
III.4.4 Conclusion partielle	106
III.5 Conclusion	107
Chapitre 4: <i>Comportement superélastique des couches déposées</i>	109
IV.1 Introduction	110
IV.2 Caractérisation du comportement superélastique par nanoindentation sphérique	110
IV.2.1 Approche quantitative	110
IV.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	111
IV.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)	116
IV.2.4 Couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)	119
IV.2.5 Conclusion partielle.....	129
IV.3 Caractérisation du comportement superélastique par compression de micro-piliers.....	130
IV.3.1 Usinage de micro-piliers.....	130
IV.3.2 Protocole de mesure	131
IV.3.3 Résultats expérimentaux	132
IV.3.4 Conclusion partielle.....	135
IV.4 Conclusion	135
Conclusions générales et perspectives.....	136
Références bibliographiques	139

Introduction générale

Les alliages de titane sont aujourd'hui largement utilisés en raison de leurs propriétés ; notamment une excellente résistance à la corrosion, une faible masse volumique et une limite d'élasticité assez importante.

Les alliages de type β -métastable se distinguent, sous certaines conditions, par un changement de phase à l'état solide d'une phase mère stable à haute température (β) vers une phase martensitique α ". Ce changement de phase leur confère l'effet mémoire de forme et/ou l'effet superélastique, ce qui autorise un large panel d'applications : arcs orthodontiques, stents, agrafes à mémoire de forme etc... Les alliages β -métastable ne contenant que des éléments non-toxiques ont intensément été développés ces dernières années afin de remplacer les alliages Nickel-Titane. Ces derniers présentent des risques de toxicité à cause de leur forte teneur en nickel, élément allergène et cytotoxique, ce qui limite leur utilisation dans le biomédical malgré le fait qu'ils présentent des propriétés mécaniques intéressantes (effet mémoire de forme, effet superélastique...).

Le groupe de Miyazaki de l'université japonaise de Tsukuba a proposé, par exemple, des nouveaux alliages superélastiques Ti-Nb [a]. Un autre alliage superélastique avec des propriétés mécaniques remarquables par rapport à celles des matériaux conventionnels a été développé au sein du Laboratoire Central de Toyota [b]. Il s'agit d'un alliage quaternaire appelé « Gum Metal » contenant les éléments Ti, Nb, Ta et Zr.

Les matériaux superélastiques sous forme de couches minces présentent également un domaine d'applications assez large. Grâce à leur aptitude à accommoder de grandes déformations de manière réversible, les couches superélastiques peuvent être utilisées comme couches intermédiaires entre le substrat et les couches dures. Cela permet d'améliorer significativement de nombreuses propriétés telles que l'adhésion, le taux d'usure et le coefficient de frottement [c]. De plus, Lima de Miranda et al. ont montré que la fabrication des stents en combinant la pulvérisation magnétron, la lithographie et la gravure chimique humide permet l'obtention de géométries plus petites que celles obtenues par les procédés de fabrication conventionnels [d].

Bien que les alliages β -métastables présentent des propriétés remarquables, une grande partie de la bibliographie publiée sur les films superélastiques est consacrée aux alliages Ni-Ti.

Ce travail a pour objectif de développer de nouvelles couches superélastiques de type β -métastable.

Deux types d'alliages ont été étudiés, les alliages binaires Ti-Nb et l'alliage quaternaire Ti-Nb-Ta-Zr, contenant la même composition chimique que celle du Gum Metal [b]. L'influence de la teneur en Nb sur la stabilité de la phase β et sur les propriétés de ces alliages Ti-Nb a été d'abord étudiée. Ensuite, une concentration de 24 % at. de niobium a été retenue pour la deuxième étude qui est axée sur l'effet d'ajouts d'une faible quantité d'azote et de modifications de la tension de polarisation des substrats sur les propriétés des couches Ti-24Nb-(N). En effet, Ramarolahy et al [e]. ont montré que l'ajout de petites quantités d'azote à un alliage massif de type Ti-24Nb permet d'améliorer les propriétés mécaniques de cet alliage de manière considérable. Enfin, l'effet de la pression de travail et de la tension de polarisation sur les propriétés des couches quaternaires Ti-Nb-Ta-Zr a été étudié. L'oxygène est un élément considéré comme une impureté dans les métaux, avec un effet fragilisant. Mais plusieurs auteurs [f-g] ont montré que l'ajout de ce dernier sur des alliages Ti-Nb-Ta-Zr peut améliorer leur résistance mécanique. Ainsi, l'effet d'ajout d'oxygène sur les propriétés des couches quaternaires Ti-Nb-Ta-Zr a été également étudié.

Ce manuscrit s'articule donc autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les alliages de titane et plus particulièrement sur les alliages β -métastables et leur comportement thermoélastique lié à la transformation martensitique. Ce chapitre donne aussi un état de l'art détaillé sur les couches minces superélastiques et leurs domaines d'applications.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties. La première partie est dédiée à l'étude morphologique. La deuxième partie est consacrée aux liens entre les paramètres d'élaboration et les propriétés physico-chimiques des couches déposées.

Dans le troisième chapitre, une étude des propriétés mécaniques a été réalisée afin d'établir les liens entre propriétés mécaniques (contraintes résiduelles, dureté et module d'Young) et les caractéristiques physico-chimiques des couches déposées.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude du comportement superélastique des couches déposées. Afin de bien caractériser cet effet, deux méthodes ont été employées, l'indentation sphérique et la compression de micro-piliers usinés par faisceau d'ions focalisés.

[a] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda,

Materials Science and Engineering A, 438–440 (2006) 18–24.

[b] T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki,

Science, 300 (2003) 464.

[c] W. Ni, Y.T. Cheng, M. Lukitsch, A.M. Weiner, L. C. Lev, D.S. Grummon,

Wear, 259 (2005) 842–848.

[d] R. Lima de Miranda, C. Zamponi and E. Quandt,

Smart Mater. Struct. 18 (2009)104010 (7pp).

[e] A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Péron, T. Gloriant,

Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 9 (2012) 83-90.

[f] M. Besse, P. Castany, T. Gloriant,

Acta Materialia, 59 (2011) 5982–5988.

[g] R.J. Talling, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye,

Acta Materialia, 57 (2009) 1188–1198.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

Contenu

I.1 Titane et ses alliages.....	9
I.1.1 Généralités sur le titane	9
I.1.2 Classification des alliages de titane.....	10
I.1.3 Les phases métastables rencontrées dans les alliages de titane.	13
I.2 Le comportement thermoélastique des alliages β -métastables lié à la transformation martensitique	14
I.2.1 Transformation martensitique induite thermiquement	15
I.2.2 Transformation martensitique induite sous contrainte.....	16
I.2.3 Effet superélastique	17
I.2.4 Effet mémoire de forme.....	18
I.3 Les alliages β -métastables superélastiques	20
I.3.1 L'approche électronique de Morinaga.....	20
I.3.2 Les alliages Ti-Nb et Ti-Nb-Ta-Zr.....	22
I.4 Les couches minces superélastiques et leurs applications	26
I.5 Conclusion	32

I.1 Titane et ses alliages

I.1.1 Généralités sur le titane

Le titane pur est caractérisé par une résistance mécanique élevée, une excellente résistance à la corrosion et un module d'élasticité relativement faible ($E=110$ GPa). Cela fait du titane un métal de choix pour de nombreuses applications, notamment dans les domaines aéronautique et biomédical.

Le titane non allié possède, à la température ambiante, une structure cristalline hexagonale compacte α de paramètres de maille : $a = 2,950 \text{ \AA}$, $c = 4,680 \text{ \AA}$. Ce qui donne un rapport c/a de 1,587 [1]. Ce rapport est inférieur à 1,633, qui est le rapport théorique de compacité du système hexagonal, cela induit une ductilité importante par rapport aux autres matériaux de structure hexagonale comme le zinc ou le magnésium.

Au cours du chauffage du titane pur, une transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ se produit à une température de 882°C . Cette température est appelée « transus β » (figure I.2). La phase β présente une structure cubique centrée ($a = 3,320 \text{ \AA}$).

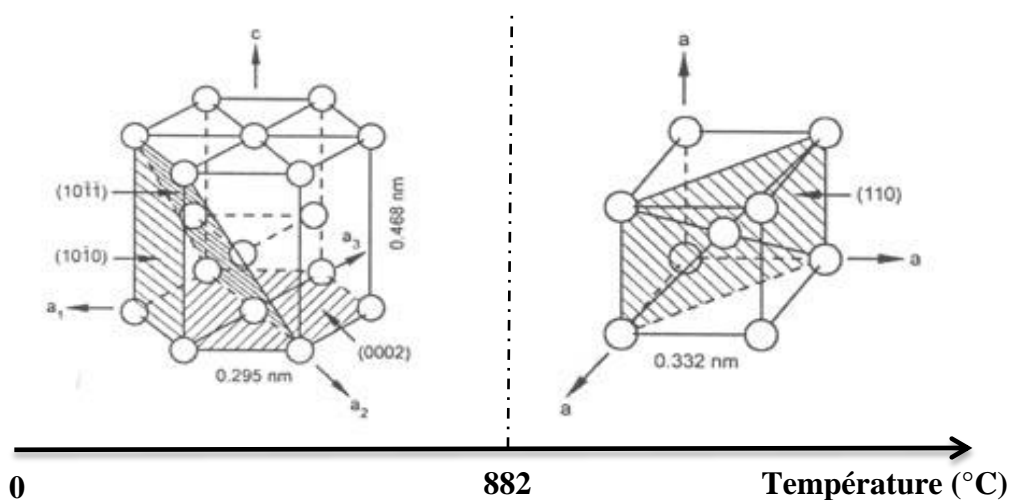


Figure I.2 Transformation allotropique du titane $\alpha \rightarrow \beta$ [3].

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est une transformation de type martensitique (figure I.3), selon le mécanisme proposé par Burgers pour le zinc [4]. En général, on peut considérer que la transformation $\text{CC} \rightarrow \text{HC}$, au refroidissement, dans les alliages de titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une croissance de type isotherme contrôlée par un processus diffusif [5].

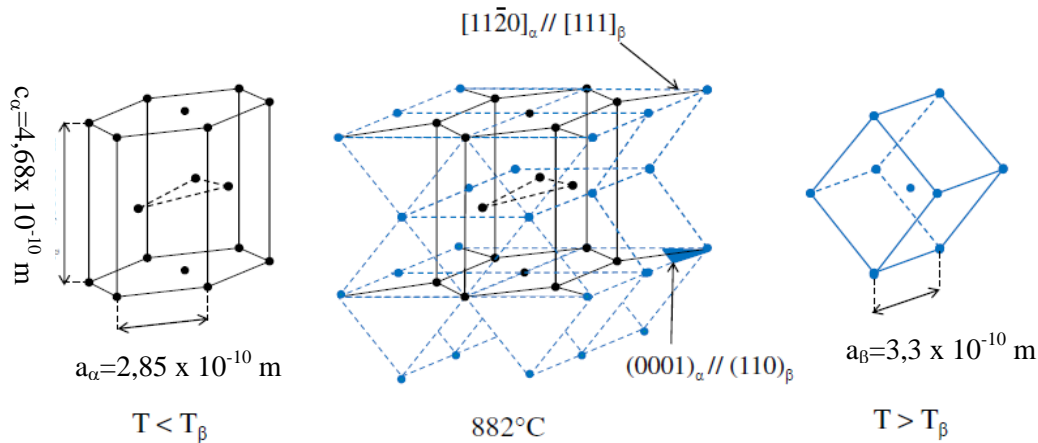


Figure I.3 Mécanisme de la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ [6].

Comme la plupart des structures cristallines, les phases alpha et beta du titane présentent une anisotropie des propriétés physiques telles que l'élasticité, la plasticité, la dilatation thermique, etc. Dans les chapitres 2 et 3, le rôle de l'anisotropie des propriétés mécaniques sera examiné plus en détail.

I.1.2 Classification des alliages de titane

Les éléments à faible rayon atomique (C, B, O, H, N) entrent en insertion dans le réseau, tandis que les autres forment des solutions solides de substitution (tableau I.1). Les éléments d'addition influent différemment sur le diagramme d'équilibre, certains sont alphagènes (ils favorisent le domaine α hexagonal compact), d'autres bêtagènes (ils favorisent le domaine β cubique centré) ou neutres. Les éléments alphagènes augmentent les températures de transformation alors que les éléments bêtagènes les abaissent. De plus, ceux-ci peuvent être classés en deux catégories :

- **les isomorphes** qui stabilisent la phase β à la température ambiante,
- **les eutectoïdes** qui favorisent la formation de composés intermétalliques.

Tableau I.1 : Classification des éléments d'addition [5, 7].

caractère	type de diagramme		insertion	substitution
ALPHAGÈNE			O ₂ , N ₂ , B, C	Al
BÉTAGÈNE	isomorphe			Mo, V Nb, Ta.
	eutectoïde		H ₂	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si.
NEUTRE				Sn, Zr, Hf, Ga.

Les alliages de titane sont donc classés suivant le type de structure qu'ils favorisent à température ambiante. On distingue les alliages de types α , α - β ou β (Figure I.4). Dans la dernière catégorie, deux structures β sont susceptibles d'apparaître selon la teneur en éléments bétagènes et la vitesse de refroidissement. En d'autres termes, si la teneur en éléments bétagènes est supérieure à β_2 , la phase β retenue à basse température, après un refroidissement lent ou rapide, est une phase stable. Si la teneur en éléments bétagènes est comprise entre β_1 et β_2 , la phase β n'est retenue à basse température qu'après un refroidissement rapide (trempe). La phase obtenue cette fois-ci est métastable. Une trempe à partir des domaines α et $\alpha + \beta$ favorise la formation d'une phase martensitique α' . Cette phase est décrite dans le paragraphe I.1.3.1.

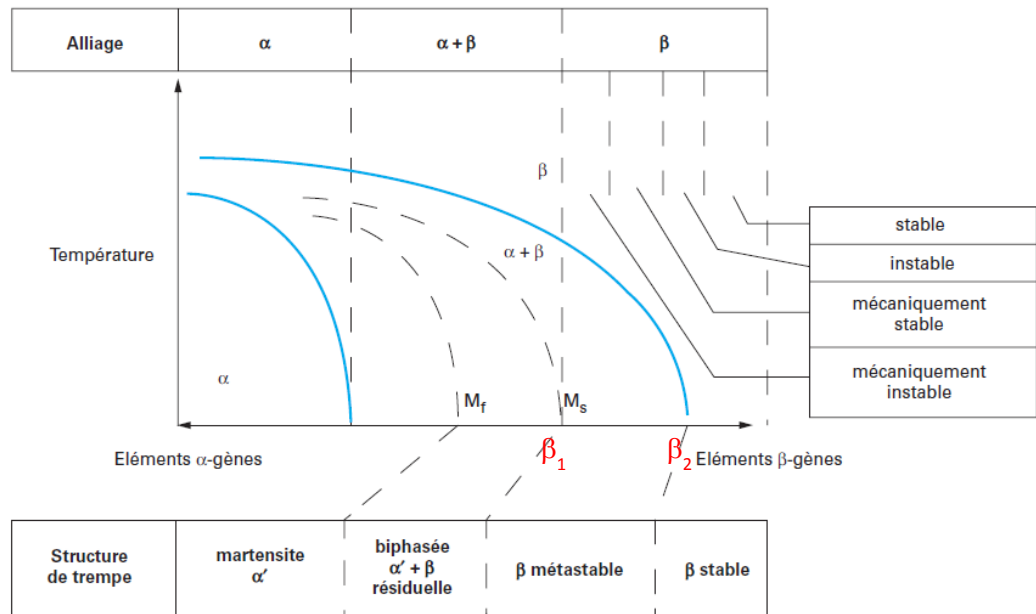


Figure I.4 Diagramme pseudo-binaire des alliages de titane [8].

I.1.2.1 Alliages α et α - β

Les alliages α possèdent une structure monophasée α à température ambiante. Ils contiennent essentiellement des éléments d'addition alphagènes.

Les alliages α - β sont des alliages contenant suffisamment d'éléments bêtagènes pour obtenir un large domaine biphasé ($\alpha + \beta$).

I.1.2.2 Alliages β

Cette catégorie contient les alliages ayant une teneur en éléments bêtagènes au-dessus de la valeur β_1 (Figure I-4). On distingue les alliages β -métastables et les alliages β -stables. Ces derniers sont des alliages contenant suffisamment d'éléments bêtagènes pour conférer une grande stabilité thermodynamique à la phase austénitique (β). Les traitements thermiques n'ont pas d'effet sur la stabilité de la phase β et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc quant à leur métallurgie un intérêt limité [3].

Quant aux alliages β -métastables, contenant moins d'éléments bêtagènes, les traitements de mise en solution favorisent l'apparition de phases métastables, telles que la phase ω de structure hexagonale et la martensite α'' de structure orthorhombique [3]. Ces alliages présentent en plus d'une bonne résistance mécanique, une forte aptitude à la déformation à froid ce qui facilite leur mise en forme.

I.1.3 Les phases métastables rencontrées dans les alliages de titane.

I.1.3.1 Phases martensitiques α' et α''

Martensite α'

Cette phase est présente dans les alliages de titane faiblement alliés. Elle possède une structure hexagonale identique à celle de la phase d'équilibre α , mais avec la composition de la phase β dont elle est issue. Généralement, cette phase se forme dans les alliages α et α - β via un mécanisme purement displacif, pour des vitesses de refroidissement rapides et lorsque la teneur en éléments bêtagènes est suffisamment faible [9].

Martensite α''

Contrairement à la phase α' , la phase α'' est présente dans les alliages de titane fortement alliés. Elle possède une structure orthorhombique, groupe spatial Cmcm. Cette phase peut être obtenue de deux manières: soit lors de la trempe depuis le domaine β pour les alliages ayant une teneur en éléments bêtagènes légèrement inférieure à celle nécessaire pour stabiliser la phase β , soit sous l'action d'une contrainte externe dans les alliages β -métastables mécaniquement instables. Elle peut précipiter à partir de la phase β via un mécanisme cristallographique basé sur un cisaillement de type $\{112\} \langle 111 \rangle_{\beta}$ de faible amplitude [10]. La relation d'orientation entre la phase martensitique α'' et la phase β est donnée dans la figure I.5.

$$(110)_{\beta} // (001)_{\alpha''}$$

$$[\bar{1}11]_{\beta} // [110]_{\alpha''}$$

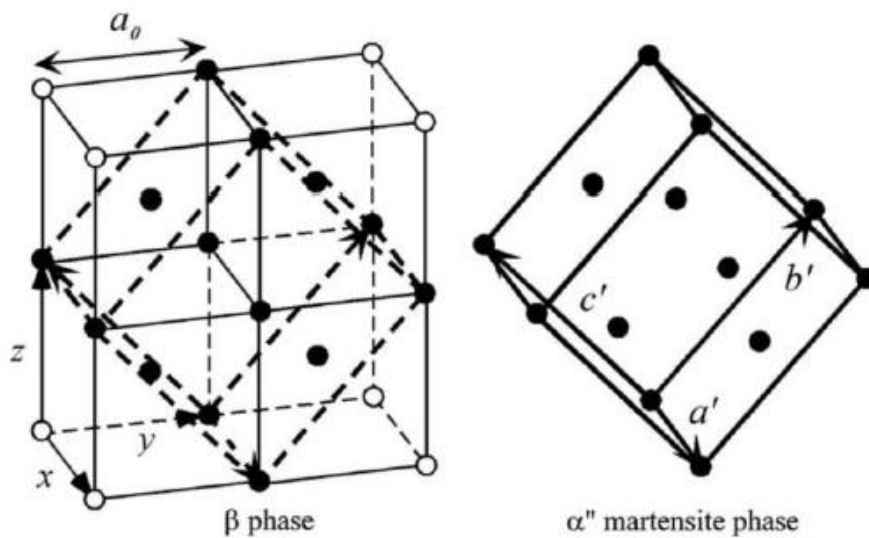


Figure I.5 Représentation schématique de la relation d'orientation entre la phase β et la phase α'' [10].

I.1.3.2 Phase ω

Cette phase possède une structure hexagonale. Elle est généralement observée dans les alliages β -métastables qui contiennent une forte teneur en éléments β -tagène. Il existe deux types différents; une phase athermique qui se forme par trempe et une autre dite isotherme qui peut précipiter au cours d'un traitement de recuit dans une plage de température s'étalant généralement de 200°C à 500°C [11].

I.2 Le comportement thermoélastique des alliages β -métastables lié à la transformation martensitique

La transformation martensitique est une transformation solide-solide appartenant à l'ensemble des transitions de phase displacives. Contrairement aux transformations par diffusion nécessitant un déplacement aléatoire et important des atomes, la transformation martensitique est caractérisée par un déplacement collectif et coopératif des atomes sur une distance inférieure à une distance interatomique, n'entraînant pas de modification de composition chimique entre la phase mère et la phase produit.

Pour un état d'avancement donné de la transformation, il y a coexistence des deux phases: austénite et martensite (transformation de premier ordre). Malgré l'appartenance à deux systèmes cristallins distincts, le changement de phase implique une déformation homogène du réseau cristallographique entraînant une faible variation de volume. Le mécanisme de cisaillement entraînant cette déformation s'effectue selon une direction et un plan bien définis. Le plan d'habitat (ou d'accolement) est le plan constituant l'interface entre la phase martensitique et la phase austénitique. Ce plan est invariant en dimensions et en rotation pendant la transformation (figure I.6).

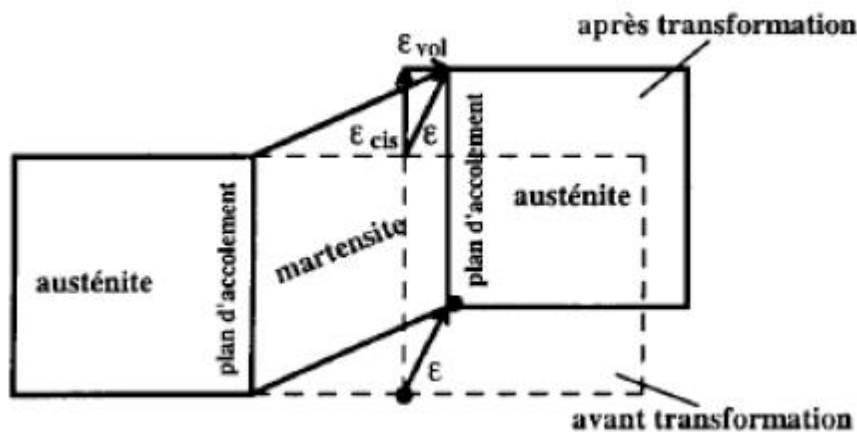


Figure I.6 Représentation schématique de la formation d'une plaquette de martensite accompagnée d'un cisaillement ϵ_{cis} et une variation de volume ϵ_{vol} [12].

La transformation martensitique peut s'activer aussi bien thermiquement que par l'application d'une contrainte selon une direction appropriée.

I.2.1 Transformation martensitique induite thermiquement

La transformation martensitique induite thermiquement est généralement caractérisée par quatre températures : une température appelée M_s (martensite start) caractérisant le début de transformation martensitique lors d'un refroidissement relativement rapide depuis un domaine austénitique. La température M_f (martensite finish) est la température à laquelle cette transformation s'achève. En réchauffant le même matériau, la martensite commence à se transformer en austénite à partir d'une température appelée A_s (austenite start). La fin de cette transformation inverse s'effectue à une température appelée A_f (austenite finish). Le cycle de transformation présente une hystérésis en température entre le refroidissement et le chauffage (Figure I.7). Cette dernière représente l'énergie dissipée par les phénomènes irréversibles,

alors que l'intervalle de température défini par $(M_f - M_s)$ ou $(A_f - A_s)$ est un paramètre qui renseigne sur l'énergie stockée au cours de la transformation [13].

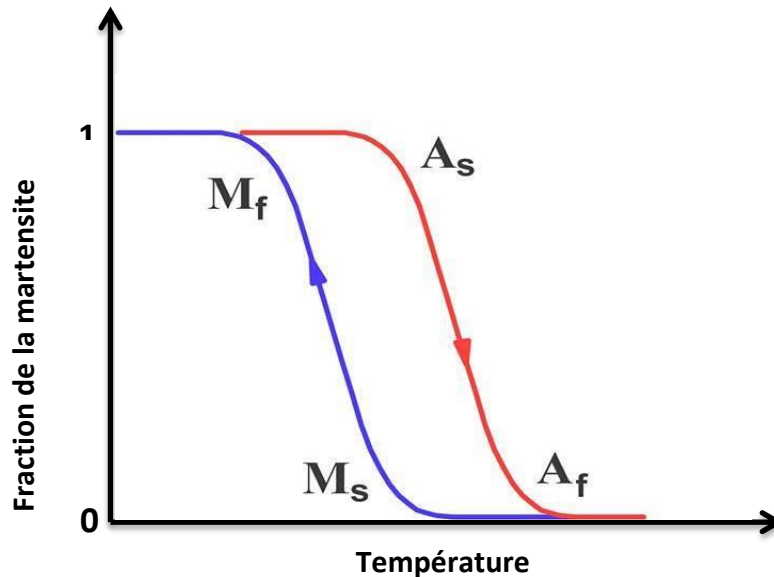


Figure I.7 Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.

I.2.2 Transformation martensitique induite sous contrainte

D'après la définition donnée précédemment, la transformation martensitique peut également être déclenchée par l'application d'une contrainte selon une direction appropriée. Cette transformation a lieu à une température $M_s(\sigma)$ supérieure à M_s . La contrainte provoque une augmentation des températures de transformation critiques. Si la température d'utilisation T augmente, l'écart entre T et M_s augmentera également, ce qui implique l'augmentation de la valeur de la contrainte pour débiter la transformation martensitique.

La transformation martensitique a lieu dans le domaine élastique du matériau. En effet, lorsque la contrainte à laquelle cette transformation se déclenche est inférieure à la limite d'élasticité du matériau, la martensite se forme sous contrainte sans pour autant engendrer de déformation plastique par glissement ou maclage.

Il est à noter qu'il y a en général 24 variantes différentes lors du refroidissement d'un monocristal d'austénite. Si la contrainte est absente pendant le refroidissement on obtient des ensembles de plaquettes de martensites auto-accommodées et la transformation s'effectue sans déformation macroscopique. En revanche, si on applique une contrainte sur la martensite,

il y aura croissance des variantes favorisées dans le sens de la contrainte. Le matériau présente donc une déformation macroscopique importante.

I.2.3 Effet superélastique

L'effet superélastique, appelé aussi effet super-thermoélastique, traduit la capacité du matériau à se déformer de façon réversible de plusieurs pourcents. Deux cas de figure peuvent conduire à l'observation de l'effet superélastique : soit par l'application d'une contrainte à une température supérieure à A_f (Trajet 1 dans la Figure 1.8), soit par un refroidissement sous contrainte constante à partir d'un état austénitique (Trajet 2 dans la Figure 1.8) ou toute autre combinaison de ces deux trajets fondamentaux.

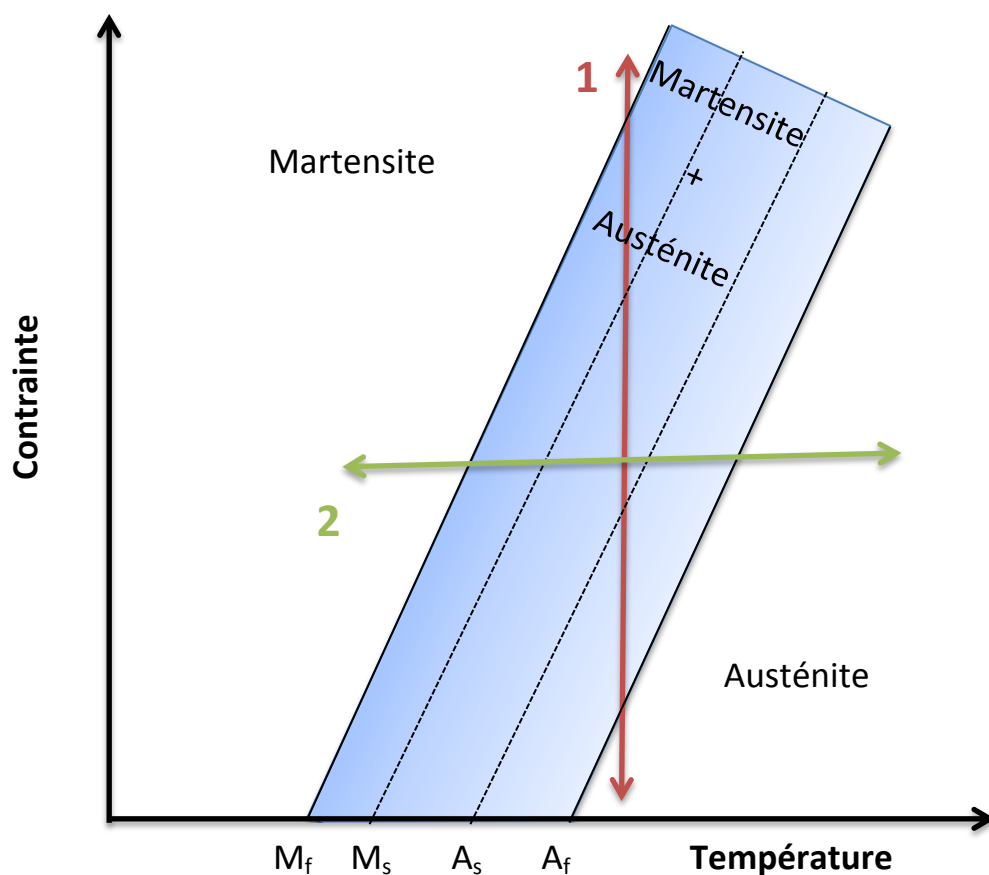


Figure I.8 Chemins thermomécaniques conduisant à l'effet superélastique [6].

Dans le cas de l'application d'une contrainte à une température supérieure à A_f , une transformation thermoélastique de type martensitique est induite. La réponse d'un échantillon polycristallin superélastique lors d'un essai de traction est donnée dans la Figure I.9. En premier lieu, on observe une déformation élastique de l'austénite jusqu'à une valeur critique de la contrainte σ_c (étape 1). Cette valeur correspond au seuil du début de la transformation

martensitique, ce qui se manifeste par l'apparition d'un plateau (étape 2). Lorsque la transformation martensitique est achevée (étape 3), la martensite formée se déforme élastiquement jusqu'à ce que la contrainte appliquée soit égale à la limite d'élasticité du matériau. Au-delà une déformation plastique est induite par maillage et glissement. La transformation inverse se produit au relâchement de contrainte en ramenant l'échantillon en phase austénitique (étape 4). On observe ensuite la décharge élastique de l'austénite jusqu'au relâchement total de la contrainte (étape 5).

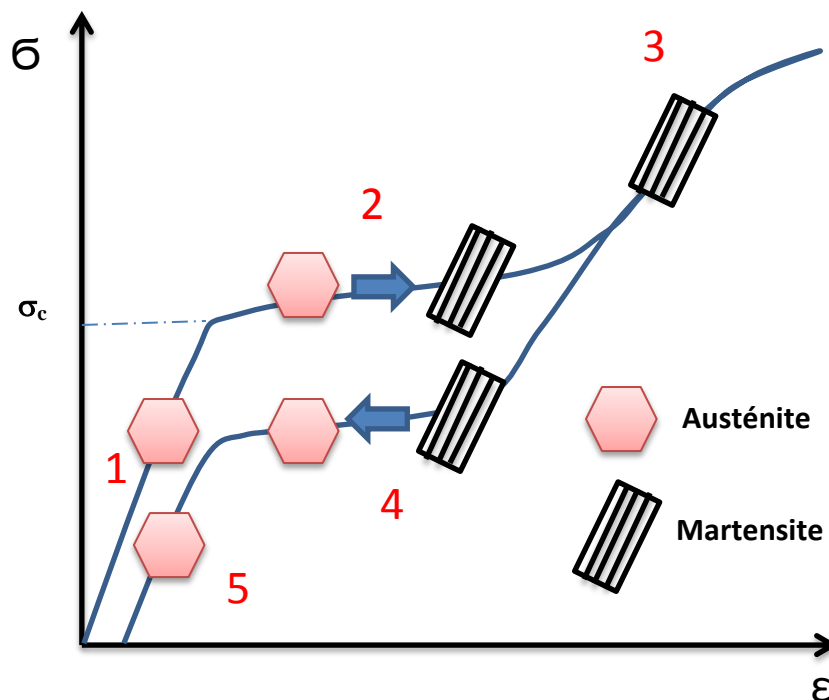


Figure I.9 Courbe de traction type d'un alliage superélastique [6].

Un alliage superélastique est donc sujet à une transformation martensitique sous contrainte. A contrainte nulle, sa microstructure est composée d'austénite instable mécaniquement. Sa température M_s doit être légèrement inférieure à la température ambiante. Les alliages superélastiques peuvent donc accommoder intégralement de manière réversible de grandes déformations allant jusqu'à 8 % (cas des alliages Ti-Ni) [14].

I.2.4 Effet mémoire de forme

L'effet mémoire de forme simple sens est observé lors de l'application d'une contrainte sur une microstructure martensitique auto-accommodante. Le matériau retrouve sa forme initiale après un chauffage à une température supérieure à A_f sous contrainte nulle. La réponse à un tel chargement est montrée sur la [Figure I.10](#).

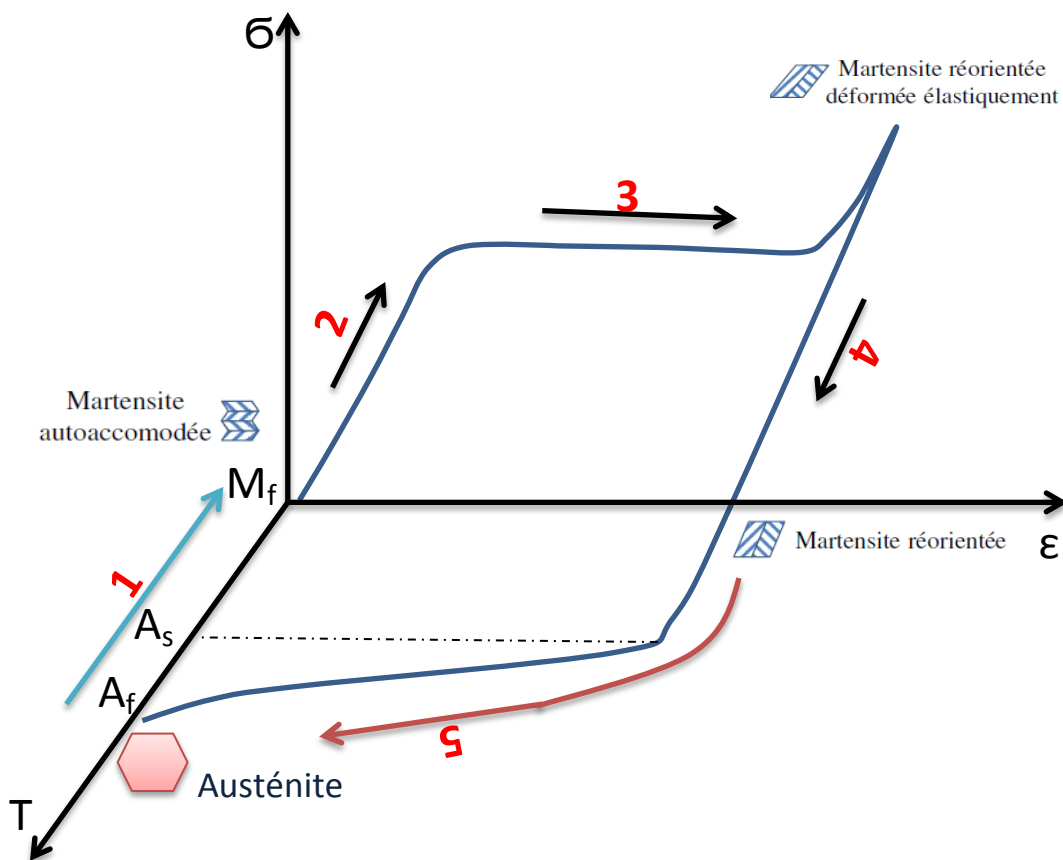


Figure I.10 Cycle thermomécanique caractéristique d'un matériau à mémoire de forme [6].

Un refroidissement rapide depuis un domaine austénitique conduit à la formation de la martensite auto-accommodante (1). L'application d'une contrainte sur cette microstructure entraîne une réorientation des variantes dont les interfaces sont assez mobiles (2). Ce changement d'orientation permet d'accommoder au mieux la déformation imposée jusqu'à atteindre une déformation maximum (3). Contrairement au comportement superélastique, la recouvrance de forme est très faible lors de la décharge. Elle correspond à un retour partiel des interfaces inter-variantes (4). Le matériau ne récupère sa forme initiale qu'après un chauffage à contrainte nulle jusqu'à une température supérieure à A_f (5).

I.3 Les alliages β -métastables superélastiques

I.3.1 L'approche électronique de Morinaga

En 1992, une approche de conception d'alliage de titane, basée sur le calcul des structures électroniques et des énergies de liaison entre le titane et l'élément d'addition, a été proposée par Morinaga et al. [15]. Deux paramètres ont été établis :

- B_o est un indicateur de la force de liaison covalente entre le titane et l'élément d'addition.
- M_d est donné comme étant le niveau d'énergie de l'orbitale d. Il est corrélé à l'électronégativité et au rayon de l'atome considéré.

Les valeurs de B_o et M_d pour différents éléments d'addition sont listées dans le [Tableau I.2](#).

Tableau I.2 Valeurs de B_o et M_d pour différents éléments d'addition [16].

3d	B_o	M_d (eV)	4d	B_o	M_d (eV)	5d	B_o	M_d (eV)	Other	B_o	M_d (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

Lorsqu'il s'agit d'un alliage, la détermination de ces paramètres se fait en appliquant la loi des mélanges :

$$B_{o\text{alliage}} = \sum x_i \cdot (B_o)_i \quad \text{et} \quad M_{d\text{alliage}} = \sum x_i \cdot (M_d)_i$$

où x_i est la fraction atomique de l'élément i , $(B_o)_i$ et $(M_d)_i$ sont respectivement les valeurs de B_o et M_d de l'élément i . Cette méthode est un moyen efficace pour prédire la microstructure et les mécanismes de déformation ainsi que le module d'Young des alliages de titane, en situant ces alliages en fonction de leur composition sur le diagramme B_o - M_d ([Figure I.11](#)). Ce diagramme a été étendu par Abdel-Hady et al. [16] pour des valeurs de B_o et M_d plus élevées ([Figure I.12](#)). Ce diagramme permet, par conséquent, d'établir une corrélation entre les propriétés élastiques et la stabilité des différentes phases sur une gamme d'alliages de titane plus large. Lors de cette étude, les auteurs ont constaté une baisse du module d'élasticité quand B_o et M_d augmentent. La stabilisation de la phase β est favorisée

lorsque M_d diminue et B_0 augmente. Les valeurs du module d'Young sont indiquées entre parenthèses.

1. Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (Bêta III)
2. Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Bêta C)
3. Ti-13V-11Cr-3Al
4. Ti-15Mo-5Zr-3Al
5. Ti-10V-2Fe-3Al
6. Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

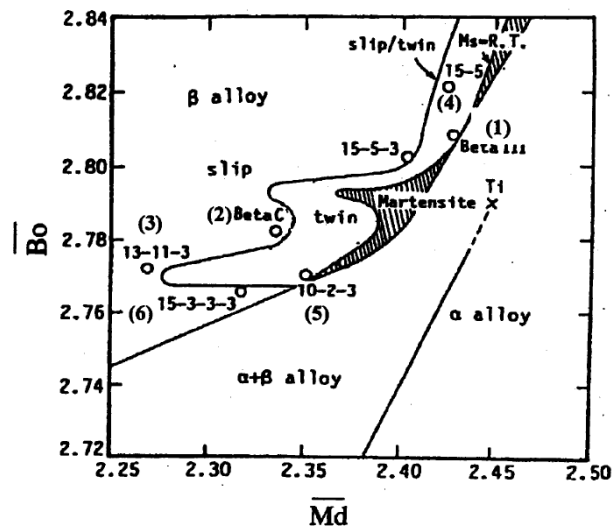


Figure I.11 Diagramme de stabilité des phases reposant sur les paramètres B_0 et M_d [15].

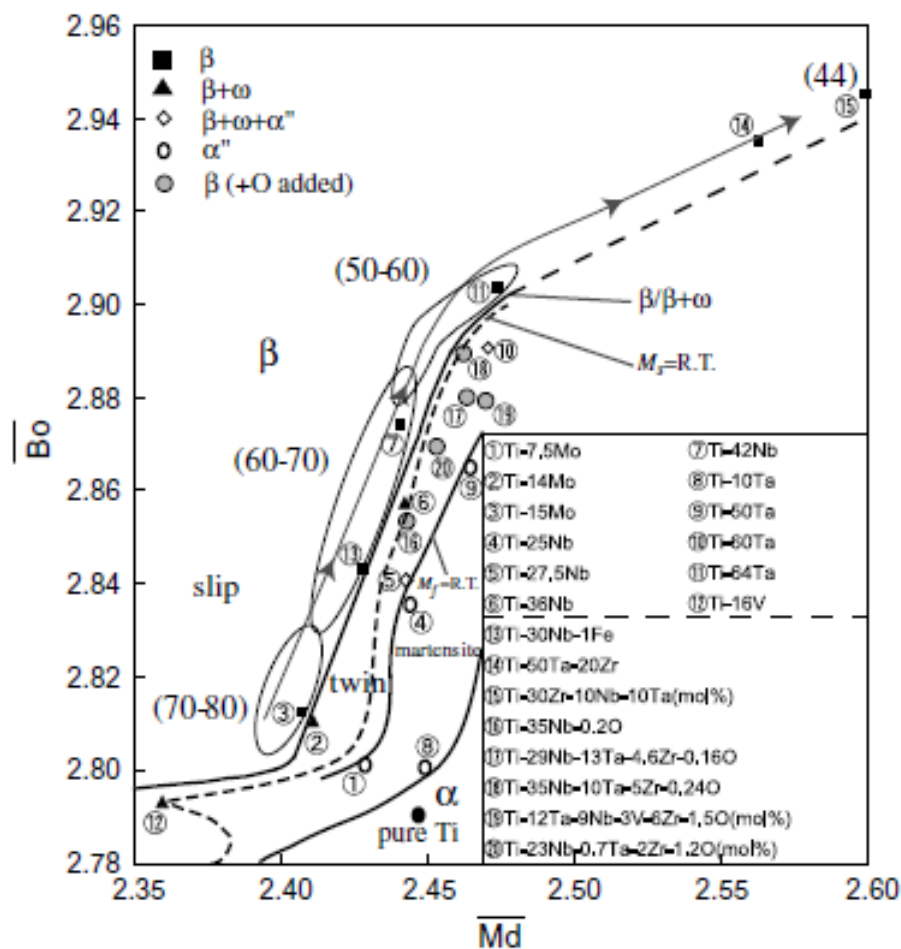


Figure I.12 Diagramme B_0 - M_d étendu indiquant les microstructures et les mécanismes de déformation ainsi que les valeurs du module d'Young entre parenthèses [16].

I.3.2 Les alliages Ti-Nb et Ti-Nb-Ta-Zr

I.3.2.1 Les alliages binaires Ti-Nb

Etant composés d'éléments non-toxiques et ayant des propriétés mécaniques intéressantes (effet mémoire de forme et superélasticité), les alliages binaires Ti-Nb ont fait l'objet de nombreuses recherches [17-19]. Le changement de phase donnant lieu à l'effet mémoire de forme a été observé pour la première fois par Baker sur un alliage contenant 21,7 % atomique de niobium [17]. L'étude menée sur une gamme de concentrations de niobium allant de 22 à 29 % at, par l'équipe japonaise de Miyazaki, a montré que le niobium influence de manière considérable la microstructure et les propriétés mécaniques de ces alliages [18,19]. Il a été rapporté que la température du début de transformation martensitique M_s est inversement proportionnelle à la quantité du niobium dans l'alliage. La phase β n'est, par conséquent, figée à température ambiante qu'à partir de 25% at de niobium. La microstructure est majoritairement composée de martensite pour les concentrations inférieures à cette valeur (Figure I.13).

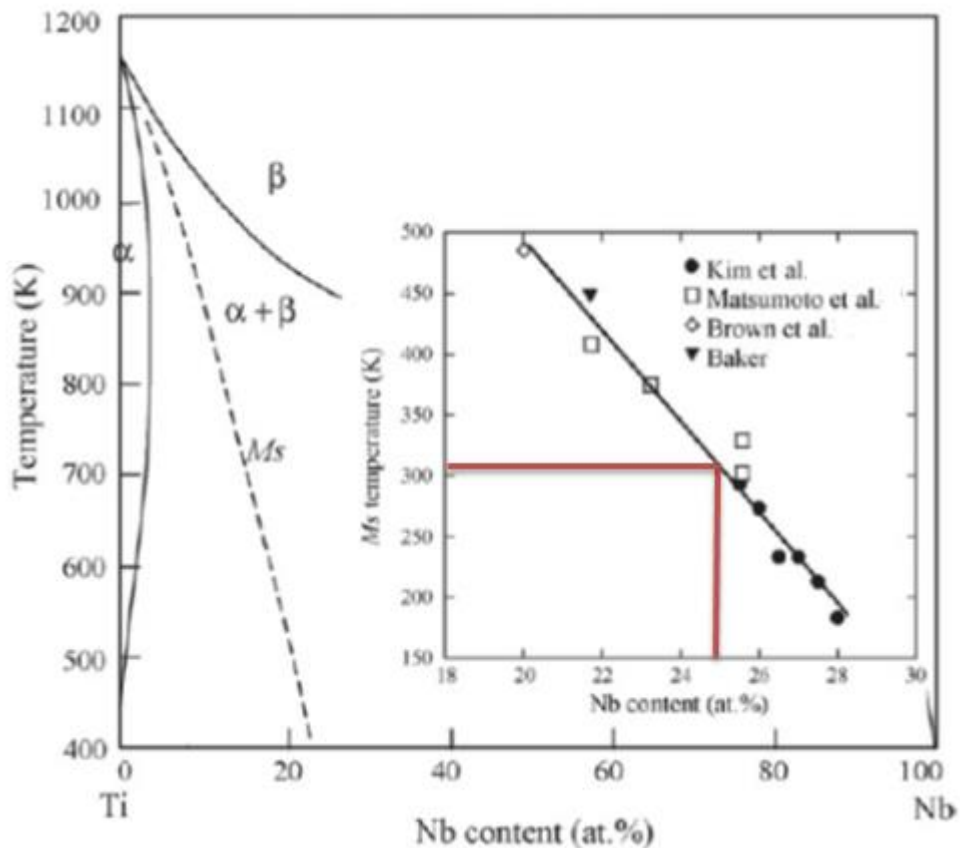


Figure I.13 influence de l'addition du niobium sur la température M_s [19].

La Figure I.14 montre les courbes de traction des alliages Ti-(20-29)Nb (% at.). Il a été trouvé que les alliages ayant une teneur en niobium comprise entre 22 et 25 % at. présentent un effet mémoire de forme, alors que l'effet superélastique a été observé dans les alliages Ti-(25,5-27)Nb (% at.). Aucun de ces deux effets n'a été observé dans les alliages contenant plus de niobium : Ti-(28-29)Nb (% at.). En d'autres termes, la recouvrance de forme, pour les alliages contenant moins de 25.5 % at. de niobium, n'est importante qu'après un chauffage à une température supérieure à A_f (effet mémoire de forme). La déformation recouvrable après chauffage est schématisée par une flèche discontinue sur la même figure. Dans le cas des alliages contenant entre 25.5 et 27 % at. de niobium, une recouvrance de forme importante est observée après décharge (effet superélastique). Le chauffage permet une recouvrance quasi-totale. Les alliages contenant plus de 27 % at. de niobium présentent une faible recouvrance de forme après décharge. Le chauffage n'a aucun impact sur la recouvrance de forme dans cette gamme de composition.

Il a été également reporté que la faible déformation inélastique réversible recouvrable observée dans les alliages binaires Ti-Nb est due à la faible contrainte critique de la déformation par glissement et maclage [12]. Cette propriété peut être améliorée par traitements thermomécaniques ou traitements de vieillissement produisant de fins précipités ω et α [19–20].

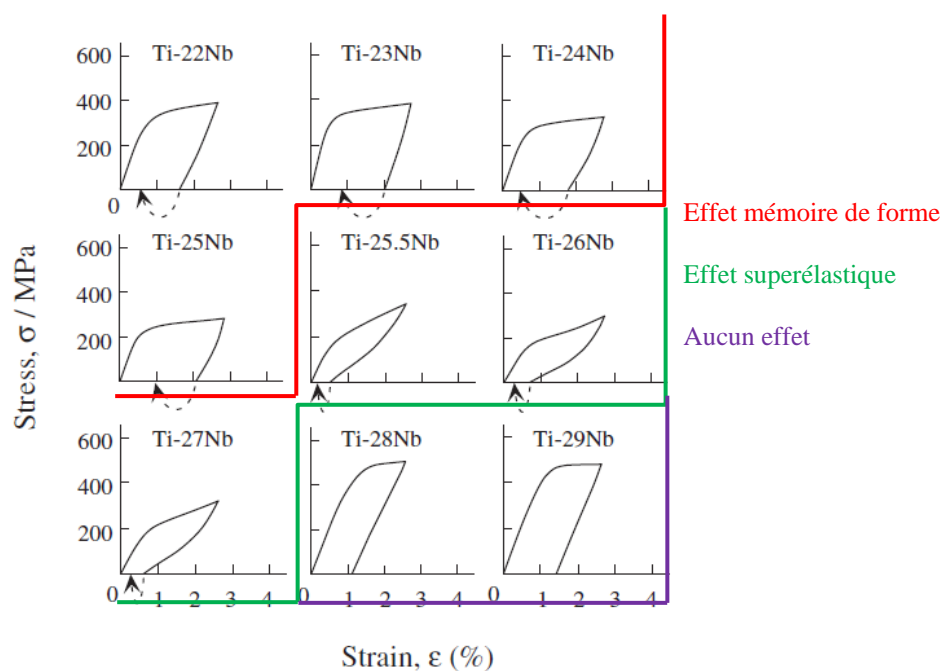


Figure I.14 Courbes contrainte-déformation sous charge et décharge pour les alliages Ti-(20-29)Nb (%.at) après recuit à 900°C pendant 30min [18].

Il a été montré récemment que l'ajout de petites quantités d'éléments alphas (O, N, Al et Sn) aux alliages binaires Ti-Nb permet de modifier les limites d'existence de la phase β , et affecte considérablement les propriétés mécaniques. Par exemple, l'ajout de 1% at. d'oxygène fait chuter la valeur de M_s de 160K environ pour un alliage binaire Ti-22Nb (% at.) [19]. Ramarolahy et al. [21] ont montré que l'ajout de 0,5% at. d'oxygène ou d'azote, à un alliage Ti-24Nb (% at.), est suffisant pour que la phase β soit stable après une trempe depuis le domaine austénitique. En comparaison avec l'alliage Ti-26Nb (% at.), les deux alliages développés par Ramarolahy et al. présentent un effet superélastique plus prononcé. Il est à noter que la déformation recouvrable après décharge pour les alliages Ti-24Nb-0,5N et Ti-24Nb-0,5O est deux fois plus importante par rapport à celle obtenue avec l'alliage Ti-26Nb.

I.3.2.2 Les alliages quaternaires Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)

Récemment, plusieurs alliages quaternaires Ti-Nb-Ta-Zr à bas module d'Young ont été développés dans le but de satisfaire aux besoins dans les domaines biomédical et aéronautique [22,23]. Ces alliages présentent des propriétés mécaniques intéressantes et ne contiennent que des éléments non-toxiques. Dans le cadre de ce mémoire, on s'intéresse uniquement à l'alliage dit « Gum Metal ».

Les Gum Metals sont des alliages de titane de type beta cubique centré, composés d'éléments de la colonne IVA (Zr, Hf) et VA (V, Nb, Ta) et d'oxygène. L'expression générale de la composition chimique est donnée comme étant : Ti-24 % at. (Ta+Nb+V)-(Zr, Hf)-O. Cependant, la composition Ti-23Nb-0.7Ta-2.0Zr-O (% at.), Ti-35.9Nb-2Ta-2.7Zr-0.3O masse %, est la plus utilisée dans la bibliographie [24,25].

Cet alliage a été développé en 2003 par l'équipe japonaise du groupe TOYOTA dans le but de combiner un faible module d'élasticité, une résistance à la traction très élevée et une ductilité importante à température ambiante sans écrouissage. La présence de l'oxygène dans cet alliage a pour effet de conserver une limite d'élasticité très élevée, comparable aux alliages α/β (Ti-6Al-4V), utilisés actuellement dans le domaine biomédical, tout en conservant le faible module d'élasticité des alliages β -Ti [24]. Ces propriétés mécaniques très intéressantes seraient uniquement obtenues lorsque conditions suivantes sont simultanément satisfaites :

- (i) Un ordre de liaison B_o égal à 2,87

- (ii) Une énergie de l'orbitale d égale à 2,45 eV
- (iii) Un nombre total d'électrons des couches (s+d) par atome (e/a) égal à 4,24

Le module de cisaillement, $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, tend vers une valeur négligeable lorsque la valeur (e/a) est au voisinage de la valeur caractérisant le Gum Metal [25]. Ainsi, le Gum Metal se déforme plastiquement plutôt par maclage que par glissement des dislocations [25-26].

Le Gum Metal se caractérise par un comportement élastique non-linéaire [24]. Il a été rapporté que ce comportement élastique est dû à la transformation martensitique induite sous contrainte $\beta \rightarrow \alpha''$ et que cette transformation nécessite une déformation plastique préalable pour se déclencher. Ceci est dû à l'effet inhibiteur de l'oxygène limitant la croissance des variantes de martensite, il réduit donc la susceptibilité du matériau à cette transformation martensitique [24, 27]. On peut également constater qu'une déformation plastique à un taux de déformation de 90% permet l'augmentation de la limite d'élasticité (Figure I.15).

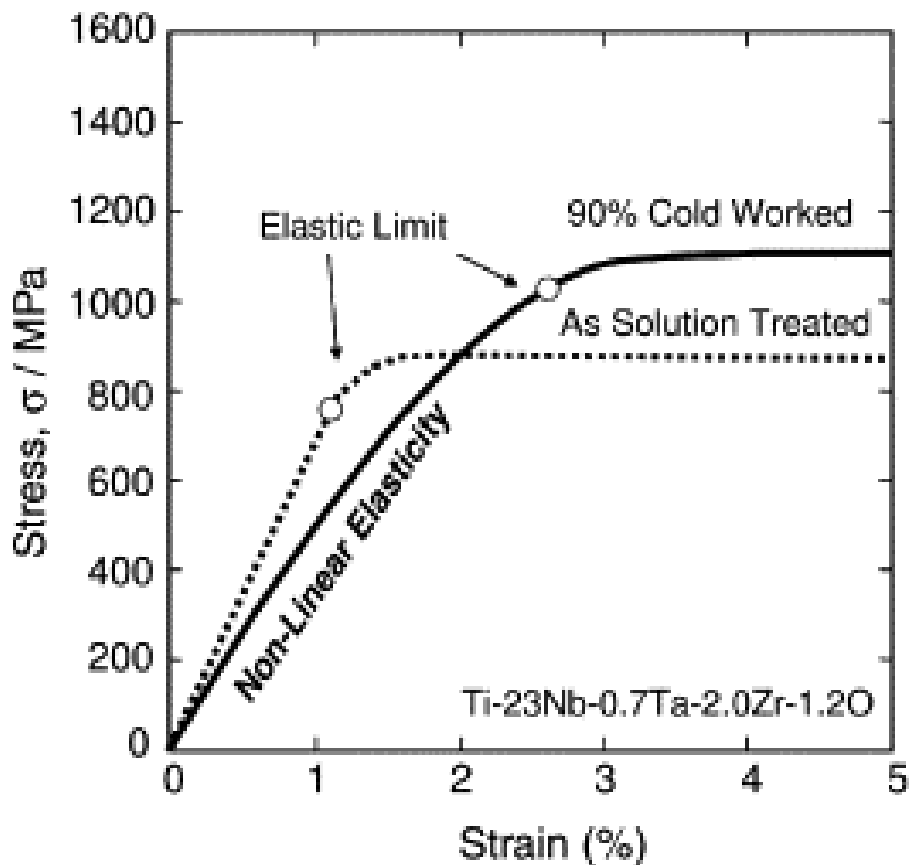


Figure I.15 Effet de l'écroutissage sur les propriétés mécaniques du Gum Metal [24].

I.4 Les couches minces superélastiques et leurs applications

Le développement de couches minces superélastiques a suscité beaucoup d'intérêt du fait de leur potentiel dans différents domaines d'applications tels que le biomédical, les revêtements durs.... [14, 28-33]. Une grande partie de la bibliographie publiée sur les couches superélastiques est consacrée aux couches Ti-Ni. Ces couches peuvent être classées dans trois catégories selon leur composition chimique exacte [30].

Les couches Ti-Ni sur-stœchiométriques en titane présentent un effet mémoire de forme parfait à température ambiante (une recouvrance de forme totale après un chauffage à une température supérieure à A_f) [14]. En effet, lorsque la couche est recuite à des températures supérieures à 500°C, des précipités Ti_2Ni apparaissent. Leur présence permet l'amélioration de l'effet mémoire de forme de ces couches. Une telle amélioration est due à l'augmentation de la contrainte pour l'apparition de la déformation plastique [30]. Le durcissement de la matrice résultant de la formation de tels précipités conduit également à la diminution des températures de transformation [14].

Les couches Ti-Ni équiatomiques ne présentent aucun phénomène de précipitation au cours du recuit de recristallisation [14, 30]. Elles sont donc plus sensibles à la déformation plastique [14]. Par conséquent, ces couches ne présentent pas d'effet superélastique et l'effet mémoire de forme n'est pas parfait.

Contrairement aux couches équiatomiques, des précipités de type Ti_3Ni_4 sont formés dans les couches sur-stœchiométriques en nickel après un traitement de vieillissement [14, 30]. Il a été révélé que la taille et le nombre de ces précipités dépendent des paramètres du traitement thermique [30]. Etant donné que la résistance à la déformation plastique de la couche est améliorée par la formation de ces précipités, l'effet superélastique a été observé à température ambiante pour ces couches [14, 35].

Il semblerait que la précipitation ait pour effet d'améliorer l'effet superélastique par l'augmentation de la limite d'élasticité. La résistance à la déformation plastique est donc meilleure. D'autres auteurs [31, 36, 37] ont montré que l'ajout de cuivre conduit également à une augmentation de la résistance à la déformation plastique. En effet, l'ajout de cuivre conduit à la fois à un affinement du grain et à la précipitation de la phase Ti_2Cu .

Récemment, plusieurs auteurs se sont intéressés aux applications des couches superélastiques [29, 38]. Par exemple, Lima de Miranda et al. [29] ont montré que la fabrication des stents en combinant la pulvérisation magnétron, la lithographie et la gravure chimique humide permet l'obtention de géométries suffisamment petites avec une épaisseur de paroi allant de $5\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$ (Figure I.16). Ces dimensions ne peuvent être obtenues avec les procédés de fabrication conventionnels des stents. Ceux-ci sont généralement limités à une épaisseur de paroi supérieure à $50\mu\text{m}$ [37].

Bien que ces alliages Ti-Ni possèdent une bonne tenue à la corrosion, leur forte teneur en nickel, élément allergène et cytotoxique, limite leur utilisation sur de longues périodes. Une couche biocompatible peut avoir d'autres applications. Elle peut contribuer à l'amélioration de la biocompatibilité d'un implant. En effet, la plupart des implants orthopédiques ou dentaires sont fabriqués en acier inoxydable, moins coûteux que les alliages de titane. L'application d'une couche biocompatible peut donc être une alternative pour améliorer les propriétés des biomatériaux à un coût relativement faible.

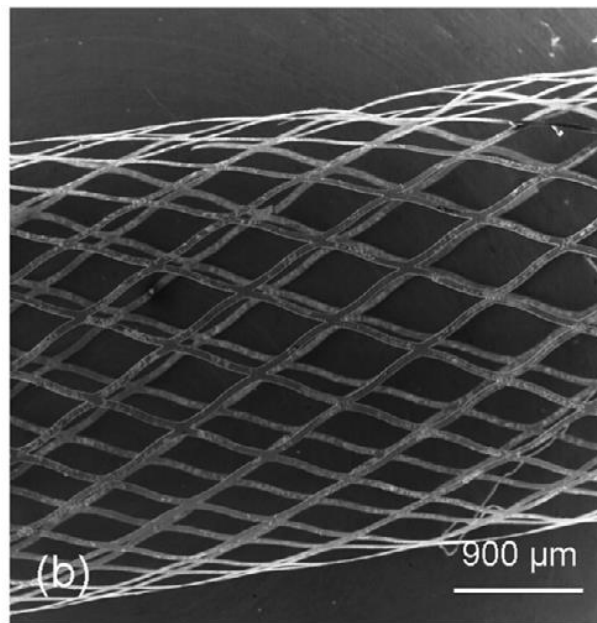


Figure I.16 Photo d'un stent fabriqué à partir d'une couche mince Ti-Ni déposée par pulvérisation cathodique magnétron [29].

D'autres applications sont axées sur l'utilisation de ces couches pour l'amélioration des propriétés tribologiques des couches dures et super-dures : Cr-N, Ti-C-N...etc [39-40]. Grâce à leur aptitude à accommoder une large déformation de manière réversible, l'utilisation des couches superélastiques comme couches intermédiaires entre le substrat et la couche active permet d'améliorer significativement de nombreuses propriétés telles que : l'adhésion,

le taux d'usure et le coefficient de frottement [31, 39, 40]. Par exemple, Ni et al. [40] ont comparé le comportement tribologique des couches Cr-N déposées sous différentes configurations: Al/Cr-N, Al/Cr/Cr-N, Al/Ti-Ni_{martensitique}/Cr-N et Al/Ti-Ni_{austénitique}/Cr-N. Il a été constaté que la configuration avec une sous-couche superélastique (Al/Ti-Ni_{austénitique}/Cr-N) permet de réduire le taux d'usure d'un facteur mille par rapport à la configuration sans sous-couche (Al/Cr-N). De plus, cette configuration présente le coefficient de frottement le plus faible (Figure I.17).

Tout récemment, Callisti et al. [41] ont étudié la transformation martensitique induite sous contrainte dans les couches Ti-Ni-(Cu), lorsque une telle couche est utilisée en tant que couche intermédiaire entre le substrat et une couche autolubrifiante W-S-C. Il a été observé que la transformation martensitique dépend de la microstructure et particulièrement de la taille des grains. La sous-couche Ti-48,1Ni (% at.) montre la présence des variantes de martensite induites par cisaillement après un essai de frottement à faible charge (5 N). A une charge plus élevée (18 N), la forte contrainte de compression provoque la formation des variantes de martensite parallèles à l'interface, ce qui inhibe la croissance des variantes de martensite formées par cisaillement sous charge plus réduite (Figure I.18). Par conséquent, l'accommodation de la déformation par cisaillement, par cette sous-couche, est limitée à une telle charge. En revanche, la sous-couche Ti_{43,3}Ni₇Cu (% at.) ne montre aucun signe de présence de la martensite stable induite par contraintes de compression ou cisaillement (Figure I.19). En effet, les joints de grains ont pour effet d'arrêter la croissance de bandes martensitiques et limiter l'activation de la transformation martensitique dans les grains voisins. Ce phénomène physique est encore renforcé dans la couche intermédiaire Ti_{43,3}Ni₇Cu (% at.) en raison de la densité de joints de grains supérieure par rapport à celle de la couche Ti-48,1Ni (% at.).

Il a été rapporté que la présence des sous-couches Ti-Ni-(Cu) améliore sensiblement la résistance à l'usure et par conséquent la durée de vie du revêtement autolubrifiant. En effet, la sous-couche superélastique absorbe et redistribue la déformation grâce à la transformation martensitique induite sous contrainte. Le champ de contrainte généré dans la couche supérieure est donc atténué. Il a été également rapporté que la sous-couche Ti_{43,3}Ni₇Cu relaxe de manière complètement réversible les contraintes (sans formation de martensite stable). Elle est donc candidate optimale pour être utilisée comme sous-couche pour diminuer l'usure des couches autolubrifiantes. Dans un autre article, Callisti et al. [31] ont étudié l'effet de la taille des grains des sous-couches Ti-Ni-Cu sur l'adhérence des couches W-S-C. Ils ont

montré que les sous-couches Ti-Ni-Cu améliorent significativement l'adhérence des couches autolubrifiantes W-S-C et que celle-ci est directement corrélée au ratio H/E (la dureté sur le module d'Young) de la sous-couche. En effet, la sous-couche ayant le ratio H/E le plus faible contribue mieux à l'augmentation de la contrainte critique de délamination.

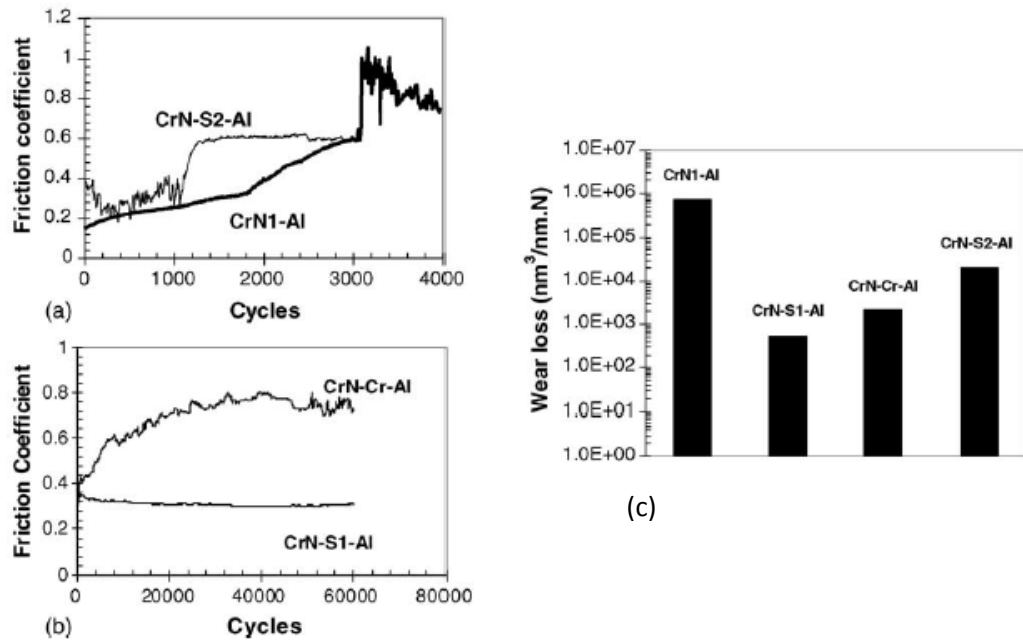


Figure I.17 Coefficient de frottement (a) et (b) et taux d'usure (c) de différentes configurations, S1 : sous-couche Ti-Ni austénitique, S2 : Sous-couche Ti-Ni martensitique [40]

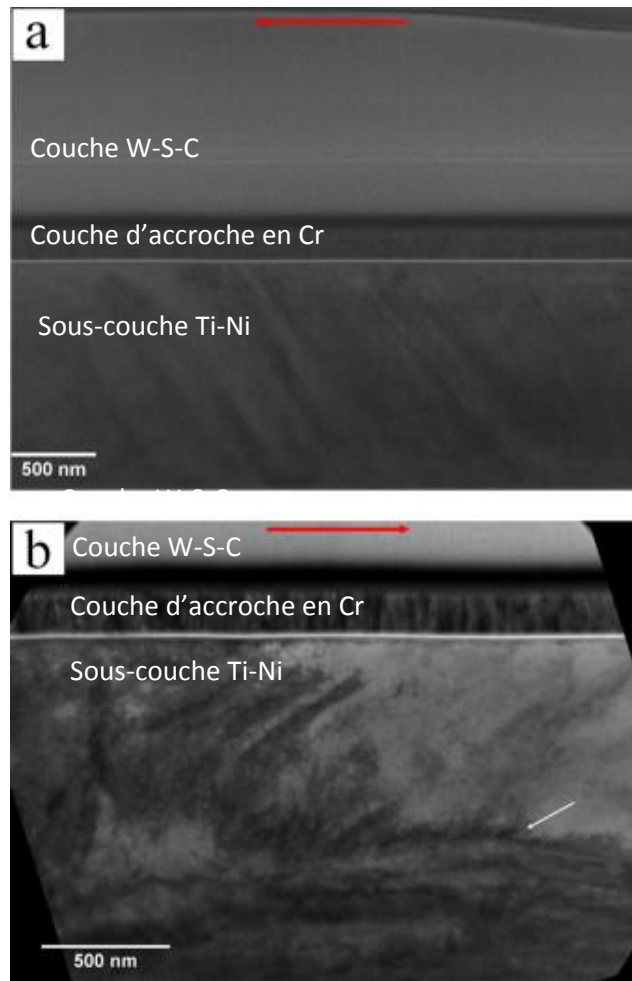


Figure I.18 Images en microscopie électronique à transmission d'une coupe transversale d'un revêtement bicouche W-S-C/Ti-Ni testé à 5N (a), et 10N (b) la flèche blanche met en évidence la frontière entre les domaines martensitiques stabilisés par cisaillement et ceux stabilisés par une contrainte de compression. La flèche rouge indique la direction de glissement [41].

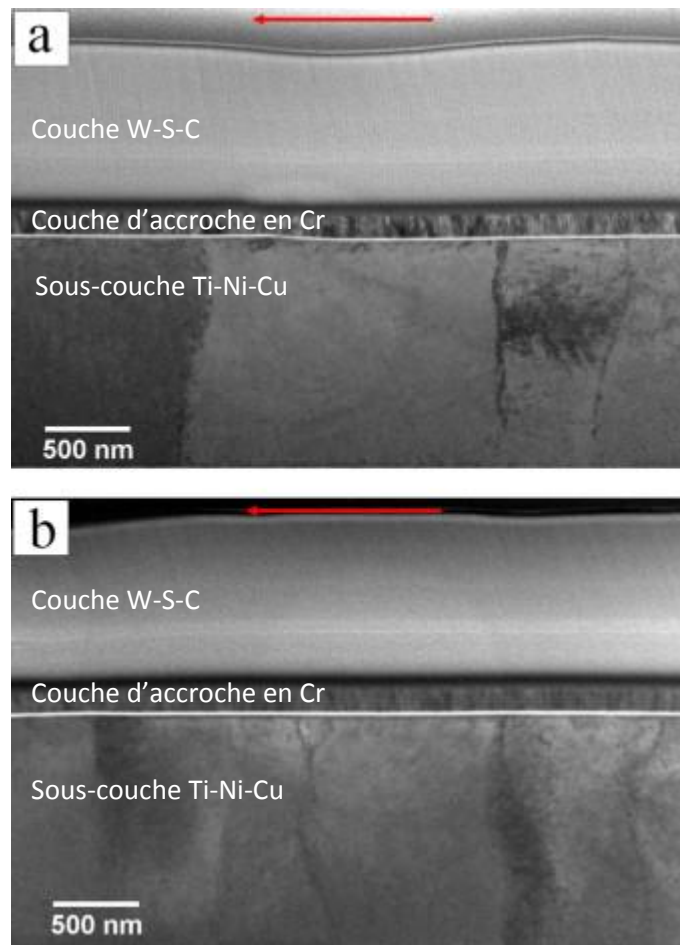


Figure I.19 Images en microscopie électronique à transmission d'une coupe transversale d'un revêtement bicouche W-S-C/Ti-Ni-Cu testé à 5N (a), et 10N (b). La flèche rouge indique la direction de glissement [41].

I.5 Conclusion

Dans ce premier chapitre, quelques généralités sur le titane et ses alliages ont été rappelées. Le comportement thermoélastique des alliages β -métastables à base titane liés à la transformation martensitique a été également abordé.

En raison de leurs propriétés mécaniques intéressantes, les alliages β -métastables à base de titane, composés d'éléments non-toxiques tels que le Nb, Ta et Zr, suscitent un grand intérêt pour les applications biomédicales. Deux nuances d'alliages de titane type β ont été présentées avec une attention particulière ; les alliages binaires Ti-Nb et les alliages quaternaires Ti-Nb-Ta-Zr. Ces alliages se caractérisent par un changement de phase à l'état solide d'une phase austénitique β à une phase martensitique α'' qui leur confère l'effet mémoire de forme et/ou l'effet superélastique. Grâce à cette instabilité mécanique, les propriétés mécaniques de ces alliages sont modulables par le contrôle de la microstructure.

Les couches minces superélastiques Ti-Ni ainsi que quelques exemples d'application ont été également abordés. Il est à noter que seules les couches à base de titane et de nickel sont connues, jusqu'à présent, comme étant des revêtements superélastiques. Elles peuvent servir aussi bien pour des applications biomédicales que pour améliorer les propriétés tribologiques des couches super-dures. Ces revêtements présentent cependant un risque de toxicité lié à la présence du nickel. De ce fait, une attention particulière a été portée, dans cette thèse, aux revêtements Ti-Nb et Ti-Nb-Ta-Zr pouvant constituer une alternative pour des applications dans le domaine biomédical. En outre, ces revêtements, contenant des éléments isomorphes tels que le niobium et le tantale, n'ont fait l'objet d'aucune investigation.

Chapitre 2 :

Elaboration et caractérisations structurales

Contenu

II.1 Introduction.....	35
II.2 Elaboration	35
II.2.1 Technique d'élaboration	35
II.2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron.....	35
II.2.1.2 Descriptif du dispositif expérimental	40
II.2.1.3 Nature des substrats utilisés	42
II.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	42
II.2.2.1 Conditions d'élaboration	42
II.2.2.2 Morphologie	43
II.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)	44
II.2.3.1 Conditions d'élaboration	44
II.2.3.2 Morphologie	45
II.2.4 Couches Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta (TNTZ)	46
II.2.4.1 Conditions d'élaboration.....	46
II.2.4.2 Morphologie	47
II.2.5. Conclusion partielle	48
II.3 Analyse microstructurale	49
II.3.1 Diffraction des rayons X	49
II.3.1.1 Structure cristallographique.....	49
II.3.1.2 Texture cristallographique	50
II.3.1.3 Traitement des données de la DRX par le logiciel MAUD	51
II.3.2. Structure cristalline et texture des couches déposées	52
II.3.2.1 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	52
II.3.2.2 Couches Ti-24Nb-(N)	56
II.3.2.3 Couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)	61
II.3.3 Conclusion partielle	70

II.4 Conclusion 71

II.1 Introduction

Dans l'optique de développer de nouvelles couches superélastiques à base de titane, nous avons étudié, dans un premier temps, l'effet de la teneur en Nb sur les propriétés des couches Ti_x-Nb_{1-x} . Cette étude a pour objectif de bien comprendre l'effet du niobium sur le domaine de stabilité de la phase austénitique (β) dans les alliages binaires bruts d'élaboration. En effet, la phase β est sujette à une transformation de phase martensitique induite sous contrainte, ce qui lui confère la superélasticité.

L'effet de l'ajout d'azote sur les films Ti-24Nb-(N) ainsi que l'effet de la tension de polarisation du substrat sont ensuite étudiés. Il est à noter que le choix de ces matériaux a été basé sur l'étude bibliographique présentée précédemment dans le chapitre 1.

Enfin, une attention particulière a été portée à l'influence des paramètres de dépôts sur les propriétés des couches Ti-Nb-Ta-Zr avec la même composition que celle de l'alliage Gum Metal évoqué précédemment dans le chapitre 1 (Ti-23Nb-0.7Ta-2.0Zr-O % .at) [24]. L'effet de l'ajout d'oxygène a donc été également étudié.

Ces couches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du procédé ainsi qu'aux conditions d'élaboration. Les propriétés microstructurales seront traitées dans la deuxième partie.

II.2 Elaboration

II.2.1 Technique d'élaboration

II.2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une technique d'élaboration de couches minces sous pression réduite. Une décharge luminescente anormale est produite par l'application d'une différence de potentiel de l'ordre de 1 à 3 kV entre la cathode (la cible) et l'anode (les parois du réacteur mises à la masse), en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon à une pression réduite généralement comprise entre 0,1 et 10 Pa. Ainsi, un plasma partiellement ionisé composé d'électrons, d'ions et d'espèces neutres est formé entre les deux électrodes. Les ions positifs sont accélérés vers la cible polarisée négativement, sous l'effet d'un champ électrique local, pour rentrer en collision avec la surface de la cible. Plusieurs mécanismes peuvent se produire à la surface de la cible :

- l'éjection d'un atome de la cible par transfert de quantité de mouvement.

- l'implantation de l'ion incident.
- la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge.
- l'émission d'électrons secondaires qui assurent l'auto-entretien de la décharge.

L'atome éjecté acquiert une énergie suffisante pour traverser le plasma et aller se condenser sur la première surface rencontrée. La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat
- La diffusion en surface des espèces
- L'interaction entre les espèces déposées et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables
- La nucléation
- La croissance en volume
- La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat

A l'approche de la surface, l'atome incident est soumis à un puits de potentiel énergétique formé par les atomes de la surface. Les interactions mises en jeu sont des interactions de Van der Waals. On parle d'adsorption d'un atome sur la surface (adatome).

Cet atome diffuse sur la surface du substrat pendant un temps qui dépend des interactions entre les adatoms et le substrat et de la température et de la vitesse de dépôt. Lors de sa diffusion de surface, il se lie chimiquement, sur un site favorable, avec le substrat (chimisorption). Ce type de site est appelé site de germination. Lorsque l'adatome arrive sur un des sites déjà occupé, il se lie au germe en cours de formation. La nucléation des germes s'effectue préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat.

Lorsque les germes sont assez grands, des forces de tension de surface amorcent leur coalescence. On distingue trois principaux modes de croissance des couches ([Figure II.1](#)). Ceux-ci dépendent du bilan d'énergie de surface du système substrat-couche ($\Delta\gamma$). Avec $\Delta\gamma = \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{substrat}} + \gamma_{\text{interface}}$, où γ_{couche} , γ_{substrat} et $\gamma_{\text{interface}}$ sont respectivement les énergies de surface de la couche, du substrat et de l'interface entre couche et substrat.

- Le mode dit de Franck-van der Merwe ou bidimensionnel est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés, généralement lorsque $\gamma_{\text{interface}}$ est faible et que γ_{substrat} est élevée ($\Delta\gamma < 0$). La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité

des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface). Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

- Le deuxième mode de croissance dit de Volmer-Weber ou tridimensionnel se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat et que γ_{substrat} est faible ($\Delta\gamma > 0$). La nucléation de la phase condensée s'effectue tout d'abord sous forme de petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui commencent par se toucher et finalement coalescent pour former un film continu. Les clusters dont la taille est inférieure à la taille critique sont éliminés, alors que ceux dont la taille en est supérieure croissent selon la théorie capillaire. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire.
- Le troisième mode de croissance est dit mixte, ou mode de Stranski-Krastanov, et est une combinaison des deux modes de croissance précédents. Lors des premiers stades de croissance, la croissance est bi-dimensionnelle, et devient tri-dimensionnelle au-delà d'une ou plusieurs mono-couches atomiques. L'origine de cette transition entre les deux modes n'est à l'heure actuelle pas totalement identifiée. Il pourrait s'agir d'une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film, due à une différence de paramètre de maille entre le substrat et le film, qui causerait des défauts dans le film. Ces défauts agiraient alors comme des sites de nucléation hétérogènes [42]. Le mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semiconducteur, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100).

Mode de croissance	$T < 1$	$1 < T < 2$	$T > 2$
Franck-van-der-Merwe/2D			
Volmer-Weber/3D			
Stranski-Krastanov/mixte			

Figure II.1 Représentation schématique des trois modes de croissance. T est le recouvrement atomique du substrat, en monocouches atomique (tirée de la thèse de J.Tranchant [43]).

Ces descriptions théoriques sont des éléments susceptibles d'expliquer voire dans certains cas prédire le mode de croissance. Cependant, il est très complexe de mesurer l'énergie de surface d'un système revêtement-substrat. Pour pallier ces limitations, Movchan et Demchishin [44] ont proposé un diagramme de zone microstructurale pour la morphologie de croissance de couches minces déposées par évaporation. Ce diagramme a été ensuite adapté au cas de la pulvérisation par Thornton [45]. Récemment, Anders [46] a élaboré une nouvelle version du diagramme dans laquelle les zones microstructurales sont représentées en fonction de la température généralisée, de l'épaisseur du dépôt et de l'énergie normalisée des ions (Figure II.2).

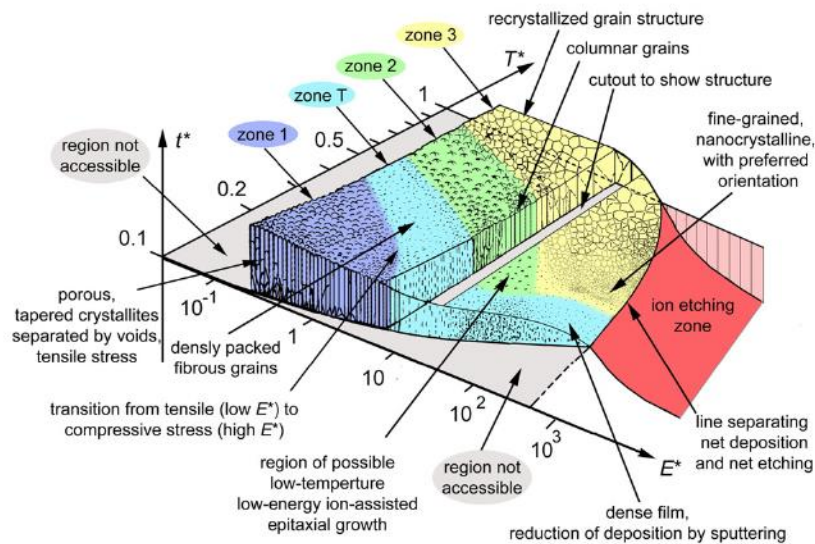


Figure II.2 Représentation schématique du diagramme de zones proposé par A. Anders en fonction de la température généralisée, de l'épaisseur de dépôt et de l'énergie normalisée des ions [46].

La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de cristallisation et de réarrangement atomique, sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, d'une part l'énergie des atomes qui arrivent sur la couche en croissance, et d'autre part leur directivité (l'augmentation de la pression promeut le caractère aléatoire de l'angle sous lequel les atomes arrivent sur le film). Les morphologies de couches présentées sur la figure II.2 présentent les caractéristiques suivantes :

- Zone 1 ($T/T_f < 0,25$) : cette zone est constituée de grains en forme de fibres séparés par des vides. Cette morphologie poreuse est due à l'effet d'ombrage, qui se produit pendant la croissance, et à une diffusion de surface très limitée.
- Zone T (transition) : la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une morphologie dense, et comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de surface est relativement lisse.
- Zone 2 ($0,25 < T/T_f < 0,5$) : la largeur des colonnes est fixe sur l'épaisseur de la couche, et les colonnes, organisées de manière dense sont séparées par des joints de grains bien définis. Les effets d'ombrage sont très peu présents dans cette zone où la diffusion de surface est importante.
- Zone 3 ($T/T_f > 0,5$) : la diffusion de volume étant prépondérante dans cette zone, la recristallisation engendre des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

Les décharges diodes sont les premières décharges utilisées pour le dépôt de films minces. La gamme de pression communément utilisée pour ce type de procédé est comprise entre 1 et 100 Pa. Dans cette gamme de pression, le libre parcours moyen est faible. Ainsi, les ions ont une probabilité élevée de subir des collisions, des échanges de charge et des transferts d'énergie cinétique avant d'atteindre la surface de la cible. La vitesse de dépôt est donc faible. De plus, à une forte pression de travail, une quantité non négligeable d'impuretés provenant principalement du gaz de bombardement ou de l'atmosphère résiduelle est présente dans les films déposés [47]. Au début des années 1970, un procédé alternatif à la pulvérisation diode fut développé afin de pallier ces limitations. Il s'agit de la pulvérisation cathodique magnétron.

Pour ce type de procédé, les cathodes sont équipées d'un système magnétron permettant la génération d'une induction dans l'espace situé à l'avant de la cible (Figure II.3). Les électrons secondaires émis lors du bombardement de la cible sont piégés dans cet endroit, ce qui a pour effet d'augmenter la probabilité de collision entre un électron et un atome de gaz à proximité de la cible. Par conséquent, la densité du plasma dans la zone située à l'avant de la cible augmente. Cela permet d'augmenter la vitesse de pulvérisation, d'entretenir le plasma à des faibles pressions de travail (de l'ordre de 0.1 Pa) et d'obtenir des dépôts de grande pureté [48].

Le substrat, quant à lui, peut être polarisé ou laissé au potentiel flottant. L'application d'une tension attire une fraction des ions présents dans le plasma (ions du gaz neutre

plasmagène et du gaz réactif s'il s'agit d'une pulvérisation réactive). Les ions peuvent donc influencer la vitesse de dépôt et la morphologie. Ils peuvent également s'insérer dans le dépôt si leur énergie est assez élevée. L'énergie de ces ions est transférée par chocs mécaniques aux différents atomes du film en croissance. Aux fortes énergies, ils désordonnent la microstructure du film en croissance (obtention de dépôts amorphes). Ils peuvent également repulvériser le film en croissance aux très fortes énergies

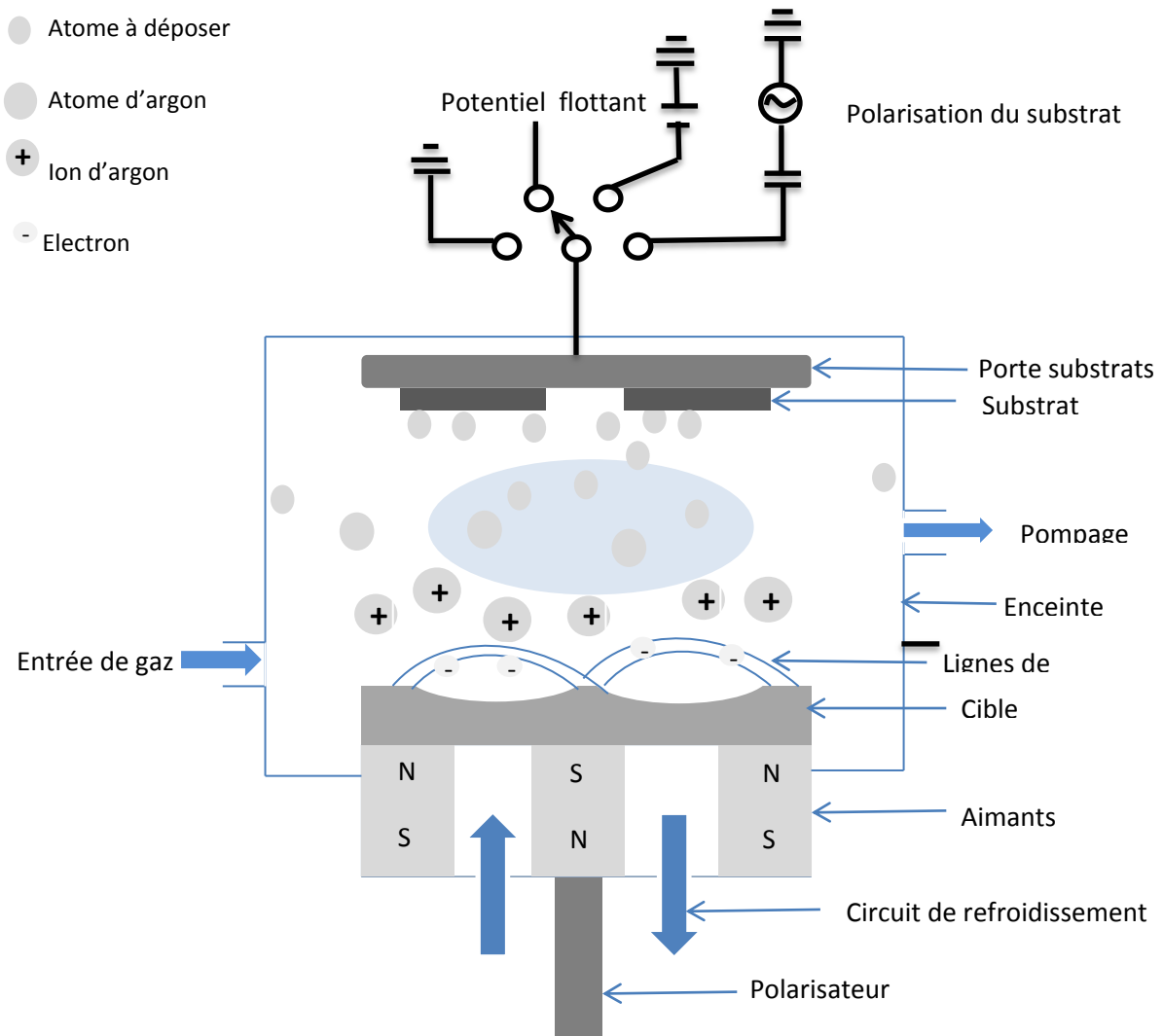


Figure II.3 schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron

II.2.1.2 Descriptif du dispositif expérimental

Au cours de cette étude, deux réacteurs de dépôt ont été utilisés pour la réalisation des films titane β : Alcatel-SCM605 et Plassys-MP450 (figure II.4). La description détaillée de ces deux réacteurs est donnée dans les paragraphes qui suivent.

a) Réacteur Alcatel-SCM605

Il s'agit d'un réacteur cylindrique d'un volume de 90 litres. Le groupe de pompage est composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} Pa. Le contrôle des débits de gaz introduits dans l'enceinte s'effectue à l'aide des régulateurs de débits massiques Brooks. Le dispositif est équipé d'une jauge de pression de type MKS Baratron pour un bon contrôle de la pression. L'intérêt de ce réacteur réside dans la possibilité de pulvériser simultanément quatre cibles de diamètre 50mm, placées horizontalement. Ainsi, celui-ci a été utilisé pour l'élaboration des couches binaires Ti-Nb par co-pulvérisation des deux cibles de titane et de niobium purs. Il est à noter que ce réacteur ne permet pas d'imposer la pression de travail. Celle-ci est fonction des débits de gaz introduits dans l'enceinte.

b) Réacteur Plassys-MP450

Le réacteur Plassys-MP450 permet la mise en place de deux cibles rectangulaires de dimensions $200 \times 100 \times 6 \text{ mm}^3$ placées verticalement. Un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa est atteint grâce à un système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire. Les gaz sont introduits et contrôlés à l'aide des débitmètres massiques de marque Tylan. Afin de permettre le décapage et la polarisation du substrat, le porte échantillon est relié à un générateur radiofréquence RFPP-RF5S. Ce réacteur a été utilisé pour l'élaboration des alliages à partir d'une cible alliée de composition chimique de l'alliage à déposer. Contrairement au réacteur Alcatel-SCM605 décrit précédemment, ce réacteur permet la régulation de la pression de travail via le débit d'argon.

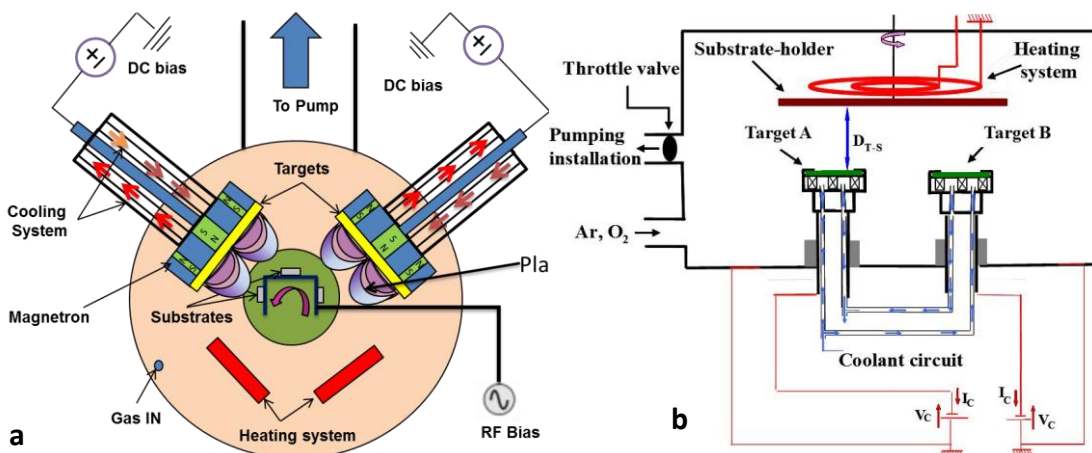


Figure II.4 Schémas représentatifs des dispositifs de pulvérisation (a) MP450 (b) SCM 604

II.2.1.3 Nature des substrats utilisés

Les films sont déposés sur deux types de substrats, dont la nature est liée au type de caractérisation. Des lames de verres de dimensions $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ sont utilisées pour les caractérisations par DRX et nanoindentation. Des wafers de silicium ont été également utilisés pour effectuer les observations au microscope électronique à balayage (MEB). Ces substrats sont nettoyés à l'éthanol et l'acétone dans un bain à ultrasons, puis séchés à l'air chaud avant d'être mis dans l'enceinte. Afin d'enlever tous les éléments qui pourraient altérer la qualité de l'adhérence des films, un décapage ionique à une puissance de 200W et une pression d'argon de 1 Pa est effectué pendant 20 min avant chaque dépôt. Il est à noter que le réacteur SCM604 ne possède pas de source de polarisation du substrat. Les substrats mis dans ce réacteur n'ont donc pas subi un décapage ionique.

II.2.2 Couches $\text{Ti}_x\text{-Nb}_{1-x}$

II.2.2.1 Conditions d'élaboration

Le réacteur SCM 605 a été utilisé pour la réalisation de l'étude portant sur l'influence du niobium sur les propriétés des couches $\text{Ti}_x\text{-Nb}_{1-x}$. Au cours de cette étude, deux cibles métalliques de titane pur et de niobium pur (50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) ont été alimentées par un générateur continu pulsé (Advanced Energy Pinnacle Series). L'intensité de courant appliquée sur la cible de titane a été fixée à 1 A, alors que celle appliquée sur la cible de niobium est modulée de 0,17 à 0,7 A. Ces couches ont été déposées sur des lames de verre et des wafers de silicium. Les conditions d'élaboration sont montrées dans le [tableau II.1](#).

Afin de quantifier la composition chimique des films déposés, des analyses EDS ont été effectuées. La [Figure II.5](#) montre qu'il est possible de contrôler précisément la teneur en niobium et que le rapport entre les pourcentages atomiques de Nb et de Ti augmente quasi linéairement avec l'intensité appliquée sur la cible de niobium.

Tableau II.1 Conditions d'élaboration des couches $\text{Ti}_x\text{-Nb}_{1-x}$

Conditions	Cible Ti	Cible Nb
Intensité (A)	1	0,17-0,7
Fréquence (kHz)	50	50
Distance de tir (mm)	60	60
Temps (min)	90	
Débit d'argon (sccm)	50	
Pression de travail (Pa)	0,43	
Epaisseur des films (μm)	2,1-2,3	

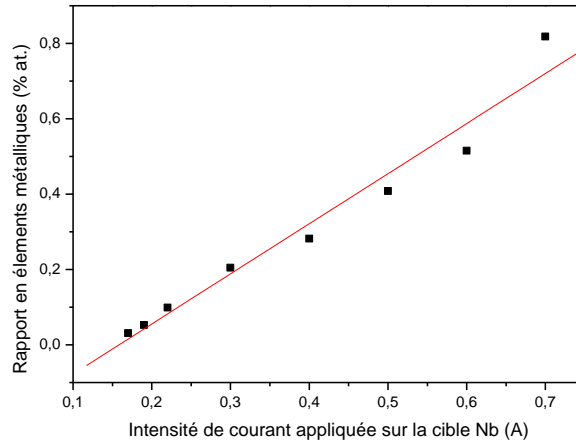


Figure II.5 Evolution du rapport entre la concentration atomique de Nb et celle de Ti en fonction de l'intensité de courant appliquée sur la cible de Nb pour 1A sur la cible Ti, une pression de travail de 0,43 Pa, une tension de polarisation nulle et un débit d'argon de 50 sccm..

II.2.2.2 Morphologie

L'étude de la morphologie a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des faciès de rupture de trois couches, déposées sur des wafers de Si, avec différentes teneurs en niobium (9%, 22% et 34% at.). La [figure II.6](#) montre que les trois couches présentent une morphologie colonnaire due à une diffusion de surface limitée et à l'effet d'ombrage (section II.2.1.1). L'augmentation de la teneur en niobium semble n'avoir aucun effet sur la morphologie. L'impossibilité d'augmenter la mobilité des adatoms via l'application d'une tension de polarisation explique cette morphologie. La pression de travail relativement élevée (0,43 Pa) n'est pas favorable à la croissance de couches denses.

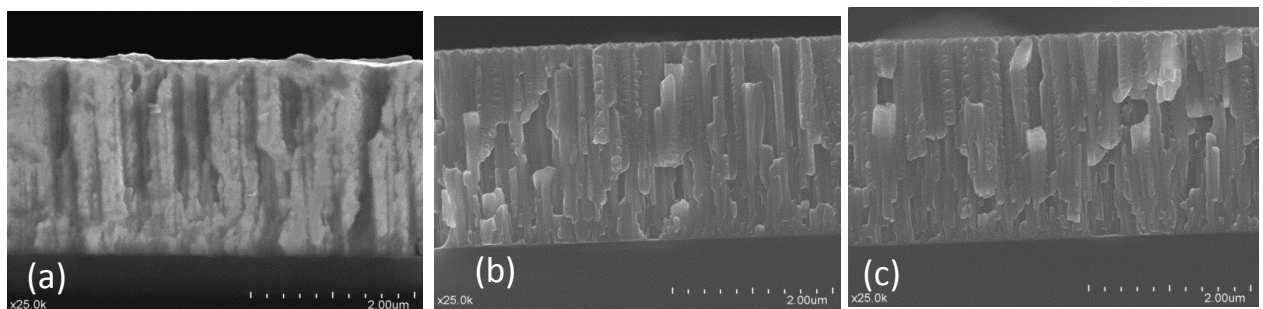


Figure II.6 Observations au MEB des faciès de rupture des couches Ti-Nb avec différentes teneur en Nb (a) 9 % at. (b) 22 % at. 34 % at. (c) pour une pression de travail de 0,43 Pa, une tension de polarisation nulle et un débit d'argon de 50 sccm.

II.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)

II.2.3.1 Conditions d'élaboration

Ramarolahy et al. ont montré que l'ajout d'une petite quantité d'azote à un alliage Ti-24Nb massif permet, d'une part, de stabiliser la phase austénitique (β) et, d'autre part, de procurer un effet superélastique prononcé à cet alliage avec un module d'Young assez faible [21]. Nous nous sommes donc basés sur son étude pour élaborer nos couches. En outre, l'étude microstructurale menée sur les couches Ti_x-Nb_{1-x} , présentée dans la section II, a révélé que ces couches cristallisent dans la phase austénitique à partir de 17 % at.

Les films Ti-24Nb-(N) ont été élaborés dans le réacteur MP450. Cette fois-ci les couches sont déposées à partir d'une cible alliée contenant 76 % de Ti et 24 % de Nb (% at.). Les conditions d'élaboration sont listées dans le [tableau II.2](#). L'ensemble des films a été déposé à une pression de 0,2 Pa. Cette pression a été choisie en fonction des résultats de l'étude morphologique sur les couches TNTZ qui sera présentée dans la section II.2.4. En effet, il a été trouvé que les films déposés à une pression de 0,2 Pa présentent une morphologie dense.

Tableau II.2 Conditions d'élaboration des couches Ti-24Nb-(N)

Intensité (A)	1
Pression de travail (Pa)	0,2
Fréquence (kHz)	50
Distance de tir (cm)	80
Tension de polarisation du substrat (-V)	0-300
Débit d'azote (sccm)	0-3
Débit d'argon (sccm)	19-24
Temps (min)	60
Epaisseur des films (μm)	2-3

La [Figure II.7](#) montre que le rapport en éléments métalliques (Nb/Ti), déterminé par des analyses EDS, des couches déposées à partir de la cible Ti-24Nb, ne présente pas d'évolution significative en fonction du débit d'azote ou de la tension de polarisation du substrat. Les rapports en éléments métalliques des couches déposées sont très proches de celui de la cible (0,31). Etant donné que l'azote est un élément léger, il est impossible de quantifier sa concentration par l'analyse EDS.

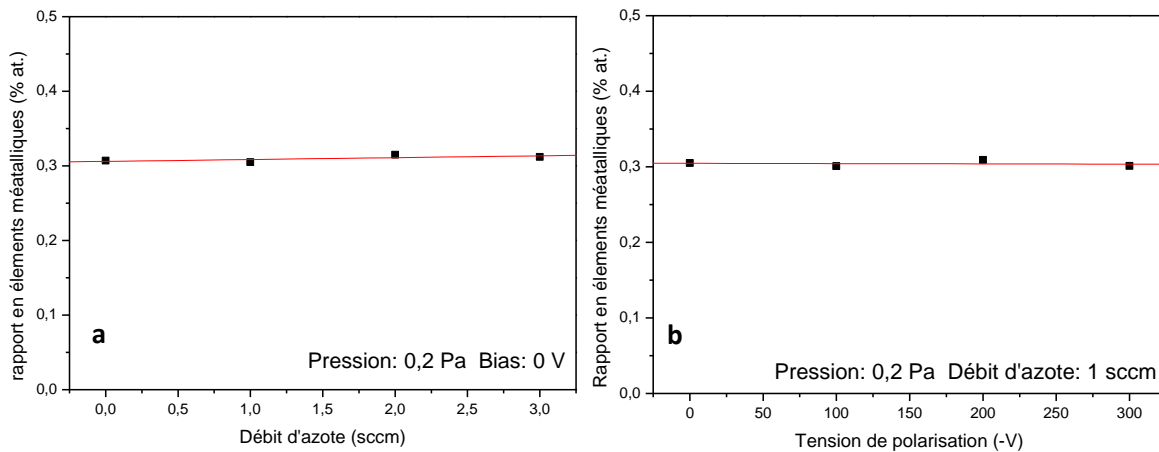


Figure II.7 Evolution du rapport en éléments métalliques (Nb/Ti) en fonction (a) du débit d'azote (b) de la tension de polarisation du substrat, pour une pression de travail de 0,2 Pa et un débit d'argon variant entre 19 et 24 sccm.

II.2.3.2 Morphologie

L'effet de l'ajout de petites quantités d'azote sur la morphologie des couches Ti-24Nb-(N), est considéré négligeable. Cependant, nous avons étudié l'effet de la tension de polarisation sur la morphologie de ces couches. Un débit d'azote de 1 sccm a été retenu, pour cette étude, du fait que la couche déposée avec ce débit présente les meilleures propriétés mécaniques, notamment un effet superélastique plus prononcé (section IV).

L'observation des faciès de rupture et des surfaces des couches Ti-24Nb-(N), déposées avec 1 sccm d'azote sur des wafers de silicium, réalisée par MEB est montrée sur la [figure II.8](#). On peut constater que les couches déposées présentent une morphologie dense. Ces couches semblent avoir une structure de surface de type cratère à haute tension de polarisation ([figure II.8.f](#)). Lorsque le bombardement de la couche en croissance est plus intense, typiquement lorsque le substrat est polarisé négativement, la morphologie devient de plus en plus dense. Cette évolution de morphologie est attribuée à l'augmentation de la diffusion de surface des adatoms, conduisant à la suppression de l'effet d'ombrage. Cependant, un autre phénomène peut intervenir lorsque la tension de polarisation est assez élevée. Il s'agit de la pulvérisation de la couche en croissance par les ions d'argon, conduisant à la détérioration de cette couche. L'aspect poreux de la couche déposée à -300 V est donc dû à la détérioration de celle-ci par les ions d'argon. Ce phénomène est aussi responsable de la structure de surface de type cratère.

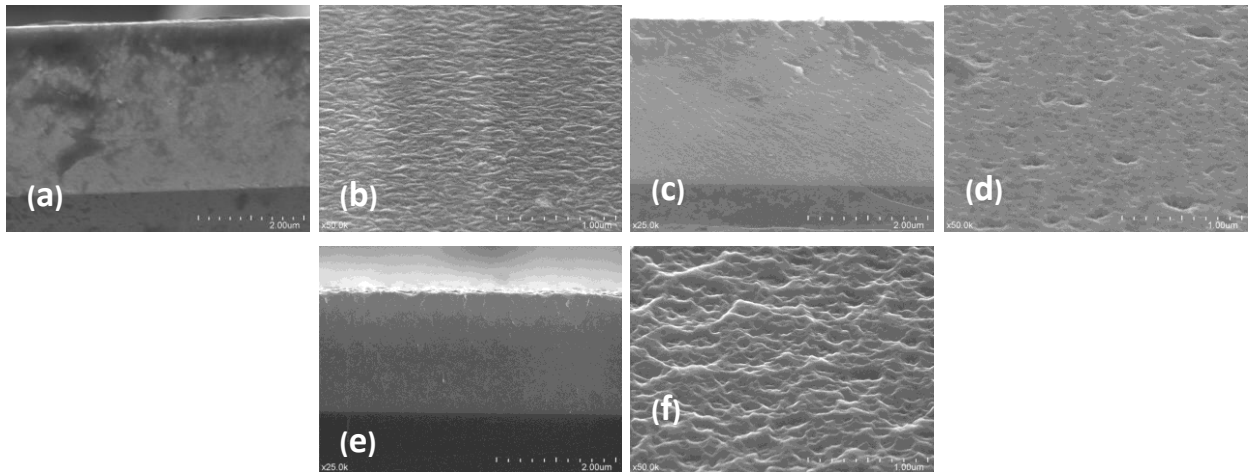


Figure II.8 Observations au MEB des faciès de rupture et des surfaces des couches Ti-24Nb-(N) déposées à 0,2 Pa, un débit d'argon variant entre 19 et 24 sccm, 1 sccm d'azote et à différentes tensions de polarisation (a, b) 0 V, (c, d) -100 V, (e, f) -300 V.

II.2.4 Couches Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta (TNTZ)

II.2.4.1 Conditions d'élaboration

Ces couches ont été obtenues dans le réacteur MP450. Afin de reproduire la même composition chimique que celle du Gum Metal (Chapitre 1), une cible alliée avec la composition de ce dernier a été utilisée (Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta). Les conditions d'élaboration de ces couches sont récapitulées dans le [tableau II.3](#).

Tableau II.3 Conditions d'élaboration des couches TNTZ

Intensité (A)	1
Pressions de travail (Pa)	0,2-2
Fréquence (kHz)	50
Distance cathode -substrat (mm)	80
Tension de polarisation du substrat (-V)	0-300
Débit d'oxygène (sccm)	0-2
Débit d'argon (sccm)	23-160
Temps (min)	60
Epaisseur des films (µm)	2,7-3,2

La composition chimique de ces couches, déterminée à partir des analyses EDS, est donnée dans le tableau II.4. Il s'avère que la pression de travail, la tension de polarisation du substrat et le débit d'oxygène n'ont pas d'influence significative sur la composition chimique des films déposés. Les petites variations observées sont de l'ordre de l'incertitude instrumentale.

Tableau II.4 Composition des couches TNTZ. Les effets de la pression de travail, de la tension de polarisation et du débit d'oxygène sont, respectivement, indiqués en bleu, vert et orange.

Films	Conditions de dépôt			Composition chimique (% at.)			
	Pression (Pa)	Bias (-V)	Débit d'oxygène (sccm)	Ti	Nb	Zr	Ta
1	2	0	0	72.5	24.9	1.5	1.1
2	1	0	0	72.8	24.3	2.1	1.1
3	0.5	0	0	75.7	21.7	2.0	0.5
4	0.2	0	0	74.7	23.6	0.9	0.8
5	0.2	100	0	74.1	23.2	1.8	0.9
6	0.2	200	0	75.3	22.2	1.9	0.6
7	0.2	300	0	74.6	23.3	1.3	0.8
8	0.2	0	0.5	74.3	23.1	2.1	0.5
9	0.2	0	1	75.1	22.1	1.7	1.1
10	0.2	0	2	71.15	26.17	2.13	0.55

II.2.4.2 Morphologie

Les observations par MEB des faciès de rupture et des surfaces des couches TNTZ, déposées sur des wafers de Si, dans différentes conditions, montrent que la morphologie et l'état de surface des couches déposées dépendent essentiellement du bombardement de la couche en croissance (Figure II.9). Lorsque la pression de travail est assez élevée (Figure II.9.a -Figure II.9.d), les couches déposées ont une morphologie colonnaire avec une surface rugueuse. La couche déposée à une pression de travail plus faible a une morphologie plus dense (Figure II.9.e – Figure II.9.f). Cette morphologie dense est également observée dans la couche déposée avec une tension de polarisation de l'ordre de -100 V. Cependant, la couche déposée avec -300 V présente une structure poreuse avec la présence d'un effet cratère à la surface (Figure II.9.i – Figure II.9.j).

Le libre parcours moyen des espèces diminue avec l'augmentation de la pression de travail, conduisant à la diminution de l'intensité du bombardement de la couche en croissance, associée à une diminution de la mobilité des adatoms. Les couches déposées à des pressions de travail assez élevées présentent donc une morphologie colonnaire avec un état de surface rugueux.

Comme évoqué précédemment dans la section II.2.3.2, la polarisation négative du substrat a pour effet d'intensifier le bombardement de la couche en croissance, conduisant à la densification de la couche par augmentation de la mobilité des adatoms et la suppression de l'effet d'ombrage. La structure de surface de type cratère est due au bombardement très intense de la couche en croissance par les ions d'argon.

Par ailleurs, l'effet de l'ajout de petites quantités d'oxygène sur la morphologie des couches TNTZ est considéré négligeable.

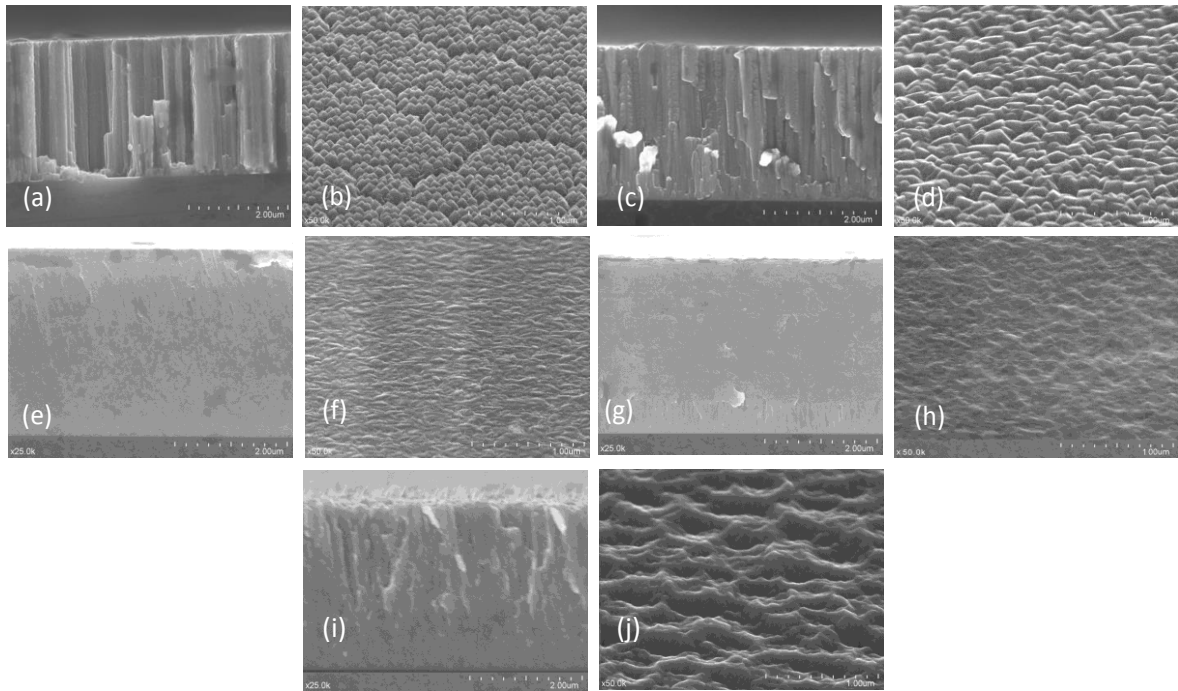


Figure II.9 Observations au MEB des faciès de rupture et des surfaces des couches TNTZ déposées à différentes conditions. (a, b) 2 Pa, 0 V et 0 sccm d'oxygène, (c, d) 0,5 Pa, 0 V et 0 sccm d'oxygène, (e, f) 0,2 Pa, 0 V et 0 sccm d'oxygène, (g, h) 0,2 Pa, -100 V et 0 sccm d'oxygène, (i, j) 0,2 Pa, -300 V et 0 sccm d'oxygène.

II.2.5. Conclusion partielle

Dans cette partie, les conditions d'élaboration des couches déposées par pulvérisation cathodique magnétron ont été présentées. L'influence de certains paramètres de dépôt sur la morphologie de ces couches a été étudiée. Conformément à la bibliographie, la morphologie dépend essentiellement de la mobilité des adatoms. Ainsi, à faible mobilité, les couches déposées présentent une structure colonnaire avec une rugosité importante. L'augmentation de la mobilité des adatoms, par réduction de la pression de travail ou/et application d'une tension de polarisation sur le substrat, favorise l'obtention d'une morphologie plus dense avec un état de surface moins rugueux. Il convient de noter que l'application d'une tension de polarisation du substrat assez élevée conduit à la pulvérisation de la couche en croissance par les ions d'argon.

II.3 Analyse microstructurale

II.3.1 Diffraction des rayons X

II.3.1.1 Structure cristallographique

L'analyse microstructurale des couches déposées a été réalisée par diffraction des rayons X. Pour cela, un goniomètre Seifert XRD 3000-PTS 4 cercles a été utilisé. Celui-ci est équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) et d'un détecteur à localisation linéaire (Position Sensitive Detector - PSD). Par ailleurs, les couches minces déposées par pulvérisation cathodique sont généralement texturées [49-50]. Afin de minimiser l'effet de la texture et faciliter la détermination de la structure des couches déposées, une approche expérimentale de dé-texturation a été adoptée. Elle consiste à faire tourner l'échantillon à analyser selon sa normale (l'axe ϕ) et effectuer simultanément une oscillation d'une amplitude de 140° selon l'axe ψ durant l'acquisition des spectres θ - 2θ (Figure II.10). Le but est en effet de faire diffracter tous les plans cristallographiques du réseau cristallin même s'ils ne sont pas perpendiculaires à la normale de l'échantillon à analyser. Il convient de mentionner que seule une partie limitée de la sphère de pôles a été exploré et donc les intensités des pics réfléchissent encore l'effet de texture.

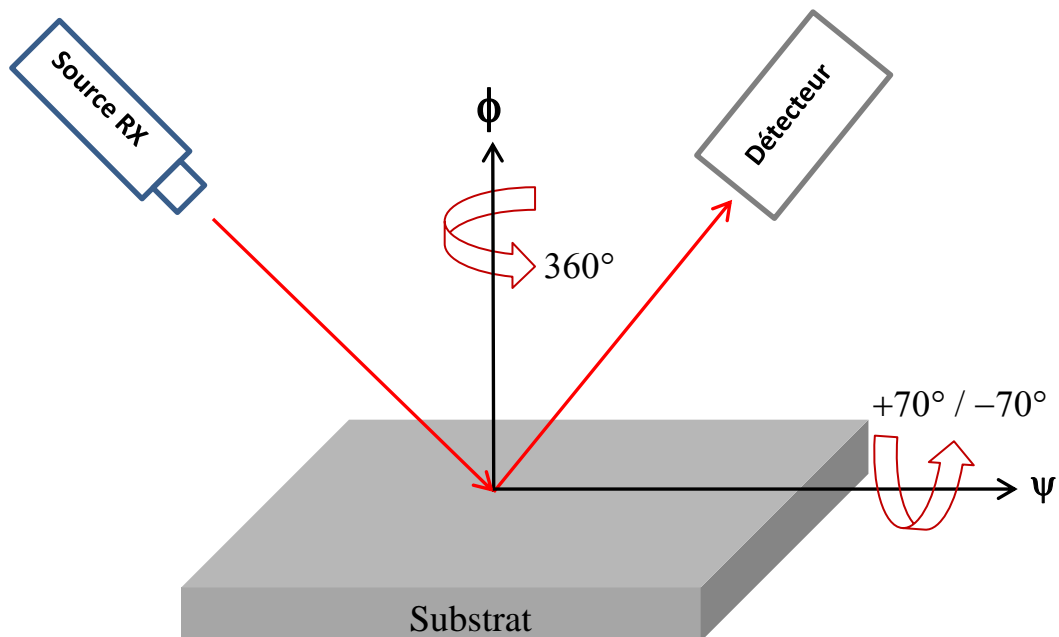


Figure II.10 Schéma illustrant l'approche adoptée pour s'affranchir de l'effet de la texture.

II.3.1.2 Texture cristallographique

Un matériau polycristallin est composé de plusieurs grains ayant chacun une orientation cristalline spécifique. La distribution de ces orientations peut avoir une influence significative sur les propriétés macroscopiques du matériau. Autrement dit, si les grains sont orientés de façon préférentielle, le matériau est anisotrope cristallographiquement (texturé). Ceci peut se traduire par une anisotropie au niveau des propriétés du matériau. Dans le cas des couches minces déposées par pulvérisation cathodique, plusieurs textures peuvent se développer selon les conditions de dépôt [51]. Il est donc judicieux de déterminer la texture cristallographique de nos couches, afin de la corrélérer aux propriétés mécaniques. Pour cela, une approche expérimentale basée sur la mesure des figures de pôles par diffraction des rayons X a été adoptée. Le principe de la mesure consiste à mesurer l'intensité de diffraction d'une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ pour tous les couples (ϕ, ψ) .

Les conditions de mesure sont les suivantes :

- Un balayage en ϕ entre 0° et 360° par pas de 5° .
- Un balayage en ψ entre 0° et 70° par pas de 10° .

Une figure de pôles est la projection stéréographique, sur un plan équatorial, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans $\{hkl\}$ dans toutes les directions de l'échantillon (Figure II.11). Généralement ce plan équatorial est la surface libre de l'échantillon. Dans notre cas, ce sera systématiquement le plan du film. La projection d'un pôle sur le plan équatorial est représentée par le point d'intersection de la droite reliant ce pôle et le pôle sud avec le plan équatorial.

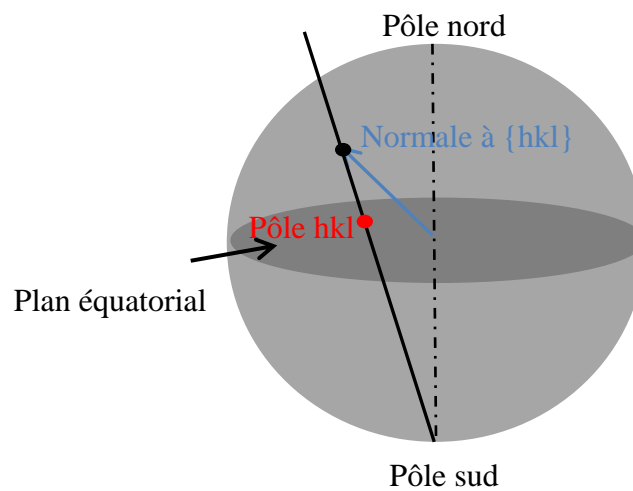


Figure II.11 Schéma illustrant la projection stéréographique.

II.3.1.3 Traitement des données de la DRX par le logiciel MAUD

Afin de déterminer les paramètres de maille et estimer la taille des grains et les microdéformations du réseau cristallin, les données de la DRX ont été traitées à l'aide du logiciel MAUD « Material Analysis Used Diffraction » développé par Lutterotti [52]. Ce logiciel est polyvalent et complet et compatible avec la base de données cristallographiques "Crystallography Open Database" (COD). Il utilise la méthode Rietveld [53], qui consiste à simuler le diffractogramme expérimental à partir d'un modèle cristallographique incorporant, entre autres, la structure cristalline, la microstructure, la texture cristallographique et les contraintes, en ajustant les paramètres cristallographiques (Figure II.12), et les algorithmes de texture tels que le modèle harmonique [54], le modèle de Williams-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) [55-56] et le modèle prolongé de WIMV (E-WIMV) [57-58]. Ce dernier a été utilisé pour recalculer nos figures de pôles. L'élargissement instrumental a été déterminé sur une poudre de silicium de référence à travers une acquisition dans les mêmes conditions.

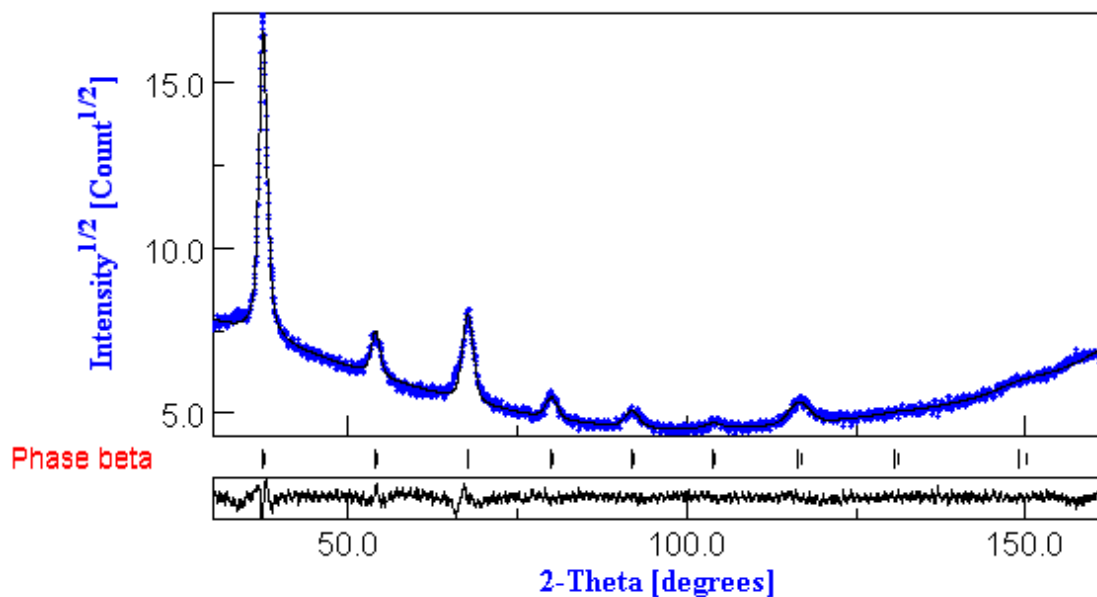


Figure II.12 Exemple d'affinement de diffractogramme de DRX, d'une couche TNTZ, par le biais du logiciel MAUD. La courbe bleue représente les données expérimentales, tandis que la noire représente le diffractogramme simulé.

II.3.2. Structure cristalline et texture des couches déposées

II.3.2.1 Couches Ti_x-Nb_{1-x}

Les diffractogrammes de rayon X des couches Ti_x-Nb_{1-x} (Figure II.13), avec différentes teneurs en Nb, révèlent que ces couches cristallisent dans la phase hexagonale α lorsque la teneur en Nb est comprise entre 3 et 9 % at. On peut également constater que les couches contenant plus de 9 % at. cristallisent dans la phase cubique-centré β . Les résultats de l'affinement des diffractogrammes par le logiciel MAUD montrent la présence de la phase α en quantités négligeables dans les couches Ti_x-Nb_{1-x} dont la concentration de niobium est comprise dans la plage 17-29 % at. (Tableau II.5).

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en Nb est montrée sur la figure II.14. Le rapport entre les deux paramètres de maille de la phase hexagonale α (c/a) ne varie pas significativement avec l'ajout de niobium.

Le paramètre de maille de la phase cubique-centré β (Figure II.14.b), quant à lui, augmente de manière significative lorsque la concentration en Nb augmente de 17 à 22 % at. Une addition supplémentaire de Nb engendre une diminution de paramètre de maille suivie d'une augmentation moins significative. L'augmentation du paramètre de maille de la phase austénitique β avec l'ajout de Nb lorsque la concentration de ce dernier est comprise dans les deux gammes de concentration 17-22 et 29-34 (% at.) peut être également due à la substitution du Ti par Nb. En revanche, la diminution du paramètre de maille constatée lorsque la concentration de Nb augmente de 22 à 29 % at. reste inexpliquée.

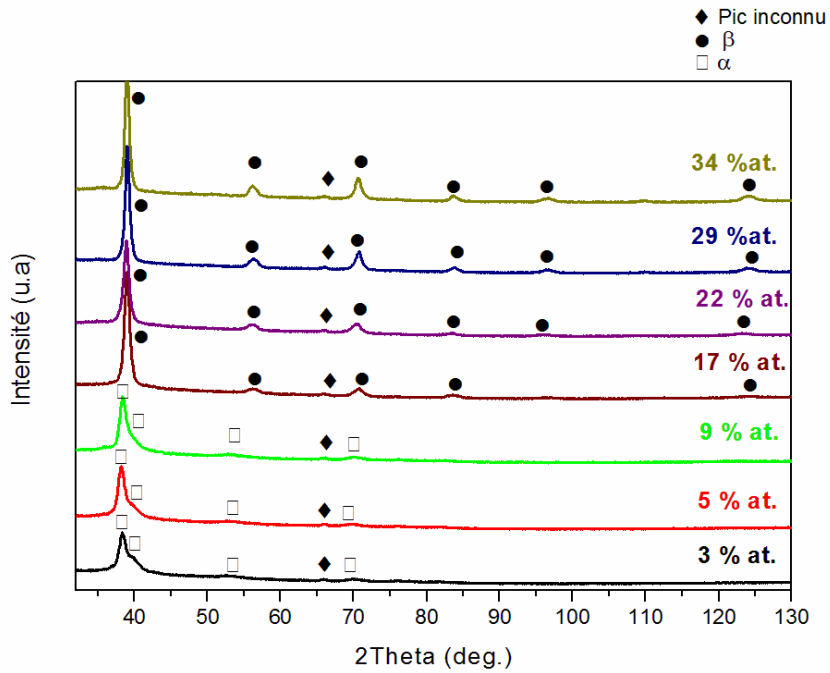


Figure II.13 Diffractogrammes de rayons X des couches Ti_x-Nb_{1-x} , déposées à une pression de 0,43 Pa, une tension de polarisation nulle et un débit d'argon de 50 sccm, pour différentes teneurs en niobium. Le pic inconnu est probablement lié au détecteur.

Tableau II.5 Résultats de l'affinement de structure, effectué par le logiciel MAUD. Les proportions de phases sont exprimées en volume.

% at. Nb	Proportion de phases		Paramètres de maille (Å)		Taille de cristallites (Å)		Microdéformation (%)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
3	100	-	a=3.52 c=3.5	-	986	-	0.9	-
5	100	-	a=3.48 c=3.59	-	1209	-	0.84	-
9	100	-	a=3.51 c=3.5	-	1252	-	0.79	-
17	6	94	-	a=3.262	-	1190	-	0.4
22	4.5	95.5	-	a=3.276	-	1991	-	0.5
29	1.6	98.4	-	a=3.265	-	1995	-	0.3
34	0	100	-	a=3.267	-	2056	-	0.2

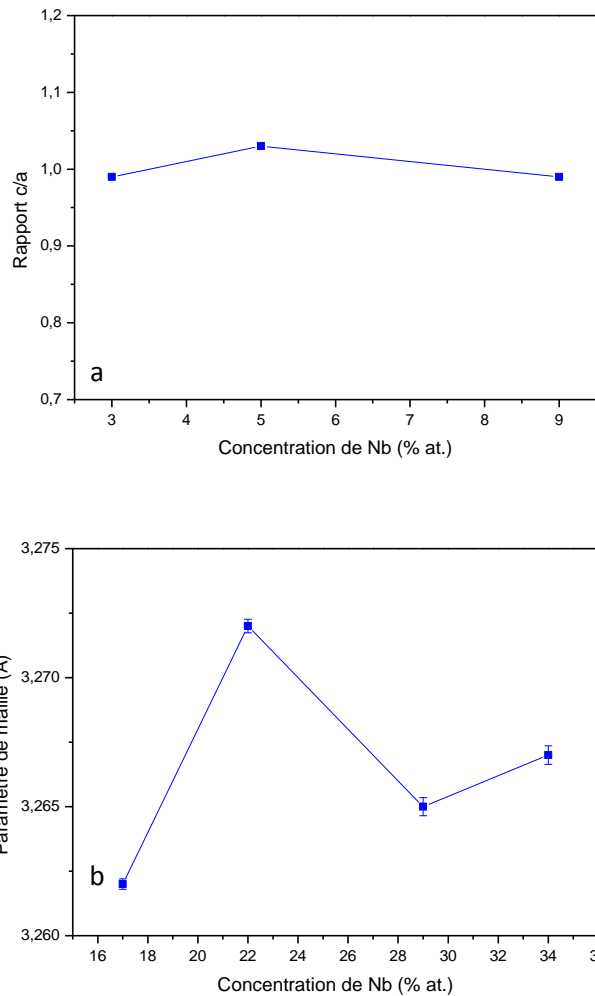


Figure II.14 Evolution des paramètres de maille (a) phase α (b) phase β pour les couches Ti_x-Nb_{1-x} déposées à 0,43 Pa et 0V.

D'après les résultats de l'affinement de structure, réalisé par le logiciel MAUD, montrés dans le [tableau II.5](#), la taille de cristallites de la phase α augmente avec l'ajout de Nb. En ce qui concerne la phase β , la taille de cristallites augmente de manière significative lorsque la concentration de Nb augmente de 17 à 22 % at. Une stabilisation est observée lorsque la concentration de Nb varie de 22 à 34 % at. L'augmentation de la taille de cristallites avec l'ajout de Nb peut être la conséquence de l'augmentation en termes d'énergie apportée au film au cours de sa croissance, induisant une augmentation de la mobilité des adatoms. En effet, le flux des ions d'argon neutralisés et réfléchis par la cible augmente avec l'augmentation du rapport M_t/M_g , où M_t est la masse atomique moyenne du matériau à déposer et M_g est celle du gaz [59-60], ce qui se traduit par l'augmentation de l'intensité du bombardement atomique du film en croissance. L'atome de Nb est plus lourd que celui de Ti.

Le rapport Mt/Mg augmente donc avec l'augmentation de la concentration de Nb. L'augmentation de la mobilité des adatoms peut également favoriser la réduction des microdéformations, par migration, lorsque la concentration de Nb augmente.

Comme dit précédemment dans le chapitre 1, la phase austénitique β est sujette à une transformation de phase martensitique induite sous contrainte, ce qui lui confère l'effet superélastique. Ainsi, seules les figures de pôles des films ayant une structure austénitique ont été déterminées. La [figure II.15](#) montre les figures de pôles $\{110\}$, $\{100\}$ et $\{111\}$ des couches Ti-17Nb et Ti-34Nb (% at.). Ces figures de pôles ont été recalculées à partir des figures expérimentales $\{100\}$ en utilisant le logiciel MAUD. Pour la couche Ti-17Nb, la phase β présente une fibre $\{100\}$, légèrement décalée par rapport à la normale à la surface ([figure II.15.a](#)). On peut voir notamment que la symétrie de révolution autour de l'axe de fibre n'est pas complète et qu'il existe un renforcement des pôles $\{110\}$ dans le plan de basculement de l'axe de fibre.

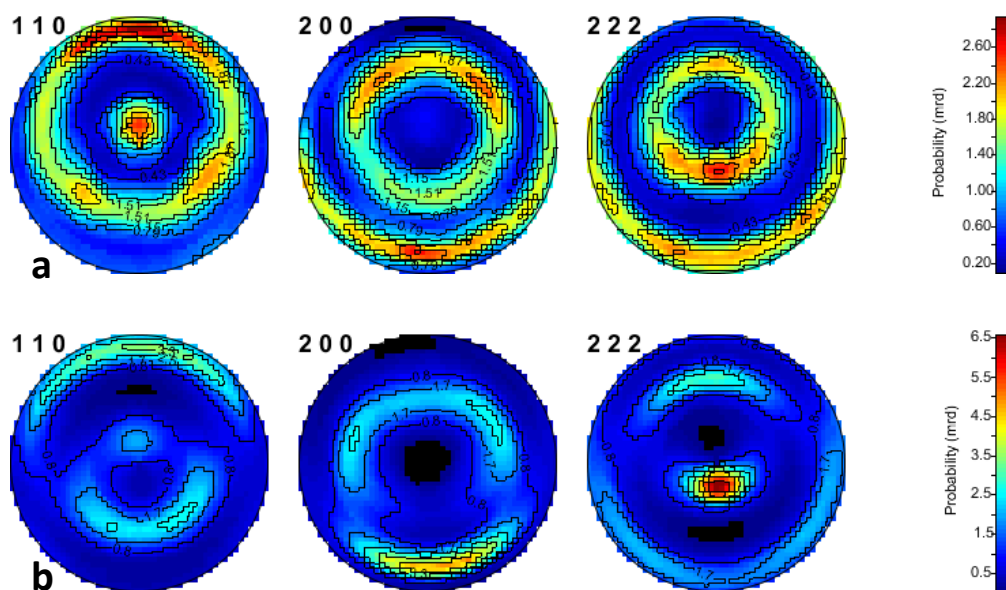


Figure II.15 Figures de pôles $\{110\}$, $\{100\}$ et $\{111\}$ des couches (a) Ti-17Nb et (b) Ti-34Nb (% at. Pour une tension de polarisation nulle, une pression de 0,43 Pa et un débit d'argon de 50 sccm.

En ce qui concerne la couche Ti-34Nb, La fibre $\{110\}$, décalée par rapport à la normale à la surface, est présente mais de manière assez faible ([figure II.25.b](#)). On peut également observer une autre composante de texture qui pourrait être une fibre $\{111\}$ dont l'axe est la normale à la surface de l'échantillon. Cette composante était perceptible dans la

couche Ti-17Nb mais est ici nettement plus forte. Globalement, l'intensité de la texture de la couche à 34%Nb est nettement plus forte que celle à 17%Nb (6,5 mrd au lieu de 2,9 mrd).

Selon Pelleg et al. [61], la texture des couches minces est le résultat d'une compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de déformation, lorsque la mobilité des adatoms est suffisamment élevée. Ainsi, les matériaux cubiques centrés tendent à croître avec les plans {110}, ayant l'énergie de surface la plus faible, parallèles à la surface de l'échantillon lorsque l'énergie de surface est dominante. Lorsque l'énergie de déformation augmente et devient plus importante que l'énergie de surface, un changement de texture se produit. Cette fois-ci, la croissance des grains s'effectue selon la direction des plans ayant l'énergie de déformation la plus faible, i.e les plans {111} dans un système CC. Ainsi, le modèle de Pelleg pourrait expliquer la transition de texture {110} vers {111} lorsque la teneur en niobium augmente de 17 à 34 % at. En effet, l'intensification du bombardement atomique conduit à l'augmentation de l'énergie de déformation dans la couche. Toutefois, il convient de souligner que l'exactitude du modèle de Pelleg a été discutée par Petrov et al. [62], Mahieu et Depla [51] et Abadias et Tse [63]. En effet, Abadias et al [63-64] ont étudié, à l'aide de la diffraction des rayons X, les contraintes résiduelles dans des couches TiN texturées élaborées par pulvérisation cathodique. L'analyse des contraintes de ces couches, ayant une texture mixte {200} et {111}, a montré que les grains orientés {111} sont plus contraints que ceux orientés {200}. En suivant le modèle de Pelleg, la transition {200} vers {111} dans les matériaux cubiques faces centrées se fait dans le but de minimiser l'énergie de déformation. Ceci est en contradiction avec les résultats d'Abadias et al. Plus précisément, selon Abadias et al. le passage à une texture {111} ne fait qu'accroître l'énergie de déformation. En outre, Petrov et al [65] et Iordanova et al [66] ont observé la même chose qu'Abadias et al. Le modèle de Pelleg et al. est donc contesté.

II.3.2.2 Couches Ti-24Nb-(N)

a) Effet de l'ajout d'azote

L'étude microstructurale précédente sur l'effet du niobium a montré que l'ajout d'une quantité de niobium supérieure à 17 % at. permet l'obtention de la phase austénitique β . Dans l'optique d'optimiser les propriétés des couches binaires Ti-Nb, de petites quantités d'azote ont été ajoutées. La figure II.16 montre l'évolution de la structure des couches Ti-24Nb-(N) en fonction du débit d'azote introduit dans l'enceinte, les couches déposées avec 0 et 1 sccm d'azote cristallisent dans la phase cubique centrée (β). Cependant, on constate la formation du

nitruure de titane Ti_2N pour les débits d'azote supérieurs, i.e 2 et 3sccm. On peut notamment constater que les pics de la phase β se décalent vers des angles inférieurs avec l'ajout d'azote. Ceci signifie que le paramètre de maille de la phase β augmente avec l'ajout d'azote, ce qui peut être la conséquence de l'introduction des atomes d'azote dans les sites interstitiels de la phase β . En ce qui concerne la taille des cristallites et les microdéformations de la phase β (Tableau II.6), celles-ci varient de 23 à 12 nm et de 0,005 à 0,01, respectivement. L'azote semble favoriser l'affinement du grain avec une augmentation significative des microdéformations.

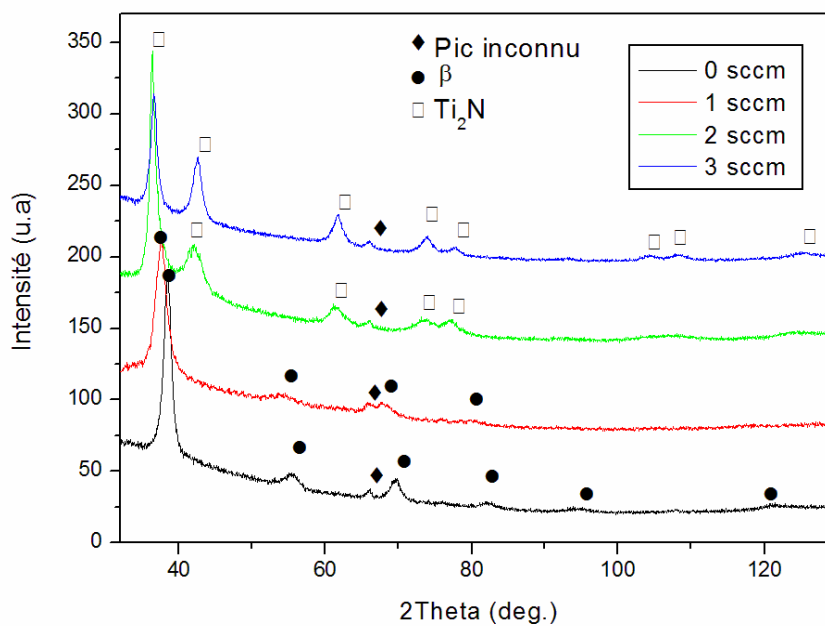


Figure II.16 Influence de l'ajout d'azote sur la microstructure des couches Ti-24Nb-(N) pour une pression de 0,2 Pa, une tension de polarisation nulle et un débit d'argon variable entre 19 et 24 sccm.

Tableau II.6 Résultats de l'affinement de structure des couches Ti-24Nb-(N) avec l'ajout d'azote, effectué par le logiciel MAUD.

Débit d'azote (sccm)	Phases cristallines	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformations
0	β	3,31	23	0,005
1	β	3,38	12	0,01
2	Ti_2N	-	-	-
3	Ti_2N	-	-	-

La figure II.17 montre les figures de pôles $\{110\}$, $\{111\}$ et $\{100\}$ des couches Ti-24Nb-(N) déposées à 0,2 Pa sans azote et 1 sccm. La couche déposée sans l'ajout d'azote possède deux composantes de texture, i.e $\{111\}$ et $\{100\}$ (figure II.32.a). En revanche, la couche déposée avec 1 sccm d'azote possède une fibre $\{110\}$ (figure II.32.b). Toutefois, ces textures restent d'intensité assez faible (1,3 mrd).

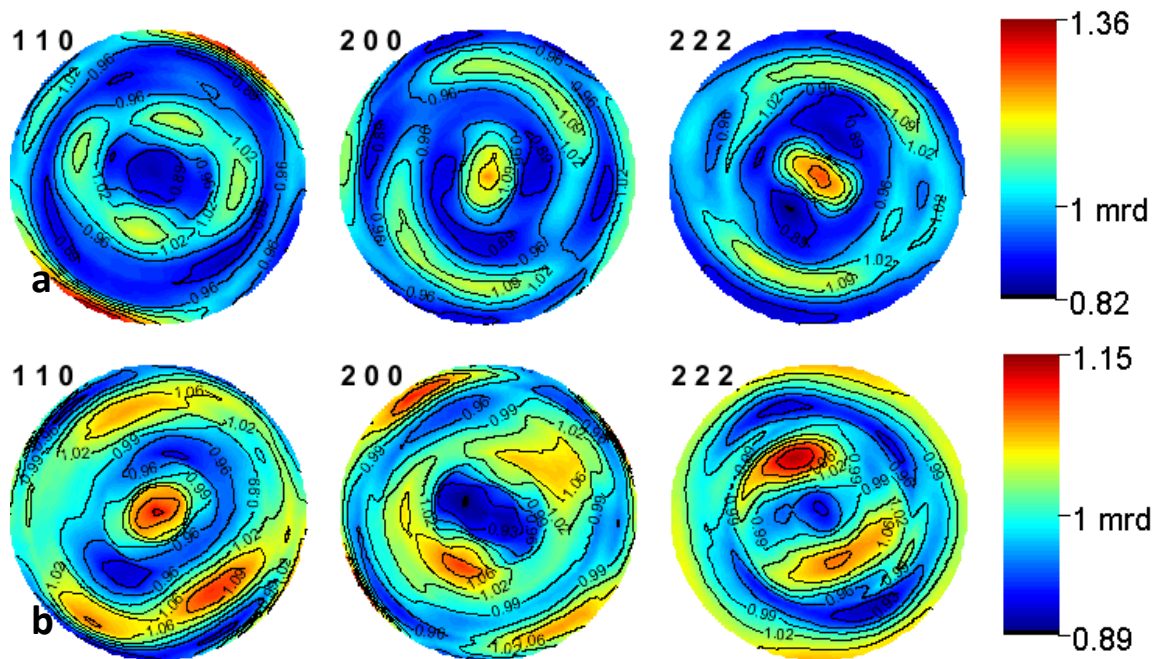


Figure II.17 Figures de pôles $\{110\}$, $\{111\}$ et $\{100\}$ des couches Ti-24Nb-(N) déposées avec deux débit d'azote différents, (a) 0 sccm et (b) 1 sccm pour une pression de 0,2 Pa, une tension de polarisation nulle et un débit d'argon variable entre 19 et 24 sccm.

Kajikawa et al [67] ont rapporté l'effet de la mobilité des adatoms sur la texture. (i) Lorsque la mobilité surfacique des adatoms est faible, la diffusion surfacique entre les plans d'un même grain se produit en favorisant une orientation préférentielle selon la direction des plans ayant la plus faible diffusivité de surface. (ii) Lorsque la mobilité surfacique est suffisamment élevée, la diffusion de surface entre les grains se produit. Par conséquent, les grains tendent à croître selon la direction des plans ayant la plus basse énergie de surface. Ainsi, l'apparition de la fibre $\{110\}$ dans la couche Ti-24Nb-(N) déposée avec 1 sccm d'azote peut être due au fait que la mobilité surfacique des adatoms soit assez élevée pour permettre la diffusion intergranulaire. Il en résulte une croissance de grains selon la direction des plans ayant l'énergie de surface la plus faible, en l'occurrence les plans $\{110\}$. A noter que dans les matériaux cubiques centrés, les plans $\{110\}$ sont les plans les plus denses. Ainsi, ils possèdent l'énergie de surface la plus basse [68].

b) Effet de la tension de polarisation du substrat

Les diffractogrammes des couches Ti-24Nb-(N) déposées avec 1 sccm d'azote et à différentes tensions de polarisation sont montrés sur la [figure II.18](#). On peut voir que l'ensemble de couches présente une structure cubique centrée dont le paramètre de maille ([tableau II.7](#)) diminue d'abord lorsque la tension de polarisation appliquée est de l'ordre de -100 V. Celui-ci augmente ensuite pour des tensions de polarisation plus élevées ; i.e. -200 et -300 V.

La [figure II.19](#) montre l'évolution de la taille des cristallites et des microdéformations. La taille des cristallites diminue avec la tension de polarisation et la couche tend vers un état amorphe. En revanche, les microdéformations augmentent. Avec l'augmentation de la tension de polarisation du substrat, le flux et l'énergie des ions attirés vers le substrat augmente. Ceci entraîne une augmentation des sites de nucléation de sorte que la croissance des cristallites est limitée [69-70]. Le degré accru d'impact d'ions sur le film en croissance peut aussi expliquer l'augmentation des microdéformations avec la tension de polarisation.

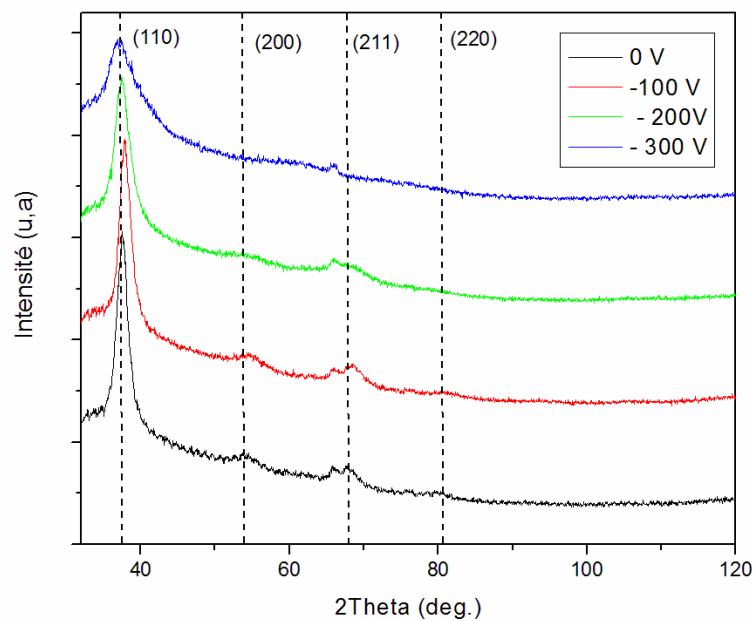


Figure II.18 Influence de la tension de polarisation sur la microstructure des couches Ti-24Nb-(N) pour un débit d'azote de 1sccm, une pression de 0,2 Pa et un débit d'argon de 20 sccm.

Tableau II.7 Evolution du paramètre de maille en fonction de la tension de polarisation

Couches	Conditions de dépôt		Composition Chimique		Paramètre de maille (Å)
	Pression (Pa)	Tension (-V)	Ti	Nb	
1	0.2	0	76	24	3.38
2	0.2	100	75.8	24.2	3.35
3	0.2	200	76	24	3.38
4	0.2	300	76.3	23.7	3.37

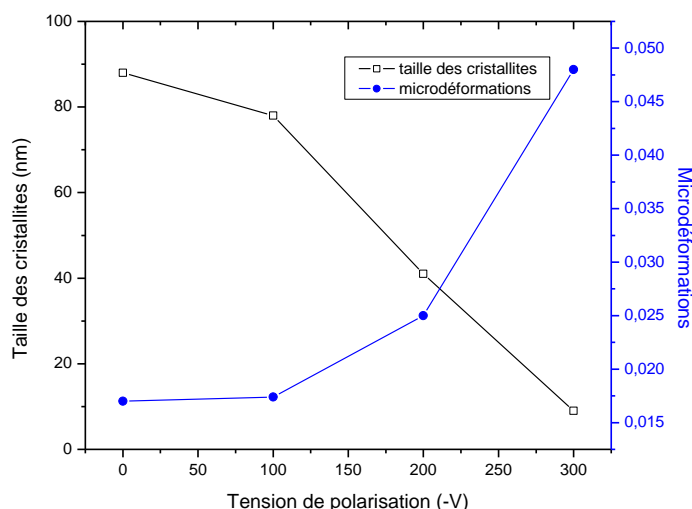


Figure II.19 Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations des couches Ti-24Nb-(N) en fonction de la tension de polarisation pour un débit d'azote de 1scm, une pression de 0,2 Pa et un débit d'argon de 20 scm.

Les figures de pôles $\{110\}$, $\{100\}$, et $\{111\}$ des couches Ti-24Nb-(N) déposées avec 1 sccm d'azote et à différentes tensions de polarisation (figure II.20) révèlent la présence d'une texture de fibre $\{110\}$ avec une symétrie de révolution imparfaite pour la couche déposée à -100 V (figure II.20.a). En revanche, la couche déposée à -300 V possède une nouvelle composante de texture. Elle possède, en effet, une fibre $\{100\}$ (figure II.20.b). Mais comme précédemment les intensités de texture restent faibles.

La disparition de la texture des plans les plus denses et l'apparition de celle des moins denses lorsque le bombardement de la couche en croissance est très important, typiquement lorsque une tension de polarisation assez importante est appliquée, est un phénomène communément connu dans la littérature [71-72]. L'explication par la plupart des auteurs est basée sur l'effet de l'anisotropie de collision. L'énergie très importante des ions est, selon ceux-ci, répartie sur de grandes profondeurs pour les plans les plus ouverts, ce qui donne lieu

à moins de distorsion de réseau pour ces plans. De cette manière, la disparition de la texture $\{110\}$ peut être due à l'effet de l'anisotropie de collision. L'application d'une tension de polarisation conduit à l'intensification du bombardement de la couche en croissance. Les plans les plus denses, i.e $\{110\}$, sont donc plus sensibles au bombardement que les autres plans.

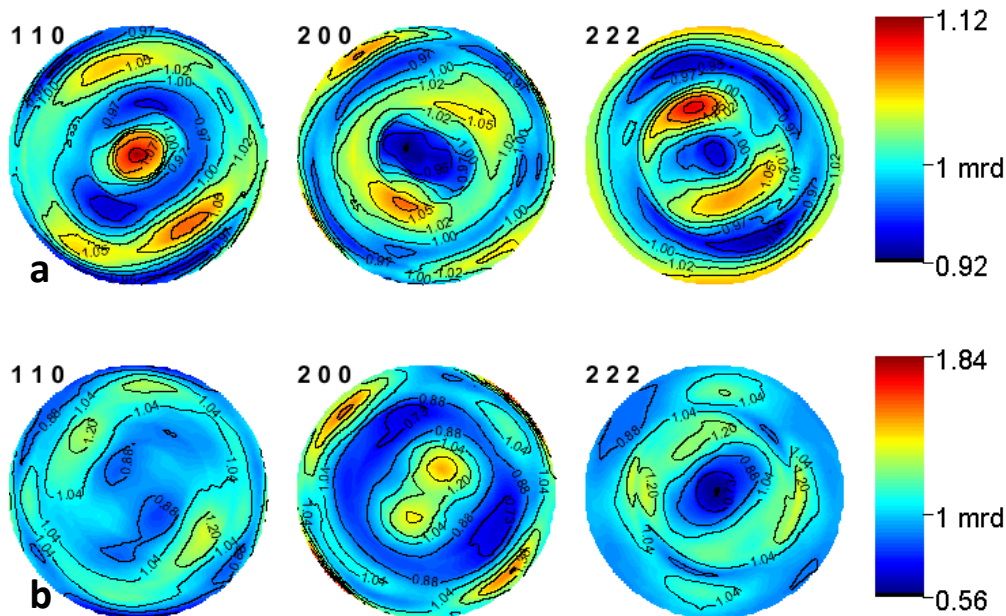


Figure II.20 Figures de pôles $\{110\}$, $\{100\}$, et $\{111\}$ des couches Ti-24Nb-(N) déposées avec 1 sccm d'azote et à différentes tensions de polarisation (a) -100 V (b)-300 V pour une pression de 0,2 Pa et un débit d'argon de 20 sccm.

II.3.2.3 Couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)

a) Effet de la pression de travail

L'état microstructural des couches TNTZ déposées à différentes pressions de travail (figure II.21) révèle une structure monophasée de type cubique centré (β). Il s'avère que la cristallinité des couches TNTZ diminue quand la pression de travail augmente. L'état microstructural de la couche TNTZ déposée à 2 Pa est caractérisé par un seul pic de largeur importante, alors que les couches TNTZ déposées à des pressions de travail plus faibles montrent la présence de pics moins larges et plus intenses.

La figure II.22 montre l'évolution du paramètre de maille de la phase β en fonction de la pression de travail. Ce paramètre augmente légèrement avec la pression de travail. Par

exemple, ce paramètre est de l'ordre de 3,39 Å pour la couche TNTZ déposée à 0,2 Pa, et 3.41 Å pour celle déposée à 2 Pa.

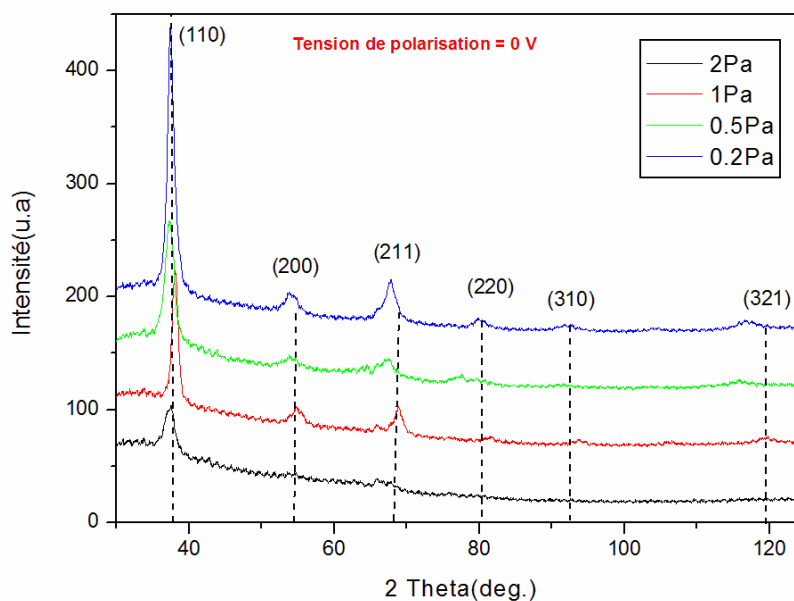


Figure II.21 Diffractogrammes des couches TNTZ déposées à différentes pressions de travail pour une tension de polarisation nulle et un débit d'argon variable entre 23 et 160 sccm .

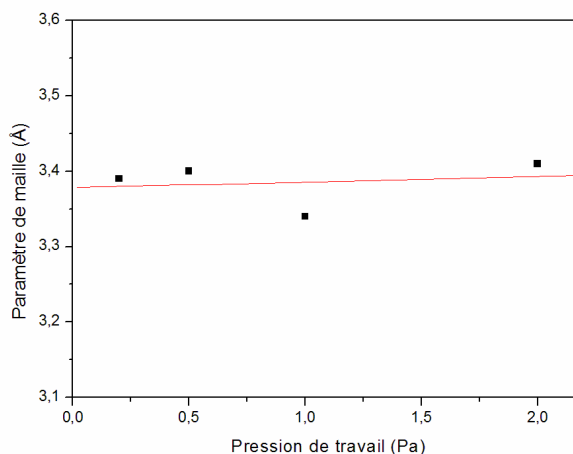


Figure II.22 Evolution du paramètre de maille en fonction de la pression de travail, pour les couches TNTZ.

La taille des cristallites et les microdéformations déterminées par le logiciel MAUD à partir des diffractogrammes des couches TNTZ sont présentées dans la [figure II.23](#). La taille des cristallites des films TNTZ augmente de 15 à 42 nm lorsque la pression de dépôt diminue

de 2 Pa à 0,2 Pa. La diminution de la pression de travail entraîne une augmentation du libre parcours moyen des espèces conduisant à l'augmentation de la mobilité de surfaces des adatoms [43]. Cela conduit à l'obtention des cristallites de taille plus importante.

En ce qui concerne les microdéformations, elles diminuent lorsque la pression de travail diminue. Cette diminution est due à la réduction des défauts ponctuels, liée à l'augmentation de la mobilité des adatoms.

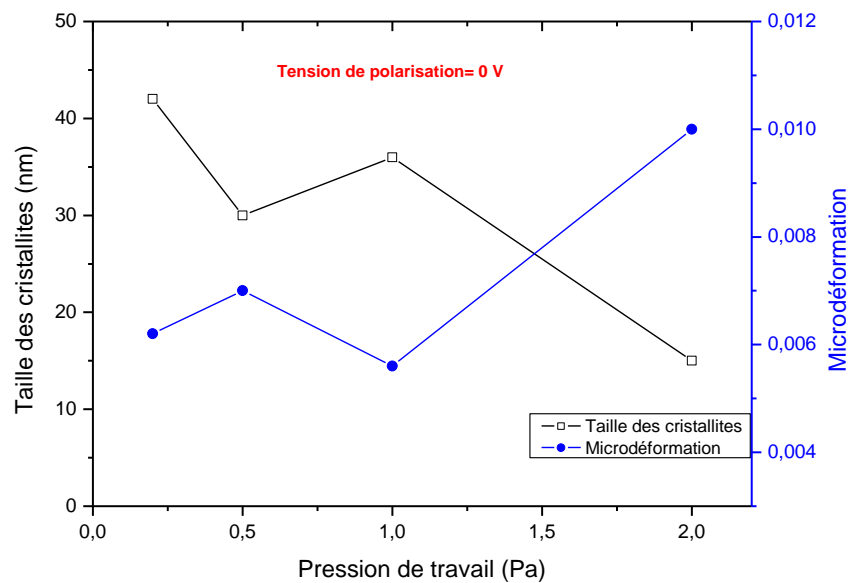


Figure II.23 Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction de la pression de travail.

La figure II.24 montre les figures de pôles $\{110\}$, $\{100\}$ et $\{111\}$ pour les couches TNTZ déposées à différentes pressions de travail. La couche déposée à 2 Pa montre la présence d'une fibre $\{100\}$ dont l'axe est la normale à la surface de l'échantillon (figure II.24.a). On peut voir notamment que la symétrie de révolution autour de l'axe de fibre n'est pas complète et qu'il existe un renforcement des pôles $\{100\}$ et $\{111\}$.

La figure II.24.b révèle la présence de deux composantes de texture pour la couche déposée à 0,5 Pa ; $\{100\}$ et $\{111\}$. La symétrie de révolution autour de l'axe de fibre n'est toujours pas complète.

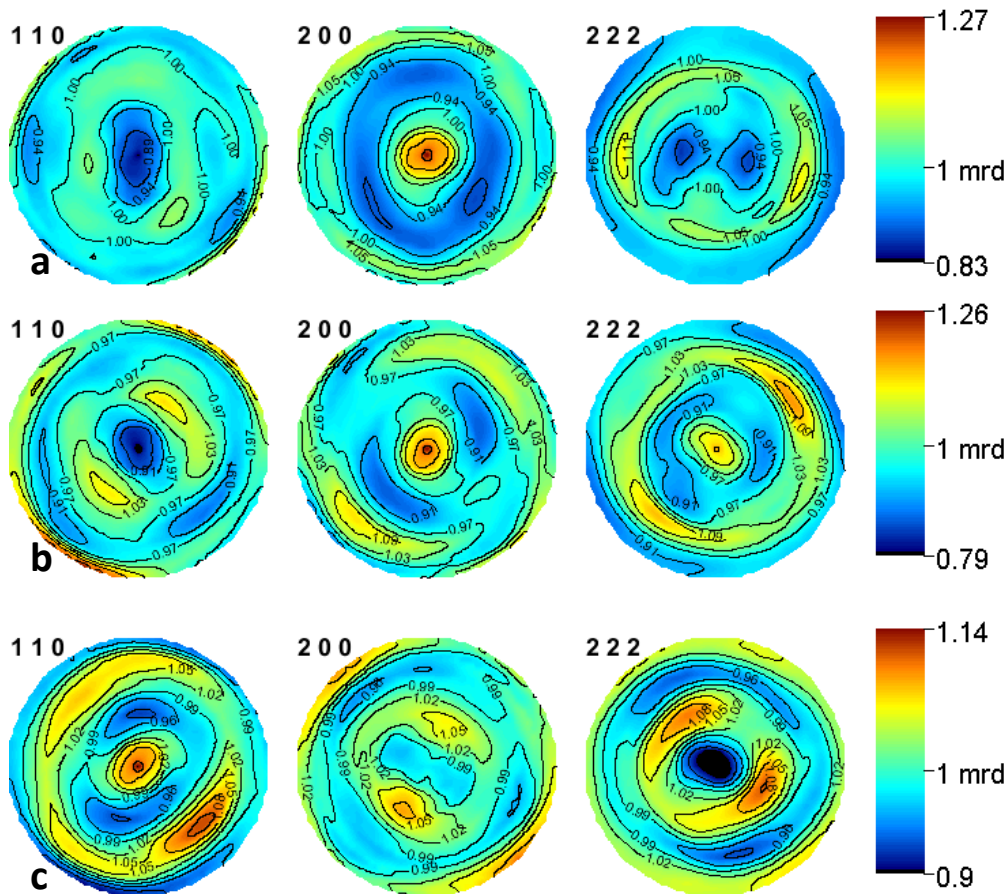


Figure II.24 Figures de pôles {110}, {100} et {111} pour les couches TNTZ déposées à 2 Pa (a), 0,5 Pa (b) et 0,2 Pa (c) pour une tension de polarisation nulle et un débit d'argon variable entre 23 et 160 sccm

Quant à la couche déposée à 0,2 Pa (figure II.24.c), elle possède une fibre {110} avec un renforcement des pôles {110}, {100} et {111}. Il est à noter que les textures des couches TNTZ déposées à différentes pressions de travail sont ni parfaites ni fortes. Elles se caractérisent par une symétrie de révolution autour de l'axe de fibre incomplète et une intensité assez faible.

Les changements de texture peuvent être expliqués par le modèle de Kajikawa, décrit précédemment dans la section II.3.2.2. En diminuant la pression de travail, le libre parcours moyen des espèces augmente, ce qui conduit à une augmentation de la mobilité surfacique des adatoms. Il en résulte un changement de texture. La texture est {111} et/ou {100} à faible mobilité et elle devient {110} lorsque la mobilité des adatoms est augmentée.

b) Effet de la tension de polarisation

La [figure II. 25](#) montre les diffractogrammes des couches TNTZ déposées à 0,2 Pa et à différentes tensions de polarisation. On peut constater que l'ensemble des couches possède une structure austénitique (β). On peut également constater que l'application d'une tension de polarisation négative entraîne un déplacement de pics vers des valeurs plus élevées de 2θ associé à une diminution du paramètre de maille de la phase β ([figure II.26](#)).

L'évolution de la taille des cristallites et des microdéformations est présentée dans la [figure II.27](#). L'augmentation de la tension de polarisation négative de 0 à -300 V induit, d'une part, une diminution de la taille des cristallites de 42 à 19 nm et, d'autre part, une augmentation de la microdéformation. Cette évolution a été également observée pour les couches Ti-24Nb-(N) (section II.3.2.2).

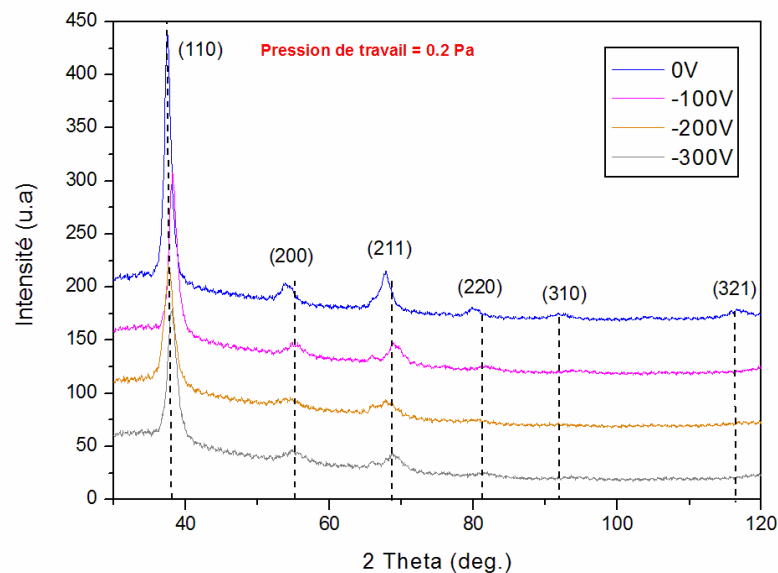


Figure II.25 Diffractogrammes des couches TNTZ à différentes tensions de polarisation pour une pression de 0,2 Pa et un débit d'argon de 23 scem.

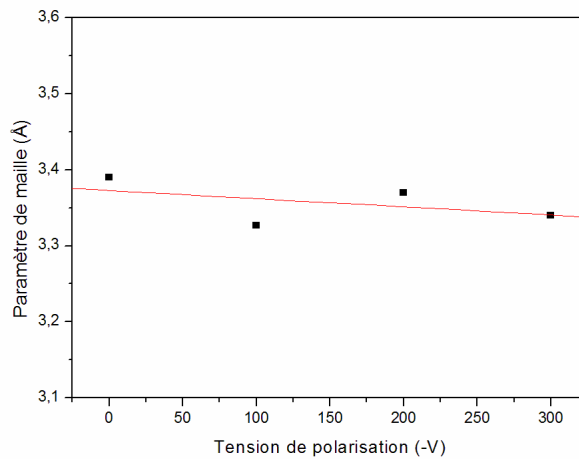


Figure II.26 Evolution du paramètre de maille en fonction de la tension de polarisation, pour les couches TNTZ pour une pression de 0,2 Pa et un débit d'argon de 23 sccm.

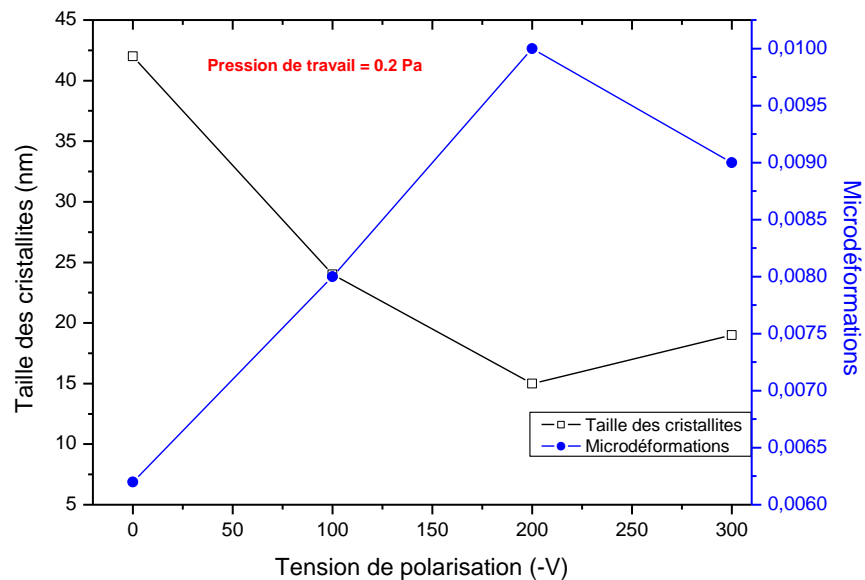


Figure II.27 Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations des couches TNTZ en fonction de la tension de polarisation pour une pression de 0,2 Pa et un débit d'argon de 23 sccm.

Il s'avère que la tension de polarisation a un effet significatif sur la texture des couches TNTZ. La [figure II.28.a](#) montre que la couche TNTZ déposée à 0,2 Pa et avec une tension de polarisation de l'ordre de -100 V possède deux pôles {111} proches au centre de la figure de pôles, ce qui pourrait être dû à la présence d'une fibre {111}. Lorsque la tension de

polarisation est augmenté à -200 V (figure II.28.b), on observe que la texture de la couche TNTZ est caractérisée par deux composantes {111} et {100}.

Comme expliqué précédemment dans la section II.3.2.2, la transition de texture {110} vers {111} et {100} pourrait s'expliquer par l'effet de l'anisotropie de collision.

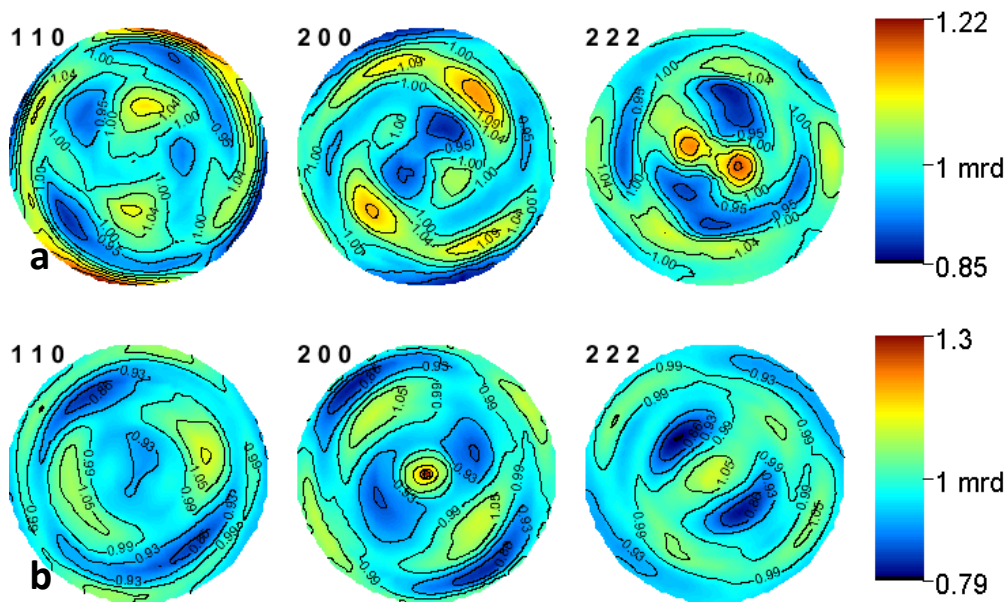


Figure II.28 Figures de pôles {110}, {100} et {111} pour les couches TNTZ déposées à 0,2 Pa et -100 V(a), 0,2 Pa et -200 V(b) un débit d'argon de 23 sccm.

c) Effet de l'ajout d'oxygène

De nombreuses études dans la bibliographie ont montré que l'ajout de petites quantités d'oxygène permet d'améliorer de manière significative les propriétés mécaniques du Gum Metal, notamment l'effet superélastique [27]. De ce fait, des couches TNTZ ont été élaborées à 0,2 Pa et avec différents débits d'oxygène. La figure II.29 montre les diffractogrammes de ces couches. La couche déposée avec 2 sccm d'oxygène semble amorphe ou nanocristalline et le traitement de son diffractogramme est impossible. En ce qui concerne l'évolution du paramètre de maille, il diminue légèrement avec l'ajout d'oxygène (figure II.30).

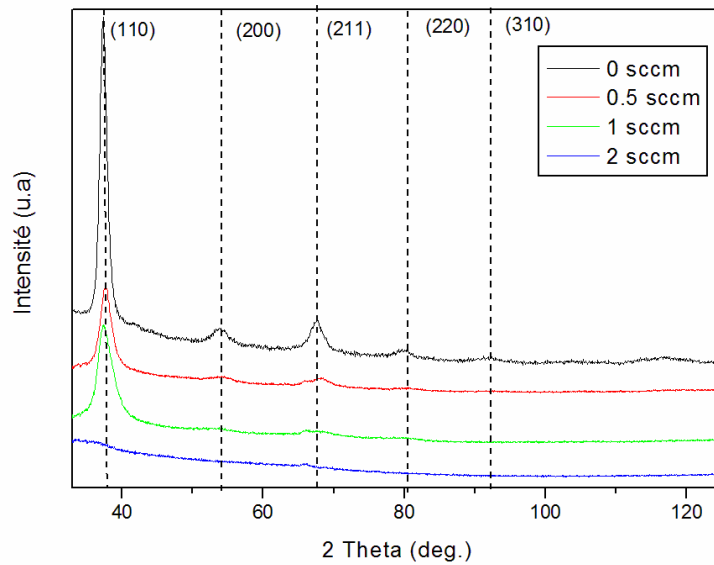


Figure II.29 Diffractogrammes des couches TNTZ déposées avec différents débits d'oxygène pour une pression de 0,2 Pa, une tension de polarisation nulle et un débit d'argon de 23 sccm.

La figure II.31 illustre l'évolution de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction des débits d'oxygène. La taille des cristallites de couches TNTZ diminue de 42 à 7 nm lorsque le débit d'oxygène augmente de 0 de 1 sccm. En revanche, les microdéformations augmentent considérablement avec l'ajout d'oxygène. Ce phénomène est bien connu dans les revêtements de pulvérisation enrichis en élément métalloïde [73].

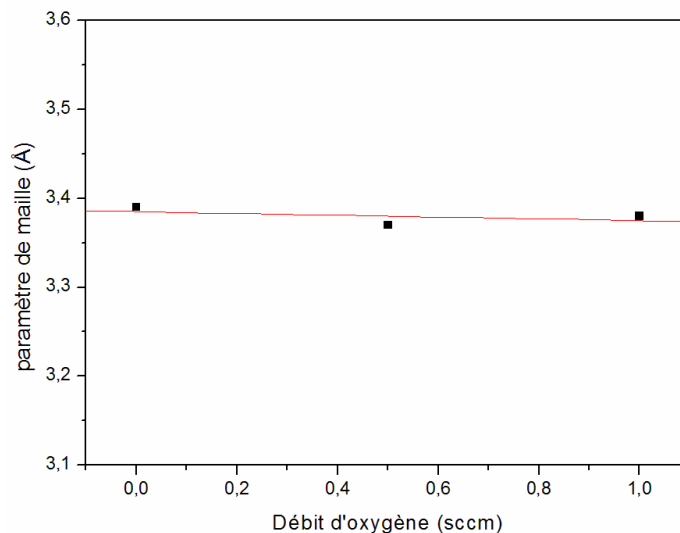


Figure II.30 Evolution du paramètre de maille en fonction du débit d'oxygène, pour les couches TNTZ déposées à 0,2 Pa.

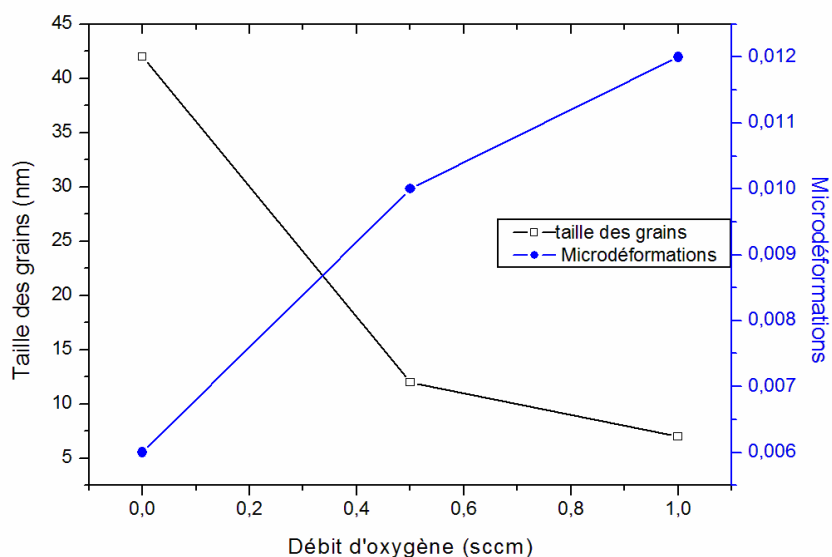


Figure II.31 Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations des couches TNTZ en fonction des débits d'oxygène pour une pression de 0,2 Pa.

La figure II.32 montre les figures de pôles des couches TNTZ déposées à 0,2 Pa et avec différents débits d'oxygène. Contrairement à la couche TNTZ déposée sans l'ajout d'oxygène (Figure II.24.C), les deux couches contenant de l'oxygène possèdent une texture aléatoire. L'apparition de textures isotropes dans les couches TNTZ contenant de l'oxygène est probablement liée à la diminution de la taille des grains, favorisant le désordre.

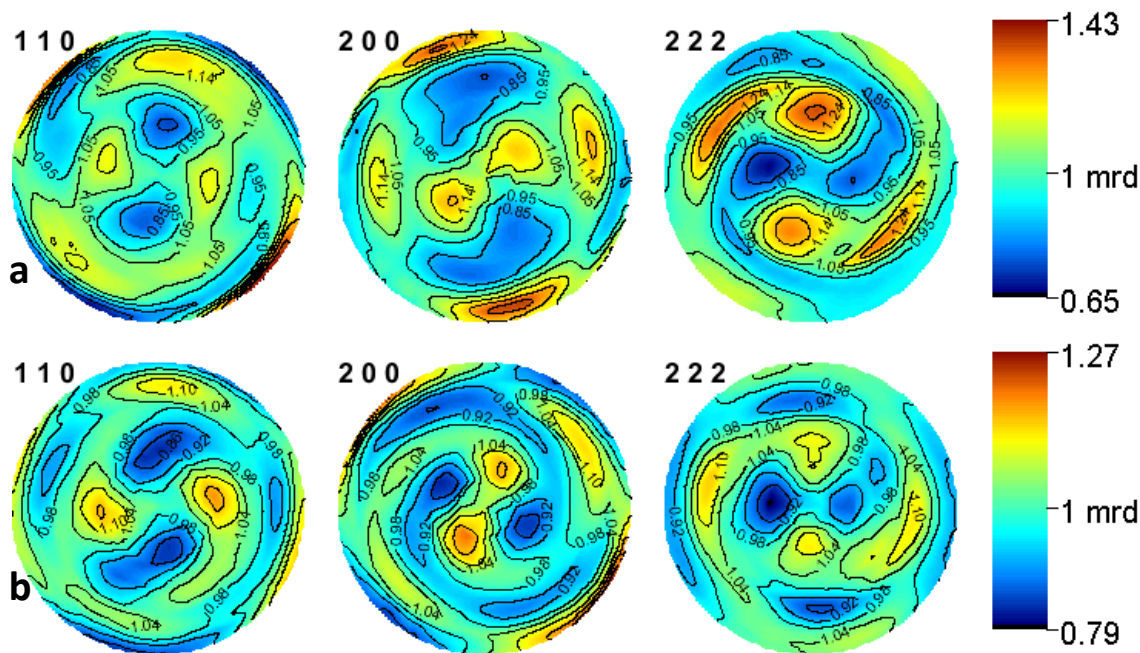


Figure II.32 Figures de pôles {110}, {100} et {111} pour les couches TNTZ déposées à 0,2 Pa et avec différents débits d'oxygène (a) 0,5 sccm, (b) 1 sccm.

II.3.3 Conclusion partielle

L'étude microstructurale, présentée dans cette partie, a révélé que les couches binaires Ti_x-Nb_{1-x} possèdent une structure β lorsque la concentration de niobium est supérieure ou égale à 17 % at. L'ajout de 1 sccm d'azote dans l'enceinte pour élaborer les couches Ti-24Nb-N permet de stabiliser la phase austénitique β avec des grains plus fins. Cependant, la structure est complètement composée de nitrure de titane Ti_2N lorsque le débit d'azote est supérieur à 1 sccm. L'application d'une tension de polarisation a pour effet d'affiner la taille des grains.

Quant aux couches quaternaires TNTZ, ayant la même composition chimique que le Gum Metal, elles ont une structure austénitique β . La pression de travail, la tension de polarisation du substrat ainsi que l'ajout d'oxygène semblent avoir une influence significative sur la microstructure de ces couches. La couche déposée à une pression de travail assez élevée, i.e 2 Pa, possède des grains cristallographiques de taille de quelques nanomètres (10 nm environ). La réduction de la pression de travail a pour effet de favoriser la formation de grains plus gros. Cependant, l'application d'une tension de polarisation sur le substrat ou l'ajout de petites quantités d'oxygène favorisent l'affinement des grains.

La croissance des grains est contrôlée par la mobilité des adatoms et le nombre de sites de nucléation. La réduction de la pression de travail entraîne une augmentation de la mobilité des adatoms. Ces derniers peuvent donc migrer sur des distances plus importantes, conduisant à la formation de grains plus gros. L'application d'une tension de polarisation du substrat a pour effet d'augmenter à la fois la mobilité des adatoms et le nombre de sites de nucléation. Dans ce dernier cas, la croissance des grains est limitée. Une diminution de la taille des grains est donc attendue.

La texture des couches binaires Ti_x-Nb_{1-x} dépend de la concentration de niobium. La couche contenant 17 % at. possède une texture {110}, alors que celle qui contient 34 % at. présente une texture {111}. La couche Ti-24Nb déposée à 0,2 Pa possède deux composantes de texture, i.e {111} et {100}. L'ajout de 1 sccm d'azote favorise la formation d'une texture {110}. L'application d'une tension de polarisation sur le substrat assez élevée conduit à la disparition de la texture {110} et favorise l'apparition d'une texture {100}.

Les couches TNTZ déposées à des pressions de travail assez élevées, i.e 2 et 0,5 Pa, possèdent une texture {100} ou bien un mélange entre {111} et {100}. Cependant, la couche déposée à une pression plus basse, i.e 0,2 Pa, possède une texture {110}. L'intensification du

bombardement de la couche en croissance, par l'application d'une tension de polarisation sur le substrat conduit à la détérioration des plans les plus denses, en l'occurrence les plans {110}. Ainsi, la texture est {100} ou un mélange entre {111} et {100}. Il a été également trouvé que l'ajout d'oxygène conduit à la formation d'une texture aléatoire.

La texture des couches à structure austénitique dépend en effet de la mobilité des adatoms. Lorsque la mobilité surfacique des adatoms est faible (pression de travail assez élevée), la diffusion surfacique entre les plans se produit en favorisant une orientation préférentielle selon la direction des plans ayant la plus faible diffusivité de surface, i.e {110} et {111}. Lorsque la mobilité surfacique est suffisamment élevée, la diffusion de surface entre les grains se produit. Par conséquent, les grains tendent à croître selon la direction des plans ayant la plus basse énergie de surface, i.e {110}. Le modèle de Kajikawa peut alors expliquer l'évolution observée [67]. L'intensification du bombardement de la couche en croissance, par l'application d'une tension de polarisation importante, conduit à la détérioration de ces plans, le modèle associé à l'anisotropie de collision semble alors applicable [71-72].

II.4 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, la technique ainsi que les conditions d'élaboration des couches superélastiques à base de titane ont été abordées. Une étude structurale consistant à étudier la morphologie et la microstructure de ces couches a été également présentée dans ce chapitre.

Conformément à la bibliographie, la morphologie dépend essentiellement de la mobilité des adatoms. Autrement dit, à faible mobilité, les couches déposées présentent une structure colonnaire avec une rugosité importante. Cependant, l'augmentation de la mobilité des adatoms, par réduction de la pression de travail ou/et application d'une tension de polarisation sur le substrat, favorise l'obtention d'une morphologie plus dense avec un état de surface moins rugueux. Il convient de noter que l'application d'une tension de polarisation du substrat assez élevée conduit à la pulvérisation de la couche en croissance par les ions d'argon.

La croissance des grains est contrôlée par deux paramètres : la mobilité des adatoms et le nombre de sites de nucléation. La réduction de la pression de travail entraîne une augmentation de la mobilité des adatoms. Ces derniers peuvent donc migrer sur des distances plus importantes, conduisant à la formation de grains plus gros. L'application d'une tension de polarisation du substrat a pour effet d'augmenter à la fois la mobilité des adatoms et le

nombre de sites de nucléation, dans ce cas, l'augmentation du bombardement ionique peut conduire à une diminution de la taille moyenne des cristallites. L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la tension de polarisation est donc le résultat de la compétition entre la mobilité des adatoms et le nombre de sites de nucléation.

La texture des couches à structure austénitique dépend également de la mobilité des adatoms. Lorsque la mobilité surfacique des adatoms est faible (pression de travail assez élevée), la diffusion surfacique entre les plans d'un même grain se produit en favorisant une orientation préférentielle selon la direction des plans ayant la plus faible diffusivité de surface, i.e {110} et {111}. Lorsque la mobilité surfacique est suffisamment élevée, la diffusion de surface entre les grains se produit. Par conséquent, les grains tendent à croître selon la direction des plans ayant la plus basse énergie de surface, i.e {110}. L'intensification du bombardement de la couche en croissance, par l'application d'une tension de polarisation très importante importante, conduit à la détérioration de ces plans.

Chapitre 3 :

Propriétés mécaniques des couches déposées

Contenu

III.1 Introduction.....	74
III.2 Contraintes résiduelles.....	74
III.2.1 Méthode de la courbure	74
III.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	75
III.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)	76
III.2.4 Couches Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta (TNTZ)	79
III.2.5 Conclusion partielle	82
III.3 Dureté et module d' Young	83
III.3.1 Technique de mesure	83
III.3.2 Dureté et module d' Young des couches Ti_x-Nb_{1-x}	87
III.3.3 Dureté et module d'Young des couches Ti-24Nb-(N).....	88
III.3.4 Dureté et module d' Young des couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ).....	90
III.3.5 Conclusion partielle	93
III.4 Etude de l'anisotropie élastique des couches déposées.....	93
III.4.1 Élasticité du monocristal	94
III.4.2 Calcul des tenseurs de raideur et de souplesse des films	97
III.4.3 Comparaison avec les résultats de la nanoindentation instrumentée	102
III.4.4 Conclusion partielle	106
III.5 Conclusion	107

III.1 Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la caractérisation mécanique des couches déposées. Il s'articule en trois parties. La caractérisation des contraintes résiduelles sera présentée dans la première partie. La seconde partie est consacrée à la caractérisation de la dureté et du module d'Young par nanoindentation. Enfin, une étude d'anisotropie élastique sera réalisée dans la troisième partie.

L'objectif est d'établir les liens entre ces propriétés, les caractéristiques structurales et morphologiques abordées au chapitre 2 et les paramètres d'élaboration de ces matériaux.

III.2 Contraintes résiduelles

III.2.1 Méthode de la courbure

Dans une couche mince, les contraintes résiduelles peuvent être représentées par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Où les directions x et y sont dans le plan de la couche, tandis que la direction z est la normale à la surface de la couche.

En supposant que la contrainte est plane et biaxiale et qu'elle présente une symétrie de révolution, on peut écrire : $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ et $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$. Le tenseur des contraintes s'écrit donc comme suit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

En tenant compte de cette écriture et lorsque le rapport entre l'épaisseur du substrat et celle de la couche déposée est assez important, la formule de Stoney [74] est applicable :

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \frac{t_s^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right) \quad 3.1$$

Où $E/(1-\nu)$ est le module biaxial du substrat, E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du substrat. t_s et t_f sont les épaisseurs du substrat et de la couche, respectivement. R_a et R_b sont les rayons de courbure du substrat après et avant élaboration, respectivement. Le comportement du substrat est supposé isotrope. Il est à noter que dans le cadre de cette étude, des substrats en fer de dimensions $40 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ ont été utilisés. Le rayon de courbure et l'épaisseur du film ont été mesurés à l'aide d'un profilomètre tactile de marque altisurf 500. Le coefficient de Poisson du substrat est pris égal à 0,32.

Par convention, les contraintes de tension conduisant à l'obtention d'un rayon de courbure du substrat concave après dépôt sont considérées positives, tandis que les contraintes de compression avec un rayon de courbure convexe sont considérées négatives (figure III.1).

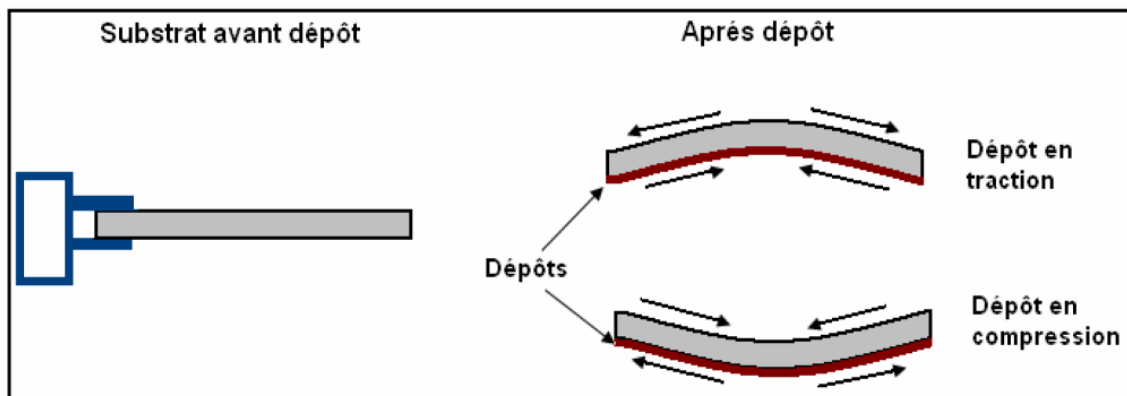


Figure III.1 Représentation schématique de substrats avant et après dépôt avec des états de contraintes de tension et de compression [75]

III.2.2 Couches $\text{Ti}_x\text{-Nb}_{1-x}$

L'ajout de niobium semble avoir un effet significatif sur les contraintes résiduelles dans les couches $\text{Ti}_x\text{-Nb}_{1-x}$. La figure III.2 montre que les valeurs des contraintes de tension augmentent d'autant plus que la concentration de niobium est importante. En effet, le modèle le plus répandu pour l'explication de la présence des contraintes de tension dans les couches minces est celui de Hoffman [76-77]. Ce modèle relie l'apparition des contraintes de tension à l'interaction entre les colonnes morphologiques contiguës. En d'autres termes, des forces interatomiques agissent entre les colonnes morphologiques contiguës induisant une déformation élastique des bords de grains morphologiques. Cette déformation est compensée par des forces de tension intra-granulaire imposées par les forces d'adhésion de la couche au substrat. Ce modèle prend pour hypothèse que les forces d'adhésion sont supérieures à celles agissant entre les grains morphologiques. Ainsi, l'état de contraintes dans les couches $\text{Ti}_x\text{-}$

Nb_{1-x} , présentant une morphologie colonnaire, associée à la pression de travail assez élevée (0,43 Pa) et à l'absence de tension de polarisation, est cohérent avec ce modèle.

L'augmentation des valeurs des contraintes de tension peut être expliquée par l'intensification du bombardement de la couche en croissance avec l'ajout de niobium. Comme précisé précédemment dans la section II.3.2.1, ce bombardement est d'autant plus énergétique que le rapport M_t/M_g est important [59-60]. Ainsi les couches Ti_x-Nb_{1-x} deviennent de plus en plus denses, par insertion des particules dans le volume de celles-ci, avec l'augmentation de la concentration de niobium. Il en résulte une diminution de la distance inter-colonnaire, conduisant au développement des forces attractives d'autant plus fortes que cette distance est faible.

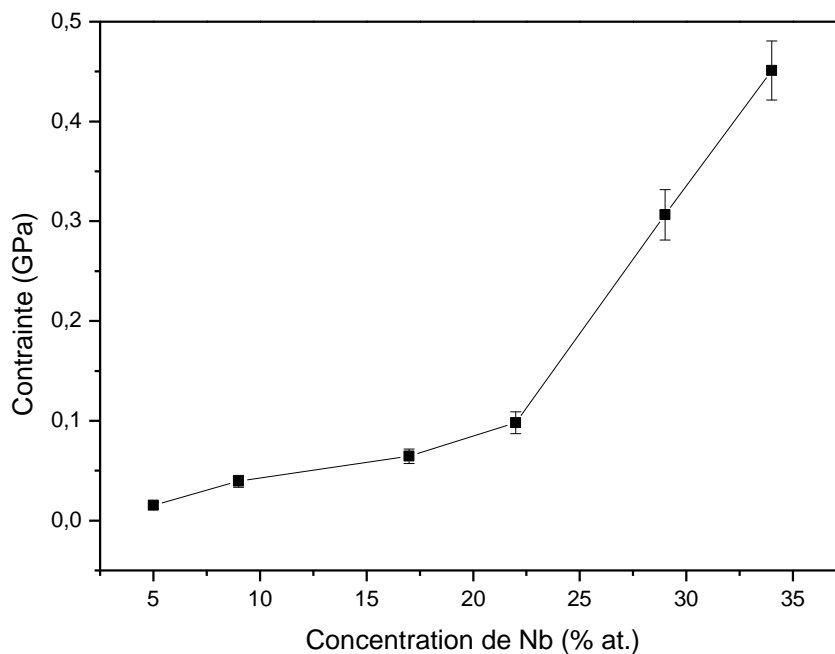


Figure III.2 Evolution des contraintes résiduelles de traction dans les couches Ti_x-Nb_{1-x} , déposées à 0,43 Pa et 0 V, en fonction de la teneur en niobium.

III.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)

a) Effet de l'ajout d'azote

La figure III.3 présente l'évolution des contraintes résiduelles dans les couches Ti-24Nb-(N) en fonction du débit d'azote. Les couches déposées avec 0 et 1 sccm d'azote présentent des contraintes de tension. En revanche les couches déposées avec 2 et 3 sccm d'azote présentent des contraintes de compression dont l'intensité augmente avec le débit d'azote.

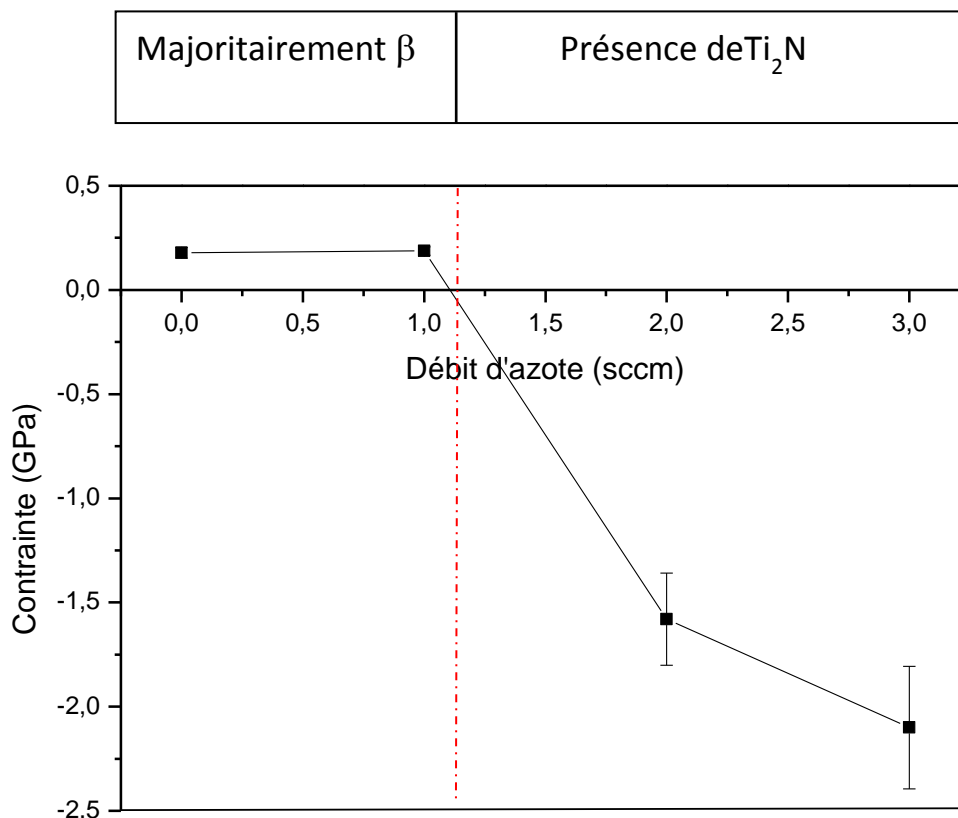


Figure III.3 Evolution des contraintes résiduelles dans les couches Ti-24Nb-(N) en fonction du débit d'azote pour une pression de travail de 0,2 Pa et une tension de polarisation de 0 V.

Cette différence en termes d'état de contraintes observée en fonction du débit d'azote peut être expliquée par le fait que les couches déposées avec 0 et 1 sccm d'azote présentent une structure monophasée de type β , tandis que celles déposées avec 2 et 3 sccm contiennent des nitrures de type Ti_2N (section II.3.2.2). Comme évoqué précédemment dans la section III.2.2, la présence des contraintes de tension est liée à la morphologie. Il semble donc que la morphologie des couches déposées avec 0 et 1 sccm favorise une distance inter-colonnaire suffisamment faible pour conduire au développement de forces attractives d'autant plus fortes que la distance inter-colonnaire est faible, ceci étant associé à la formation des forces répulsives et à des contraintes globales de tension. Quand la morphologie est suffisamment dense (cas des films qui contiennent du Ti_2N), la distance inter-colonnaire devient assez faible pour favoriser la formation des forces répulsives associée à des contraintes globales de compression.

b) Effet de la tension de polarisation du substrat

L'effet de la tension de polarisation du substrat sur l'évolution des contraintes résiduelles dans les couches Ti-24Nb-(N) déposées à 0,2 Pa et 1 sccm d'azote est présenté

sur la [figure III.4](#). Cette figure montre que l'état de contraintes change de tension à compression lorsqu'une tension de polarisation est appliquée. On peut voir notamment que les contraintes de compression sont d'autant plus importantes que la tension de polarisation est importante. Il a été vu dans le paragraphe précédent que la présence des contraintes de tension est liée à la morphologie de la couche favorisant le développement de forces interatomiques attractives d'autant plus fortes que la distance inter-colonnaire est faible. Au-delà d'une certaine distance inter-colonnaire, les forces répulsives se développent en favorisant l'apparition des contraintes de compression. En effet, l'application d'une tension de polarisation permet d'intensifier le bombardement ionique de la couche en croissance, conduisant à l'apparition d'une morphologie dense associée à un état de contraintes compressif. L'augmentation des valeurs de contraintes de compression avec la tension de polarisation est cohérente avec le modèle de Windischmann, basé sur les distorsions volumétriques engendrées par les déplacements d'atomes dus au bombardement de la surface de la couche en croissance [78]. Ces distorsions sont d'autant plus importantes que l'énergie de bombardement de la couche est importante. Ce phénomène est de plus favorisé par une faible pression de travail, ici 0,2 Pa.

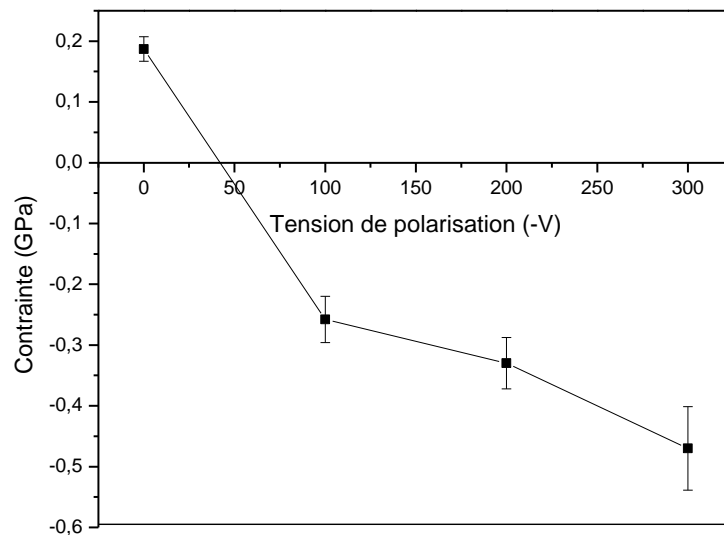


Figure III.4 Evolution des contraintes résiduelles dans les couches Ti-24Nb-(N) en fonction de la tension de polarisation pour une pression de 0,2 Pa et un débit d'azote de 1 sccm.

III.2.4 Couches Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta (TNTZ)

a) Effet de la pression de travail

La [figure III.5](#) montre la variation des contraintes résiduelles dans les couches TNTZ en fonction de la pression de travail pour des films déposés sans tension de polarisation des substrats. Une augmentation des valeurs de contraintes de tension peut être observée lorsque la pression de dépôt diminue de 2 à 0,5 Pa. La diminution de la pression de dépôt de 0,5 à 0,2 Pa conduit à l'apparition des contraintes de compression.

Selon le modèle de Hoffman décrit précédemment dans la section III.2.2, la variation des contraintes résiduelles en fonction de la pression de travail peut être attribuée aux variations des distances inter-colonnaires engendrées par l'énergie du bombardement de la couche en croissance. En effet, lorsque ce bombardement est faible (couche déposée à 2 Pa), la couche possède une structure colonnaire poreuse (section II.2.4). Il n'y a donc pas d'interaction entre ces colonnes. La réduction de la pression de travail conduit à l'augmentation de l'énergie de bombardement par augmentation du libre parcours moyen des particules incidentes, il en résulte un remplissage des vides inter-colonnaires avec une diminution de la distance inter-colonnaire. Ceci induit le développement de forces attractives interatomiques conduisant à l'apparition des contraintes de tension dans la couche. Au-delà d'une certaine distance inter-colonnaire, les forces répulsives conduisent à un état de contraintes compressif dans le matériau (couche déposée à 0,2 Pa).

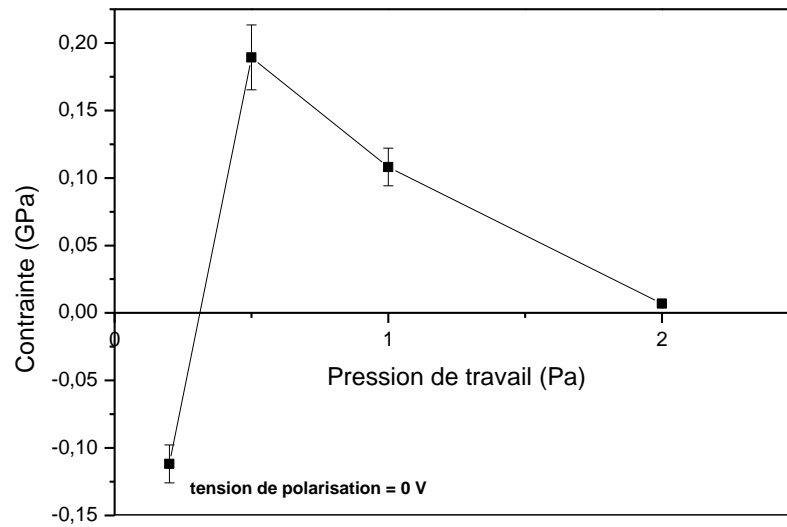


Figure III.5 Evolution des contraintes résiduelles dans les couches TNTZ en fonction de la pression de travail pour une tension de polarisation nulle.

b) Effet de la tension de polarisation

L'évolution des contraintes résiduelles dans les couches TNTZ en fonction de la tension de polarisation est présentée dans la [figure III.6](#). Il s'avère que les valeurs de contraintes de compression augmentent avec la tension de polarisation. En effet, les contraintes augmentent de -0.112 GPa à -1.06 GPa lorsque la tension de polarisation augmente de 0 à -300 V. Cette évolution de contraintes a été également observée pour les couches Ti-24Nb-(N) (section III.2.3). Elle a été attribuée à l'intensification du bombardement ionique de la couche en croissance, conduisant à la densification de la couche, et à l'augmentation des distorsions volumétriques, engendrées par les déplacements d'atomes dus au bombardement de la surface de la couche en croissance [76-78].

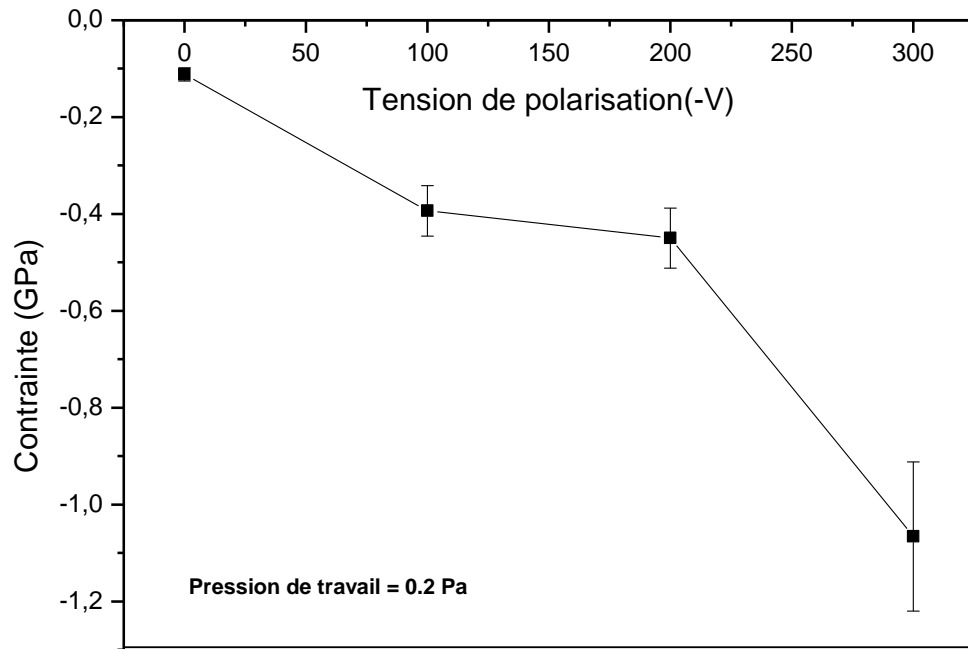


Figure III.6 Evolution des contraintes résiduelles dans les couches TNTZ en fonction de la tension de polarisation pour une pression de travail de 0,2 Pa.

c) Effet de l'ajout d'oxygène

La [figure III.7](#) montre que les valeurs des contraintes compressives, dans les couches TNTZ, augmentent avec l'ajout d'oxygène. En effet, l'incorporation d'oxygène conduit généralement à l'augmentation de contraintes de compression d'autant plus importantes que la quantité d'oxygène, incorporée dans la couche, en insertion dans la structure est importante. Ceci est lié à l'interaction des atomes déposés avec l'oxygène, ce qui induit une déformation du réseau cristallin due, d'une part à l'incorporation d'atomes de taille différente et d'autre part à l'oxydation du matériau déposé [79-80].

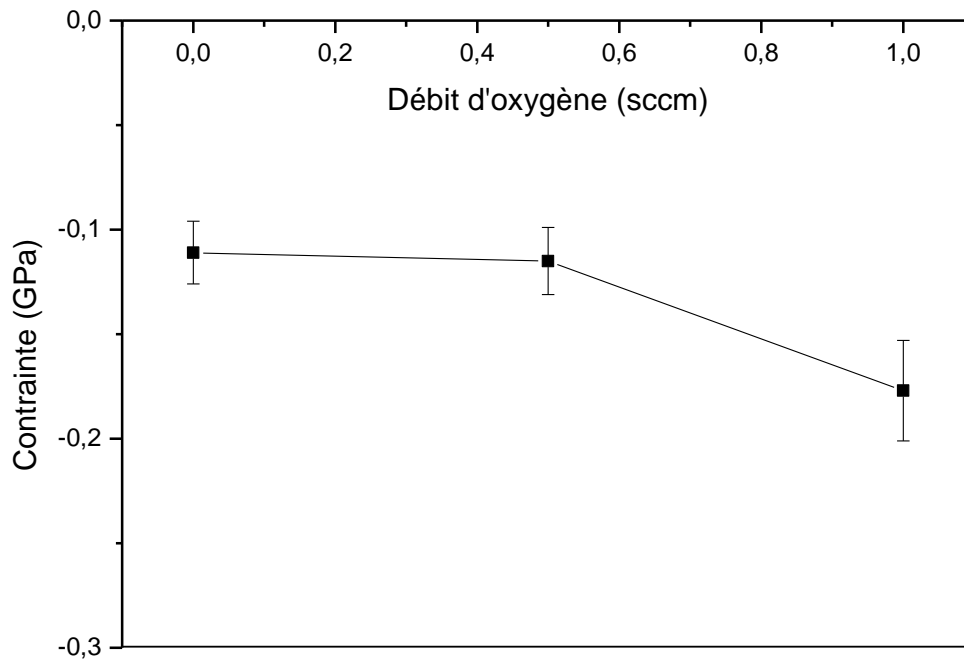


Figure III.7 Evolution des contraintes résiduelles dans les couches TNTZ, déposées à 0,2 Pa et 0V, en fonction du débit d'oxygène.

III.2.5 Conclusion partielle

Dans cette partie, l'évolution des contraintes résiduelles, dans les films déposés, en fonction des paramètres d'élaboration et l'ajout d'éléments durcisseurs, tels que l'oxygène et l'azote, a été étudiée. L'ajout de niobium conduit à l'augmentation des valeurs de contraintes de tension dans les couches binaires Ti_x-Nb_{1-x} . Ceci est attribué à la diminution de la distance inter-colonnaire, conduisant au développement des forces attractives d'autant plus fortes que cette distance est faible. La présence des contraintes de tension est relative aux conditions d'élaboration ; une pression de dépôt assez élevée de l'ordre de 0,43 Pa et absence de tension de polarisation des substrats. L'ajout d'azote conduit à l'apparition des contraintes de compression dans les films Ti-24Nb-(N) associées à la formation de nitrure.

La polarisation du substrat permet de favoriser le développement de contraintes de compression dans les couches Ti-24Nb-(N). Ceci est dû à l'intensification du bombardement de la couche en croissance, conduisant à la densification de la couche et à l'augmentation de la quantité de distorsions volumétriques engendrées par les déplacements d'atomes dus au bombardement de la couche en croissance.

La pression de travail et la tension de polarisation impactent de manière significative les contraintes résiduelles dans les films TNTZ. En réduisant la pression de travail, l'état de contraintes passe de traction à compression. Cette évolution est liée au développement de

forces interatomiques répulsives associées à la densification de la morphologie due à l'augmentation du libre parcours moyen des espèces. La polarisation du substrat conduit ensuite à l'intensification des contraintes de compression, par l'augmentation de la quantité de distorsions volumétriques, engendrées par les déplacements d'atomes dus au bombardement de la couche en croissance. Quant à l'effet de l'ajout de petites quantités d'oxygène (jusqu'à 1scm), une légère augmentation au niveau des contraintes de compression a été observée.

III.3 Dureté et module d'Young

III.3.1 Technique de mesure

Le module d'Young et la dureté ont été obtenus par nano-indentation instrumentée, à l'aide d'un nanoindenteur Nano XP, MTS Systems Corporation. L'expression de la dureté est définie comme le rapport entre la force appliquée P sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée A_c . Elle est définie par l'équation suivante [81] :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad 3.2$$

Le module d'élasticité réduit de contact entre l'indenteur et l'échantillon E_c en supposant que le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau, est donné par l'équation 3.3 [82-85]

$$E_c = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad 3.3$$

Où S est la raideur de contact.

Comme le module d'élasticité réduit de contact regroupe la contribution de l'élasticité de l'échantillon et celle de l'indenteur, il est possible d'en déduire le module d'Young du matériau E à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{E'} = \frac{1 - \nu^2}{E} = \frac{1}{E_c} - \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \quad 3.4$$

Où E' est le module d'élasticité réduit du matériau testé, E_{ind} est le module d'élasticité de l'indenteur, ν et ν_{ind} sont les coefficients de Poisson de l'échantillon testé et de l'indenteur respectivement.

Pour calculer ces deux propriétés mécaniques, il est indispensable de connaître la force P , la raideur de contact S , l'aire de contact projetée A_c , le coefficient de Poisson du matériau testé et les propriétés élastiques de l'indenteur. La force est directement mesurée, et les propriétés élastiques de l'indenteur sont supposées connues. Le coefficient de Poisson du matériau testé est pris égal à 0,32. En revanche, la raideur de contact S et l'aire de contact projetée A_c sont calculées. En effet, la raideur de contact peut être obtenue, soit par une méthode dite quasi-statique, reposant sur l'expression de la courbe de décharge, soit par une méthode dynamique, en superposant au signal de force ou de déplacement une oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée. Dans le cadre de cette thèse, la raideur de contact a été déterminée à l'aide de la méthode dynamique dite CSM (Continuous Stiffness Measurement). L'avantage de cette méthode par rapport à celle dite quasi-statique est de pouvoir mesurer en continu la raideur de contact, en fonction de la profondeur.

L'approche la plus répandue pour la détermination de l'aire de contact est celle d'Oliver et Pharr [85-86]. Selon cette approche, La pénétration de l'indenteur h est la somme de la hauteur de contact h_c , entre l'indenteur et l'échantillon, et l'enfoncement h_s causé par la déflexion élastique à l'extérieur du contact (figure III.8) :

$$h = h_c + h_s \quad 3.5$$

Oliver et Pharr supposent que l'affaissement autour de l'indenteur est purement élastique. Il est donc possible d'utiliser les équations de Sneddon [87] et l'expression de la courbe force-pénétration, pour indenteur conique indentant un milieu élastique [88], h_s peut être déduit de :

$$h_s = \frac{2(\pi - 2)}{\pi} \frac{P}{S} \quad 3.6$$

En intégrant l'équation 3.6 dans l'équation 3.5, on obtient l'expression de la hauteur de contact d'après Oliver et Pharr:

$$h_c = h - 0,727 \frac{P}{S} \quad 3.7$$

La relation reliant la hauteur de contact à l'aire de contact projetée donnée par Oliver et Pharr [85-86] est la suivante :

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} \dots \dots \dots + C_8 h_c^{\frac{1}{128}} \quad 3.8$$

Avec C_0 représentant la relation géométrique simple entre A_c et h_c et $C_1 \dots 8$ des coefficients pour tenir compte de l'imperfection de l'extrémité de la pointe. Pour déterminer ces coefficients, un essai de nano-indentation est réalisé sur un matériau homogène dont on connaît exactement le module d'élasticité (la silice fondue en général).

L'approche d'Oliver et Pharr donne des résultats assez précis pour des matériaux très élastiques (à haute limite d'élasticité) qui se caractérisent par un affaissement autour de la pointe. Cependant, dans le cas de matériaux à faible limite d'élasticité ou de couches minces, un bourrelet d'écoulement plastique est susceptible de se former autour de la pointe. Cela entraîne une augmentation de la hauteur de contact qui peut être supérieure au déplacement h . Les résultats obtenus par cette approche, dans le cas de matériaux présentant un bourrelet au cours de l'indentation, sont imprécis. Pour cette raison, une autre approche a été adoptée pour la détermination du module d'Young et de la dureté des couches déposées au cours de cette thèse. En effet, les mesures de nano-indentation ont été réalisées sur des couches à base de titane déposées sur des lames de verre. Il y a donc une forte possibilité qu'un bourrelet se forme au cours de l'indentation.

L'approche de Loubet [89-90] donne de résultats plus précis pour ces matériaux en tenant compte du bourrelet plastique formé autour de l'indenteur. En effet, Loubet et al. ont proposé une relation reliant la hauteur de contact au déplacement [89-90] :

$$h_c = \alpha \left(h - \frac{P}{S} \right) \quad 3.9$$

Où α est un coefficient. Pour déterminer ce coefficient, Loubet et al. ont réalisé des essais de nanoindentation sur plusieurs matériaux. En comparant l'aire de contact projetée réelle mesurée par microscopie AFM, avec l'aire de contact théorique, Loubet et al. ont obtenu une valeur de α de 1,2 pour une pointe Berkovich.

Afin de prendre en considération l'imperfection de la pointe, Loubet et al. proposent d'ajouter une hauteur h_0 à la pénétration pour corriger la hauteur manquante due au fait que la pointe est émoussée (figure III.9). Cette valeur est déterminée à partir des données de nanoindentation d'un matériau homogène connu comme la silice fondue [88].

L'expression de la hauteur de contact est donc la suivante :

$$h_c = \alpha \left(h - \frac{P}{S} + h_0 \right) \quad 3.10$$

L'aire de contact est obtenue à partir de la géométrie de l'indenteur par la relation suivante :

$$A_c = \pi \tan^2(\theta) h_c^2 \quad 3.11$$

Afin de s'affranchir de l'effet du substrat, les mesures de nanoindentation ont été réalisées à une profondeur de pénétration inférieure à 10% de l'épaisseur de la couche [91].

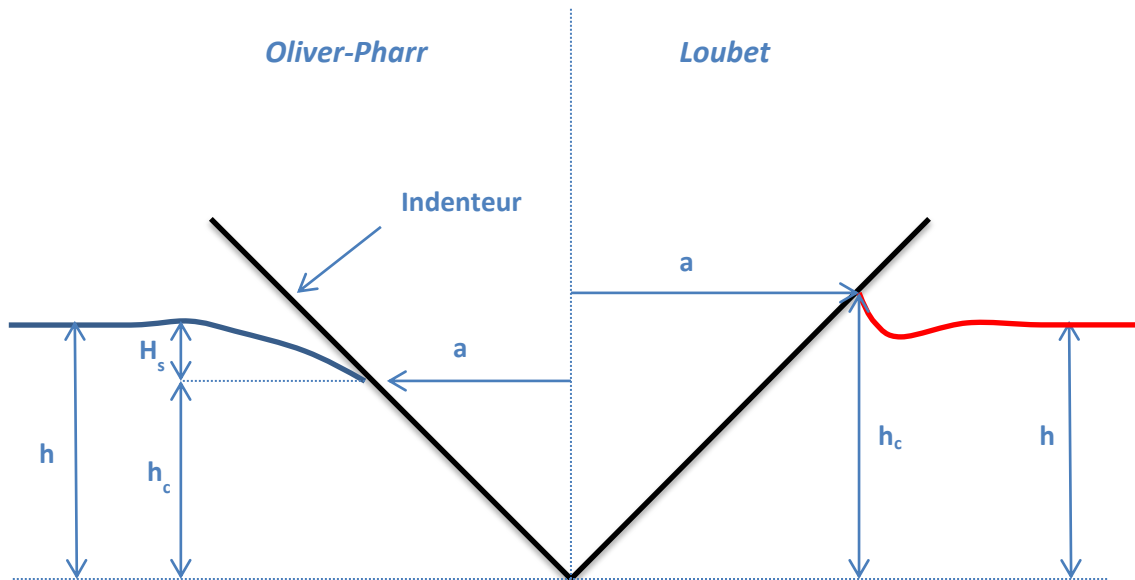


Figure III.8 Représentation schématique de la hauteur de contact selon les modèles de Loubet et al. et d'Oliver et Pharr pour une pointe parfaitement pointue

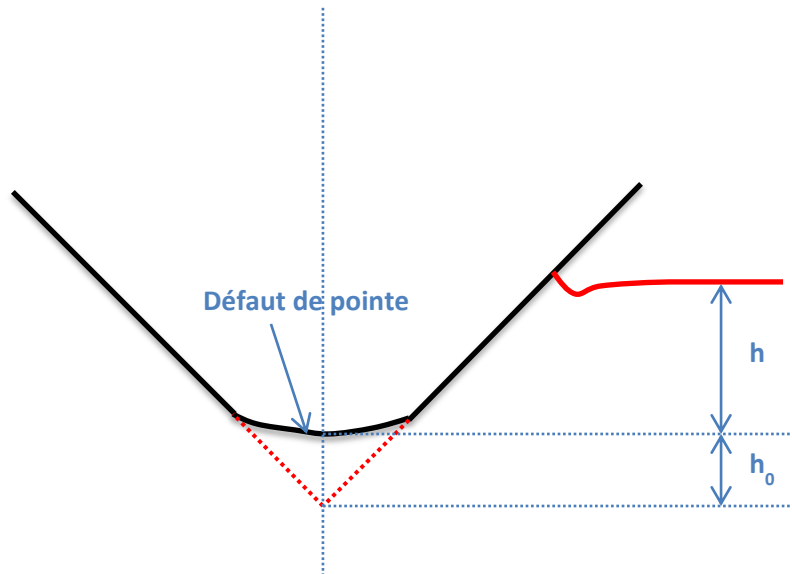


Figure III.9 Représentation schématique de la hauteur h_0

III.3.2 Dureté et module d'Young des couches Ti_x-Nb_{1-x}

Les résultats obtenus à partir de mesures de nanoindentation sont présentés sur la figure. III.10. La dureté et le module d'Young diminuent avec l'addition de niobium lorsque la teneur en niobium est inférieure à 22 % at. Au-delà de cette valeur, ils augmentent avec la concentration de niobium.

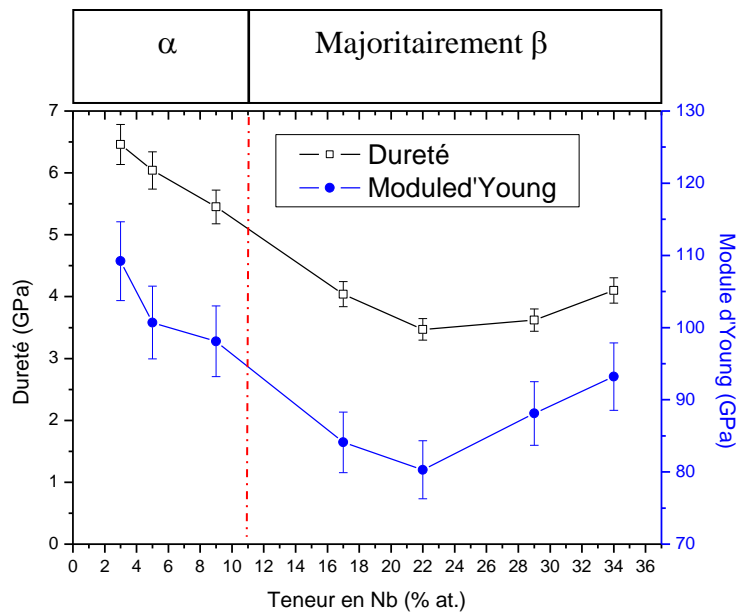


Figure III.10 Evolution de la dureté et du module d'Young, des couches Ti_x-Nb_{1-x} , en fonction de la teneur en Nb.

D'après les résultats relatifs aux mesures de la taille des cristallites, présentés dans le chapitre II, l'addition de niobium induit un grossissement des cristallites de la phase α entre 3 et 9 % at. de niobium. En revanche, les microdéformations ne présentent qu'une très faible variation. Le grossissement des cristallites peut expliquer l'adoucissement de la phase α observé dans la gamme de 3-9 % at. de niobium. Une structure majoritairement β est obtenue dans la gamme de 17-34 % at Nb. La taille des cristallites de la phase β augmente de manière significative en passant d'une concentration de niobium de 17 à 22 % at., ce qui conduit à une réduction significative de dureté. Une légère augmentation de la taille des cristallites est observée dans la gamme de 22-34 % at. Nb. Le durcissement dans cette gamme de composition est imputé à l'effet de solution solide du Nb dans la phase β .

Le module d'Young peut être affecté par divers caractéristiques du matériau tels que : la compacité de la couche, le paramètre de maille, la composition chimique et la texture. Afin de bien interpréter l'évolution du module d'Young, une étude d'anisotropie élastique des couches déposées a été réalisée. Elle sera présentée dans la section III.4.

III.3.3 Dureté et module d'Young des couches Ti-24Nb-(N)

a) Effet de l'ajout d'azote

La figure III.11 montre que la dureté et le module d'Young des couches Ti-24Nb-(N) augmentent avec l'ajout d'azote. L'ajout d'azote favorise d'abord l'affinement des grains de la phase β , ce qui conduit à son durcissement, en combinaison avec l'effet de solution solide de N dans la phase β . Ensuite, l'ajout d'une quantité d'azote supérieure à 1 sccm conduit à la formation des nitrures de titane de type Ti_2N , conduisant à un matériau plus dur et plus raide que les couches majoritairement composées de phase β .

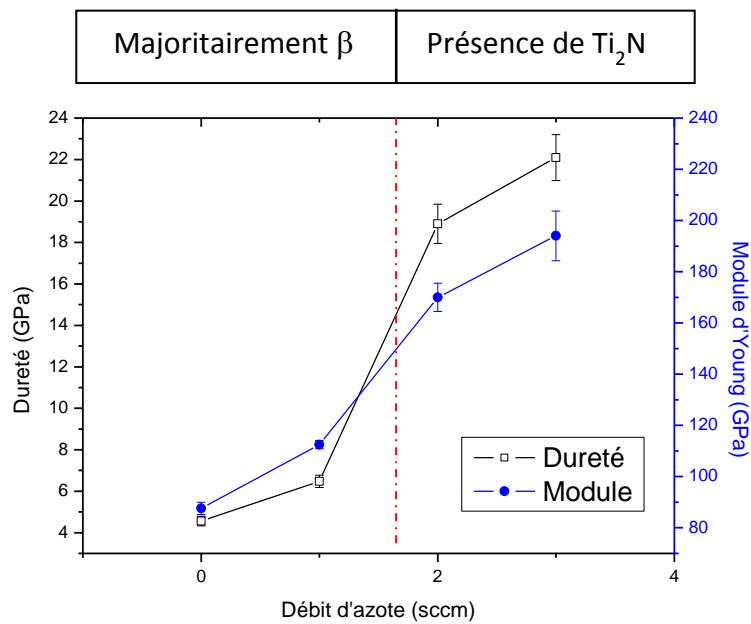


Figure III.11 Evolution de la dureté et du module d'Young des couches Ti-24Nb-(N), en fonction du débit d'azote.

b) Effet de la tension de polarisation

Dans l'étude précédente relative à l'effet de l'ajout d'azote sur la dureté et le module d'Young des couches Ti-24Nb-(N), il a été révélé que l'ajout de 1 sccm d'azote permet de durcir la couche Ti-24Nb tout en conservant la phase β . De ce fait, le débit de 1 sccm a été retenu pour l'étude portant sur l'effet de la tension de polarisation du substrat. L'évolution du module d'Young et de la dureté pour différentes tensions de polarisation est donnée [Figure III.12](#).

La dureté augmente de manière significative avec la tension de polarisation. Cependant, le module d'Young augmente d'abord lorsqu'une tension de -100 V est appliquée. Ensuite, il diminue progressivement pour des tensions de polarisation plus importantes. L'augmentation de la dureté avec la tension de polarisation est attribuée d'une part à l'affinement des grains ([figure II.19](#)) et d'autre part à l'augmentation des valeurs de contraintes de compression associées à une densification des films. Il est intéressant de noter que, contrairement aux graphes précédents, les évolutions de la dureté et du module d'Young ne vont pas dans le même sens pour des tensions de polarisation supérieure à 100 V.

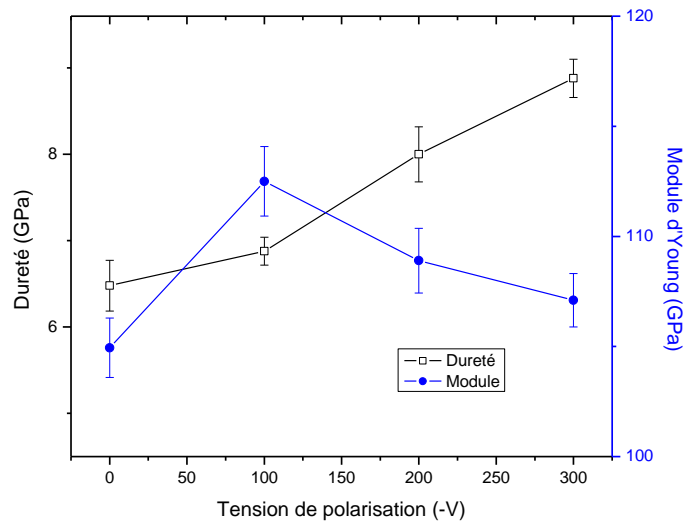


Figure III.12 Evolution de la dureté et du module d'Young, des couches Ti-24Nb(N) déposées avec l'ajout de 1 sccm d'azote, en fonction de la tension de polarisation pour une pression de 0,2 Pa

III.3.4 Dureté et module d' Young des couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)

a) Effet de la pression de travail

La figure III.13 montre l'évolution de la dureté et du module d'Young, des couches TNTZ, en fonction de la pression de travail. Ces deux quantités sont d'autant plus importantes que la pression de travail est faible. En effet, la dureté et le module d'Young augmentent de 4,4 à 6,4 GPa et de 80 à 93 respectivement, lorsque la pression de travail diminue de 2 à 0,2 Pa.

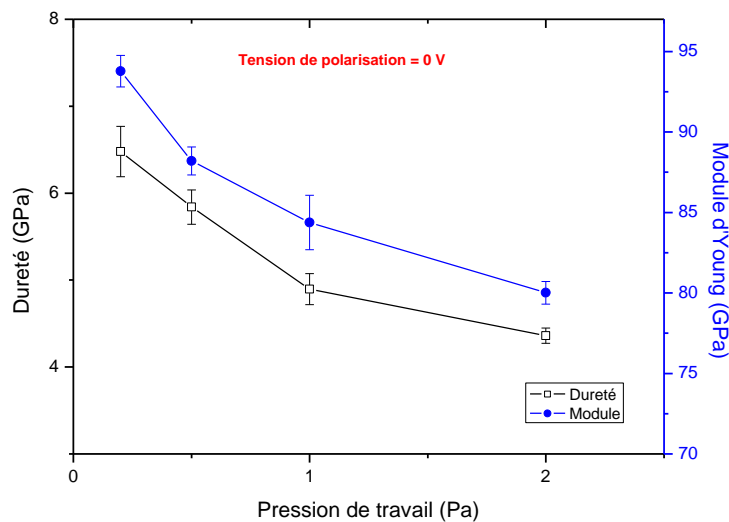


Figure III.13 Evolution de la dureté et du module d'Young, des couches TNTZ, en fonction de la pression de travail pour une tension de polarisation nulle.

L'évolution de la dureté avec la pression de travail n'est pas en accord avec la loi de Hall et Petch. En effet, la taille des cristallites augmente avec la diminution de la pression de travail (figure II.23), ce qui devrait entraîner une diminution de la dureté selon Hall et Petch. L'augmentation de la dureté quand la pression diminue est attribuée à une augmentation de la compacité des couches ainsi qu'au développement de contraintes de compression à basse pression, i.e 0,2 Pa (figure III.5). Plusieurs auteurs ont relié l'augmentation de la dureté, dans le cas des couches minces, à l'augmentation des contraintes de compression [43]. Il est à noter que le même comportement a été observé par Tranchant et al. [43] sur des couches MoCr déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée.

b) Effet de la tension de polarisation du substrat

L'impact de la tension de polarisation du substrat sur la dureté et le module d'Young des couches TNTZ est présenté figure III.14. Une augmentation de ces deux propriétés peut être observée lorsque la tension de polarisation augmente de 0 à -200 V. Par contre, le module d'Young et la dureté diminuent de manière significative lorsqu'une tension de polarisation plus élevée est appliquée, i.e -300 V.

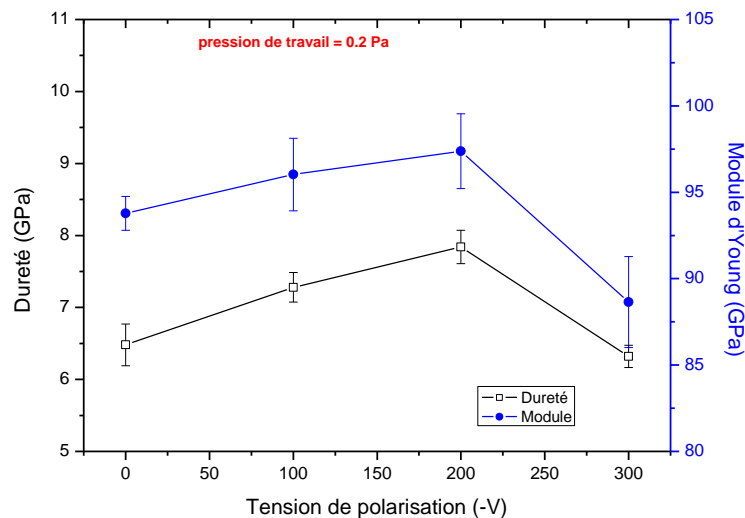


Figure III.14 Evolution de la dureté et du module d'Young, des couches TNTZ, en fonction de la tension de polarisation pour une pression de 0,2 Pa

L'analyse microstructurale des couches TNTZ, présentée dans le chapitre II, a révélé que la taille des grains est d'autant plus faible que la tension de polarisation du substrat est importante. Le durcissement des couches TNTZ avec l'augmentation de la tension de polarisation, entre 0 et -200 V, est donc, cette fois-ci, en adéquation avec la loi de Hall et

Petch. De plus, ce durcissement peut être également attribué à l'augmentation des valeurs des contraintes de compression dans cette gamme de tension de polarisation (section III.2.4), ainsi qu'à la densification de la couche par insertion des atomes dans les vides inter-colonnaires.

En revanche, la dégradation de la dureté, lorsqu'une tension de polarisation de -300 V est appliquée, est attribuée à la détérioration de la couche en croissance par bombardement ionique très intense (figure II.9.i).

c) Effet de l'ajout d'oxygène

La figure III.12 montre que le module d'Young ainsi que la dureté des couches TNTZ augmentent significativement avec l'ajout d'oxygène. La dureté augmente de 6,4 à 14 GPa lorsque le débit d'oxygène est augmenté de 0 à 1 sccm tandis que le module d'Young augmente de 95 à 122 GPa.

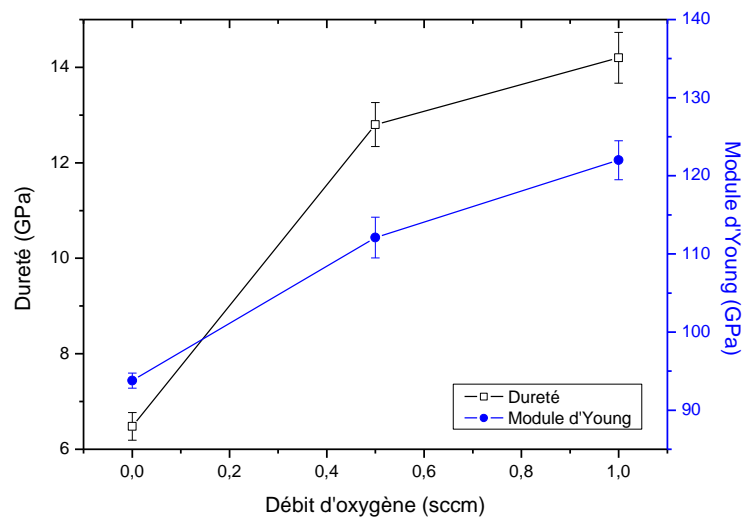


Figure III.15 Evolution de la dureté et du module d'Young, des couches TNTZ, déposées à 0,2 Pa et 0 V, en fonction du débit d'oxygène.

L'augmentation de la dureté due à l'insertion d'oxygène est cohérente avec les résultats obtenus par B. Stauder [73]. Cette augmentation est attribuée à plusieurs phénomènes. (i) Il a été révélé, dans la section II.3.2.3, que l'ajout d'oxygène induit un affinement de la microstructure, ce qui peut conduire à un durcissement de la couche déposée. (ii) Le durcissement observé peut également être associé à l'augmentation des valeurs de contraintes de compression.

III.3.5 Conclusion partielle

Les mesures de nanoindentation, présentées dans cette partie, ont permis de déterminer le module d'Young et la dureté des couches déposées. Le module d'Young des films Ti_x-Nb_{1-x} diminue avec l'ajout de niobium lorsque la teneur de ce dernier varie entre 3 et 22 % at. En revanche, l'ajout de Nb au-delà de 22 % at. conduit à l'augmentation de ces deux grandeurs. Les variations de dureté sont attribuées aux changements de structure et à l'effet de la solution solide. L'ajout de petites quantités d'azote et l'application d'une tension de polarisation, permettent de faire croître la dureté et le module d'Young des films Ti-24Nb-(N). Le durcissement est lié à l'effet de solution solide, à l'affinement de taille de grains et à l'augmentation des valeurs de contraintes de compression.

Le module d'Young et la dureté augmentent de manière significative avec la diminution de la pression de travail pour les films TNTZ. Ceci est attribué à la densification des films associée à l'augmentation du bombardement du film en croissance grâce à l'augmentation du libre parcours moyens des espèces.

L'application d'une tension de polarisation entre 0 et -200 V conduit également à l'augmentation de la dureté et du module d'Young qui est attribuée à l'augmentation des valeurs des contraintes résiduelles et à l'affinement de structure lié à l'intensification du bombardement de la couche en croissance. Cependant, l'application d'une tension de polarisation de -300 V conduit à la détérioration de la couche en croissance par bombardement ionique très intense et donc à la diminution du module d'Young et de la dureté. En ce qui concerne l'effet de l'ajout d'oxygène, le module d'Young et la dureté augmentent de manière considérable avec l'ajout de petites quantités d'oxygène. L'augmentation de la dureté est liée à l'affinement des grains et à l'effet de solution solide.

Les changements de texture, de paramètres de maille et de composition chimique peuvent être responsables des variations du module d'Young. Afin de bien comprendre l'évolution de ce dernier, une étude d'anisotropie élastique a été réalisée. Celle-ci est présentée dans la partie suivante.

III.4 Etude de l'anisotropie élastique des couches déposées

L'étude microstructurale, présentée dans le chapitre II, a révélé la présence de trois types de texture de fibre dans les couches déposées. L'étude d'anisotropie élastique a pour objectif de calculer les tenseurs de raideur et de souplesse de couches minces de structure

β -Ti, avec une texture de fibre idéale. Ces tenseurs seront ensuite utilisés pour interpréter les mesures de module d'Young obtenues par indentation instrumentée.

III.4.1 Élasticité du monocristal

Afin de se procurer des valeurs de constantes d'élasticité du cristal de β -Ti nécessaires pour calculer les tenseurs de raideur et de souplesse, une étude bibliographique a été réalisée.

Le comportement élastique du cristal est décrit par un tenseur de raideur C_{micro} ou par un tenseur de souplesse S_{micro} tels que :

$$C_{\text{micro}} = S_{\text{micro}}^{-1} \quad 3.12$$

Pour un cristal cubique, le tenseur de raideur s'écrit comme suit :

$$(C_{ij}) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

Le tenseur de souplesse peut être déduit en calculant la matrice inverse de (C_{ij}) .

$$(S_{ij}) = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix}$$

$$\text{Avec } S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$$

Il est à noter que la notation à deux indices des tenseurs d'ordre 4 suit la convention de Cowin et Mehrabadi, symétrique pour C et S ou pour les contraintes et les déformations. Les composantes du tenseur de raideur du monocristal trouvées dans la bibliographie sont données dans le [tableau III.1](#). On constate que les valeurs sont très dispersées. Cela se traduit

également sur le coefficient d'anisotropie (A), défini comme le rapport du module d'Young de la direction [111] sur le module d'Young de la direction [100] :

$$A = \frac{c_{44}}{c_{11} - c_{12}} = \frac{E_{[111]}}{E_{[100]}} \quad 3.13$$

Tableau III.1 : composantes du tenseur de raideur du monocristal

Réf.	Valeurs en GPa	c_{11}	c_{12}	c_{44}
1	Yao 2007, 18,75% Nb (calculs ab initio) [92]	130,88	120,43	76,26
2	Yao 2007, 25,0% Nb (calculs ab initio) [92]	137,61	121,93	64,38
3	Hermann 2012, 30% Nb (monocristal massif) [93]	137,0	109,6	66,34
4	Tane 2008, 29% Nb, Ta, Zr (monocristal massif) [94]	65,1	40,5	64,8
5	Tane 2008, 25% Nb, Ta, Zr (monocristal massif) [94]	90,8	55,9	71,6
6	Efstathiou 2010, 15,4% Mo, Nb, Al (polycristal) [95]	110	74	178
7	Fréour 2005, Al, Cr, Zr, Mo (polycristal biphasé) [96]	174	116	82
8	Reid 1973, 40%Nb, (monocristal) [97]	156	111,6	79,2
	Moyenne	125	94	82
	Ecart-type	35	32	80

Les valeurs numériques de A et des modules d'Young sont données dans le [tableau III.2](#). En effet, le module d'Young E(n) dans une direction quelconque, définie par un vecteur unitaire \mathbf{n} , est obtenu à partir de l'équation suivante [98].

$$\frac{1}{E(\mathbf{n})} = S_{11}n_1^4 + S_{22}n_2^4 + S_{33}n_3^4 + (S_{44} + 2S_{23})n_2^2n_3^2 + (S_{55} + 2S_{31})n_1^2n_3^2 + (S_{66} + 2S_{12})n_1^2n_2^2 \quad (3.14)$$

Ou n_1 , n_2 et n_3 sont les composantes du vecteur unitaire \mathbf{n} .

On constate que les différences sur les modules d'Young sont quasiment aussi importantes que les valeurs elles-mêmes. Il est à noter que les monocristaux étudiés par Tane [94], sont les plus proches de notre cas. Les calculs de tenseurs de raideur et de souplesse seront donc basés sur les résultats de Tane. L'anisotropie élastique peut être illustrée en coordonnées sphériques, en fonction de la direction cristalline ([figure III.16](#)).

Tableau III.2 : valeur du coefficient d'anisotropie et des modules d'Young dans 3 directions cristallines

Référence	A	$E_{[100]}$	$E_{[110]}$	$E_{[111]}$
1	7,30	15,45	42,73	103,75
2	4,11	23,0	51,9	89,1
3	2,42	39,6	68,7	91,0
4	2,63	34,0	59,6	79,6
5	2,05	48,2	74,6	91,3
6	4,94	50,5	114,5	198,5
7	1,41	81,2	102,1	111,7
8	1,78	62,9	91,4	107,6
Moyenne	3,33	44,3	102,1	111,7
Ecart-type	2,00	21,3	91,4	107,6

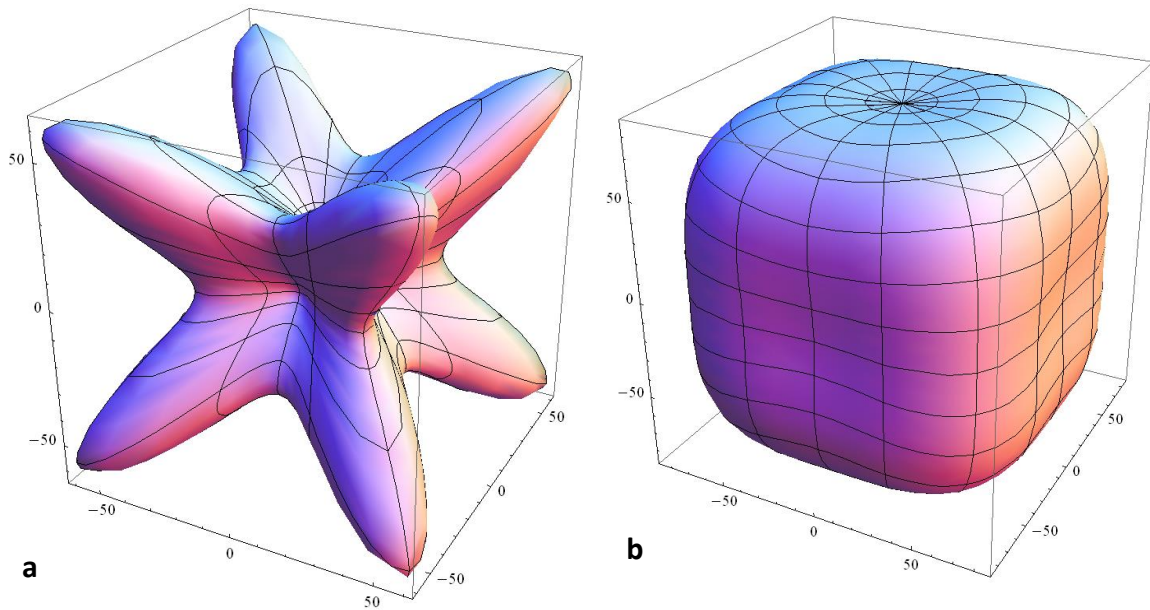


Figure III.16 Représentation en coordonnées sphériques de l'anisotropie élastique du cristal de Tiβ. (a) coefficient d'anisotropie de 7,3 (valeurs tirées de Yao 2007) et (b) coefficient d'anisotropie de 1,4 (valeurs tirées de Fréour 2005).

III.4.2 Calcul des tenseurs de raideur et de souplesse des films

III.4.2.1 Modèles de transition d'échelles

Les modèles de transition d'échelles permettent de calculer les propriétés mécaniques macroscopiques d'un polycristal en fonction des propriétés du monocristal et de la texture cristallographique. Dans notre cas, trois types de textures de fibre sont rencontrées dans les films déposés : $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. L'orientation d'un grain étant représentée par 3 angles d'Euler φ_1 , ϕ , φ_2 pris dans notre cas en convention de Bunge (tableau III.3) [99].

Tableau III.3 : Angles d'Euler correspondant à 3 orientations particulières d'un cristal cubique

Orientation	φ_1	ϕ	φ_2
[100] \perp substrat (100) // substrat	0	0	0
[110] \perp substrat (110) // substrat	0	45°	0
[111] \perp substrat (111) // substrat	0	54,75°	45°

Comme évoqué dans le chapitre II, les orientations correspondant aux fibres $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ sont obtenues en effectuant une rotation autour d'un axe perpendiculaire au substrat, c'est-à-dire pour φ_1 allant de 0 à 2π .

Pour déterminer les propriétés macroscopiques d'un matériau à partir des celles du monocristal, les modèles de transition d'échelles les plus simples sont ceux de Voigt [100], Reuss [101] et Hill [102].

Pour le modèle de Voigt, l'hypothèse est que la déformation est constante dans tout le polycristal et égale à la déformation macroscopique appliquée. Par conséquent, le module élastique macroscopique est la moyenne des tenseurs C_{micro} sur toutes les orientations.

$$C_{\text{Voigt}} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} C_{\text{micro}} \sin\phi \, d\varphi_1 d\phi d\varphi_2 \quad 3.14$$

Où φ_1 , ϕ et φ_2 sont les angles d'Euler décrivant une orientation cristalline (tableau III.3). Le tenseur C_{micro} doit être exprimé dans le repère macroscopique à l'aide des angles d'Euler. Pour une texture de fibre idéale dont l'axe de fibre est perpendiculaire au substrat (au plan (x, y)), l'intégrale triple se ramène à une intégrale simple selon φ_1 , les valeurs de ϕ et φ_2 étant choisies selon la direction cristalline qui correspond à l'axe de fibre (tableau III.3) :

$$C_{\text{Voigt}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C_{\text{micro}} d\varphi_1 \quad 3.15$$

Le modèle de Reuss suppose que la contrainte est constante dans tout le polycristal et égale à la contrainte macroscopique. On effectue donc la moyenne des tenseurs de souplesse S_{micro} .

$$S_{\text{Reuss}} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{\text{micro}} \sin\phi d\varphi_1 d\phi d\varphi_2 \quad 3.16$$

De la même manière, l'intégrale triple devient simple dans le cas d'une texture de fibre idéale. Le tenseur de souplesse macroscopique s'obtient comme suit :

$$S_{\text{Reuss}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} S_{\text{micro}} d\varphi_1 \quad 3.18$$

Il a été montré par Hill [102] que ces deux modèles constituent des bornes inférieures et supérieures du comportement réel du polycristal. Il a donc proposé de faire une moyenne arithmétique des modèles de Voigt et Reuss pour obtenir des valeurs plus proches de l'expérience (modèle de Hill).

III.4.2.2 Résultats du calcul

Comme précisé précédemment, les calculs des tenseurs de raideur et de souplesse ont été effectués avec deux coefficients d'anisotropie différents (lignes 4 et 5 du tableau III.1). L'anisotropie du cristal est représentée graphiquement sur la figure III.17.

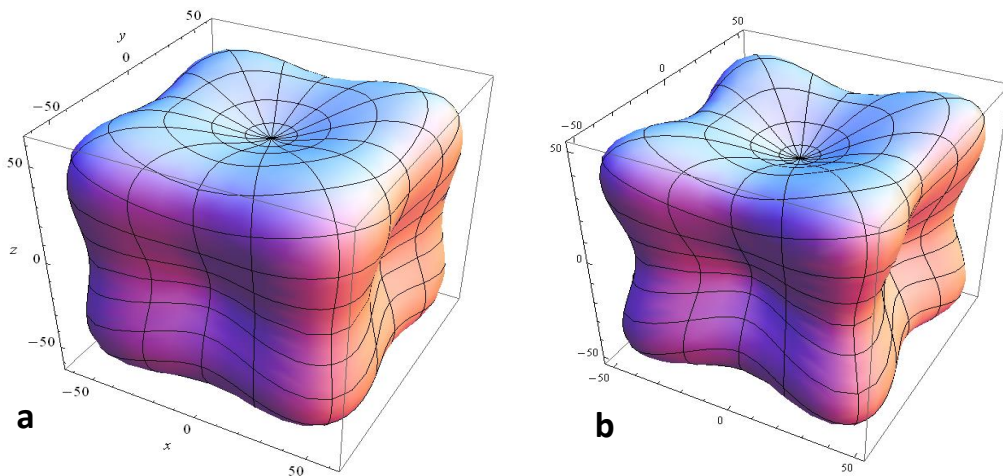


Figure III.17 : Anisotropie du module d'Young du monocristal avec un facteur d'anisotropie de (a) 2,05 et (b) 2,63.

Il est à noter que l'ensemble de calculs a été effectué avec un programme Mathematica écrit par M. François. Ces calculs ont permis l'obtention, pour chaque modèle et pour chaque type de texture, d'un module d'Young dans le plan du film ($E_{//}$) et d'un module d'Young perpendiculaire au plan du film (E_{\perp}). Les valeurs sont données dans les [tableaux III.4 et III.5](#).

D'après ces résultats, on constate que, pour les 3 fibres, le module d'Young perpendiculaire au plan calculé par le modèle de Reuss est égal au module d'Young de la direction correspondante du monocristal, ce qui est tout à fait logique.

Dans la direction perpendiculaire au plan, le module d'Young obtenu avec une fibre {111} est plus élevé que celui obtenu avec une fibre {110}, lui-même plus élevé qu'avec une fibre {100} ce qui est également tout à fait conforme à l'anisotropie du monocristal. Les variations du module selon la direction sont représentées sur les [figures III.18 et III.19](#). L'anisotropie respecte évidemment la symétrie de révolution imposée par la texture de fibre.

Tableau III.4 : Modules d'Young perpendiculairement et parallèlement au film avec différents modèles multiéchelles. Cristal avec un coefficient d'anisotropie de 2,05 [94].

(en GPa)	Voigt		Reuss		Hill	
	E_{\perp}	$E_{//}$	E_{\perp}	$E_{//}$	E_{\perp}	$E_{//}$
Isotrope	74.86	74.86	67.23	67.23	70.84	70.84
Fibre {100}	48.19	63.24	48.19	58.56	48.19	60.81
Fibre {110}	81.13	77.16	74.60	69.82	77.73	73.30
Fibre {111}	91.27	80.67	91.27	74.60	91.27	77.52

Tableau III.5 : Modules d'Young perpendiculairement et parallèlement au film avec différents modèles multiéchelles. Cristal avec un coefficient d'anisotropie de 2,63 [94].

(en GPa)	Voigt	Reuss		Hill		
	E_{\perp}	$E_{//}$	E_{\perp}	$E_{//}$	E_{\perp}	$E_{//}$
Isotrope	62.64	62.64	51.83	51.83	56.72	56.72
Fibre {100}	34.03	49.40	34.03	43.33	34.03	46.16
Fibre {110}	69.17	65.01	59.62	54.50	64.04	59.29
Fibre {111}	79.56	68.58	79.56	59.62	79.56	63.79

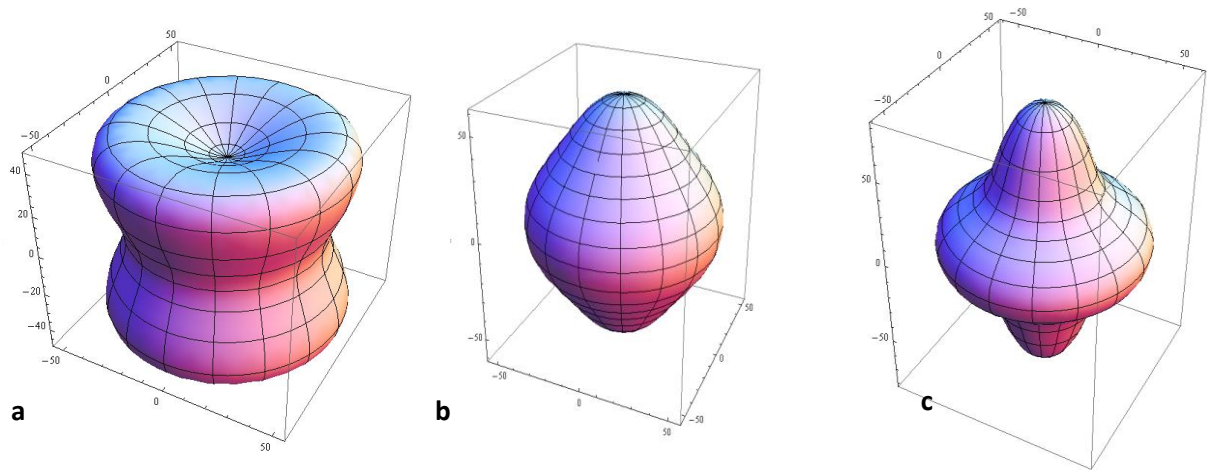


Figure III.18 : Anisotropie du module d'Young d'un film avec une fibre (a) {100}, (b) {110} et (c){111} , selon les modèles de Reuss . Le cristal a un facteur d'anisotropie de 2,63 (Tane et al. 2008). Les figures sont quasi similaires pour le modèle de Voigt et pour un coefficient d'anisotropie de 2,05

Ces modélisations de l'anisotropie élastique du film vont nous permettre d'interpréter les mesures de module d'Young effectuées par indentation instrumentée et présentées dans la partie III.3. En effet, l'essai d'indentation sollicite le matériau de manière complexe et le module calculé ne correspond pas au module dans la direction perpendiculaire au plan. Cette question de l'indentation d'un matériau anisotrope a été étudiée par plusieurs auteurs [103]. Delafargue et Ulm [103] donnent des équations facilement utilisables pour les matériaux isotropes transversalement (comme les films) dès lors que le tenseur de raideur du matériau est connu et que l'indentation s'effectue perpendiculairement au plan d'isotropie transverse, ce qui est notre cas.

Lors d'un essai d'indentation instrumentée, la pente à la décharge peut être exprimée par :

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} M \sqrt{A} \quad 3.19$$

Où M est le module de contact et A la surface de contact projetée.

Pour un matériau isotrope, le module de contact M mesuré est lié au module d'Young et au coefficient de Poisson du matériau indenté par :

$$M = \frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \quad 3.20$$

Pour un matériau isotrope transverse, le module de contact mesuré est une fonction plus complexe des composantes du tenseur de raideur [Delafargue] :

$$M = \frac{1}{\pi H} \quad 3.21$$

Avec :

$$H = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_{11}}{C_0^2 - C_{13}^2} \left(\frac{1}{C_{44}} + \frac{2}{C_0 + C_{13}} \right)} \quad 3.22$$

Où C_{11} , C_{13} et C_{44} sont les composantes du tenseur de raideur en convention de Voigt à 2 indices et :

$$C_0 = \sqrt{C_{11} C_{33}} \quad 3.23$$

Les valeurs du module de contact calculées pour les différentes textures de fibre et différents facteurs d'anisotropie sont données dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III.6 Module de contact pour différentes textures, pour un coefficient d'anisotropie de 2,05.

	Voigt	Reuss	Hill
Isotrope	83.12	75.68	79.22
Fibre {100}	76.07	75.29	75.66
Fibre {110}	83.84	76.86	80.19
Fibre {111}	84.13	80.20	82.10

Tableau III.7 Module de contact pour différentes textures, pour un coefficient d'anisotropie de 2,63.

	Voigt	Reuss	Hill
Isotrope	68.20	57.85	62.58
Fibre {100}	59.45	58.27	58.81
Fibre {110}	68.96	59.17	63.67
Fibre {111}	69.02	63.48	66.07

D'après ces résultats, plusieurs constatations peuvent être déduites :

- Le module de contact est plus élevé pour une fibre {111} que pour une fibre {100} ce qui est logique si on considère que c'est le module E_{\perp} qui intervient majoritairement dans la raideur de contact. La fibre {110} est intermédiaire entre les deux autres.

- L'anisotropie du module de contact est cependant beaucoup plus faible que l'anisotropie du module d'Young E_{\perp} du fait de l'influence des autres directions ($E_{//}$ et directions intermédiaires) dans la raideur de contact. En effet, entre la texture de fibre {111} et la texture de fibre {100}, le module d'Young perpendiculaire à la surface du film varie respectivement d'un facteur 1,89 et 2,33 pour les coefficients d'anisotropie de 2,05 et 2,65. Le module de contact, quant à lui, ne varie que de 1,11 (Voigt), 1,07 (Reuss) et 1,09 (Hill) pour un coefficient d'anisotropie de 2,05. Lorsque ce dernier est égal à 2,63, l'anisotropie du monocristal étant plus prononcée que précédemment, le rapport entre le module de contact de la fibre {111} et celui de la fibre {100} est de 1,16 (Voigt) de 1,09 (Reuss) et de 1,12 (Hill).

Ces modélisations ont permis de montrer que le module de contact ne varie que de l'ordre de 10% entre une fibre idéale {111} et une fibre idéale {100}. Dans le cas d'une texture réelle, beaucoup moins prononcée, les variations seront plus faibles, vraisemblablement de l'ordre de 3-4%. L'anisotropie sera encore moins prononcée si, dans les textures observées, une composante isotrope vient se superposer à la composante de fibre.

III.4.3 Comparaison avec les résultats de la nanoindentation instrumentée

III.4.3.1 Couches Ti_x-Nb_{1-x}

Toujours dans le but de comprendre l'évolution du module d'Young, une comparaison des modules de contact mesurés par indentation instrumentée sur des couches Ti_x-Nb_{1-x} , avec ceux calculés à l'aide du modèle de Hill et d'un coefficient d'anisotropie de 2,05, a été réalisée (tableau III.8).

Tableau III.8 Valeurs de M mesurées et calculées (en GPa)

Teneur en Nb (% at.)	texture	module mesuré	module calculé
17	{110}	93	80
22	non mesurée	89	-
29	non mesurée	98	-
34	{111}	103	82

Il s'avère que les modules mesurés ont la même tendance que ceux calculés. Quantitativement, les variations de module mesurées en fonction de la texture sont plus élevées que celles calculées, d'autant que les textures réelles sont assez peu marquées. Cela peut provenir de deux choses :

- L'anisotropie élastique du β -Ti élaboré est nettement plus élevée que celle donnée par Tane pour la même composition. C'est peu probable. Certes, Yao [92], annonce des coefficients d'anisotropie très élevés mais ce sont des calculs ab initio et très peu de cristaux métalliques réels présentent une telle anisotropie élastique.
- L'anisotropie élastique du β -Ti n'explique qu'une partie des différences mesurées. D'autres aspects doivent alors être invoqués. En effet, le module d'Young n'est pas lié uniquement à la texture, mais aussi à la distance interatomique ainsi qu'à l'énergie de liaison [104].

Basé sur la simulation de dynamique moléculaire avec un potentiel de Lennard-Jones, le module d'Young peut être décrit comme:

$$E = \frac{72\varepsilon}{h^3} \quad 3.24$$

Où ε et h sont respectivement l'énergie de liaison et la distance interatomique.

Par ailleurs, Morinaga et al [15] ont déterminé l'ordre de liaison (B_0). Ce paramètre est un indicateur de force de liaison entre le titane et l'élément d'addition. Les valeurs de B_0 pour différents éléments d'addition sont données dans le [tableau I.2](#) dans le chapitre I.

Pour un cristal de structure cubique centré, la distance interatomique est égale à $a\frac{\sqrt{3}}{2}$, où a est le paramètre de maille. Par conséquent, le module d'Young peut être exprimé comme suit :

$$E \propto \frac{B_0}{a^3} \quad 3.25$$

L'évolution du module d'Young en fonction du rapport entre B_0 et le paramètre de maille au cube, présentée dans la [figure III.19](#), semble être en bon accord avec l'équation 3.24. Cela signifie que la variation de module d'Young de la phase β en fonction de la concentration de niobium est aussi liée aux variations du paramètre de maille et de l'énergie de liaison entre le titane et le niobium.

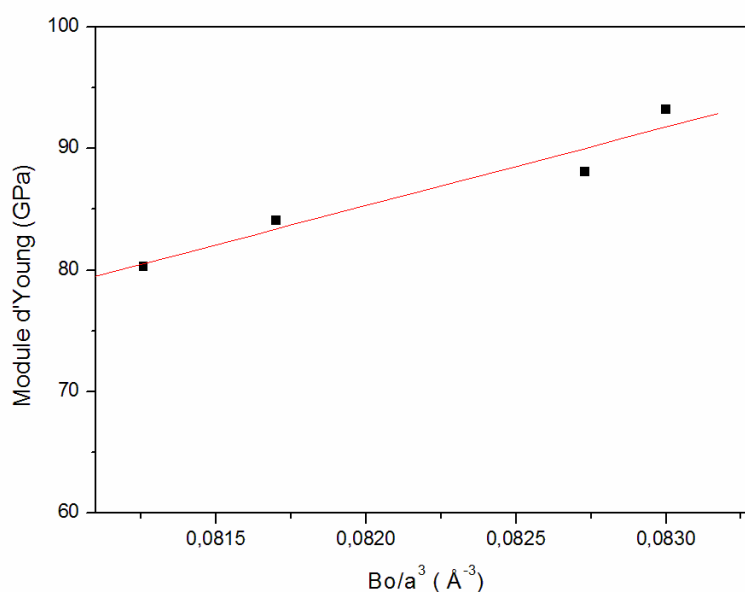


Figure III.19 Evolution du module d'Young en fonction du rapport entre B_0 et le paramètre de maille au cube.

III.4.3.2 Couches Ti-24Nb-(N)

La comparaison des modules de contact mesurés, par indentation instrumentée sur des couches Ti-24Nb-(N) avec ceux calculés à l'aide du modèle de Hill et d'un coefficient d'anisotropie de 2,05 (tableau III.9), montre la présence d'un écart important.

Tableau III.9 Valeurs de M mesurées et calculées (en GPa)

	texture	module mesuré	module calculé
0V/0.2Pa/ 0 sccm N_2	{110}	97	80
0V/0.2Pa/ 1 sccm N_2	{110}	115	80
-100V/0.2Pa/ 1 sccm N_2	{110}	124	80
-200V/0.2Pa/ 1 sccm N_2	non mesurée	120	-
-300V/0.2Pa/ 1 sccm N_2	{100}	118	76

En effet, le module de contact augmente significativement d'abord avec l'ajout d'azote (cases vertes) alors que la texture reste la même. Cette variation de module de contact pourrait être attribuée au changement de la composition chimique par l'ajout d'azote.

Ensuite, il continue d'augmenter lorsqu'une tension de polarisation de -100 V est appliquée. L'application de tensions de polarisation plus élevées conduit à une légère diminution de module de contact (cases bleues). Cette évolution de module est le résultat de la densification de la couche et du changement de texture. Le bourrelet formé autour de l'empreinte d'indentation à cause des contraintes résiduelles peut modifier la surface de contact effective. La méthode de Loubet utilisée ici pour prendre en compte le bourrelet ne permet pas de prendre en compte l'effet des contraintes résiduelles.

III.4.3.3 Couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)

Les modules de contact calculés avec le modèle de Hill et un coefficient d'anisotropie de 2,05 ainsi que ceux mesurés sur les couches TNTZ sont reportés dans le [tableau III.10](#).

Tableau III.8 Valeurs de M mesurées et calculées (en GPa)

	texture	module mesuré	module calculé
0V/2Pa	{100}	88	76
0V/1Pa	non mesurée	93.6	-
0V/0.5Pa	{100} avec {111}	98	76 / 82
0V/0.2Pa	{110}	104	80
-100V/0.2Pa	\approx {111}	106	82
-200V/0.2Pa	non mesurée	108	-
-300V/0.2Pa	{100}	98	76
0V/0.2Pa/0.5 sccm O ₂	Aléatoire	125	79
0V/0.2Pa/1 sccm O ₂	Aléatoire	135	79

D'après cette comparaison, on peut constater que les modules mesurés des couches TNTZ déposées sans l'ajout d'oxygène se classent dans le même ordre que les modules calculés : plus faible pour la fibre {100}, plus élevé pour la fibre {111} et intermédiaire pour la fibre {110}. On note même que pour le film déposé à 0V et 0.5Pa, le fait d'avoir un peu de fibre {111} augmente le module de contact par rapport à celui du film déposé à 0V et 2Pa ayant une fibre {100} seule. On peut également constater que la variation du module mesuré en fonction de la texture est plus importante que celle du module calculé. En effet, l'anisotropie élastique du β -Ti n'explique qu'une partie des différences mesurées. D'autres aspects doivent alors être invoqués. En effet, la morphologie des films peut également affecter le module d'Young. Comme révélé dans le chapitre II, les films TNTZ deviennent de plus en plus denses avec la diminution de la pression de travail et l'augmentation de la tension de polarisation. L'augmentation du module d'Young avec la diminution de la pression de travail

(cases vertes) peut aussi être attribuée à la densification du film. Dans le même sens, l'application d'une tension de polarisation conduit à la densification de la couche déposée, ce qui peut aussi expliquer l'augmentation du module d'Young lorsque la tension de polarisation varie de 0 à -200V. En revanche, lorsque le bombardement ionique de la couche en croissance est très énergétique (typiquement à -300V), un autre phénomène peut intervenir. Il s'agit de la pulvérisation de la couche en croissance par les ions d'argon, conduisant à la détérioration de cette couche. Cela se traduit également sur le module d'Young.

En ce qui concerne l'effet de l'ajout d'oxygène sur la variation du module d'Young, il s'avère que la texture n'est pas responsable de cette variation. Cette variation est liée au changement de composition chimique par l'ajout d'oxygène.

On peut également signaler comme précédemment que les contraintes résiduelles peuvent jouer un rôle dans la formation du bourrelet autour de l'empreinte d'indentation et donc modifier la surface de contact effective. La méthode de Loubet utilisée ici pour prendre en compte le bourrelet ne permet pas de prendre en compte l'effet des contraintes résiduelles.

III.4.4 Conclusion partielle

Dans cette partie, une étude de l'anisotropie élastique des couches titane β a été réalisée. Ces modélisations ont permis de montrer que le module de contact ne varie que de l'ordre de 10% entre une fibre idéale $\{111\}$ et une fibre idéale $\{100\}$. Dans le cas d'une texture réelle, beaucoup moins prononcée, les variations seront plus faibles, vraisemblablement de l'ordre de 3-4%. L'anisotropie sera encore moins prononcée si, dans les textures observées, une composante isotrope vient se superposer à la composante de fibre.

Quantitativement, les variations de module mesurées en fonction de la texture sont plus élevées que celles calculées, d'autant que les textures réelles sont assez peu marquées. Cela signifie que le module d'Young est affecté par d'autres caractéristiques du matériau. La variation de module d'Young de la phase β en fonction de la concentration de niobium est liée aux variations du paramètre de maille, de la texture et de l'énergie de liaison entre le titane et le niobium.

En ce qui concerne les couches Ti-24Nb-(N), le module de contact augmente significativement d'abord avec l'ajout d'azote alors que la texture reste la même. Cette variation de module pourrait être attribuée au changement de la composition chimique par l'ajout d'azote. Les variations de module en fonction de la tension de polarisation du substrat sont liées à la densification de la couche et aux changements de texture.

L'augmentation du module des couches TNTZ avec la diminution de la pression de travail est attribuée à la densification de la morphologie. Dans le même sens, l'application d'une tension de polarisation conduit à la densification de la couche déposée, ce qui peut aussi expliquer l'augmentation du module d'Young lorsque la tension de polarisation varie de 0 à -200V. En revanche, lorsque le bombardement ionique de la couche en croissance est très énergétique (typiquement à -300V), la pulvérisation de la couche en croissance par les ions d'argon, conduisant à la détérioration de cette couche, constitue le phénomène dominant et modifie le module d'Young. Le bourrelet formé autour de l'empreinte d'indentation à cause des contraintes résiduelles peut modifier la surface de contact effective. La méthode de Loubet utilisée ici pour prendre en compte le bourrelet ne permet pas de prendre en compte l'effet des contraintes résiduelles.

III.5 Conclusion

Les mesures des contraintes résiduelles ont permis de conclure que, dans le cas des films Ti_x-Nb_{1-x} , la pression de travail assez élevée (0,43 Pa) favorise les contraintes de tension et les valeurs de ces contraintes augmentent avec l'ajout de niobium. Ceci est attribué à la morphologie colonnaire de ces couches favorisant le développement de forces attractives. Ces forces sont d'autant plus fortes que la distance inter-colonnaire est faible.

La polarisation du substrat permet de favoriser le développement de contraintes de compression dans les couches Ti-24Nb-(N). Ceci est dû à l'intensification du bombardement de la couche en croissance, conduisant au développement de forces répulsives dû à la densification de la couche. Les valeurs de ces contraintes sont d'autant plus importantes que la tension de polarisation est grande. Cette évolution est liée à l'augmentation de la quantité de distorsions volumétriques engendrées par les déplacements d'atomes dus au bombardement de la couche en croissance. En réduisant la pression de travail, l'état de contrainte, dans les couches TNTZ, passe de traction à compression. Cette évolution est liée au développement de forces interatomiques répulsives, relatives à la densification de morphologie. Comme dans le cas des couches Ti-24Nb-(N), la polarisation du substrat conduit à l'intensification des contraintes de compression dans les couches TNTZ. Une légère augmentation au niveau des contraintes de compression est observée lorsque de petites d'oxygène sont ajoutées.

Les mesures de nanoindentation, quant à elles, ont permis de déterminer le module d'Young et la dureté des couches déposées. L'évolution de ces deux quantités dépend fortement des

conditions d'élaboration. Le module d'Young des films Ti_x-Nb_{1-x} diminue avec l'ajout de niobium lorsque la teneur de ce dernier varie entre 3 et 22 % at. En revanche, l'ajout de Nb au-delà de 22 % at. conduit à l'augmentation de ces deux grandeurs. Les variations de dureté sont attribuées aux changements de microstructure et à l'effet de solution solide alors que celles de module sont attribuées aux variations du paramètre de maille, de la texture et de l'énergie de liaison entre le titane et le niobium. L'ajout de petites quantités d'azote et l'application d'une tension de polarisation, permettent d'augmenter, de manière significative, la dureté et le module d'Young des films Ti-24Nb-(N). Ceci est lié à l'effet de solution solide, à la variation de composition chimique, à l'affinement de taille de grains et à l'augmentation des valeurs de contrainte de compression. La réduction de la pression de travail conduit à l'augmentation du module d'Young et de la dureté des films TNTZ qui est attribuée à la densification des films associée à l'augmentation du libre parcours moyens des espèces. Comme dans le cas des films Ti-24Nb-(N), l'application d'une tension de polarisation permet d'augmenter ces deux grandeurs pour les couches TNTZ. Cependant, l'application d'une tension de polarisation de -300 V conduit à la détérioration de la couche en croissance par bombardement ionique très intense et donc à la diminution du module d'Young et de la dureté. Le module d'Young et la dureté augmentent de manière considérable avec l'ajout de petites quantités d'oxygène. Cette augmentation est liée à l'affinement de structure, au changement de composition chimique et à l'effet de durcissement par solution solide. Il est à noter qu'une étude d'anisotropie élastique a été réalisée pour comprendre l'évolution du module. Cette étude a permis de bien éclaircir la relation entre paramètres d'élaboration, la morphologie, la microstructure et les propriétés mécaniques des couches déposées.

Chapitre 4 :

Comportement superélastique des couches déposées

Contenu

IV.1 Introduction	110
IV.2 Caractérisation du comportement superélastique par nanoindentation sphérique	110
IV.2.1 Approche quantitative	110
IV.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}	111
IV.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)	116
IV.2.4 Couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)	119
IV.2.5 Conclusion partielle.....	129
IV.3 Caractérisation du comportement superélastique par compression de micro-piliers.....	130
IV.3.1 Usinage de micro-piliers.....	130
IV.3.2 Protocole de mesure.....	131
IV.3.3 Résultats expérimentaux	132
IV.3.4 Conclusion partielle.....	135
IV.4 Conclusion	135

IV.1 Introduction

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du comportement superélastique des couches déposées. Afin de bien caractériser cet effet, deux méthodes ont été employées, l'indentation sphérique et la compression de micro-piliers usinés par faisceau d'ions focalisés.

IV.2 Caractérisation du comportement superélastique par nanoindentation sphérique

IV.2.1 Approche quantitative

Récemment, de nombreuses études ont été menées en vue de caractériser l'effet superélastique de l'alliage Ni-Ti à l'échelle sub-micrométrique à l'aide des techniques de micro- et nanoindentation instrumentée [105-106]. Il a été mis en évidence que les indenteurs pointus (comme les pointes Berkovich, Vickers...etc.), engendrent un gradient de contrainte élevé sous la pointe favorisant la déformation plastique, ce qui inhibe la transformation martensitique inverse. Ainsi, il n'y a aucune évidence de recouvrance superélastique lors du déchargement lorsqu'une pointe Berkovich est utilisée, alors qu'une grande restauration de forme est observée lors de l'utilisation d'une pointe sphérique [105].

L'effet superélastique induit par nanoindentation peut être caractérisé quantitativement par le taux de recouvrement élastique. Ce taux η_h est défini comme :

$$\eta_h = \frac{(h_{max} - h_p)}{h_{max}} \quad 4.1$$

Où h_{max} et h_p sont respectivement la profondeur d'indentation à la charge maximale et la profondeur d'indentation résiduelle après décharge (figure IV.1).

Afin de séparer la déformation recouvrable en deux contributions élastique et superélastique, une nouvelle approche a été mise en place dans le présent travail. Cette approche consiste à définir un nouveau ratio (η_e), représentant la contribution élastique. Ce ratio est défini comme :

$$\eta_e = \frac{(h_{max} - h_e)}{h_{max}} \quad 4.2$$

Où h_e est la profondeur résiduelle après une décharge purement élastique. Cette profondeur représente l'intersection entre la courbe de Hertz, déterminée en utilisant l'équation 4.3 [107], et l'axe des abscisses (figure IV.1).

$$P = \frac{4}{3} h_e^{3/2} E' R^{1/2} \quad 4.3$$

Où P est la charge appliquée, R le rayon de la pointe ($R = 4.25\mu\text{m}$), h_e la profondeur de pénétration purement élastique et E' le module réduit défini précédemment dans la section III.2.1.

La contribution superélastique est définie à partir de la relation suivante :

$$\eta_{se} = \eta_h - \eta_e \quad 4.4$$

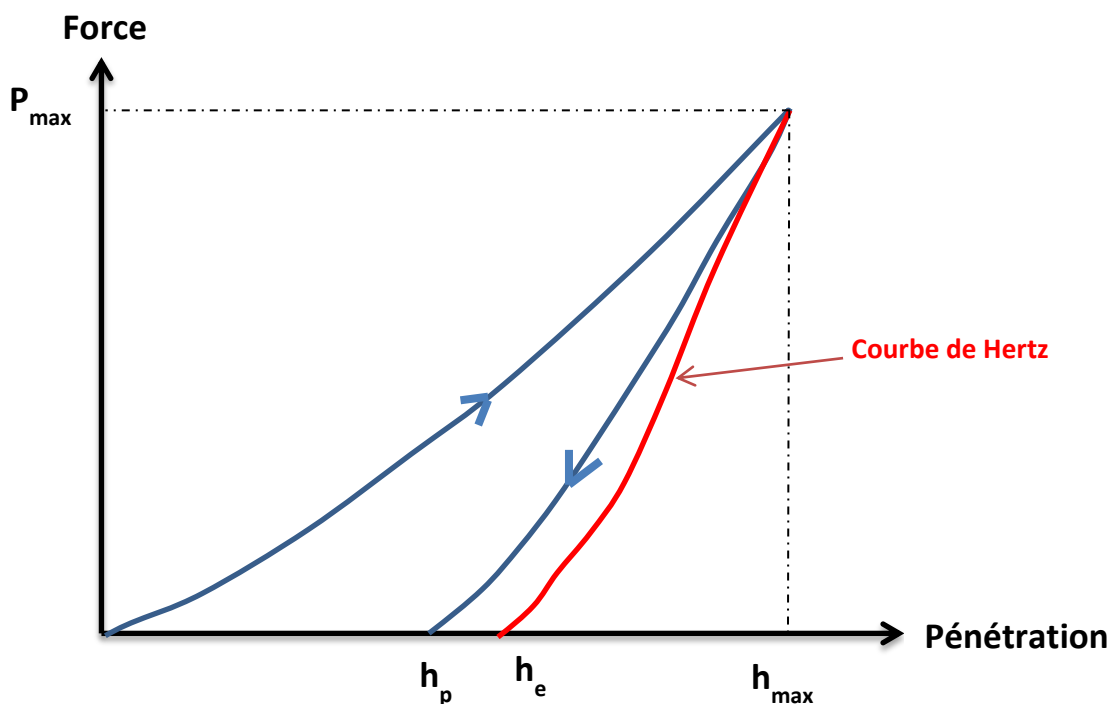


Figure IV.1 Représentation schématique des profondeurs h_p , h_e et h_{max} sur une courbe charge-déplacement (P-h)

IV.2.2 Couches Ti_x-Nb_{1-x}

Pour rappel, les films Ti_x-Nb_{1-x} ont été élaborés dans le réacteur SCM 605 à partir de deux cibles métalliques de titane pur et de niobium pur pour une pression de travail de 0,43 Pa et une tension de polarisation nulle. L'évolution du ratio η_h , déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, en fonction de la teneur en niobium est montrée dans la figure IV.2. On peut constater que le film contenant 9 % at. présente un ratio de 0,34 environ, alors que les films contenant plus de niobium présentent un ratio beaucoup plus important

(0,5-0,58). Ceci pourrait être dû au fait que le film contenant 9 % at. Nb possède une structure alpha.

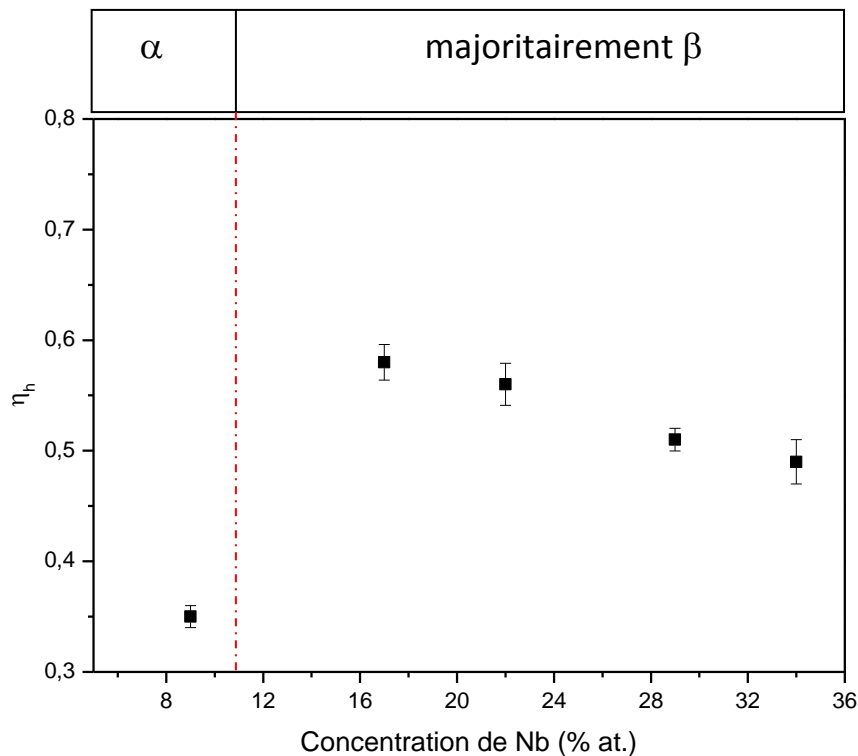


Figure IV.2 Evolution du ratio η_h , déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, en fonction de la teneur en niobium

La figure IV.3 montre les courbes P-h, obtenues à un chargement de 2 mN, des couches Ti_xNb_{1-x} . La déviation de la courbe de chargement par rapport à celle de Hertz peut être due à la déformation plastique du matériau ou/et à la transformation martensitique induite sous contrainte. Pour la couche contenant 9 % at., elle possède une structure hexagonale de type α . Ainsi, cette couche ne peut pas présenter un effet superélastique puisque la transformation martensitique ne concerne que la phase austénitique β . La superposition de la courbe de Hertz sur les courbes de déchargement ne montre la présence d'aucune déviation pour l'ensemble des 4 films. Cela peut être expliqué par deux choses :

- L'ensemble de ces films ne présente pas d'effet superélastique.
- L'effet superélastique est présent (pour des teneurs en Nb et 17 et 34%) mais il est inhibé par la charge appliquée trop élevée. Ceci pourrait être dû à la plastification du matériau (apparition de dislocations ou de macles).

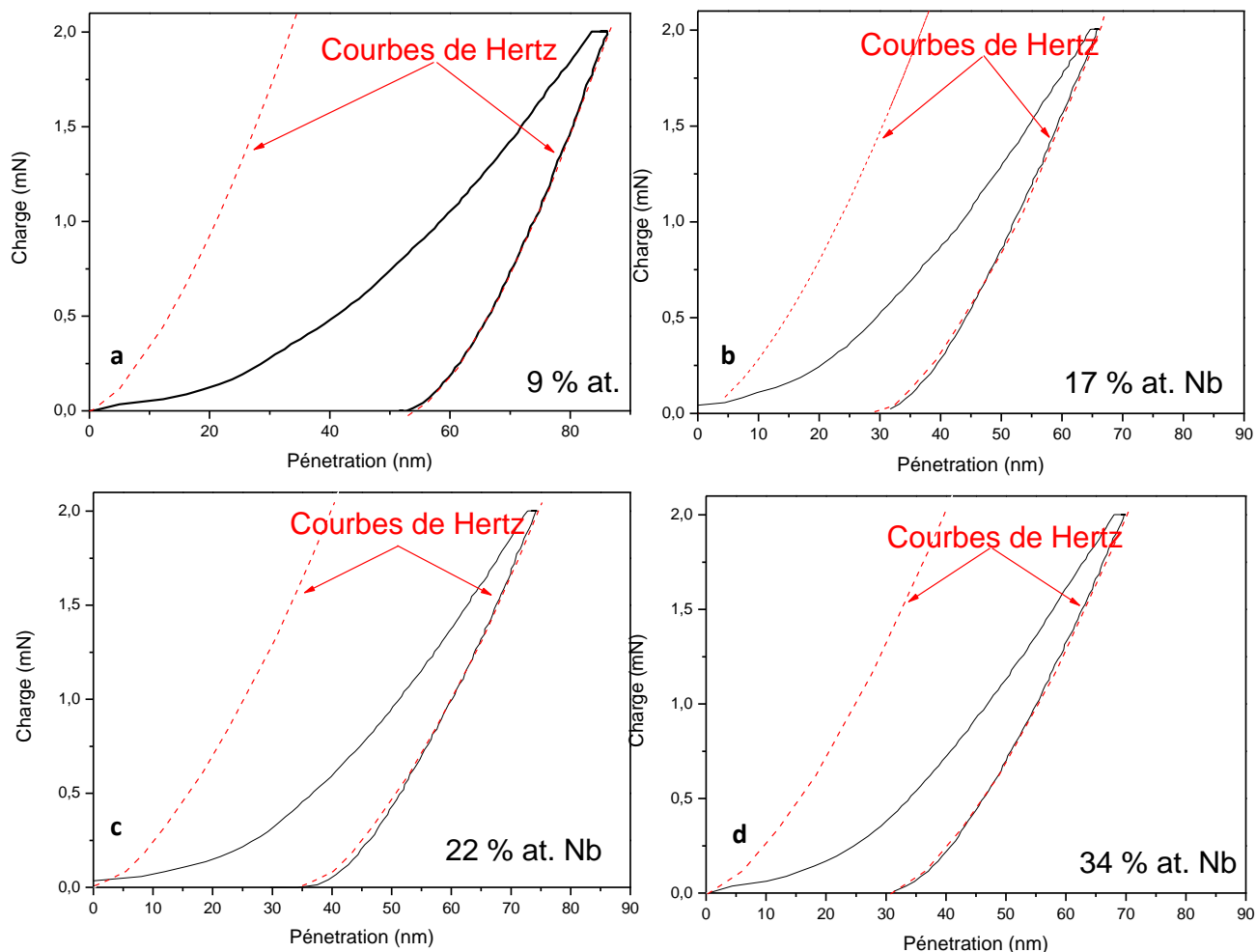


Figure IV.3 Courbes P-h des couches Ti_x-Nb_{1-x} contenant 9 % at. (a), 17 % at. (b), 22 % at. (c) et 34 % at. (d) de niobium, courbes obtenues à un chargement de 2 mN.

Afin de confirmer l'une des deux hypothèses émises, des essais de nanoindentation avec une charge plus faible (0,2 mN), ont été réalisés. La [figure IV.4](#) montre que les courbes P-h des films contenant 17, 22 et 34 % at. présentent, cette fois-ci, une nette déviation, au niveau du déchargement, par rapport à la courbe de Hertz. Cependant, le film possédant une structure hexagonale (9 % at.) présente toujours un déchargement purement élastique. Ces résultats viennent confirmer l'hypothèse que la charge de 2 mN était trop élevée pour mettre en évidence l'effet superélastique des couches austénitiques. En effet, il semble qu'une telle

charge provoque une déformation plastique du matériau induisant la stabilisation de la martensite.

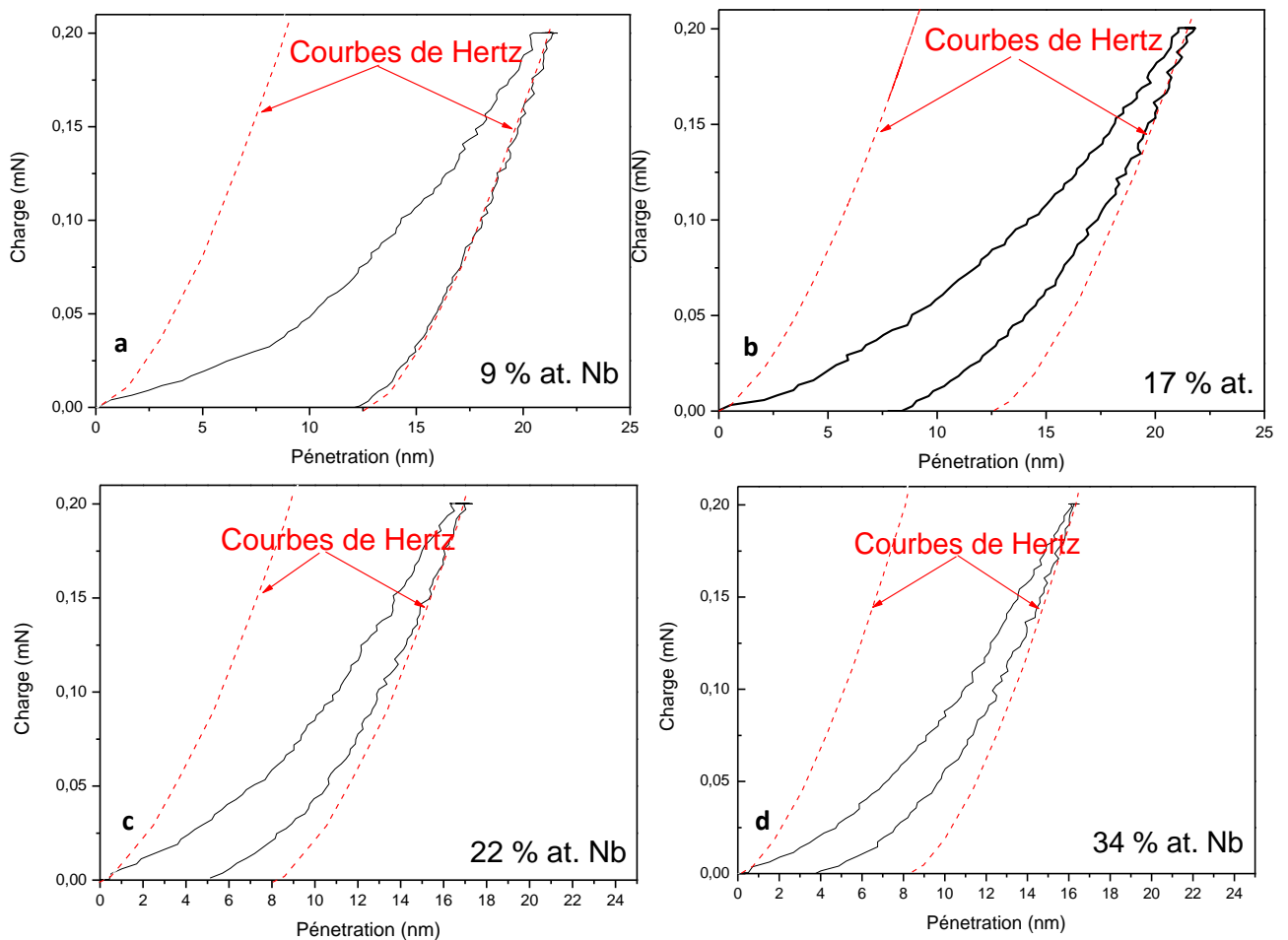


Figure IV.4 Courbes P-h des couches Ti_x-Nb_{1-x} contenant 9 % at. (a), 17 % at. (b), 22 % at. (c) et 34 % at. (d) de niobium, courbes obtenues à un chargement de 0,2 mN.

L'évolution du ratio η_h (recouvrement élastique total), déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 0,2 mN, en fonction de la teneur en niobium est montrée sur la [figure IV.5](#). On constate que le film contenant 9 % at. présente le ratio le plus faible. Cela peut-être dû à plusieurs facteurs:

- Absence de superélasticité pour ce film
- Limite d'élasticité plus faible pour ce film
- Module d'Young plus faible

La séparation entre l'effet élastique et l'effet superélastique proposée ci-dessus va permettre de trancher entre ces possibilités.

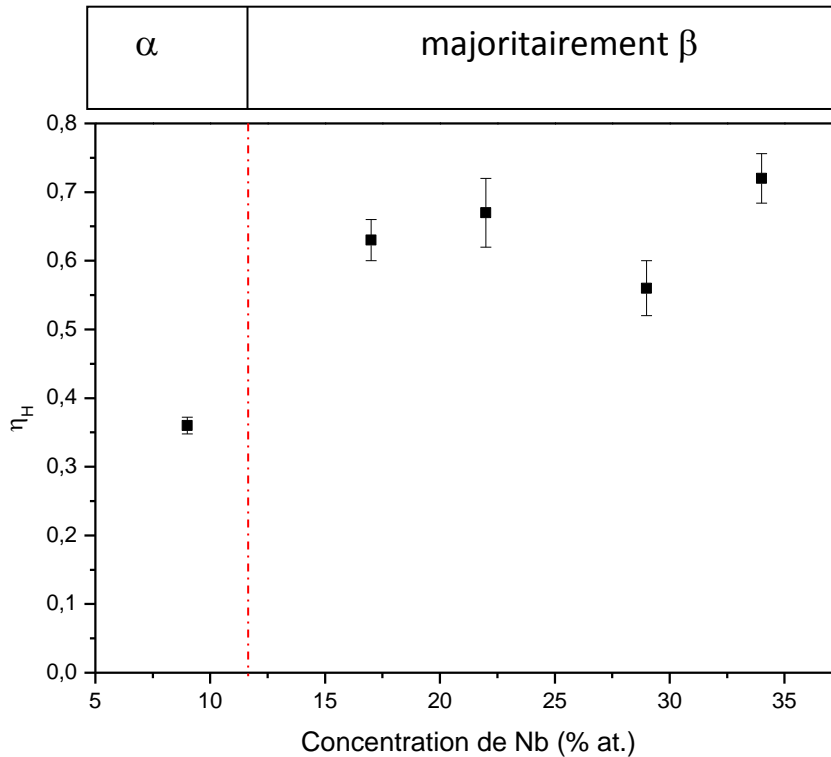


Figure IV.5 Evolution du ratio η_H , déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 0,2 mN, en fonction de la teneur en niobium

L'évolution des contributions superélastique et élastique de ces couches en fonction de la teneur en niobium est montrée sur la [figure IV.6](#). On constate que le recouvrement purement élastique est corrélé aux variations du module d'Young (figure III.10). En effet, celui de la phase alpha est le plus faible (module d'Young le plus élevé) et le film à 22% de Nb présente le recouvrement le plus fort avec un module d'Young le plus faible. On constate également que la contribution superélastique, pour un chargement de 0,2 mN, des couches ayant une teneur en niobium comprise entre 17 et 34 % at. varie entre 0,1 et 0,26. Ce résultat vient confirmer que, dans le cas d'un chargement de 2 mN, l'effet superélastique est inhibé par la charge appliquée. Ceci pourrait être dû à la plastification du matériau. Ainsi, il est intéressant d'améliorer l'effet superélastique des couches binaire Ti-Nb. L'étude suivante portant sur les couches Ti-24Nb-(N) s'inscrit dans cette optique.

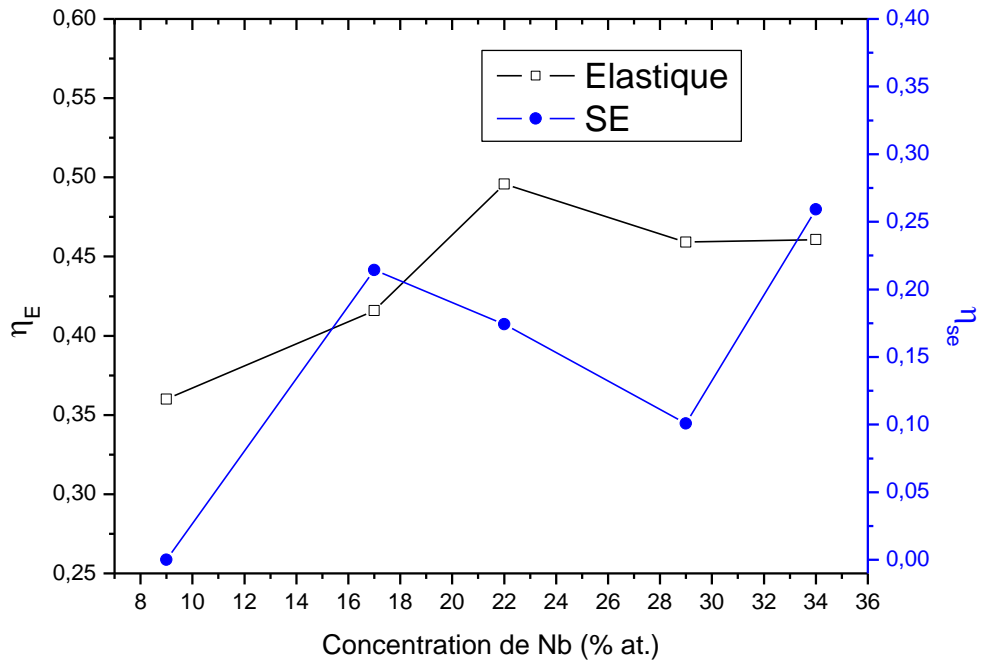


Figure IV.6 Evolution de η_e et η_{se} des couches Ti_x-Nb_{1-x} en fonction de la teneur en niobium

IV.2.3 Couches Ti-24Nb-(N)

Comme précisé précédemment, le but de cette étude est d'améliorer l'effet superélastique des films binaires Ti-Nb. Pour cela, une concentration de niobium de 24 % at. a été choisie. Cette étude s'articule autour de deux étapes. La première étape consiste à étudier l'effet d'ajout d'azote, alors que la deuxième consiste à étudier l'effet de la tension de polarisation. Pour rappel, ces couches ont été élaborées MP450 et à partir d'une cible alliée contenant 76 % de Ti et 24 % de Nb (% at.) pour une pression de travail de 0,2 Pa.

a) Effet de l'ajout d'azote

L'étude microstructurale, présentée dans la section II.3.2.2, a montré que l'ajout de 1 sccm d'azote dans le mélange gazeux permet de conserver la structure austénitique β des couches Ti-24Nb-(N). Cependant, l'ajout de quantités plus importantes favorise la formation des nitrures de titane. Ainsi, l'étude concernant le comportement superélastique des couches Ti-24Nb-(N) sera menée uniquement sur les films déposés avec 0 et 1 sccm d'azote. Il est à noter que ces couches possèdent un module d'Young et une dureté relativement importants par rapport à ceux des couches Ti_x-Nb_{1-x} (section III.3.3), ce qui se traduit également sur la résistance à la déformation plastique de ces couches. Ainsi, les essais de nanoindentation sphérique ont réalisées à un chargement de 2 mN (figure IV.7).

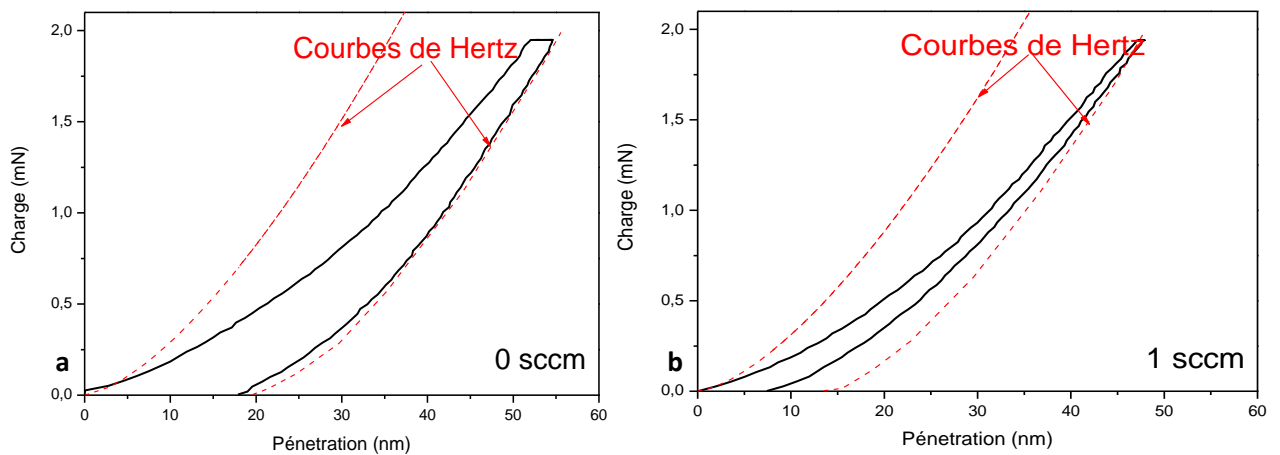


Figure IV.7 Courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, pour les films Ti-24Nb-(N) déposés avec 0 (a) et 1 sccm (b) d'azote.

On peut constater que les deux courbes présentent une déviation, que ce soit en phase de chargement ou déchargement, par rapport à la courbe de Hertz. En revanche, le film déposé avec 1 sccm possède un ratio de restauration (η_h) plus important (0,85) que celui du film déposé sans l'ajout d'azote (0,64). Cette amélioration est probablement due au fait que l'insertion d'azote dans la phase β permet d'améliorer la résistance à la déformation plastique de la couche, associée à l'augmentation du module d'Young et de la dureté (section III.3.3). Ceci est confirmé par le recouvrement élastique total qui est très important (h_p est très faible). De plus, l'ajout de 1 sccm dans le mélange gazeux conduit à l'apparition de la texture {110} qui est la texture selon laquelle l'effet superélastique est maximisé [25].

b) Effet de la tension de polarisation

Cette étude s'inscrit toujours dans l'optique d'améliorer le comportement superélastique des couches binaires Ti-24Nb-(N). La [figure IV.8](#) montre l'évolution du ratio η_h , déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, en fonction de la tension de polarisation. Ce ratio augmente d'abord lorsqu'une tension de -100 V est appliquée. Il diminue ensuite pour des tensions plus élevées.

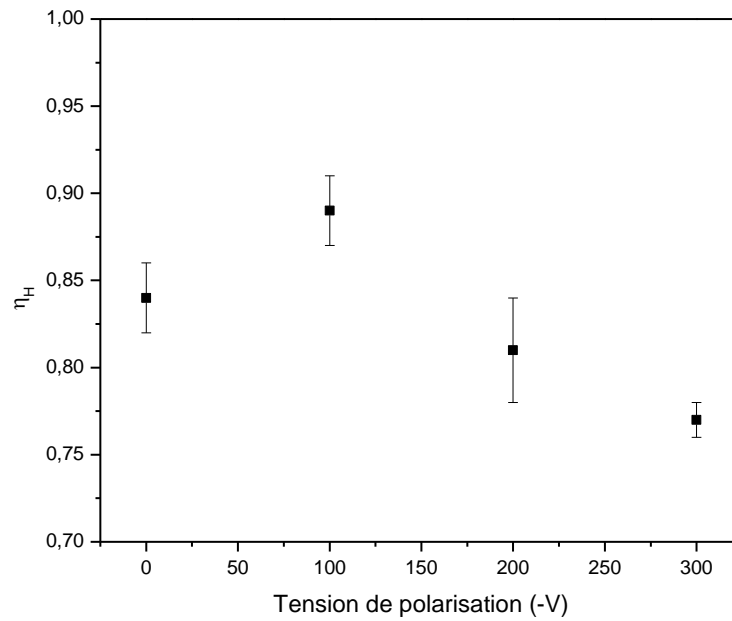


Figure IV.8 Evolution du ratio η_h , déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, en fonction de la tension de polarisation.

Les courbes P-h à un chargement de 2 mN pour ces couches sont données dans la [figure IV.9](#). On peut constater que tous les films présentent un comportement non élastique aussi bien en chargement qu'en déchargement.

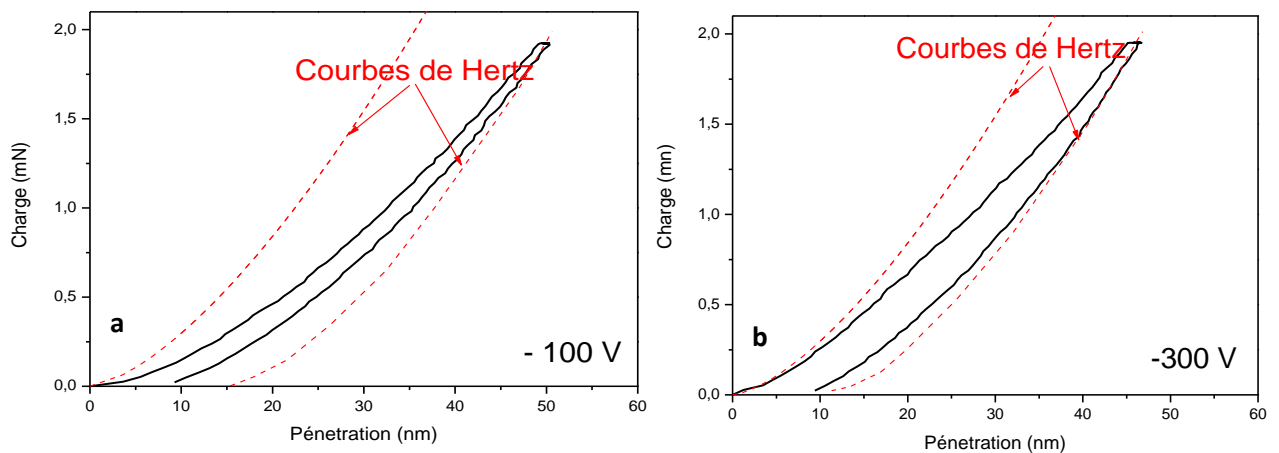


Figure IV.9 Les courbes P-h, obtenues à un chargement de 2 mN, pour les films polarisés à -100 et -300 V.

La [figure IV.10](#) montre que l'évolution de la contribution superélastique, déterminée à un chargement de 2 mN, a la même tendance que celle du ratio η_h . Cela signifie que

l'amélioration du comportement superélastique, lorsqu'une tension de -100 V est appliquée, est liée à l'augmentation de la contribution superélastique. Cette évolution est probablement due à l'amélioration de la résistance à la déformation plastique du film, relative à l'augmentation du module d'Young et de la dureté (section III.2.4). En effet, la résistance à la déformation plastique du film ne cesse d'augmenter avec la tension de polarisation. Cependant, les contraintes résiduelles augmentent également. La diminution en termes d'effet superélastique, constatée entre -100 et -300V , peut donc être liée à l'augmentation des valeurs de contraintes résiduelles ainsi qu'au changement de texture, i.e. de $\{110\}$ à $\{100\}$.

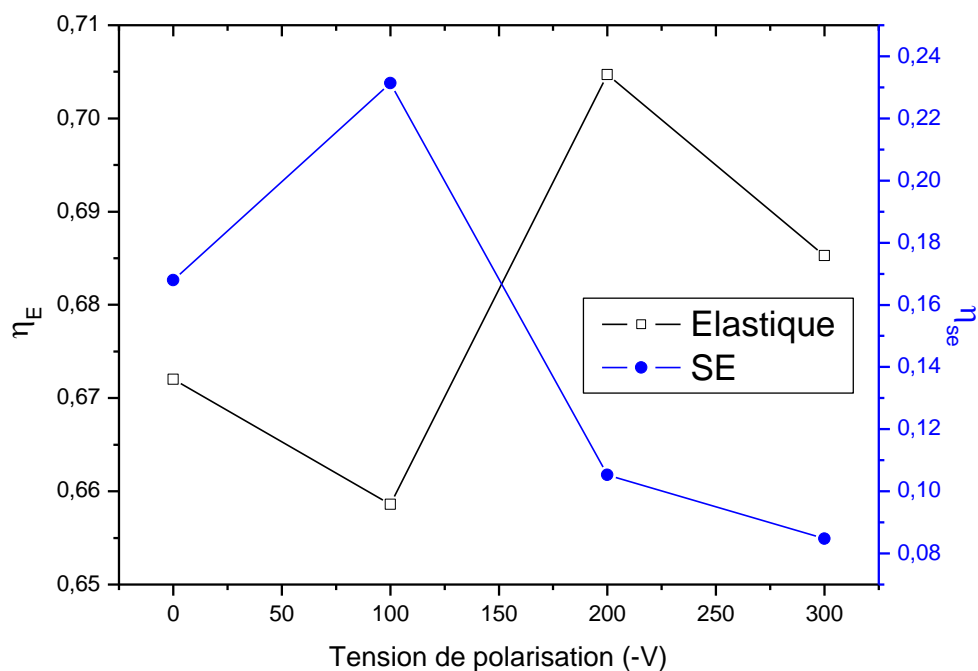


Figure IV.10 Evolution du η_e et du η_{ses} , déterminés à un chargement de 2 mN, en fonction de la tension de polarisation.

IV.2.4 Couches Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ)

a) Effet de la pression de travail

Pour rappel, les couches TNTZ ont été élaborées dans le réacteur MP450 et à partir d'une cible alliée. L'évolution du ratio η_h de ces couches, déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, en fonction de la pression de travail est montrée dans la figure IV.11. On constate que ce ratio est d'autant plus important que la pression de travail est faible. Les ratios des films déposés à 2 et 0,2 Pa sont respectivement 0,5 et 0,8.

Afin de bien comprendre l'évolution du ratio η_h en fonction de la pression de travail, les courbes de Hertz, décrivant le comportement purement élastique, ont été superposées aux courbes expérimentales de charge-déplacement (P-h). La [figure IV.12](#) montre que toutes les courbes de chargement présentent une nette divergence par rapport aux courbes de Hertz. Ce comportement non élastique des couches TNTZ au chargement peut être attribué soit à la déformation plastique du matériau, soit à la transformation martensitique induite sous contrainte ou bien aux deux phénomènes simultanément.

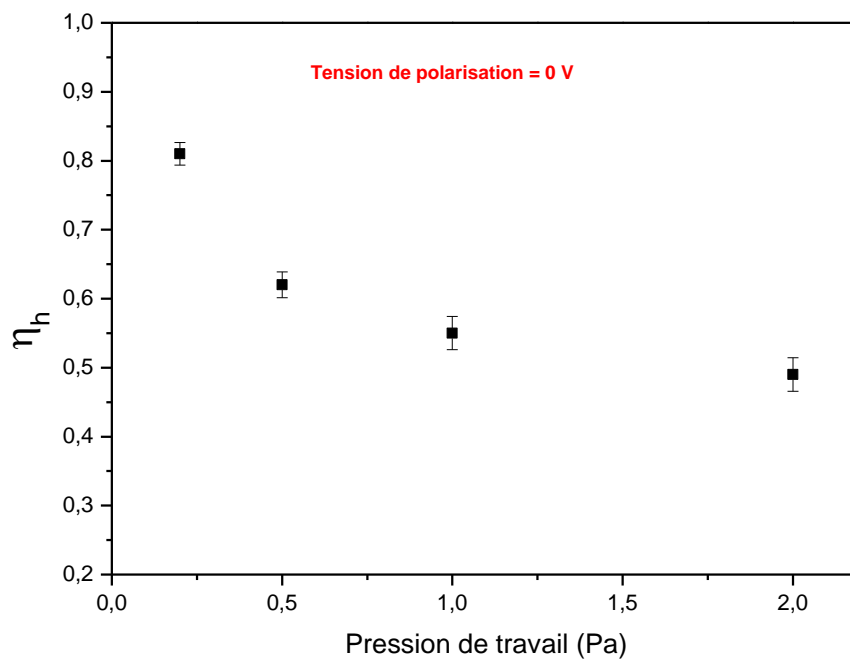


Figure IV.11 Evolution du ratio η_h des couches TNTZ en fonction de la pression de travail, pour une tension de polarisation nulle.

La superposition des courbes de Hertz aux courbes de déchargement des films TNTZ, montre que la couche TNTZ déposée à 2 Pa présente une décharge purement élastique ([figure IV.12.a](#)). Cependant, les deux dépôts réalisés à 0,5 et 0,2 Pa présentent un comportement différent ([figure IV.12.b et IV.12.c](#)). En effet, les courbes de déchargement pour ces dépôts montrent la présence d'une déviation par rapport aux courbes de Hertz. Cette déviation est d'autant plus prononcée que la pression de travail est faible. L'évolution du η_e ainsi que du η_{se} en fonction de la pression de travail, donnée dans la [figure IV.13](#), montre que ces deux quantités deviennent de plus en plus importantes que la pression de travail augmente. Cela signifie que la réversibilité de la transformation martensitique induite sous contrainte augmente avec la diminution de la pression de travail. En effet, il a été rapporté par plusieurs

auteurs [21, 23] que la déformation plastique bloque la mobilité des interfaces entre la phase martensitique et la phase austénitique, ce qui induit une stabilisation de la martensite après décharge. Les mesures de nanoindentation ont montré que le module d'Young et la dureté des films TNTZ diminuent avec l'augmentation de la pression de travail, ce qui se traduit également sur la résistance à la déformation plastique de ces couches.

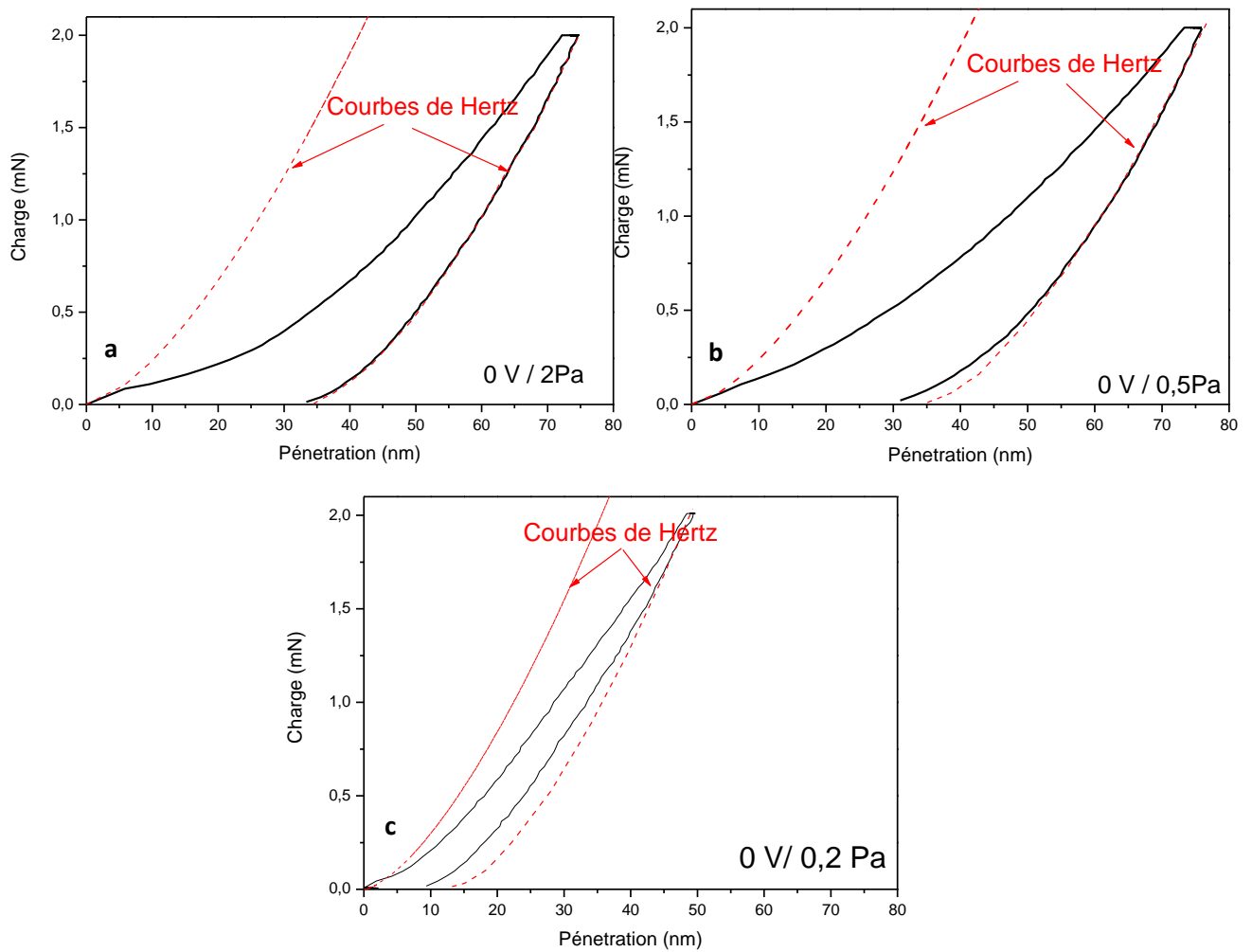


Figure IV.12 Courbes P-h des couches TNTZ déposées à 2 Pa, 0 V (a), 0,5 Pa, 0 V (b) et 0,2 Pa, 0 V (c), courbes obtenues à un chargement de 2 mN.

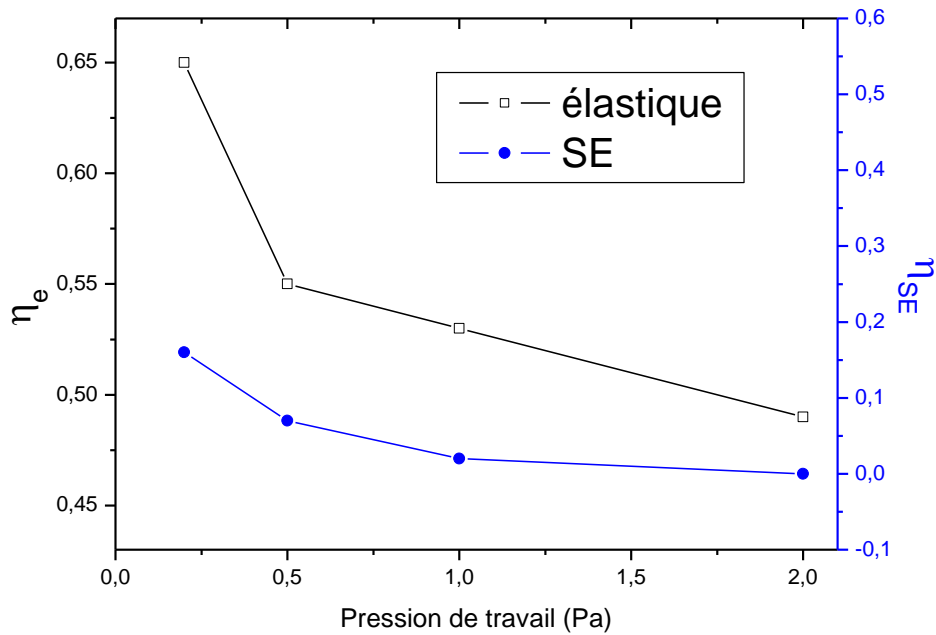


Figure IV.13 Evolution du η_e et du η_{se} des couches TNTZ en fonction de la pression de travail, pour une tension de polarisation nulle.

Le rapport H^3/E^2 (H est la dureté et E, le module d'Young) est lié à la résistance à la déformation plastique des couches [49]. Ce rapport augmente avec η_{se} (figure IV.14). Cela confirme l'hypothèse que la perte de réversibilité de la transformation martensitique induite sous contrainte est liée à la dégradation des propriétés mécaniques. Par ailleurs, il a été montré par plusieurs auteurs [25, 108] que l'effet superélastique est maximisé selon la direction $\langle 110 \rangle$ de la phase austénitique β . Dans le cas des couches TNTZ, l'étude microstructurale a révélé que la texture $\{110\}$ n'est obtenue que pour le film déposé à 0,2 Pa. Ainsi, la texture $\{110\}$ pourrait également expliquer le fait que le film TNTZ déposé à 0,2 Pa présente le meilleur effet superélastique.

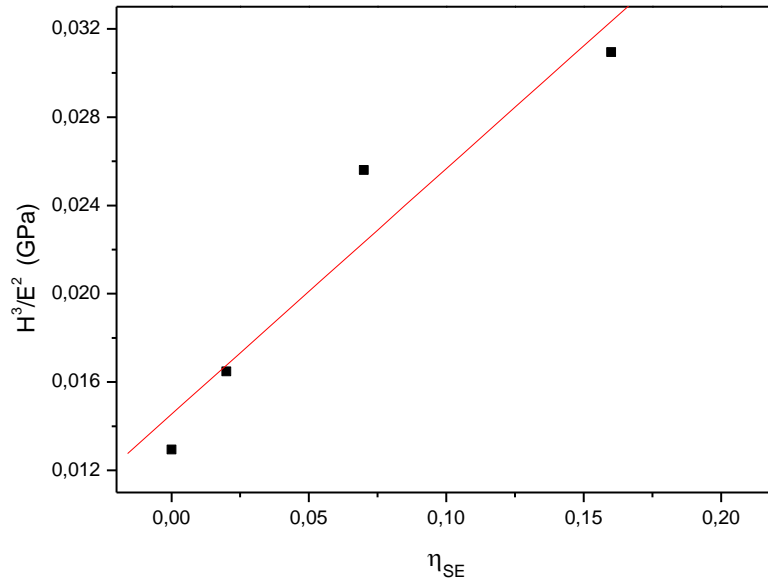


Figure IV.14 Corrélation entre le rapport H^3/E^2 et η_{se} pour les couches TNTZ.

b) Effet de la tension de polarisation

La [figure IV.15](#) montre que le ratio η_h des films TNTZ déterminé à partir des courbes P-h obtenues à un chargement de 2 mN, diminue progressivement avec l'augmentation de la tension de polarisation. Ce ratio varie de 0,8 à 0,4 lorsque la tension de polarisation varie de 0 à -300 V.

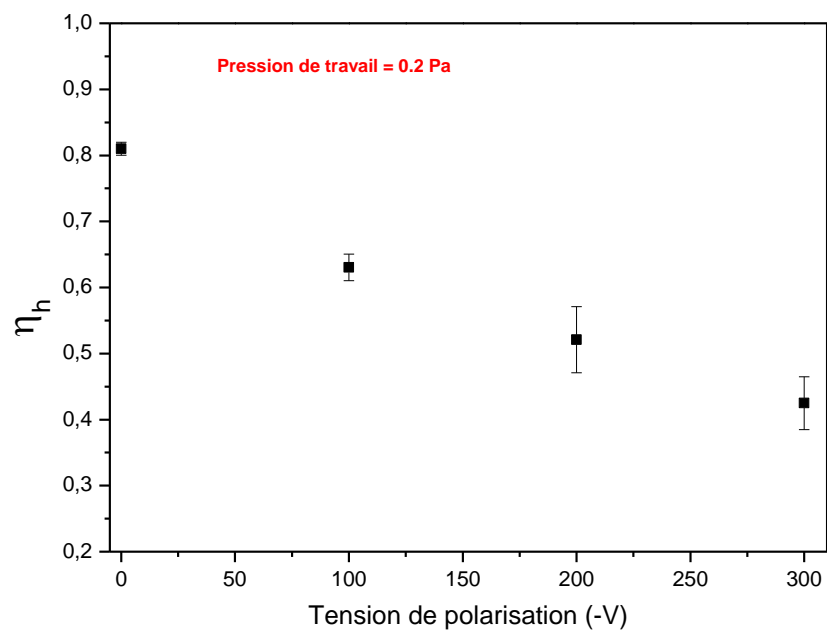


Figure IV.15 Evolution du ratio η_h des couches TNTZ, déposées à 0,2 Pa, en fonction de la tension de polarisation

De la même manière, la déformation recouvrable a été séparée en deux contributions élastique et superélastique. La figure IV.16 montre l'évolution du η_e et celle du η_{se} . On constate que η_{se} diminue avec l'augmentation de la tension de polarisation. Autrement dit, l'augmentation de la tension de polarisation favorise la stabilisation de la martensite, ce qui se manifeste par une perte de réversibilité de la transformation martensitique inverse.

Afin de comprendre l'évolution du η_{se} , une corrélation entre le rapport H^3/E^2 et η_{se} a été réalisée (figure IV.17). Cette courbe semble difficile à interpréter. Cela signifie que la résistance à la déformation plastique du matériau n'est pas forcément responsable de l'évolution de la contribution superélastique. La perte de réversibilité pourrait être due à l'augmentation des valeurs de contrainte de compression avec l'augmentation de la tension de polarisation. En d'autres termes, les contraintes de compression bloquent le mouvement des interfaces austénite/martensite, ce qui favorise la stabilisation de la martensite après relâchement. Il est à noter que le même comportement a été observé par El May et al. [3] lors des essais de traction cycliques sur un alliage massif superélastique. Ce comportement a été attribué aux contraintes résiduelles favorisant la stabilisation de la martensite. Comme indiqué précédemment, la texture pourrait aussi être la cause de cette évolution. En effet, le film déposé à 0,2 Pa et 0 V possède une fibre {110} étant la texture suivant laquelle l'effet superélastique est maximisé. Les autres films possèdent des textures différentes.

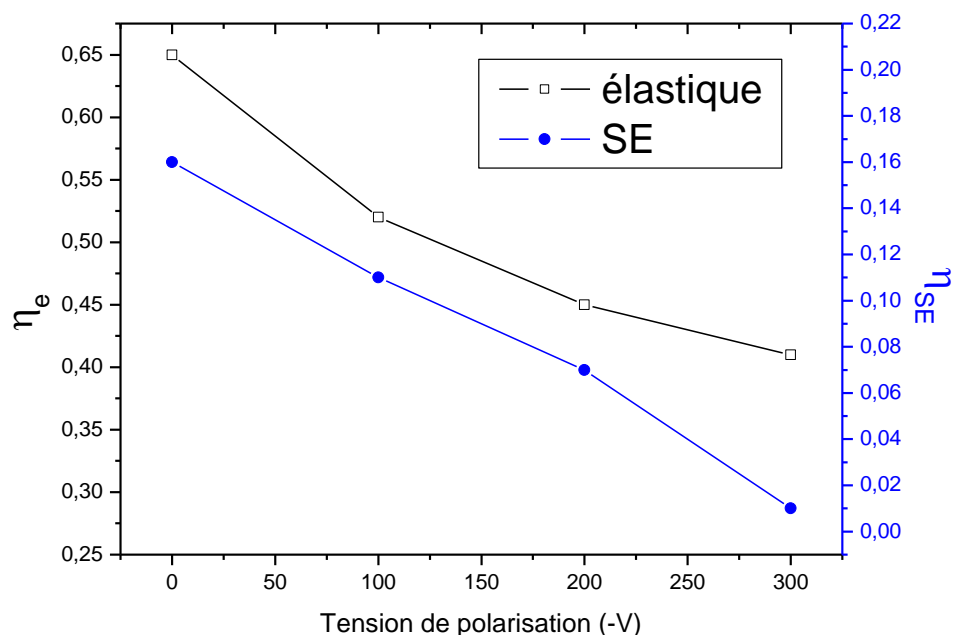


Figure IV.16 Evolution du η_e et du η_{se} des couches TNTZ, déposées à 0,2 Pa, en fonction de la tension de polarisation

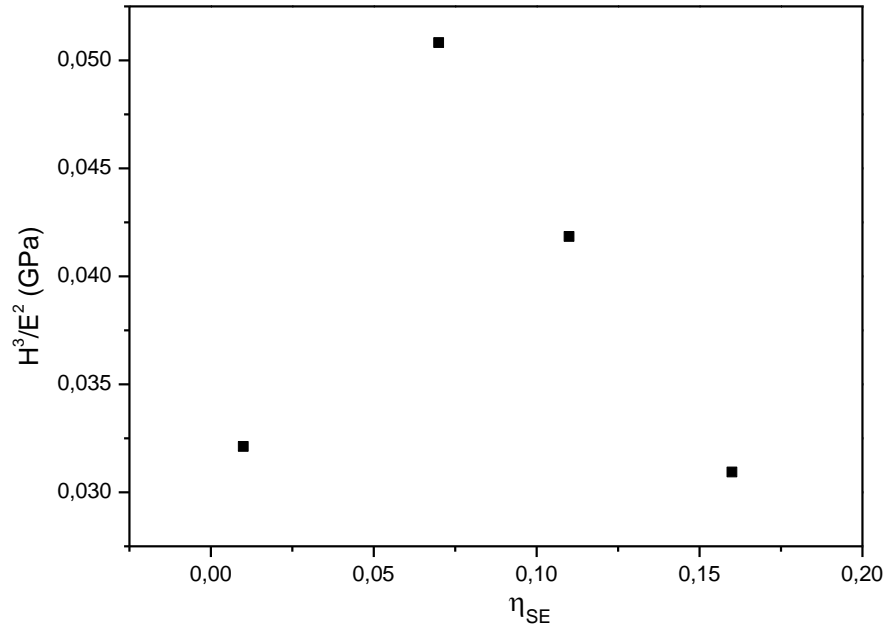


Figure IV.17 Corrélation entre le rapport H^3/E^2 et η_{se}

c) Effet de l'ajout d'oxygène

L'oxygène est connu comme étant un élément fragilisant pour les couches minces. De ce fait, une série de mesures de nanoindentation a été réalisée en appliquant, cette fois-ci, des charges plus importantes. Le but est de voir ainsi si ces couches présentent une bonne ténacité à des charges assez importantes. En effet, généralement la fragilité d'un matériau ce traduit par l'apparition d'un enfoncement brutal pendant la phase chargement. Ce phénomène est appelé Pop-in dans la littérature [105].

La figure IV.18 montre l'évolution du ratio η_h , déterminé à partir des courbes P-h obtenues à des chargements de 2, 3, 4 et 5 mN, en fonction du débit d'oxygène. On peut constater que ce ratio dépend fortement du débit d'oxygène et de la charge appliquée. En effet, η_h est d'autant plus important que le débit d'oxygène est important. En revanche ce ratio diminue avec l'augmentation de la charge appliquée. On peut également constater que le ratio η_h à tendance de se stabiliser aux charges importantes.

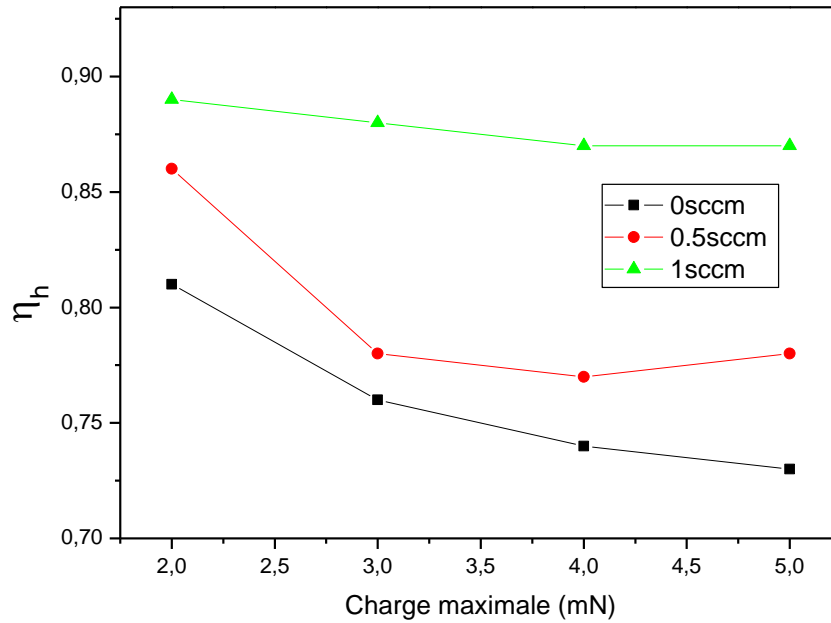


Figure IV.18 Evolution du ratio η_h des couches TNTZ, déposées à 0,2 Pa et 0 V, en fonction du débit d'oxygène et de la charge appliquée

Les courbes P-h, obtenues à un chargement de 5 mN des films TNTZ déposés avec différents débits d'argon sont présentées dans la [figure IV.19](#). Les trois courbes montrent la présence d'une déviation de la courbe de charge par rapport à la courbe de Hertz. Comme indiqué précédemment, cela pourrait être dû à la déformation plastique du matériau, à la transformation martensitique induite sous contrainte ou aux deux simultanément. Par ailleurs, aucun signe de fragilité n'est observé sur ces courbes (pop-in). Ainsi, ces couches présentent une bonne ténacité à une telle charge (5 mN).

On peut notamment constater que les films déposés avec 0,5 et 1 sccm d'oxygène montrent une divergence entre les courbes de déchargement à 5 mN et celle de Hertz, ce qui n'est pas le cas pour le film déposé à 0,2 Pa et sans l'ajout d'oxygène. Cela signifie que l'application d'une charge de 5 mN a permis la stabilisation complète de la martensite pour ce film. Il est à noter que ce film (0 sccm) présente un comportement non élastique à un chargement plus faible de 2 mN ([figure IV.12.c](#)).

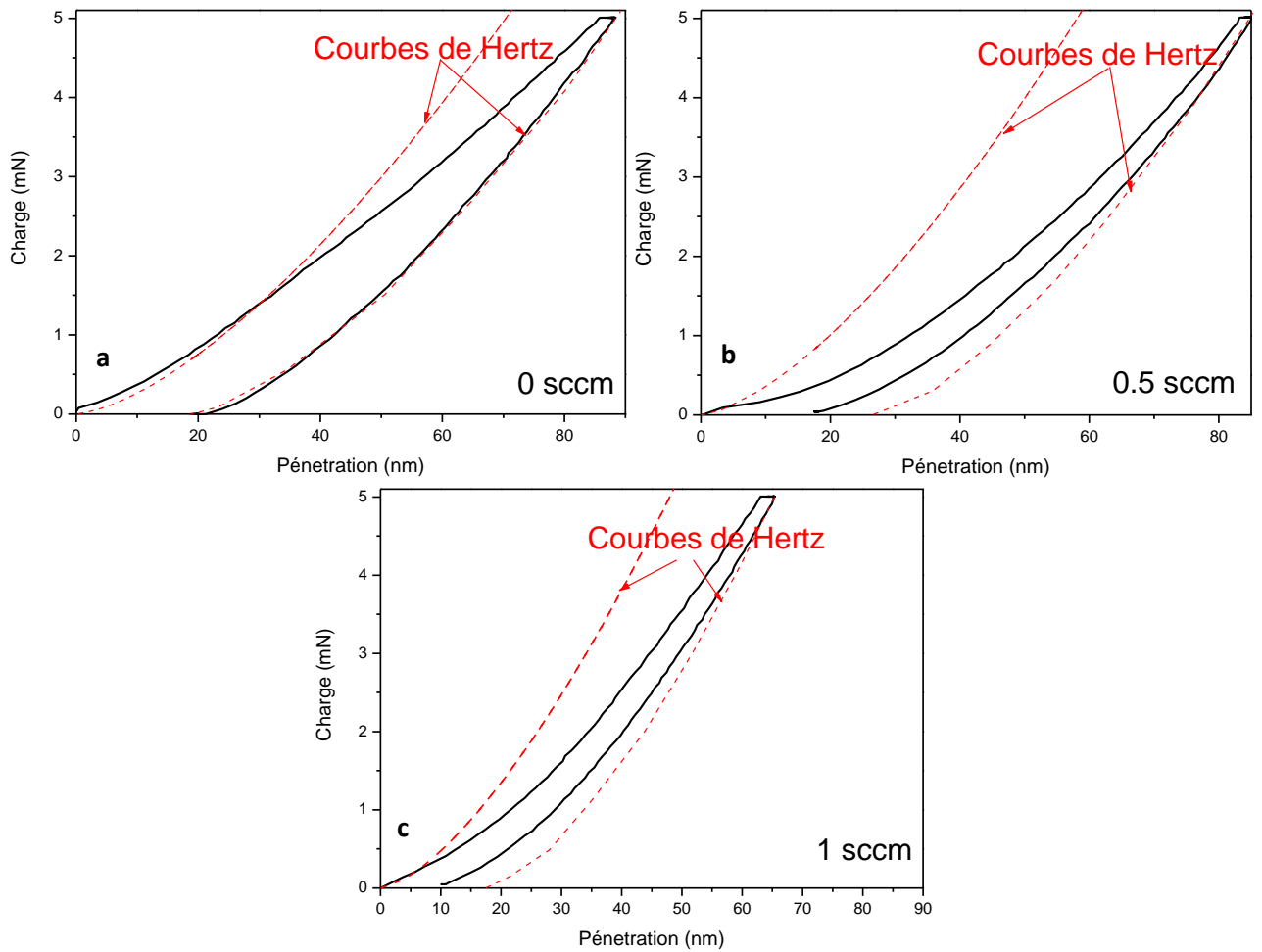


Figure IV.19 Courbes P-h des couches TNTZ déposées à 0,2 Pa et 0 V et avec 0 sccm (a), 0,5 sccm (b) et 1 sccm d'oxygène (c), courbes obtenues à un chargement de 5 mN.

Toujours dans l'optique de comprendre l'évolution du ratio η_h , la contribution superélastique a été déduite de la déformation recouvrable. La [figure IV.20](#) montre l'évolution de cette contribution en fonction du débit d'oxygène et de la charge appliquée. On constate que la contribution superélastique (η_{se}) augmente avec le débit d'oxygène et diminue avec l'augmentation de la charge appliquée. On peut également constater que le film TNTZ déposé sans l'ajout d'oxygène présente un η_{se} nul à un chargement de 5 mN. L'oxygène semble avoir un effet bénéfique pour la transformation martensitique inverse. En d'autres termes, la martensite se stabilise d'autant moins que le débit d'oxygène est important. Il est à signaler que Besse et al. [27] ont révélé que l'oxygène a un effet inhibiteur vis-à-vis de la transformation martensitique induite sous contrainte. La perte de réversibilité de la transformation martensitique avec l'augmentation de la charge appliquée est due au processus

de stabilisation continu des variantes de martensite lorsque la contrainte atteint des valeurs élevées [106].

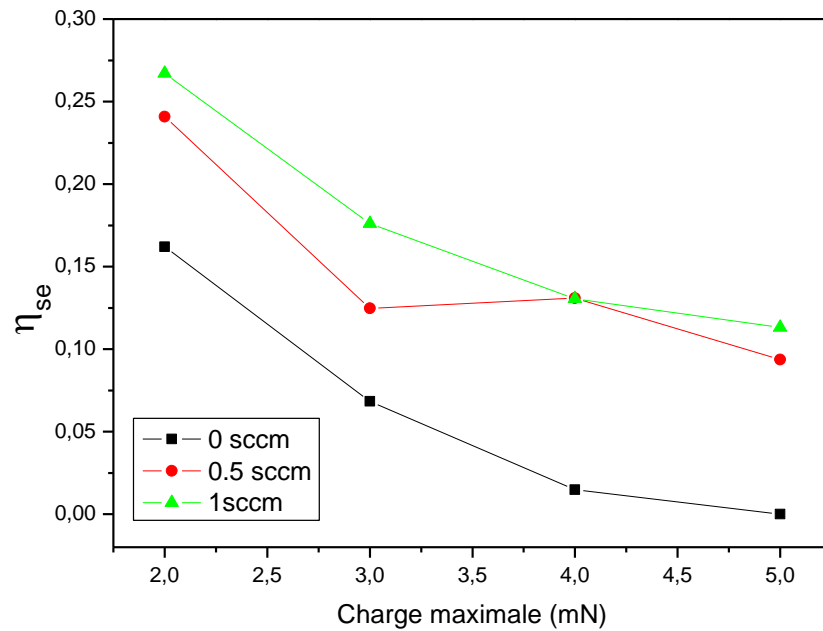


Figure IV.20 Evolution du η_{se} en fonction du débit d'oxygène et de la charge appliquée

La figure IV.21 montre que le rapport H^3/E^2 et η_{se} augmentent ensemble. L'amélioration de l'effet superélastique des films TNTZ par l'ajout de petites quantités d'oxygène pourrait donc être liée à l'amélioration de la résistance à la déformation plastique de ces couches.

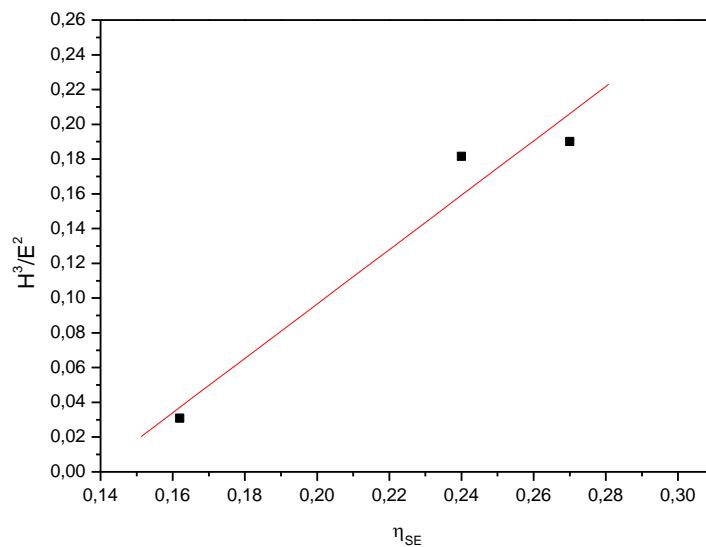


Figure IV.21 Corrélation entre le rapport H^3/E^2 et η_{se} déterminé à une charge maximale de 2 mN.

Notons que contrairement à l'effet de la tension de polarisation, l'ajout d'oxygène n'induit qu'une légère augmentation au niveau des contraintes résiduelles.

IV.2.5 Conclusion partielle

Dans cette partie, l'effet superélastique des films Ti- β a été caractérisé par indentation sphérique. Les résultats montrent que les couches Ti_x-Nb_{1-x}, déposées à une pression de 0,43 Pa, de structure austénitique ne présentent pas d'effet superélastique à un chargement de 2 mN. Cependant, cet effet est bien présent à un chargement moins important (0,2 mN). Ceci est lié à une résistance à la déformation plastique relativement faible, due à la morphologie colonnaire de ces couches, conduisant à la stabilisation de la martensite.

Grâce à leur résistance à la déformation plastique, associée à une morphologie dense, les couches Ti-24Nb-(N) présentent un effet superélastique plus prononcé. L'ajout de 1 sccm d'azote dans le mélange gazeux conduit à une amélioration significative de l'effet superélastique de ces couches. Cette amélioration pourrait être due à l'amélioration de la résistance à la déformation plastique de ces films, due à l'affinement de structure et à l'effet de solution solide de l'azote dans la phase β . De plus, l'ajout de 1 sccm dans le mélange gazeux conduit à l'apparition de la texture {110} qui est la texture selon laquelle l'effet superélastique est maximisé. L'application des tensions de polarisation trop importantes conduit à la disparition de cette texture, à la détérioration de ces couches et à l'intensification des contraintes de compression, ce qui se traduit par une perte d'effet superélastique, associée probablement à la stabilisation de la martensite.

La densification des couches TNTZ, en diminuant la pression de travail, conduit à l'amélioration de l'effet superélastique. Ceci est dû, d'une part, à l'amélioration de la résistance de ces films à la déformation plastique et, d'autre part, à l'apparition de la texture {110}. En revanche, l'application des tensions de polarisation assez importantes conduit à la dégradation de cet effet, en raison de la stabilisation de la martensite due à l'intensification des contraintes résiduelles et à la détérioration de ces couches. L'ajout de petites quantités d'oxygène dans le mélange conduit à l'amélioration de la résistance à la déformation plastique de ces couches qui est à l'origine de l'amélioration de leur comportement superélastique.

IV.3 Caractérisation du comportement superélastique par compression de micro-piliers

IV.3.1 Usinage de micro-piliers

L'usinage de micro-piliers a été réalisé à l'aide de la technique des faisceaux d'ions focalisés « Focused Ion Beam » (FIB) au sein du laboratoire FEMTO-ST à Besançon. L'appareil utilisé est un Dual Beam SEM / FIB FEI Helios 600i (figure IV.22). Il s'agit d'une double station composée d'une colonne électronique et d'une colonne ionique à galium (Ga). La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon selon le même principe qu'un microscope électronique à balayage conventionnel. La seconde colonne émet un faisceau d'ions de Ga dont il est possible de faire varier l'énergie (500 V- 30 kV) et l'intensité (1 pA-60 nA). Si le bombardement est assez énergétique, les ions de Ga sont capables d'arracher les atomes de l'échantillon.



Figure IV.22 Photographie de l'appareil Dual Beam SEM / FIB FEI Helios 600i utilisé pour l'usinage de micro-piliers.

Afin d'assurer le bon déroulement de l'essai de compression, un cercle de 20 μm de diamètre a été creusé autour du pilier (figure IV.23). En effet, la pointe utilisée pour les essais de compression est une pointe cylindrique plate d'un diamètre de 11 μm .

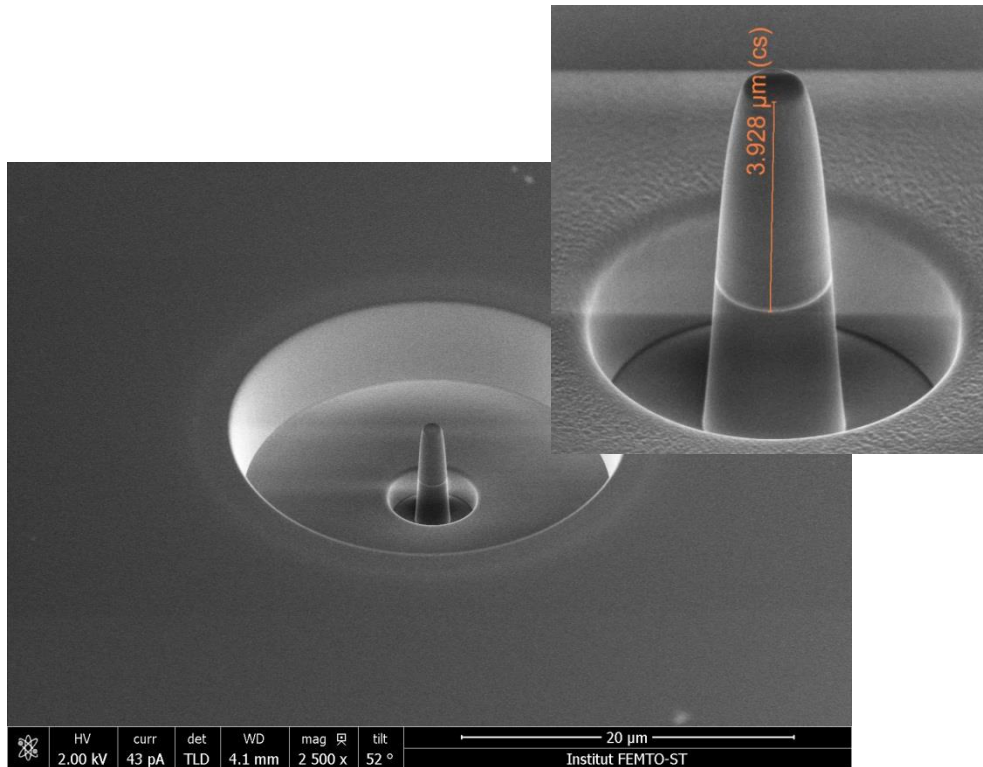


Figure IV.23 Photo MEB d'un pilier usiné, par procédé FIB, sur une couche TNTZ, déposée sur un substrat de verre.

IV.3.2 Protocole de mesure

Afin de caractériser l'effet superélastique des couches déposées par essais de compression, un protocole de mesure a été mis en place (figure IV.24). Ce protocole consiste à effectuer des multi-cycles à charges croissantes (0,5, 1, 2 et 4 mN).

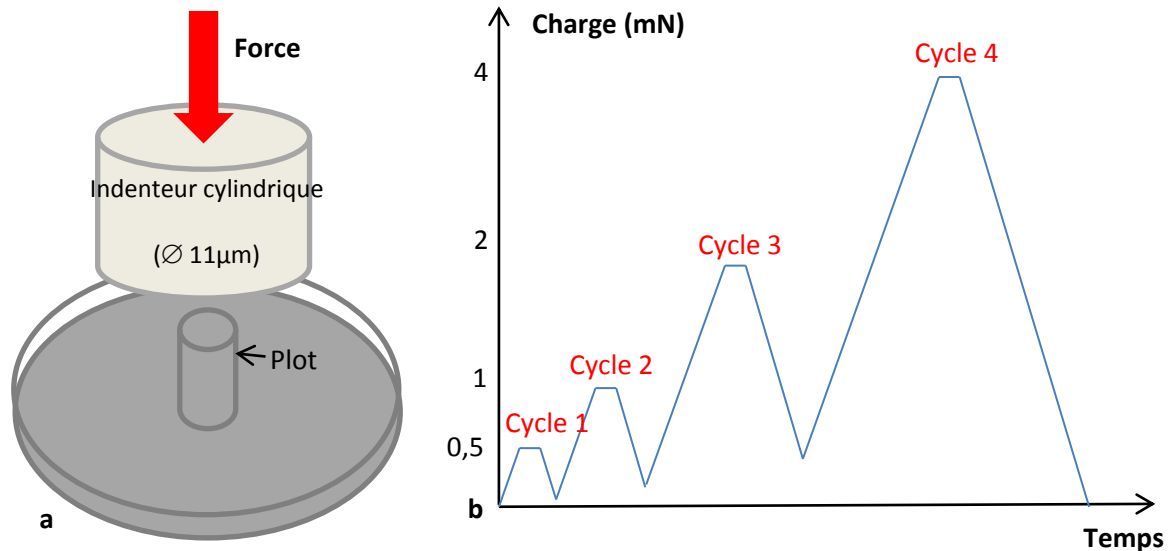


Figure IV.24 : Représentation schématique de l'essai de compression (a) et du protocole de mesure (b).

Les courbes contrainte-déformation ont été déterminées à partir des courbes charge-pénétration brutes. En supposant que la transformation est isovolume (hypothèse d'incompressibilité), la section courante du pilier (A) peut être reliée à la section initiale (A_0) par la relation suivante ;

$$A = \frac{A_0 L_0}{L} \quad 4.5$$

La contrainte apparente (σ_a) s'exprime donc comme suit :

$$\sigma_a = \frac{F}{A} = \frac{FL}{A_0 L_0} \quad 4.6$$

Où L , L_0 et F sont respectivement la longueur courante, la longueur initiale et la force appliquée.

La déformation rationnelle est déterminée à partir de cette relation :

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad 4.7$$

IV.3.3 Résultats expérimentaux

Dans la partie précédente concernant l'étude de l'effet superélastique par nanoindentation sphérique, il a été trouvé que, contrairement aux films Ti_x-Nb_{1-x} , les films TNTZ et Ti-24Nb-(N) présentent un effet superélastique même en appliquant des charges

assez élevées. Suite à ces résultats, seuls les films TNTZ et Ti-24Nb-(N) sont caractérisés dans cette partie. En effet, le choix a été porté sur quatre films : ceux dont les ratios η_h , déterminés par nanoindentation sphérique sont assez importants.

La figure IV.25 montre les courbes contrainte-déformation des quatre films choisis pour cette étude. On peut constater, pour l'ensemble de courbes, la présence d'une hystérésis entre le déchargement et le rechargement. Ceci est une caractéristique des matériaux présentant une transformation de phase, en l'occurrence les matériaux superélastiques [105].

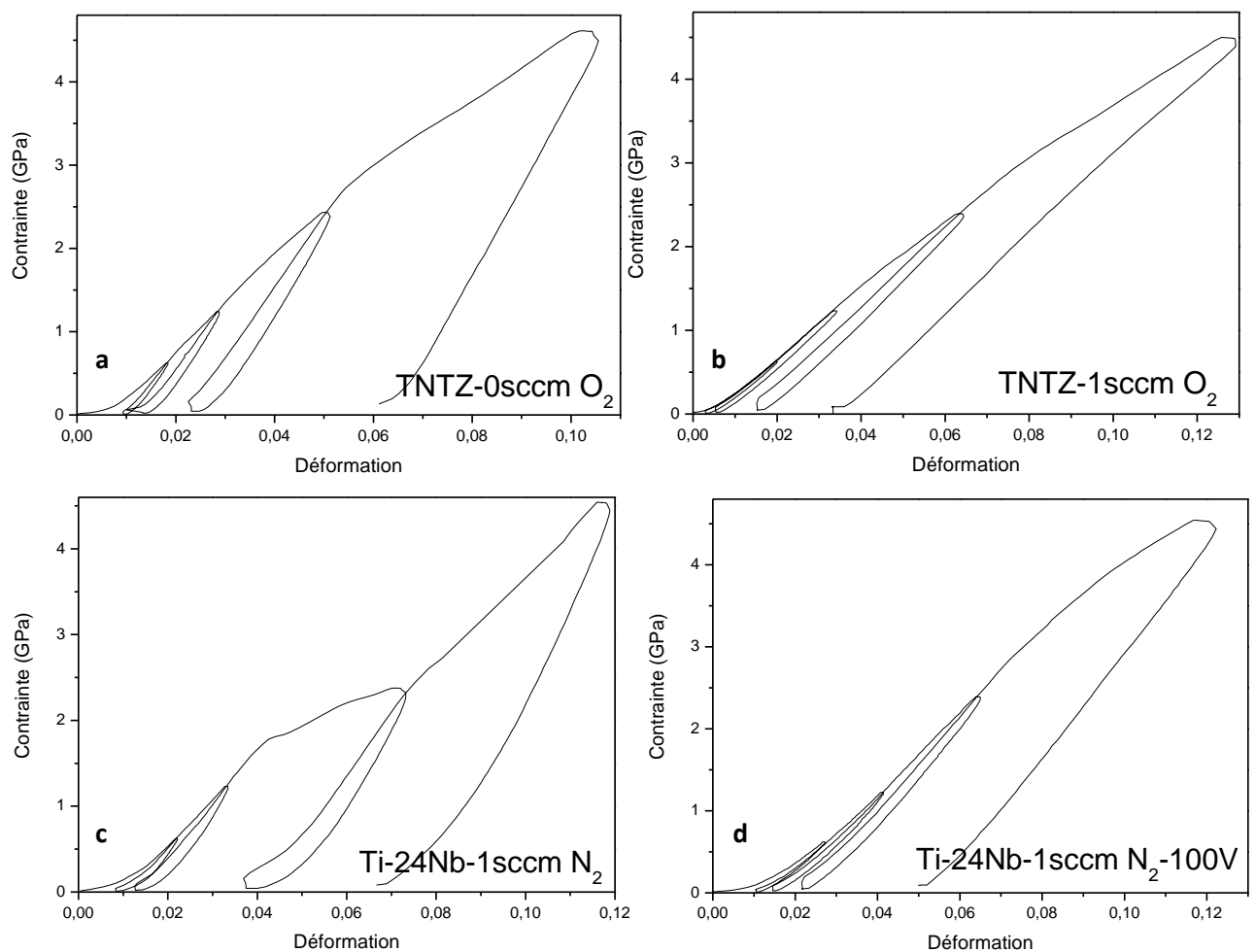


Figure IV.25 courbes contrainte-déformation des films (a) TNTZ déposé à 0.2 Pa sans l'ajout d'oxygène, (b) TNTZ déposé à 0.2 Pa avec l'ajout de 1 sccm d'oxygène, (c) Ti-24Nb-(N) déposée à 0.2 Pa avec l'ajout de 1 sccm d'azote et (d) Ti-24Nb-(N) déposée à 0.2 Pa avec l'ajout de 1 sccm d'azote et une polarisation de -100V. Pour (a), (b) et (c) la tension de polarisation est nulle.

Afin de bien évaluer l'effet superélastique de ces dépôts, un nouveau paramètre a été calculé. Il s'agit de la déformation recouvrable après décharge (ϵ_r). Ce paramètre s'obtient comme suit :

$$\epsilon_r = \epsilon_{imp} - \epsilon_{résid} \quad 4.8$$

Où ϵ_{imp} et $\epsilon_{résid}$ sont respectivement la déformation imposée et la déformation résiduelle.

L'évolution de la déformation recouvrable en fonction de la contrainte imposée pour les quatre films est donnée figure IV.26. En comparant les déformations recouvrables des couches TNTZ, on constate que la couche déposée avec l'ajout de 1 sccm d'oxygène présente une déformation recouvrable plus importante, ce qui vient confirmer les résultats obtenus par nanoindentation sphérique. L'oxygène améliore donc de manière considérable le comportement superélastique. Il est à noter qu'aucun signe de fragilité n'est observé même à des charges très élevées.

En ce qui concerne les films Ti-24Nb-(N) déposés avec l'ajout de petites quantités d'azote, ils présentent des déformations recouvrables plus faibles que celles de la couche TNTZ déposée avec l'ajout de 1 sccm d'oxygène. La couche Ti-24Nb-(N) avec 1 sccm d'azote et polarisée à -100 V possède des déformations recouvrables plus importantes que celles de la couche non polarisée. Ce résultat confirme les résultats de la nanoindentation sphérique.

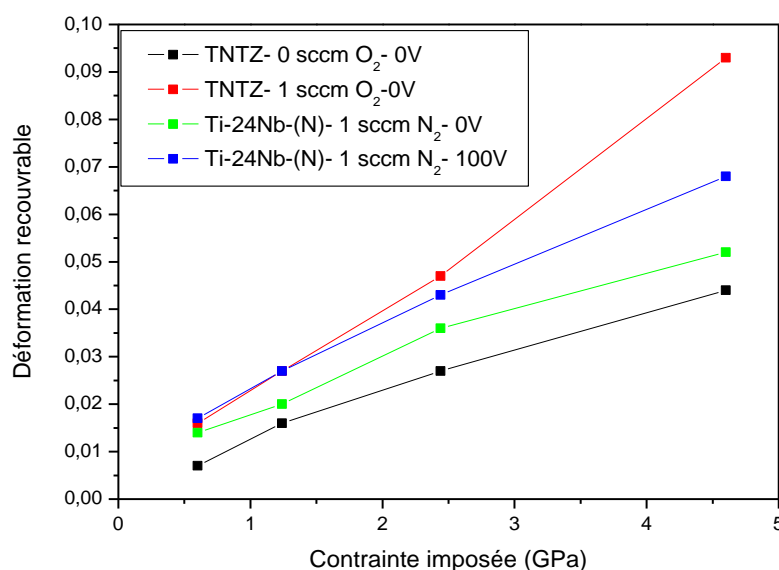


Figure IV.26 Evolution de la déformation recouvrable en fonction de la contrainte imposée pour les films choisis pour cette étude.

IV.3.4 Conclusion partielle

La comparaison des quatre films étudiés dans cette partie a permis de conclure que le film quaternaire TNTZ déposé à 0,2 Pa et avec l'ajout de 1 sccm d'oxygène présente le meilleur effet superélastique, du fait de l'amélioration considérable de la résistance à la déformation plastique. Il est à noter qu'aucun signe de fragilité n'est observé même à des charges très élevées.

Le film Ti-24Nb-(N) déposés à 0,2 Pa présente également un effet superélastique assez important. L'application d'une tension de polarisation de -100 V permet d'améliorer davantage l'effet superélastique de ce film. Cette évolution est également attribuée à l'amélioration de la résistance à la déformation plastique.

On peut également conclure que l'essai de compression donne des résultats cohérents avec ceux de l'indentation sphérique.

IV.4 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, deux méthodes de caractérisation ont été utilisées pour l'évaluation de l'effet superélastique des couches déposées. La première consiste à effectuer des indentations avec une pointe sphérique. La deuxième méthode est basée sur la compression des micro-piliers usinés par procédé de bombardement d'ions focalisés (FIB). Les résultats obtenus par les deux méthodes sont cohérents et montrent que l'effet superélastique des films titane- β peut être amélioré par l'amélioration de la résistance à la déformation plastique via la densification de la couche ou l'ajout de petites quantités d'éléments interstitiels durcisseurs tels que l'oxygène et l'azote.

L'application des tensions de polarisation importantes conduit à une perte de l'effet superélastique. Ceci peut être dû, d'une part, à la stabilisation de la martensite par les contraintes résiduelles et, d'autre part, à la détérioration de la couche.

Conclusions générales et perspectives

Ces travaux ont pour objectif de contribuer au développement de nouvelles couches minces superélastiques de type β -métastable, élaborées par pulvérisation cathodique magnétron. Une attention particulière est portée à deux types d'alliages, les alliages binaires Ti-Nb et l'alliage quaternaire Ti-Nb-Ta-Zr contenant la même composition que celle de l'alliage développé par le laboratoire central de TOYOTA (Gum Metal). Le choix de ces deux nuances est appuyé sur une étude bibliographique. L'élaboration et les caractérisations microstructurale et mécanique des films déposés sont décrites. Dans le but d'optimiser les propriétés de ces couches, l'influence des paramètres de dépôt et de l'ajout de petites quantités d'oxygène et d'azote a été abordée.

L'étude morphologique, réalisée par microscopie électronique à balayage, a permis de mettre en évidence une morphologie pouvant être colonnaire ou dense, selon l'intensité du bombardement de la couche en croissance. Lorsque ce bombardement est faible, les adatoms ont une mobilité assez faible, conduisant à l'apparition d'une morphologie colonnaire. L'intensification de ce bombardement a pour effet d'augmenter la mobilité des adatoms, conduisant à la densification de la couche. En outre, une re-pulvérisation de la couche en croissance pour un bombardement atomique très intense a été observée.

Lors des analyses par diffraction des rayons X de la structure et de la microstructure des films, un protocole de dé-texturation est adopté afin de s'affranchir de la texture des films déposés et d'enlever toute ambiguïté relative à la structure cristalline. Les films binaires Ti-Nb passent d'une structure hexagonale compacte à cubique centrée à partir d'une teneur en niobium de 17 % at. L'introduction de jusqu'à 1 sccm d'azote permet, d'une part, de conserver la structure monophasée austénitique et d'autre part d'affiner les grains de cette structure pour les couches Ti-24Nb-(N). Cependant, l'introduction des quantités plus importantes conduit à la formation des nitrures de titane de type Ti_2N .

Les films quaternaire Ti-Nb-Ta-Zr cristallisent dans une structure cubique centrée de type β . L'ajout de petites quantités d'oxygène, jusqu'à 1 sccm, conduit à un affinement de grains tout en conservant une structure monophasée de type β . L'introduction d'une quantité plus importante conduit à l'amorphisation de la structure.

Dans le but de corréler la texture de ces films avec leurs propriétés mécaniques, des analyses de texture par diffraction des rayons X ont été effectuées. Trois types de texture de

fibres sont observés selon les paramètres d'élaboration. A faible mobilité des adatoms, les plans ayant la plus faible diffusivité de surface, i.e. {100} et {111}, sont parallèles à la surface du substrat. L'augmentation de la mobilité des adatoms, par la réduction de la pression de travail ou l'application d'une tension de polarisation aux substrats, conduit à une croissance selon la direction des plans ayant la plus basse énergie de surface, en l'occurrence les plans {110}. L'application de tensions de polarisation importantes conduit à la détérioration de ces plans. Ainsi, les grains croissent selon les plans {100} et/ou {111}.

Les mesures de contrainte résiduelle, par la méthode de la courbure, ont révélé la possibilité de contrôler les valeurs de contrainte résiduelle pour les films à structure cubique centrée, dans une large plage de valeurs de tension et de compression allant de 0,45 à - 1,1 GPa. Ce contrôle s'effectue en agissant sur l'énergie totale apportée à la couche en croissance. Cette énergie peut être modulée par modification de l'énergie cinétique des adatoms (variation de la pression et déposition des éléments à masse molaire importante) ou de la tension d'accélération des ions (variation de la tension de polarisation).

Les mesures de module d'Young et de dureté, par nanoindentation, ont permis de conclure que la dureté de ces couches peut être améliorée par la densification de la couche, en diminuant la pression de travail ou en appliquant une tension de polarisation. Le durcissement peut être également effectué en introduisant l'oxygène ou l'azote. L'étude d'anisotropie élastique a démontré que la texture n'est pas le seul paramètre responsable des variations du module d'Young. D'autres paramètres tels que la compacité de la couche, sa composition chimique et sa structure sont aussi à l'origine de ces variations.

L'effet superélastique des films déposés a été caractérisé par deux méthodes différentes, notamment l'indentation sphérique et la compression des micro-piliers. Les résultats obtenus, par ces deux méthodes, sont cohérents et montrent que cet effet peut être amélioré par l'amélioration de la résistance à la déformation plastique via la densification de la couche ou l'ajout de petites quantités d'éléments interstitiels durcisseurs tels que l'oxygène et l'azote.

L'application des tensions de polarisation importantes conduit à une perte de l'effet superélastique. Ceci peut être dû, d'une part, à la stabilisation de la martensite par les contraintes résiduelles et, d'autre part, à la détérioration de la couche.

Au regard de ces résultats, les couches superélastiques de type β -métastable, développées durant cette thèse, semblent prometteuses. Elles représentent une excellente alternative aux couches Ni-Ti, largement utilisées dans la bibliographie, pour des applications dans le biomédical.

La composition chimique des films n'est pas parfaitement connue et un affinement d'analyse semble nécessaire pour déterminer la composition exacte de ces couches, en particulier les couches contenant de petites quantités d'azote ou d'oxygène. Pour cela deux techniques peuvent être utilisées : la spectroscopie des pertes d'énergie ou la microsonde de Castaing.

En outre, des mesures in-situ en diffraction de rayons X ou transmission seront également nécessaires pour étudier les mécanismes de déformation entrant en jeu. Par exemple, une étude en traction in-situ en MET permettrait d'étudier et de caractériser le mécanisme de déformation élastique de ces films. Les observations par microscopie électronique à transmission permettront également de voir si la structure est vraiment monophasée ou bien il existe d'autres phases nanocristallines non-détectables par la diffraction de rayons X.

Références bibliographiques

[1] **L. Seraphin,**

Mémoires scientifiques, Rev.Métallurgie, 62, n°4, (1965) 291

[2] **A. Zarkades, F.R Larson,**

Pergamon Press, Oxford, UK, (1970) 933

[3] **W. Elmay,**

Thèse de doctorat, ENSAM Metz (2013).

[4] **W.G. Burgers,**

Physica, 1 (1934) 561-586.

[5] **R. Tricot,**

Matériaux et Techniques, 1-2, (1988) 47.

[6] **C. Fizanne-Michel,**

Thèse de doctorat, INSA Rennes (2014).

[7] **B. Revil-Baudard,**

Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2010).

[8] **Y. Combres, B. Champin ,**

Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, (1995) M1335.

[9] **F. Prima,**

Thèse de doctorat, INSA Rennes (2000).

[10] **H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki,**

Acta Materialia, 54 (2006) 2419-2429

[11] **S. Hanada, M. Ozeki, O. Izumi,**

Metallurgical transactions, A 16 (1985) 789-795.

[12] **L. Bataillard.,**

Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (1996).

- [13] **H.C. Tong and C.M Wayman,**
Acta Metal, 22 (1974) 887.
- [14] **A. Ishida, A. Takei, M. Sato, S. Miyazaki,**
Thin Solid, Films, 281-282 (1996) 337-339.
- [15] **M. Morinaga, M. Kato, T. Kamimura, M. Fukumoto, I. Harada and K. Kubo,**
Theoretical design of β -type titanium alloys, in Titanium 1992, San Diego (1992).
- [16] **M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga,**
Scripta Materialia, 55 (2006) 477-480.
- [17] **C. Baker,**
Metal Science Journal, 5 (1971) 92-100.
- [18] **H.Y. Kim, H. Satoru, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki,**
Materials Transactions, 45 (2004) 2443-2448.
- [19] **S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda,**
Materials Science and Engineering A, 438–440 (2006) 18–24.
- [20] **F. Sun, Y.L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima,**
Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 4 (2011) 1864-1872.
- [21] **A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Péron, T. Gloriant,**
Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 9 (2012) 83-90.
- [22] **M. Niinomi,**
Biomaterials, 24 (2003) 2673–2683.
- [23] **P. Laheurte, F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, E. Patoor,**
Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 3 (2010) 565-573.

- [24] **T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki,**
Science, 300 (2003) 464.
- [25] **R.J. Talling, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye,**
Acta Materialia, 57 (2009) 1188–1198.
- [26] **S. Kuramoto, T. Furuta, J. Hwang, K. Nishino, T. Saito,**
Materials Science and Engineering A, 442 (2006) 454–457.
- [27] **M. Besse, P. Castany, T. Gloriant,**
Acta Materialia, 59 (2011) 5982–5988.
- [28] **T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel,**
Materials Science and Engineering A, 273–275 (1999) 149–160.
- [29] **R. Lima de Miranda, C. Zamponi and E. Quandt,**
Smart Mater. Struct. 18 (2009)104010 (7pp).
- [30] **S. Miyazaki, A. Ishida,**
Materials Science and Engineering A, 273–275 (1999) 106–133.
- [31] **M. Callisti, T. Polcar,**
Surface & Coatings Technology, 254 (2014) 260–269.
- [32] **D.S. Grummon, L. Hou, Z. Zhao,**
Proc. of ICOMAT 95, J. de Physique IV, Colloque C8, supplement au J. de Physique III, 5.
Ed. par R. Gotthardt and J.V. Humbeeck, C8-665 (1995)
- [33] **S. Crevoiserat,**
Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (2001).
- [34] **X. Cao, X. Cao, Q. Zhang,**
Journal of Alloys and Compounds, 465 (2008) 491–496.

[35] S. Miyazaki, K. Nomura, H. Zhiron,

Proc. Int. Conf. SMAT·94, Pacific Grove, California (1994).

[36] A. Ishida, M. Sato,

Intermetallics, 19 (2011) 900-907.

[37] M. Callisti, M.G. Mellor, T. Polcar,

Scripta Materialia, 77 (2014) 52–55.

[38] H. Rumpf , T. Walther, C. Zamponi, E. Quandt,

Materials Science and Engineering A, 415 (2006) 304–308.

[39] W. Tillmann, S. Momeni,

Vacuum, 104 (2014) 41-46.

[40] W. Ni, Y.T. Cheng, M. Lukitsch, A.M. Weiner, L. C. Lev, D.S. Grummon,

Wear, 259 (2005) 842–848.

[41] M. Callisti, T. Polcar,

Applied Surface Science, 325 (2015) 192–202.

[42] Y. Pauleau,

Handbook of Thin Films Materials, Volume 1, Deposition and Processing of Thin Films, Academic Press, 455 (2002).

[43] J. Tranchant,

Thèse de doctorat, Université de Nantes (2007).

[44] B.A. Movchan, A.V. Demchishin,

Fiz Met. I Met. 28 (1969) 653-660.

[45] J.A. Thornton,

J. Vac. Sci. Technol. A. 4 (1986) 3059.

[46] A. Anders,

Thin Solid Films. 518 (2010) 4087–4090

[47] Y.Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, M. Kawasak, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Koinuma,

J. Appl. Phys. 90 (2001), 4246- 4250.

[48] A. Billard, F. Perry,

“Pulvérisation cathodique magnétron”, Techniques de l’Ingénieur (2005), M 1654-1-M1654-17.

[49] T. F. Zhang, B. Gan, S. Park, Q. Wang, K.H. Kim,

Surface & Coatings Technology 253 (2014) 115–122.

[50] I. Zyganitidis, N. Kalfagiannis, S. Logothetidis,

Materials Science and Engineering B. 165 (2009) 198–201

[51] S.Mahieu, D Depla,

J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 053002 (16pp).

[52] L. Lutterotti, H.-R. Wenk, S. Matthies in: J.A. Szpunar (Ed.),

Textures of Materials, vol.2NRC Research Press, Ottawa (1999) 1599.

[53] H. M. Rietveld,

J. Appl. Cryst. (1969) 2, 65.

[54] H. J. Bunge, C. Esling,

The harmonic Method. In “ Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks:An Introduction to modern Texture Analysis” , Edited by H. R. Wenk. Academic Press Inc. (1985) 109- 119

[55] S. Matthies, G. W. Vinel,

Physica Status Solidi B. 112 (1982) K111-K114

[56] S. Matthies, H. R. Wenk .

In “Preferred orientation in deformed metals and rocks: an introduction to modern texture analysis”, H. R. Wenk editor, Academic Press inc. (1985) 139-147

[57] L. Cont, D. Chateigner, L. Lutterotti, J. Ricote, M.L. Colzada, J. Mendiola,

Ferroelectrics, 267 (2002) 323-328.

[58] M. Morales, D. Chateigner, L. Lutterotti, J. Ricote,
Materials Sciences Forum, 408-412 (2002) 1055-1060.

[59] F. Sanchette, Tran Huu Loi, A. Billard, C. Frantz,
Surf. Coat. Technol. 74–75 (Part 2) (1995) 903–909.

[60] D.W. Hoffman, J.A. Thornton,
Thin Solid Films, 45 (1977) 387.

[61] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo.
Thin solid films, 197 (1991) 117-128.

[62] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene,
J. Vac. Sci. Technol. A21 (2003) S117.

[63] G. Abadias, Y.Y. Tse,
J. Appl. Phys. 95 (2004) 2414.

[64] G. Abadias,
Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2223.

[65] I. Petrov, L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene,
J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 265.

[66] I. Iordanova, P.J. Kelly, R. Mirchev, V. Antonov,
Vacuum. 81 (2007) 830.

[67] Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama,
J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 1943.

[68] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel, E.J. Mittemeijer,
J. Appl. Phys., 95 (2004) 466.

[69] F. Lomello, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard,
Surface & Coatings Technology 224 (2013) 77–81.

[70] S. Gangopadhyay, R. Acharya, A.K. Chattopadhyay, S. Paul,

Vacuum 84 (2010) 843–850.

[71] B. Rauschenbach, J.W. Gerlach,

Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 675.

[72] M. Zeitler, J.W. Gerlach, T. Kraus, B. Rauschenbach,

Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1254.

[73] B. Stauder, F. Perry, C. Frantz,

Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 320-325.

[74] G.G. Stoney,

Proc. Soc. London, A82 (1909) 172.

[75] S. Lamri,

Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2010).

[76] F.A. Doljack, R.W. Hoffman,

Thin Solid Films, 12 (1972) 71.

[77] R.W. Hoffman,

Thin Solid Films, 34 (1976) 185.

[78] H. Windischmann,

J. Appl. Phys., 62 (1987) 1800.

[79] H. Windischmann,

Crit. Rev. Solid State, 17 (1992) 547.

[80] H.P. Martinez, R. Abermann,

Thin Solid Films, 89 (1982) 133.

[81] A. C. Fischer-Cripps,

Nanoindentation. Springer-Verlag New York Inc., 2002.

[82] M. F. Doerner, W. D. Nix,

Journal of Materials Research, vol. 1, no. 4, (1986) 601-609.

- [83] J.L. Loubet, J. M. Georges, G. Meille,**
American Society for Testing and Materials, Philadelphia : Blau, PJ, Lawn BR, (1986) 72-89.
- [84] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. K. Shorshorov, A. P. Ternovskii, G. D. Shnyrev,**
Industrial Laboratory (USSR) (English translation of Zavodskaya Laboratoriya), vol. 41, no. 9, (1975) 1409-1412.
- [85] W. C. Oliver, G. M. Pharr,**
Journal of Materials Research, vol. 7, no. 6, (1992) 1564-1583.
- [86] W. C. Oliver, G. M. Pharr,**
Journal of Materials Research, vol. 19, no. 1, (2004) 3-20.
- [87] I. N. Sneddon,**
International Journal of Engineering Science, vol. 3, no. 1, (1965) 47-57.
- [88] G. Guillonneau,**
Thèse de doctorat, L'école centrale de Lyon (2012).
- [89] J.L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, B. Gauthier-Manuel,**
NATO Advanced study institute Series E. M. Natasi, (1993) 429-447.
- [90] G. Hochstetter, A. Jimenez, J.-L. Loubet,**
Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics, vol. 38, no. 5, (1999) 681.
- [91] H. Buckle,**
L'essai de microdureté et ses applications, Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air 1960.
- [92] Q. Yao, J. Sun, H. Xing, W.Y. Guo,**
Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 1417-1421.
- [93] R. Hermann, H. Hermann, M. Calin, B. Buchner, J. Eckert,**
Scripta Materialia 66 (2012) 198-201.
- [94] M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima,** Acta Materialia, 56 (2008) 2856–2863.
- [95] C. Efstathiou, D.E. Boyce, J.S. Park, U. Lienert, P.R. Dawson, M.P. Miller,**
Acta Materialia. 58 (2010) 5806-5819.
- [96] S. Freour, D. Gloaguen, M. Francois, A. Perronnet, R. Guillen,**
J. Appl. Cryst. 38 (2005) 30-37.
- [97] C.N. Reid, J.L. Routbort, R.A. Maynard,**
J. Appl. Phys. 44 (1973) 1398.
- [98] C. Malgrange, C. Ricolleau, F. Lefaucheux,**

Symétrie et propriétés des cristaux, Savoirs actuels (2011).

[99] H. Bunge,

Texture Analysis in Materials Science. Butterworths: London(1982).

[100] W. Voigt,

Lehrbuch der KristallPhysic, Berlin, Teubner, 1910.

[101] A. Reuss,

Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Budapest, 1929.

[102] R. Hill,

Proceedings of the Physical Society A, 65 (1952) 349-354.

[103] A. Delafargue, F.J. Ulm,

International Journal of Solids and Structures 41 (2004) 7351–7360.

[104] M. Liu, B. Shi, J. Guo, X. Cai, H. Song.

Scripta Materialia, 49 (2003) 167-171.

[105] C.P. Frick, T.W. Lang, K. Spark, K. Gall,

Acta Mater, 54 (2006) 2223–2234.

[106] X.G. Ma, K. Komvopoulos,

Applied Physics Letters 84 (2004) 4274.

[107] H. Hertz,

In: H. Hertz (Ed.), Miscellaneous Papers, Jones and Schott, Macmillan, London, 1863.

[108] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, I. Thibon, F. Prima, T. Gloriant.

A Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 85–90.

Sofiane ACHACHE

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2016

Développement de couches minces super-élastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron

Les matériaux super-élastiques sous forme de couche minces présentent un domaine d'applications assez large. Grâce à leur aptitude à accommoder de grandes déformations de manière réversible, les films super-élastiques peuvent être utilisés comme sous couches entre le substrat et les revêtements durs. Cela permet d'améliorer significativement de nombreuses propriétés telles que : l'adhésion, le taux d'usure et le coefficient de frottement. Elles peuvent également être utilisées dans la fabrication des dispositifs médicaux tels que les stents. Bien que les alliages β -métastable à base de titane présentent des propriétés remarquables, une grande partie de la littérature publiée sur les films super-élastiques est consacrée aux alliages Ni-Ti. Ainsi, le but de ce travail est de développer de nouvelles couches super-élastiques de type β -métastable, obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Dans ce sens, deux types d'alliages ont été étudiés, les alliages binaires Ti-Nb et l'alliage quaternaire Ti-Nb-Ta-Zr.

Après une description du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches, nous étudions plus particulièrement l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des revêtements. La morphologie des revêtements a été caractérisée par microscope électronique à balayage. La diffraction de rayons X a été employée pour l'étude de la microstructure et la texture des films déposés. Enfin, l'effet super-élastique a été caractérisé par deux méthodes, l'indentation sphérique et la compression de micro-piliers usinés par faisceau d'ions focalisés.

Mots clés : couches minces – élasticité – titane, alliages - rayons X, diffraction - pulvérisation cathodique – nanoindentation.

Development of Superelastic Titanium-based thin films obtained by magnetron sputtering

Superelastic thin films have a fairly wide field of applications. Thanks to their ability to accommodate a large deformation reversibly, superelastic films may be used as intermediate layers between the substrate and the hard layers. This significantly improves many properties such as adhesion, wear and coefficient of friction. They can also be used in the manufacture of medical devices such as stents. Although β -metastable titanium-based alloys have excellent properties, much of the published literature on the superelastic films is devoted to Ni-Ti. Thus, the purpose of this work is to develop new superelastic β -metastable titanium-based films, obtained by magnetron sputtering.

After describing the experimental device used for the synthesis of thin films, we study more specifically the influence of deposition parameters on the properties of coatings. The morphology was characterized by the observation of fractured cross-sectional by scanning electron microscope. The X-ray diffraction was used to study the microstructure and texture of the deposited films. Finally, the superelastic effect was characterized by two methods, the spherical indentation and micro-pillars compression machined by focused ion beam.

Keywords: thin films – elasticity - titanium alloys - X-rays, diffraction - sputtering (physics) – nanoindentation.

Thèse réalisée en partenariat entre :

