



HAL
open science

Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur

Maria-Magdalena Sovar

► **To cite this version:**

Maria-Magdalena Sovar. Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : Procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. Matériaux. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006. Français. NNT : 2006INPT032G . tel-04578853

HAL Id: tel-04578853

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04578853>

Submitted on 17 May 2024

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.

N° d'ordre :

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE
ET DE L'UNIVERSITE POLITECHNIQUE DE BUCAREST**

École doctorale : **Matériaux, Structure, Mécanique**

Spécialité : **Science et Génie des Matériaux**

par

Maria Magdalena ȘOVAR

**DU TRI-ISOPROPOXYDE AUX OXYDES D'ALUMINIUM PAR DÉPÔT
CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR : PROCÉDÉ, COMPOSITION ET
PROPRIÉTÉS DES REVÊTEMENTS OBTENUS**

Soutenue le 15 Décembre 2006 devant le jury composé de :

Marioara ABRUDEANU	Professeur, Université de Pitesti Membre correspondant de l'Académie des Sciences Techniques de Roumanie	Rapporteur
Pascal TRISTANT	Professeur, ENSIL Limoges	Rapporteur
Ioana DEMETRESCU	Professeur, Université Politehnica de Bucarest	Co-directeur de thèse
Alain GLEIZES	Professeur, INP Toulouse	Co-directeur de thèse
Constantin VAHLAS	Directeur de recherche CNRS, Toulouse	Membre Invité
Stefan PERISANU	Professeur, Université Politehnica de Bucarest	Membre Invité

*À Paul,
À mes parents avec toute ma reconnaissance*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Alain GLEIZES, professeur à INP Toulouse et co-directeur de thèse et Constantin VAHLAS, directeur de recherche CNRS, responsable de l'équipe CVD et président du jury de la thèse, avec lesquels j'ai eu le très grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je leur adresse ma gratitude pour l'attention, les conseils, les encouragements, la patience, l'amabilité dont ils ont fait preuve tout au long de mes travaux et sans qui cette thèse aurait été difficilement réalisable.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Francis MAURY, directeur du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT – UMR 5085) pour la gentillesse dont il a toujours fait preuve à mon égard, ainsi que pour l'accueil qui m'a été réservé dans son laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Madame Ioana DEMETRESCU, professeur de l'Université Polytechnique de Bucarest, co-directeur de ces travaux de recherche et Monsieur Stefan PERISANU, professeur de l'Université Polytechnique de Bucarest pour leurs gentillesse et leurs conseils.

J'exprime ma reconnaissance à Madame Marioara ABRUDEANU, professeur de l'Université de Pitesti et Membre correspondant de l'Académie des Sciences Techniques de Roumanie et à Monsieur Pascal TRISTANT, professeur de SPCTS-ENSIL, Limoges, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Que Messieurs Hervé GUEGAN et Philippe de PARSEVAL responsables respectivement des services d'analyse RBS/ERDA au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux – Gradignan et par Observatoire Midi-Pyrénées, LMTG de Toulouse trouvent ici la marque de mes profonds remerciements pour leurs conseils et leur amabilité.

Pour leur compétence et leur grande gentillesse, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont donné accès aux techniques d'analyse : Anne-Marie HUNTZ (Paris - déflexion), Marie Christine LAFONT (MET), Dominique POQUILLON (ATG), Laurence RESSIER (AFM), Nadine PÉBÈRE et Grégory BOISIER (les études de corrosion), J.D. BÉGUIN (Tarbes – les essais de corrosion saline sous traction à haute température), Patrick VILLECHAISE

(LMPM, Poitiers - les essais de traction sous MEB), François SENOCQ (DRX), Djar OQUAB et Yannick THEBAULT (MEB, EDS), Massoud BEDJAOUI (FTIR), Simon CAYEZ (IR), Pierre ALPHONSE (BET, surface spécifique).

J'exprime aussi ma gratitude à Diane SAMELOR, Ingénieur d'Etudes dans l'équipe CVD, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses compétences que j'ai pu apprécier aux cours des nombreuses discussions, et qui a eu toujours pris le temps de répondre à mes questions.

Pour son aide de tous les instants et son ingéniosité, merci à Daniel SADOWSKI, notre technicien d'élite.

Je souhaite remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe CVD et plus particulièrement, Virginie SANTUCCI, Nathalie PRUD' HOMME, Corinne DUFAURE, Florin Daniel DUMINICA, Christos SARANTOPOULOS, Christos CHRISTOGLOU Monica RACIULETE, Aurelia DOUARD, Mathieu DELMAS et aussi à tous mes collègues roumains pour leur l'amitié qu'ils ont su me témoigner, en rendant ces trois années très agréables.

Enfin, un grand merci également à tous ceux qui j'ai omis de citer et qui ont contribué au but déroulement de ma thèse.

Sommaire

Introduction	11
Chapitre 1 : Matériau et Procédés d'Elaboration.....	15
1.1. L'alumine	15
1.1.1. Propriétés et intérêt industriel	15
1.1.2. Structures et génération des différentes variétés d'alumine.....	17
1.1.3. Les revêtements d'alumine : caractéristiques, applications et méthodes d'élaboration.....	18
1.2. Les techniques CVD et MOCVD	20
1.3. Aperçu général sur la CVD de l'alumine	23
1.4. Etude bibliographique de la MOCVD de l'alumine	24
1.4.1. Précurseurs autres que le tri-isopropoxyde d'aluminium.....	24
1.4.2. Bilan bibliographique des travaux de MOCVD à partir de TIA	27
Chapitre 2 : Du Précurseur aux Films et à leur Caractérisation	35
2.1. Le précurseur : caractéristiques intrinsèques et de transport du TIA	35
2.1.1. Les propriétés physiques et chimiques du TIA	35
2.1.2. Généralités sur les précurseurs de CVD.....	36
2.1.3. Structure moléculaire du TIA.....	38
2.1.4. Pression de vapeur saturante du TIA.....	40
2.1.5. Le vieillissement du TIA.....	41
2.1.6. Mécanismes de croissance des films à partir du TIA proposés dans la littérature.	46
2.1.7. Conclusions	50
2.2. Conception du réacteur	50
2.2.1. Choix du réacteur MOCVD	50
2.2.2. Description du dispositif expérimental utilisé.....	51
2.3. Procédure expérimentale.....	53
2.3.1. Choix et nettoyage des substrats	53
2.3.2. Manipulation du précurseur	54
2.3.3. Description d'une expérience de dépôt	55
2.3.4. Conditions typiques de dépôts.....	55
2.4. Techniques de caractérisations	57
2.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	57
2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
2.4.3. Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)	58
2.4.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	58

2.4.5. Analyse élémentaire par microsonde de Castaing (EPMA).....	59
2.4.6. Analyses par spectroscopies d'ions ERDA et RBS	59
2.4.7. Analyse thermique gravimétrique (ATG)	60
2.4.8. Spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	62
2.4.9. Surface spécifique à partir de l'équation BET	62
2.4.10. La déflexion.....	64
2.4.11. Microscope à force atomique (AFM) : mesure de la rugosité.....	65
2.4.12. Etude de la corrosion.....	65
2.4.12.1. Principe du suivi en potentiel.....	65
2.4.12.2. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	66
2.4.12.3. Principe de la voltamétrie.....	67
Chapitre 3 : Analyse et Caractérisation des Films.....	69
3.1. Films obtenus par pyrolyse de TIA sous atmosphère d'azote.....	69
3.1.1. Nano structure et composition des dépôts.....	69
3.1.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	69
3.1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
3.1.1.3. Analyses élémentaires (EPMA, EDS, RBS, ERDA)	74
3.1.1.4. La spectroscopie d'absorption infrarouge en transmission (FTIR).....	76
3.1.1.5. Analyse thermique gravimétrique (ATG)	77
3.1.1.6. Rugosité et surface spécifique	83
3.1.2. Etude de la cinétique de croissance.....	85
3.1.3. Vers la réalisation de dépôts en présence de vapeur d'eau	89
3.2. Dépôts en présence de vapeur d'eau.....	90
3.2.1. Analyse et caractérisation des films obtenus en présence de vapeur d'eau.	90
3.2.2. Etude de la cinétique de croissance des films préparés en présence de vapeur d'eau	93
Chapitre 4 : Comportement et Applications des Films d'Alumine.....	95
4.1. Transformations microstructurales.....	95
4.1.1. Déflexion d'échantillons dissymétriques	95
4.1.1.1. Procédé expérimental.....	97
4.1.1.2. Résultats.	99
4.1.1.3 Discussion	103
4.1.1.4 Conclusions.	106
4.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	107
4.2. Protection de l'alliage de titane Ti6242	112
4.2.1. Les alliages de titane pour des applications aéronautiques.....	112
4.2.2. Résistance à la corrosion saline en solution	115
4.2.2.1. Le dispositif expérimental.	115
4.2.2.2 Conditions expérimentales	116
4.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	117
4.2.2.4. Courbes de polarisation $I = f(E)$	119
4.2.3. Corrosion saline sous contrainte.	121
4.2.3.1 Matériaux et procédé expérimental.....	121
4.2.3.2. Résultats.	123

<i>4.2.3.3. Conclusion</i>	125
Conclusions Générales	127
Bibliographie	131
Annexe A	139
Annexe B	147
Préparation des éprouvettes pour des essais de traction sous MEB.....	147
1. <i>Intérêt de l'étude</i>	147
2. <i>Conditions d'élaboration des couches d'oxyde d'aluminium</i>	148
Rezumat	149
Liste des travaux issus de ce mémoire	153

Introduction

De nombreux secteurs d'activité sont de plus en plus demandeurs de matériaux présentant des propriétés ou des combinaisons de propriétés spécifiques. La science et le génie des matériaux ont ainsi connu au cours de ces dernières années un essor important pour répondre à ces exigences. Une des solutions les plus remarquables proposées est la fabrication de matériaux revêtus de films minces. Les propriétés d'un film déposé, par exemple sur une pièce métallique, peuvent être très différentes de celles du substrat pour répondre aux spécificités d'usage du couple revêtement - substrat. En conjuguant les propriétés volumiques du matériau de base, le substrat, et les propriétés de surface conférées par le revêtement, des solutions sont apportées à des problèmes aussi variés que l'augmentation de la durée de vie des outils de coupe, l'amélioration de la résistance à l'usure ou à la corrosion en milieux agressifs ou à haute température ou l'amélioration du comportement au frottement, tout en maintenant les propriétés de base requises de la pièce massive.

La surface est le siège des interactions entre un solide et son environnement et des réactions qui en résulte. Le traitement de surface ne se limite pas à la protection contre l'usure ou la corrosion, mais s'élargit à bien d'autres domaines, tels que l'élaboration de surfaces luminescentes, bactéricides, anti-adhésions, auto-nettoyantes, de hautes performances thermiques ou mécaniques, etc.

L'application d'un revêtement de nature, de composition et de microstructure particulières sur une pièce de forme et de nature qui lui sont propres, avec un cahier des charges qui tient compte des contraintes thermiques, d'épaisseur et d'adhérence nécessite de disposer d'une large palette de techniques de dépôt pour satisfaire les nombreuses particularités, propres à chaque application. Ainsi, les techniques de dépôt de matériaux en couches minces, par voie chimique ou physique sont de plus en plus développées et variées. Le choix d'un procédé de dépôt doit donc tenir compte d'un cahier des charges précis tel que, par exemple, un seuil de température à ne pas dépasser pour éviter toute modification de structure, de composition, de texture et même des variations dimensionnelles du substrat. Depuis plus de trente ans, le développement des techniques de dépôt physique (PVD) ou chimique (CVD) sous vide a conduit à leur utilisation dans un très grand nombre de domaines

mais plus particulièrement en microélectronique (films conducteurs, isolants ou semi-conducteurs) et en mécanique (dépôts de couches anti-usure, lubrifiantes, anti-corrosion...).

En CVD dite « classique » ou « thermique », la température du substrat (600-1400°C) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction hétérogène à l'origine de la croissance du matériau déposé. Afin de diminuer la température d'élaboration, sous l'impulsion de la microélectronique, différentes variantes ont été développées en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs tels que les complexes MétalOrganiques (MOCVD) réagissant à basse et moyenne température (150-800 °C) ou à des espèces activées chimiquement par un plasma froid et/ou un rayonnement (CVD assisté par plasma (PECVD) ou par laser (LCVD)).

Dans le contexte sommairement présenté ci-dessus, le travail présenté se focalise sur l'étude du procédé MOCVD de revêtements d'alumine à partir du tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA). Déposés à partir d'un précurseur facilement accessible et peu onéreux, par une technique basse température qui permet de respecter l'intégrité microstructurale et donc les propriétés du substrat, les revêtements d'alumine présentent des potentialités importantes pour la protection de pièces contre la corrosion et l'oxydation. Une telle réalisation est subordonnée à la compréhension et au contrôle des mécanismes qui conduisent au dépôt. Or, malgré le nombre relativement important de travaux rapportés dans la littérature depuis les années 60, des nombreux coins d'ombre subsistent ne permettant pas la fiabilisation et donc l'industrialisation de procédés MOCVD d'alumine.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres dans lesquels sont présentées successivement l'élaboration, la caractérisation et les propriétés des couches d'alumine.

Le **premier chapitre** présente l'intérêt industriel et les propriétés physico-chimiques et structurales de l'alumine, ainsi que les caractéristiques, les applications possibles et les principales méthodes d'élaboration des revêtements d'alumine. Les techniques CVD sont décrites, en particulier pour la préparation de l'alumine. Le chapitre se termine par une étude bibliographique détaillée de la préparation des films d'alumine par la technique MOCVD.

Le **deuxième chapitre** détaille les caractéristiques du précurseur, le tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA), propriétés intrinsèques et propriétés de transport : caractéristiques physiques et chimiques, structure moléculaire, pression de vapeur saturante, vieillissement et mécanismes de croissance des films proposés dans la littérature. La conception du réacteur (choix du réacteur MOCVD et description du dispositif expérimental) sera également expliquée, tout comme la procédure expérimentale (choix et nettoyage des substrats,

manipulation du précurseur, description d'une expérience de dépôt et conditions typiques de dépôt) et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour les dépôts.

Le **troisième chapitre**, est consacré à l'analyse et à la caractérisation des dépôts obtenus à partir du TIA, en distinguant les dépôts préparés sous simple atmosphère d'azote de ceux obtenus en présence de vapeur d'eau. La nanostructure, la composition et la vitesse de croissance des dépôts sont présentées, en relation avec les conditions d'élaboration.

Le **quatrième chapitre** aborde le comportement et les applications des films d'alumine. Il comprend deux parties : les transformations microstructurales des revêtements en fonction de sollicitations thermiques ou d'impact d'électrons, et l'utilisation des revêtements pour la protection contre la corrosion à haute température d'un alliage de titane commercial, le Ti6242, utilisé dans les turbines d'hélicoptères.

Le manuscrit sera complété par une discussion générale ponctuée des conclusions visant à mieux cerner les potentialités et les perspectives du procédé MOCVD utilisant le TIA pour l'élaboration de revêtements d'alumine.

Chapitre 1 : Matériau et Procédés d'Elaboration

Ce chapitre présente l'alumine comme matériau massif et en couche mince. Il présente également la technique CVD, notamment sa variante MOCVD qui sera mise en œuvre par la suite pour élaborer des films minces d'alumine, Al_2O_3 . Une étude bibliographique fait le point sur la MOCVD de l'alumine au moment où ces travaux ont débuté.

1.1. L'alumine

1.1.1. Propriétés et intérêt industriel

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al_2O_3 , lorsqu'elle est sous la forme anhydre. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α -, γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3 . On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α - Al_2O_3). On la prépare généralement par déhydroxylation des oxyhydroxydes γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmite) et α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore) ou des hydroxydes α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) et γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite).

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés. Le Tableau 1.1 présente ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques.

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000 °C [1]. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C [2]. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage.

Tableau 1.1. Quelques propriétés: mécaniques, physiques, thermiques, électriques et les résistances chimiques pour l'alumine.

Propriétés	Valeurs	Symboles
<u>Propriétés physiques</u> [3] - Masse volumique (g/cm ³) - Poids moléculaire (g/mole) - Température maximale d'utilisation sous air (°C)	3,9 102 1700-1800	ρ M -
<u>Propriétés mécaniques</u> [3] - Dureté (Mohs) - Module d'Young (GPa) - Coefficient de Poisson - Résistance à la flexion (MPa) - Ténacité (Mpa.m ^{1/2})	9 300-400 0,25 380 2-3	E ν σ_f K _{1C}
<u>Propriétés électriques</u> [3] - Constante diélectrique - Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.cm) - Résistance diélectrique (kV/mm)	9-10 > 10 ¹⁴ 10-20	ϵ_r σ -
<u>Propriétés thermiques</u> [3] - Chaleur spécifique (J/K/kg) - Conductivité thermique (W/m/K) <ul style="list-style-type: none"> • à 20°C • à 500 °C - Dilatation linéaire (x10 ⁻⁶) de 20 à 1000 °C - Point de fusion (°C)	900 26-35 10-15 8-9 2050	C _p λ α -
<u>Résistances chimiques</u> [2] - Acides – concentrés - Acides – dilués - Alcalins - Halogènes - Métaux	Bonne Bonne Bonne Bonne Bonne	

1.1.2. Structures et génération des différentes variétés d'alumine

Dans un article paru en 1998, Lévine et Brandon font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases [4].

L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable (α - Al_2O_3), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ε , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des alcalins.

La phase alpha a une structure rhomboédrique. Les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact. Les cations Al^{3+} occupent $2/3$ des sites octaédriques. Cette phase est stable au-delà de 1150°C . La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible.

La phase gamma est de type spinelle AB_2O_4 lacunaire :

- 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (empilement cubique compact),
- $21^{1/3}$ ions Al^{3+} sont répartis sur les 24 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al^{3+} sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques,
- $2^{2/3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques.

Les phases eta, delta et theta sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

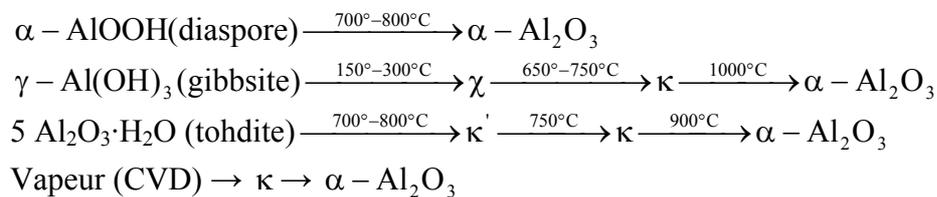
La phase kappa a une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O^{2-} , les ions Al^{3+} occupant des sites tétraédriques et octaédriques.

Ces phases peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) ; α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) ; γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmite), α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore), ou de l'oxyde hydraté $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tohdite). Le Tableau 1.2, repris de

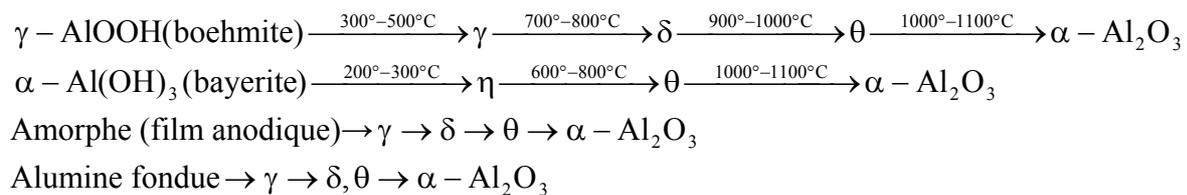
l'article de Levin et Brandon, présente ces différentes transformations et les domaines de température dans lesquels on les observe. Ce tableau résume également les séquences de transformation d'une phase métastable à l'autre, vers la phase stable α lorsque l'on augmente la température.

Tableau 1.2 : Réactions de formation des différentes structures métastable Al_2O_3 à partir des hydroxydes et séquences de transformations de phase vers la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Formes métastables à structure hexagonale compacte



Formes métastables à structure cubique compacte



1.1.3. Les revêtements d'alumine : caractéristiques, applications et méthodes d'élaboration.

Les revêtements d'oxyde d'aluminium sont employés dans de nombreux domaines industriels, avec des applications diverses suivant les formes allotropiques. Les films amorphe sont principalement utilisés pour la protection contre la corrosion chimique ou l'isolation électrique. Les phases κ et α sont utilisées en microélectronique, comme revêtements durs contre l'usure, mais aussi comme barrière d'oxydation sur les turbines à gaz. A cause de sa grande surface spécifique, la phase γ est très utilisée pour des applications catalytiques, soit comme catalyseur, soit comme support de catalyseur. Les différentes applications des films minces d'alumine concernent les domaines suivants :

- Chimique : utilisation comme barrière antidiffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif ;
- Mécanique : protection contre l'usure et l'érosion par des particules solides ;
- Thermique : couche de protection thermique ;
- Corrosion et oxydation : protection de l'acier contre la corrosion à haute température ;
- Electronique : couche de passivation, oxyde de grille, masquage en photolithographie ;
- Optique : réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires ;
- Biomatérial : films biocompatibles pour des applications orthopédiques.

De nombreuses techniques permettent de réaliser des revêtements plus ou moins épais (de la monocouche à plusieurs micromètres) d'alumine. Les dépôts d'alumine peuvent être réalisés par :

- réaction électrochimique: anodisation de l'aluminium [5] ;
- sol-gel: spincoating et dip-coating [6, 7] ;
- FSP (flame spray pyrolysis) [8] ; LFS-liquid flame spraying [9] ;
- projection thermique [10] ;
- CVD (chemical vapour deposition) [11, 12] ;
- FACVD (flame-assisted chemical vapour deposition) [13] ;
- PACVD (plasma assisted chemical vapour deposition) [14] ;
- PVD (physical vapour deposition) [11, 15] ;
- IMS (ionized magnetron sputtering) [16] ;
- IBAD (ion beam assisted deposition) [17], sur un substrat métallique, céramique ou polymère.

Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur les techniques de type dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

1.2. Les techniques CVD et MOCVD

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur (ou au voisinage d') une surface. Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées *précurseurs* et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée *substrat*.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit *gaz vecteur*. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du revêtement. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants.

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la Figure 1.1 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat ;
2. diffusion du précurseur à travers la couche limite, vers la surface du substrat ;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat ;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat ;
5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses ;
6. désorption des espèces produites ;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

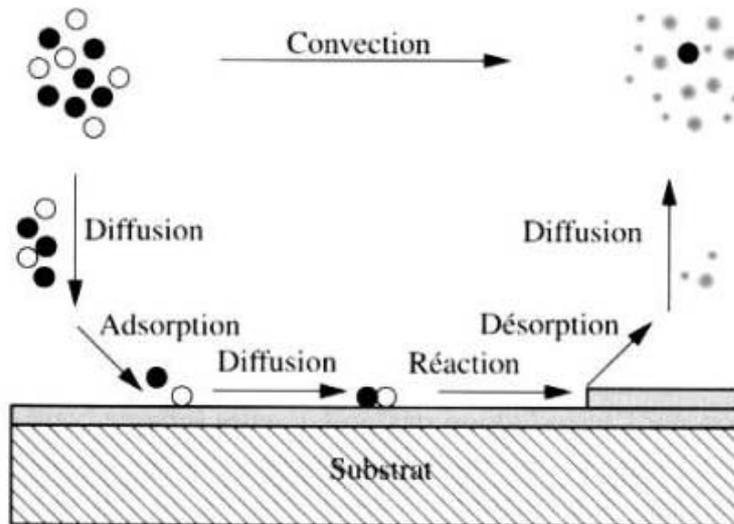


Figure 1.1. Illustration des diverses étapes du procédé CVD

Cette technique exige un contrôle très précis de la température du substrat, de la pression totale, ainsi que des pressions partielles et des débits des différents composants de la phase gazeuse. La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de variantes et de techniques dérivées, désignées par des acronymes :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (CVD from a Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métalorganiques comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magneton Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD.
- ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives.
- AACVD (Aerosol-Assisted CVD), DLICVD (Direct Liquid Injection CVD) caractérisent des modes particuliers d'alimentation en précurseur, différents du simple entraînement en phase vapeur.

Ces variantes permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$), de modifier la vitesse de croissance, par exemple en déposant le matériau couche atomique par couche atomique, ou encore de remédier à la faible volatilité d'un précurseur.

La technique CVD permet la réalisation de dépôts à pression atmosphérique et peut être facilement intégrée dans une chaîne de production en continu. Lorsque l'on opère sous pression réduite, elle permet la réalisation de dépôts conformes, c'est-à-dire ayant une épaisseur constante quel que soit l'angle que fait la surface à recouvrir par rapport à la direction d'arrivée des gaz. On peut donc recouvrir de façon homogène et continue des surfaces de forme complexe. Cette technique offre également la possibilité de traiter de grandes surfaces, de faire de la croissance de couches épitaxiées, et de réaliser des dépôts sélectifs. On obtient généralement en une seule étape des films minces cristallisés de haute qualité, ce qui n'est pas le cas avec des techniques réputées moins chères – dip-coating, spray-coating ou spin-coating – mais qui nécessitent des opérations ultérieures de recuit à haute température pour l'obtention des films cristallins.

Dans cette étude, nous utilisons la technique MOCVD, connue comme une des plus performantes pour la réalisation de films à microstructure et stœchiométrie contrôlées.

La MOCVD permet l'élaboration de couches minces par la décomposition thermique des composés métalorganiques (MO). La très grande richesse de la chimie des composés MO a considérablement élargi le choix de précurseurs possibles, aux réactivités chimiques variées, pour un même matériau à déposer. Dans ce type de composé, les liaisons métal ligand sont plus fragiles que dans les sels métalliques, par exemple les halogénures classiquement utilisés. Ils se décomposent donc à des températures relativement plus basses que les sels métalliques. La MOCVD est donc particulièrement bien adaptée au traitement de surfaces thermiquement fragiles. La possibilité d'effectuer des dépôts à température relativement basse et d'utiliser des précurseurs originaux permet également de déposer des variétés métastables. Ces précurseurs offrent également la possibilité de contenir la globalité des éléments chimiques entrant dans la composition du film et peuvent donc être utilisés, dans certains cas, comme sources uniques pour élaborer des revêtements composés. L'inconvénient majeur des procédés MOCVD est la difficulté souvent rencontrée de la mise au point du procédé, incluant la gestion du risque d'incorporation de résidus organiques, généralement du carbone, dans le dépôt.

La MOCVD est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. L'objectif pour le scientifique est de réussir à comprendre les effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu. La caractérisation du matériau et l'étude de la réaction de dépôt, permettant l'élucidation des mécanismes intervenant lors son élaboration, sont les moyens qui doivent lui permettre de proposer des solutions pour optimiser les propriétés du matériau recherché et son procédé d'élaboration.

1.3. Aperçu général sur la CVD de l'alumine

Dans leur article de revue intitulé *Chemical Vapour Deposition of Aluminium Oxides from Various Gas Mixtures*, Fredriksson et Carlsson [18] note la complexité du procédé CVD appliqué à la croissance de films d'alumine : "*CVD of aluminium oxide is probably one of the most complicated CVD process known. The many Al_2O_3 modifications in the system and their stabilization by a small amount of impurities, together with the microstructure sensitivity of the growth conditions, explain the many contradicting results published in the field*". Le matériau employé comme substrat, le précurseur choisi et les conditions de dépôt ont une influence très grande sur la structure cristalline et la microstructure du film.

On distingue deux classes de précurseurs utilisés pour la CVD de l'alumine : les halogénures d'aluminium AlX_3 – essentiellement $AlCl_3$ – utilisés pour faire des dépôts plutôt à température élevée, et les composés métallorganiques plutôt utilisés pour les dépôts à température modérée.

L'obtention de dépôts d'alumine par CVD à partir du trichlorure $AlCl_3$ repose sur l'hydrolyse de $AlCl_3$, généralement par un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone ($H_2 + CO_2$), à des températures comprises entre 700 et 1200°C, même si des dépôts à 1800°C ont été rapportés. Les dépôts obtenus sont cristallisés. Le grand inconvénient de ce procédé est la formation d'acide chlorhydrique HCl , un gaz hautement corrosif. Les substrats sont des matériaux divers : carbures, TiC , TiN , silice, silicium, alumine, alliages métalliques, verres,... Nous ne détaillerons pas ici ce procédé et les variantes qui s'y rattachent. Une excellente recension en est donnée dans l'article de revue de Fredriksson et Carlsson [18].

Une étude bibliographique montre que le précurseur le plus utilisé pour la préparation de films minces d'alumine par la technique MOCVD et le tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA). D'autres précurseurs ont été testés. Dans ce travail, nous utilisons le TIA. Nous justifierons ce choix et préciserons les conditions d'utilisation dans le chapitre suivant. Auparavant, nous allons présenter une étude bibliographique de la MOCVD de l'alumine.

1.4. Etude bibliographique de la MOCVD de l'alumine

1.4.1. Précurseurs autres que le tri-isopropoxyde d'aluminium

Nous excluons de cette présentation les dépôts d'alumine par la technique ALD (Atomic Layer Deposition). C'est Aboaf qui, le premier, a préparé des couches minces d'alumine par la technique MOCVD [19]. Il a utilisé comme précurseur le TIA qui, par la suite, fut le précurseur le plus souvent utilisé d'après la littérature sur le sujet.

D'autres précurseurs métallorganiques ont également été proposés pour remédier à certains inconvénients du TIA (voir plus loin) : le 2-éthylhexanoate d'aluminium [20], le tri-sec-butoxyde d'aluminium [21-27], l'éthylacétoacétate de di-isopropoxyde aluminium [28], l'acétylacétonate d'aluminium [29-39], l'acétylacétonate de dialkyle aluminium [40] et l'isopropoxyde de diméthyle aluminium [41-44]. Les températures de dépôt varient généralement entre 200°C et 700°C (occasionnellement jusqu'à 950°C avec l'acétylacétonate d'aluminium). Les films ne diffractent pas les rayons X ou bien donnent des raies de diffraction très larges.

Ces différents précurseurs sont présentés dans le Tableau 1.3 avec les conditions de dépôt utilisées. Nous ne détaillerons pas davantage les résultats obtenus à partir de ces précurseurs. Nous avons choisi de travailler avec un précurseur qui n'a pas besoin de source d'oxygène supplémentaire pour donner l'alumine, donc un précurseur de type 'source unique'. Les seuls qui correspondent à ce critère sont les acétylacétonates d'aluminium et d'alkylaluminium, le tri-sec-butoxyde d'aluminium et le tri-iso-propoxyde d'aluminium (TIA).

Tableau 1.3. Précurseurs d'alumine et conditions utilisées pour les dépôts CVD (données de la littérature)

Précurseur	Gaz vecteur	Temp. Précur. (°C)	Co-réactant	P totale (kPa)	Temp. dépôt (°C)	E _a (KJ/mole)	Substrats	Réacteur	Réf.
aluminium 2-ethylhexanoate	N ₂	280-300	-	P.A.	480-700	28,1	Si, verre, quartz	-	[20]
aluminium tri-sec-butoxide	N ₂	138	-	P.A.	290-420	83±5	acier 304	-	[21, 22]
aluminium tri-sec-butoxide	N ₂	138	-	0,17	200-380	65±2	acier 304	-	[23]
aluminium tri-sec-butoxide	N ₂	138	H ₂ O	0-0,026	280-420	81±11	acier 304	-	[24]
Aluminium tri-sec-butoxide	Ar	138	-	0,13	300-500	6,8-12,2	Si, Verre	RMF	[25]
Aluminium tri-sec-butoxide	N ₂	Aérosol	O ₂	-	20-500	-	-	-	[26]
Al(OPr ⁱ) ₂ (etac)	N ₂ , H ₂	30	O ₂	100-800	360-460	-	-	RMC	[28]
Aluminium acetylacetonate	N ₂	150	-	P.A.	250-600	28	Si, verre, quartz	-	[29]
Aluminium acetylacetonate	-	-	-	1-4	500-730	-	-	-	[30]
Aluminium acetylacetonate	-	-	-	Basse P	600	-	Si acier TiN	RMC	[31]
Aluminium acetylacetonate	N ₂	100	-	0,47	400-700	-	Si	-	[32]
Aluminium acetylacetonate	Ar	120	-	6,66	350-950	-	Si	RMF	[33]
Aluminium acetylacetonate	Ar	-	-	-	500	-	Ni	-	[34]
Aluminium acetylacetonate	Ar	-	O ₂	P.A.	500-1000	-	-	-	[35]
Aluminium acetylacetonate	Ar	120-140	H ₂ O	1,33	230	17,3	Si	RMF	[36]
Aluminium acetylacetonate	N ₂	100	-	0,47	400-700	-	Si	-	[32]
Aluminium acetylacetonate	Ar	170	O ₂	-	200-600 (500)	-	fibres SiC	-	[39]
Aluminium acetylacetonate	Ar	-	-	-	420	-	Verre	-	[38]
Aluminium acetylacetonate	Ar	-	-	-	420	-	Verre	-	[37]

RMF = réacteur à mur froid

RMC = réacteur à mur chaud

Tableau 1.3. (suite)

Précurseur	Gaz vecteur	Temp. Précur. (°C)	Co-réactant	P totale (kPa)	Temp. dépôt (°C)	E _a (KJ/mole)	Substrats	Réacteur	Réf.
Acétylacétonate dialkylrique d'aluminium	N ₂	30-70	O ₂ ou H ₂ O	0,12-0,4	400-520	65-148 (O ₂) 44-68 (H ₂ O)	verre, quartz	RMC	[40]
Dimethyl-aluminium-isopropoxyde diethyl-aluminium-isopropoxyde dimethyl-aluminium-tert-butoxide	-	-	-	0,004 - 0,01	250-600	-	Si	-	[41]
Dimethyl-aluminium-isopropoxyde	N ₂	10	O ₂ /H ₂ O	0,27	380	-	acier 304	RMC	[42]
Dimethyl-aluminium-isopropoxyde	N ₂	10	O ₂ /H ₂ O	0,27	380	-	Si, verre, laiton	RMC	[43]
Dimethyl-aluminium-isopropoxyde	N ₂	15, 25, 35	O ₂	13,33	540-600	130, 209	-	RMC	[44]

Nous n'avons pas retenu les acétylacétonates d'aluminium et d'alkylaluminium car ils donnent une contamination importante en carbone [38]. Le tri-sec-butoxyde d'aluminium a l'avantage d'être un liquide à la température ambiante. Cependant, l'équation de Clapeyron de sa tension de vapeur n'est pas connue. On sait que cette tension de vapeur est très faible, même à 138°C, et qu'il se décompose facilement en présence d'humidité [25, 26]. En contrepartie, les caractéristiques physicochimiques du TIA sont *a priori* relativement bien connues. Le composé peut être maintenu à l'état surfondu à des températures faibles tandis que, comme pour la plupart des autres composés, son coût est modéré et qu'il ne pose pas de problèmes pour l'hygiène et la sécurité. Notre choix s'est donc porté sur le TIA.

1.4.2. Bilan bibliographique des travaux de MOCVD à partir de TIA

Le Tableau 1.4 résume les travaux antérieurs sur l'élaboration de films minces d'alumine à partir de TIA.

Tableau 1.4. Conditions utilisées pour la MOCVD de Al₂O₃ à partir du TIA (données de la littérature).

Gaz vecteur	Co-réactant	Débit total de gaz	Température du bain (°C)	P totale (kPa)	Temp. dépôt (°C)	Vitesse de dépôt	E _a	Substrats	Réacteur	Réf.
N ₂	O ₂	10 l/min	125	P.A.	420	100 Å/min	-	Si, Ge, Au	RMC	[19]
		30 l/min			600	67 Å/min				
N ₂ , He	O ₂	-	125-130	-	500	100 Å/min	-	Si	RMF	[45]
N ₂ , He	O ₂	-	125	-	420 (350-925)	100 Å/min	-	Si	RMF	[46]
N ₂ , He	O ₂	-	125-130	-	425-500 (250-900)	100 Å/min	-	Si	RMF	[47]
Ar	-	-	-	-	300	300 Å/min	-	Zn, GaAs	RMC	[48]
H ₂ , HCl	-	-	-	-	200-300	-	-	InP	RMC	[49]
HCl	-	-	-	-	330 (250-400)	-	-	InP	RMC	[50]
N ₂	-	-	124	0,1	250-400	20 nm/min	-	InP	RMF	[51]
N ₂	-	1 l/min	120	1,33	250-400	-	18,2 Kcal/mol	Si	RMF	[52]
N ₂ , H ₂	O ₂ /H ₂ O	1 l/min	105	2	200-400	90 Å/min (N ₂ , N ₂ + H ₂ , N ₂ + O ₂)	19,1 Kcal/mol	Si	RMF	[53]
						25 Å/min (N ₂ + H ₂ O)				
Ar	O ₂	-	78-118	0,094 – 0,099	350-500	35-45 Å/min	-	Si	RMC	[54]
N ₂	-	-	145-150	-	300-450	12,5-18,2 nm/min	-	verre	RMF	[55]

RMF = réacteur à mur froid
RMC = réacteur à mur chaud

Tableau 1.4. (suite)

Gaz vecteur	Co-réactant	Débit total de gaz	Température du bain (°C)	P totale (kPa)	Temp. dépôt (°C)	Vitesse de dépôt	E _a	Substrats	Réacteur	Réf.
N ₂	-	10,5 l/min	145-150	-	325-450	-	-	verre, Si	RMF	[56]
Ar	N ₂ O	530 sccm	100	0,4	200-750	-	-	Si	RMF	[57]
N ₂	-	10 l/min	134	P.A.	400	-	30 KJ/mole	acier 304, Incoloy 800 H	RMC	[58]
N ₂	-	1 l/min	110	0,47	350	-	30 KJ/mole	acier 304, Incoloy 800 H	RMC	[58]
Ar	O ₂	2,5 l/min	≥ 100	5-25	300-1080	-	-	acier 316L, Ni	RMF	[59]
N ₂	-	-	-	P.A. 0,4	400 350	- -	30 KJ/mole	Incoloy 800 H	RMC	[60]
Ar	N ₂ O	530 sccm	100	Bass P	300-800	1000 Å/h	-	Si	RMF	[61]
Ar, H ₂	-	130-240 NI/h	-	6,5	900	-	-	TiC, WC/CO /TiC	RMF	[62]
N ₂	-	10 l/min	134	P.A.	420	2,4 µm/h	30 KJ/mole	acier 304, Incoloy 800 H	RMC	[63]
N ₂	-	-	125	0,47	250-450	-	30-40 KJ/mole	Incoloy 800 H	RMC	[64]
N ₂	-	10 l/min	134	P.A.	420	2,4 µm/h	30 KJ/mole	acier 304, Incoloy 800 H	RMC	[65]
N ₂	-	1 l/min	110	0,47	350 (250-450)	-	30 KJ/mole	acier 304, Incoloy 800 H	RMC	[65]
N ₂	-	-	-	-	330	-	-	InP	-	[66]
N ₂	O ₂	-	110	2	350	-	-	Pt, Si	RMF	[67]
-	-	-	-	bass P	350-600	0,57 µ/hr (350) 0,66 µ/hr (550)	-	-	-	[68]

Tableau 1.4. (suite)

Gaz vecteur	Co-réactant	Débit total de gaz	Température du bain (°C)	P totale (kPa)	Temp. dépôt (°C)	Vitesse de dépôt	E _a	Substrats	Réacteur	Réf.
Ar, N ₂	O ₂	600 sccm	-	0,266	400	-	-	Si, cuivre, acier, quartz	RMF	[69]
He	-	3, 3-6,7*10 ⁻⁶ m ³ s ⁻¹	-	P.A.	300-450	-	-	Si	RMC	[70]
N ₂	O ₂	350 sccm	130	0,8	200-500	-	47,7 KJ/mole (O ₂)	Pt	RMF	[71]
N ₂	ou O ₂	520-700 sccm	75-110	2-2,27	262-454	-	98 KJ/mole (avec O ₂) 114 KJ/mole (avec N ₂)	-	RMF	[72]
N ₂	-	-	-	P.A.	400-600	67 Å/min	-	acier 316	RMF	[73]
N ₂	-	80 sccm	130	0,31	300	-	-	-	RMC	[74]

La MOCVD d'alumine à partir de TIA à température modérée a été employée la première fois pour revêtir des semi-conducteurs thermiquement fragiles de films isolants dans des dispositifs à base de transistors. On relève ainsi dans la littérature des films minces préparés à 420°C [19], 400-500°C [45, 46], 400°C [49], 350-500°C [54], 350-400°C [75], 330°C et au-dessous [50], 300°C [48], 250-420°C [52], 250-400°C [51]. La technique MOCVD à basse température (325-500°C) à partir du TIA a été également employée pour préparer des films minces à gradient de réfraction [55, 56].

Pour simplifier la présentation de cette synthèse bibliographique, nous allons faire la distinction entre les manipulations conduites en réacteur à mur chaud et celles conduites en réacteurs à mur froid.

MOCVD en réacteur à mur chaud. Aboaf [19] utilise un réacteur à mur chaud pour déposer de l'alumine sur du silicium pour la passivation de dispositifs électroniques. Le gaz vecteur est O₂ ou N₂, ou un mélange (90 N₂ + 10 H₂) à la pression atmosphérique. Les films déposés à 420°C, avec une vitesse de croissance de 67 Å/minute sont transparents et non poreux. Ils donnent des anneaux diffus en diffraction électronique. Pour une vitesse de croissance supérieure à 100 Å/minute, la qualité des films est détériorée (aspect cotonneux,

avec une structure très poreuse). Aboaf note que les films préparés à 420°C sont durs, mais couverts de fines particules produites par des réactions en phase gazeuse, alors que ceux préparés à 270°C sont tendres et lisses. Il écrit que pour les films préparés à 420°C *“infrared measurements did not show any OH absorption band after deposition. No OH band was detected after treating Al₂O₃ specimens for 22 days, at 25°C, in a 100 % relative humidity ambient”*. Toutefois, il observe des variations du comportement électrique, des indices optiques et du comportement au décapage entre les films déposés en présence d’azote ou d’oxygène. Il propose d’attribuer cela à l’absorption d’oxygène : *“During deposition of Al₂O₃ in oxygen, incorporation of oxygen in the oxide takes place. The resulting film would be more “porous” in respect to Al₂O₃ deposited in nitrogen”*.

La technique d'Aboaf est reprise par Ito et Sakai [48], Tanaka et autres.[75], Okamura et Kobayashi [49, 66] et Kobayashi *et al.* [50], toujours pour des applications en microélectronique (isolateur de grille dans des transistors GaAs-MIS et INP-MISFET). Aucun d’eux n’utilise de source additionnelle d’oxygène dans la phase gazeuse. Les films sont déposés à des températures comprises entre 250 et 400°C, éventuellement recuits à 550°C ou à 700°C, en présence ou non d’hydrogène. Ces travaux sont davantage une approche pragmatique à l’amélioration du comportement électrique de films qu’une recherche systématique sur les corrélations entre les paramètres expérimentaux et la composition des films et leurs propriétés. Les auteurs doivent faire face à la fragilité thermique des substrats (GaAs, INP) d’une part, et à l’instabilité ou à la dispersion du comportement électrique pour des films du fait d’une température de dépôt trop basse, d’un autre part. *“When the Al₂O₃ film was deposited below 300°C, frequency dispersion of the film capacitance was observed”* [75]. *“In conclusion, a suitable deposition temperature was found to be 340-350°C for Al₂O₃-InP MISFET. A device prepared at a lower temperature was accompanied by an increasing current drift, while the effective mobility of the MISFET decreased when the insulator was deposited at a higher temperature”* [50]. Ces remarques, et d’autres que l’on aurait pu citer, suggèrent que la composition des films déposés à basse température n’est peut être pas Al₂O₃.

Fournier *et al.* [54], Morssinkhof *et al.* [58, 60, 63-65], et Yoshikawa *et al.*[70] étudient plus systématiquement la préparation de couches minces d’ Al₂O₃ par MOCVD, à partir de TIA, dans un réacteur à mur chaud. Fournier *et al.* sont les premiers à opérer à basse pression (95-100 Pa) pour déposer de l’alumine à partir de TIA dans un réacteur à mur chaud. Le gaz vecteur est de l’argon, les substrats sont en silicium. La spectroscopie infrarouge en transmission montre que les films préparés à 350°C contiennent des espèces hydroxylées,

alors que ceux préparés à 500°C n'en contiennent pas. Les auteurs observent : *“The samples prepared at 350°C and 400°C showed shrinkages of 6.5 % and 5.0 %, respectively, after annealing in flowing oxygen for 4 hours at 350°C. Those prepared at 450 and 500°C showed less than 1 % shrinkage. The large shrinkage obtained for the 350°C film is consistent with the observed presence of hydrated species indicated by the IR data.[...] It appears from these results that decomposition of aluminium tri-isopropoxide must be carried out above 400°C in order to obtain films which are thermally stable”*. L'indice de réfraction des films varie de 1,580 à 1,629 quand la température de dépôt augmente de 350°C à 500°C.

Des investigations approfondies sont rapportées dans la thèse de doctorat de Morssinkhof à l'Université de Twente et les articles qui s'y rapportent. Morssinkhof a opéré à la pression atmosphérique (APMOCVD) et à basse pression (LPMOCVD). Les substrats sont en acier inoxydable, dans le but d'en étudier la protection contre la corrosion. Les résultats d'une étude de la décomposition de TIA en présence d'azote, à basse pression (466 Pa), conduisent Morssinkhof *et al.* [64] à adopter une séquence de mécanismes réactionnels, déjà proposée par Shulman *et al.* [76]: *“The saturated gas stream is led into the furnace. At a temperature above 225°C ATI decomposes very fast in the gas phase to hydroxide. The reaction of hydroxide to alumina is slower, i.e. Al(OH)₃ can diffuse to the substrate surface. Once adsorbed on the surface (or on seeds in the gas phase) it decomposes to alumina and water. This water is then available for further hydrolysis of ATP”*. Le diagramme d'Arrhenius des vitesses de croissance de film mesurées à 467 Pa, entre 250°C et 450°C, les amènent à déduire : i) un régime cinétique jusque vers 300-325°C, ii) une énergie d'activation $E_a = 30$ à 40 kJ/mole, iii) la prédominance de réactions en phase gazeuse au-dessus de 400°C. Cependant, dans sa thèse, Morssinkhof [65] propose un modèle différent pour le mécanisme de décomposition du TIA, résumé ainsi [58] : *“This model is based on a β -hydride elimination mechanism by the occurrence of a rather stable monomeric six-ring with intramolecular bond formation between Al-O group and the hydrogen attached to the β -carbon. During the first step propene and isopropanol will be formed, followed by a second step involving the elimination of the last propoxide group, resulting in a boehmite molecule and propene. In addition to these gas phase reactions,[...] the boehmite adsorbs on the substrate followed by a reaction forming alumina and water”*. Les résultats d'une étude cinétique ont montré que [60]: *“The deposition of Al₂O₃ is kinetically limited below 673 K (400°C) and is a first order reaction with an activation energy of 30 kJ.mole⁻¹ at atmospheric pressure. The deposition of Al₂O₃ is kinetically limited below 623 K (350°C) and is a second order reaction at low*

pressure (3torr) (400 Pa) with an activation energy of 30 kJ.mole⁻¹". Les spectres d'absorption infra rouge de films préparés à 250 et à 300°C contiennent une bande d'absorption OH dans la gamme 3000-3500 cm⁻¹ ; aucun des films déposés entre 300°C et 500°C ne diffracte les rayons X ; la cristallisation en alumine γ est observée à 850°C [58, 65].

Testant le procédé de CVD pour modifier des membranes composites à base d'alumine, Lee *et al.*[74] travaillent à basse pression (306 Pa) avec N₂ comme gaz vecteur. Des mesures de diffusion gazeuse et des spectres d'absorption infra rouge, amènent à conclure qu'à 300°C il se dépose, non pas Al₂O₃, mais des composés "Al(OH)_x", et que les fonctions hydroxyde disparaissent par chauffage à 400°C.

Yoshikawa *et al.* [70] travaillent à pression atmosphérique, avec de l'hélium comme gaz vecteur et l'addition occasionnelle d'eau dans la phase gazeuse. Le substrat de silicium est placé dans une zone de gradient de température. Les dépôts sont identifiés comme étant Al(OH)₃ ou Al₂O₃, suivant la zone de dépôt. Les auteurs écrivent : "*Al(OH)₃ molecules or clusters were generated in the gas phase either by pyrolytic reaction or hydrolytic reaction. They coagulated and formed particles which deposited on the substrate. The remaining molecular Al(OH)₃ migrated to the substrate by either convection or diffusion. Eventually, it reacted on the substrate surface and thin film was deposited via reaction 2Al(OH)₃ = Al₂O₃ + 3H₂O*". Ici encore, de l'hydroxyde Al(OH)₃ moléculaire est supposé présent dans la phase vapeur.

MOCVD en réacteur à mur froid. La plupart des études rapportées sur les couches minces d'alumine préparées à basse température par MOCVD, à partir de TIA, dans un réacteur à mur froid visent des applications dans le domaine des dispositifs à base de semi-conducteurs. Au début des années 1970, Duffy *et al.* [45-47] notent que les films déposés à 500°C contiennent un excès d'oxygène par rapport à la formule de Al₂O₃. Cet excès ne dépend pas de l'addition ou non d'oxygène au gaz vecteur (He). L'indice de réfraction des films augmente de 1,60 à 1,68 quand la température de dépôt passe de 425°C à 500°C.

Cameron *et al.* [51] déposent de l'alumine à 250-400°C, sous 100 Pa avec de l'azote comme gaz vecteur. Par spectroscopie d'électrons Auger, ils observent des compositions de film très homogènes. Cependant, ils notent la grande sensibilité de la vitesse de croissance et de la qualité de film à l'état de la source de TIA : "*the vapour pressure of aluminium isopropoxide is well known to be a complex function of its thermal history. The overall effect*

of these factors is a gradual decrease in average growth rate over a period of a few weeks. Over a period of a few hours, however, this system gives glassy films of reasonable quality with very reproducible growth rates". Pour une géométrie de réacteur conçue pour donner une concentration faible des réactifs sur la surface du substrat, la vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion entre 250 et 400°C. Pour des concentrations plus élevées, la vitesse de croissance est contrôlée par la cinétique entre 300 et 400°C.

Saraie *et al.* [52] opérant dans un réacteur vertical, avec un support de substrat horizontal, et de l'azote comme gaz vecteur, observent un régime cinétique entre 265°C et 330°C et déduisent du diagramme d'Arrhenius correspondant l'énergie d'activation $E_a = 76,1$ kJ/mole. Plus tard, à l'aide du même réacteur, Saraie *et al.*[53] étudient l'influence d'une atmosphère réactive (N_2 , $N_2 + H_2$, $N_2 + O_2$, $N_2 + H_2O$) sur la vitesse de dépôt et les propriétés électriques. Un mélange ($N_2 + H_2O$) permet de faire croître des films à basse température, mais avec une augmentation apparente de la vitesse de dépôt quand la température diminue de 265 à 200°C. Un post-traitement au-dessus de 500°C a pour effet de ramener l'épaisseur des films à la même valeur que celle des films déposés à plus haute température. Des mesures d'absorption infra rouge aux environs de 3450 cm^{-1} montrent que les films déposés à basse température sont hydroxylés, et le sont d'autant plus que la température de dépôt est basse. En chauffant les films au dessus de 500°C, on provoque l'élimination des groupements hydroxo et donc la contraction de l'épaisseur. Les auteurs concluent : *"the addition of water vapour is effective in fixing Al_2O_3 into a solid film at low temperatures (even 170°C), but the resulting films are swelled by incorporated OH"*.

Go et Sugimoto [71] utilisent un réacteur horizontal à mur froid, avec un support de substrat légèrement incliné, pour préparer, par LP-MOCVD (800 Pa) en présence d'oxygène, des films d'alumine fortement résistants à la corrosion. Les températures de dépôt sont dans la gamme 200-500°C. Le diagramme d'Arrhenius montre un régime de croissance contrôlé cinétiquement entre 200 et 300°C, avec l'énergie d'activation $E_a = 47,7$ kJ.mol⁻¹. L'indice de réfraction et la résistance à la corrosion augmentent quand la température de dépôt augmente. Dans une étude par ellipsométrie *in-situ*, avec un réacteur vertical et un support de substrat vertical, Go *et al.* [72] trouvent un diagramme d'Arrhenius linéaire pour des dépôts obtenus entre 262°C et 361°C, avec des énergies d'activation apparentes de 98,0 kJ.mol⁻¹ et de 113,7 kJ.mol⁻¹, suivant que de l'oxygène est ajouté ou non dans la phase gazeuse.

Yom *et al.* [57] obtiennent des films hétéroépitaxiés bien cristallisés d'alumine γ sur des substrats de silicium <100> à 740°C sous 3 torr (400 Pa), à l'aide d'un réacteur vertical, avec

de l'argon comme gaz vecteur et du protoxyde d'azote N_2O comme gaz réactif. Dhanavantri et Karekar [55, 56] préparent des couches minces à indice optique progressif, en faisant varier la température du substrat entre $300^\circ C$ ($n = 1.562$) et $450^\circ C$ ($n = 1.622$).

Hara *et al.* [67] utilisent la technique LP-MOCVD dans un réacteur à mur froid pour faire croître des couches minces mixtes (Al_2O_3 , Ta_2O_5) à $350^\circ C$, en présence d'oxygène. En étudiant la position de la transition O_{1s} en spectrométrie de photoélectrons X, ils prouvent la présence de groupements OH dans les films. Le rapport entre les aire des pics OH et O^{2-} est maximum ($S_{OH}/S_O = 0.76$) pour les films d'alumine pure. Par comparaison avec les résultats de Go et Sugimoto [71] ils concluent : *“hydroxyl groups detected by XPS may arise from adsorbed OH species on the surface of the films, which is formed by water adsorption after the film formation”*.

Cette revue montre que TIA est un précurseur approprié pour la MOCVD des films d'alumine. Des investigations nombreuses sur ce procédé ont déjà été effectuées, en vue d'applications diverses. Cependant plusieurs points méritent d'être précisés voire même élucidés : i) les films préparés à moins de $700^\circ C$ ne diffractent pas les rayons X et sont, par conséquent, difficiles à caractériser ; ii) des ambiguïtés subsistent sur la composition des films préparés à basse température, en raison de la formation d'espèces hydroxylées non identifiées ; iii) les schémas de décomposition proposés pour la dégradation thermique du TIA ne paraissent pas très réalistes, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre 2 ; de plus, le précurseur semble évoluer suivant un processus mal élucidé lors de son chauffage dans le générateur de vapeur ; iv) les études ont été menées sur un domaine de température de dépôt de plusieurs centaines de degrés, mais certaines études de cinétique concluent que le TIA ne peut être utilisé efficacement que sur un domaine restreint de température, ne dépassant pas $400^\circ C$ environ.

Pour toutes ces raisons, nous avons entrepris une étude systématique de la MOCVD de l'alumine à partir du TIA dans la gamme de température de dépôt $350-550^\circ C$ et tenté d'éclaircir les points imprécis ou même contradictoires qui ressortent des études précédentes. L'élucidation des mécanismes de formation de l'alumine et la détermination précise de la microstructure et de la composition des revêtements en fonction des conditions de dépôt doivent permettre de proposer des revêtements possédant des propriétés optimales obtenus dans des conditions appropriées.

Chapitre 2 : Du Précurseur aux Films et à leur Caractérisation

Bien que le TIA soit le plus utilisé des précurseurs pour la MOCVD de l'alumine à basse température, son emploi s'avère délicat. Ce chapitre commence donc par présenter une étude exhaustive des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés de transport du TIA. Une certaine dispersion caractérise les données trouvées dans la littérature sur sa structure et son comportement thermique, notamment les mesures de tension de vapeur en fonction de la température. Ce chapitre est donc l'occasion de faire le point sur le TIA comme précurseur d'alumine en MOCVD et d'en tirer quelques enseignements sur la façon de l'utiliser. La deuxième partie du chapitre décrit le montage construit au laboratoire pour élaborer les dépôts, et la troisième partie est consacrée aux techniques utilisées pour analyser et caractériser ces dépôts. Par souci de simplification, les techniques de caractérisation appliquées au précurseur sont également décrites dans cette partie.

2.1. Le précurseur : caractéristiques intrinsèques et de transport du TIA

2.1.1. Les propriétés physiques et chimiques du TIA.

Le Tableau 2.1 rassemble quelques propriétés physiques et chimiques du triisopropoxyde d'aluminium (TIA).

C'est un solide blanc, inodore, relativement stable à l'air, non toxique, facile à manipuler, que l'on peut stocker à l'état surfondu. Sa tension de vapeur est suffisamment forte pour donner des fractions molaires importantes à une température relativement basse, et sa stabilité thermique permet de le transporter en phase vapeur sans décomposition prématurée. Nous allons voir cependant que ce composé ne répond pas à tous les critères du précurseur idéal.

Tableau 2.1. Quelques propriétés physiques et chimiques du tri-isopropoxyde d'aluminium

Formule chimique	$\text{Al} [(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3 = \text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$
Principaux synonymes	Tri-isopropylate d'aluminium Tri-isopropanolate d'aluminium Tri-isopropoxyde d'aluminium
Composition en pourcentage	C: 52.93% ; H: 10.36% ; Al: 13.21% ; O: 23.50%
Masse moléculaire	204,1267 g/mol
Densité	1,036 g/cm ³
Description physique	Liquide trimère ; se solidifie lentement en un solide tétramère
Point de fusion	118-137°C
Point d'ébullition	140-150°C
Solubilité	Se décompose en présence d'eau. Absorbe l'humidité de l'air (hygroscopique).
Stabilité chimique	Stable dans des conditions normales de pression et température
Produits de décomposition	Décomposition thermique: oxyde d'aluminium hydraté, hydroxyde d'aluminium, alcool isopropylique.
Apparence	Poudre blanche.
Toxicité	Provoque l'irritation des yeux, de la peau, des intoxications respiratoires et digestives, des dépressions nerveuses.
Produits dangereux de décomposition	Monoxyde de carbone, vapeurs irritantes et toxiques et gaz, dioxyde de carbone, oxyde d'aluminium

2.1.2. Généralités sur les précurseurs de CVD

Le choix d'un précurseur est primordial puisque la qualité des propriétés physiques et chimiques du film dépendra directement de son mécanisme de croissance, donc de la structure chimique et de la réactivité du précurseur. Les composés métalorganiques ont la particularité d'être souvent utilisés comme source unique des différents éléments – ici Al et O – des couches multiélémentaires à relativement basse température : MOCVD. Le choix du précurseur est basé sur des critères importants :

1. posséder une tension de vapeur suffisante – connue si possible – à une température relativement basse (inférieure à 150°C, voire 100°C) afin d'obtenir un transport efficace des éléments à déposer ;
2. être liquide plutôt que gazeux ou solide ;
3. être chimiquement stable dans le temps ;
4. se dégrader thermiquement à une température suffisamment éloignée de la température de vaporisation pour que la composition de la phase vapeur reste constante au cours du dépôt ;
5. se décomposer thermiquement à une température compatible avec la stabilité thermique du substrat, mais suffisamment supérieure à la température de vaporisation pour que le transport en phase gazeuse se fasse correctement ;
6. former des produits de pyrolyse gazeux faciles à évacuer pour ne pas polluer le dépôt ;
7. être facile à obtenir sous la forme d'un produit pur, stable à l'air pendant la durée de son stockage ;
8. être non toxique ;
9. être peu coûteux.

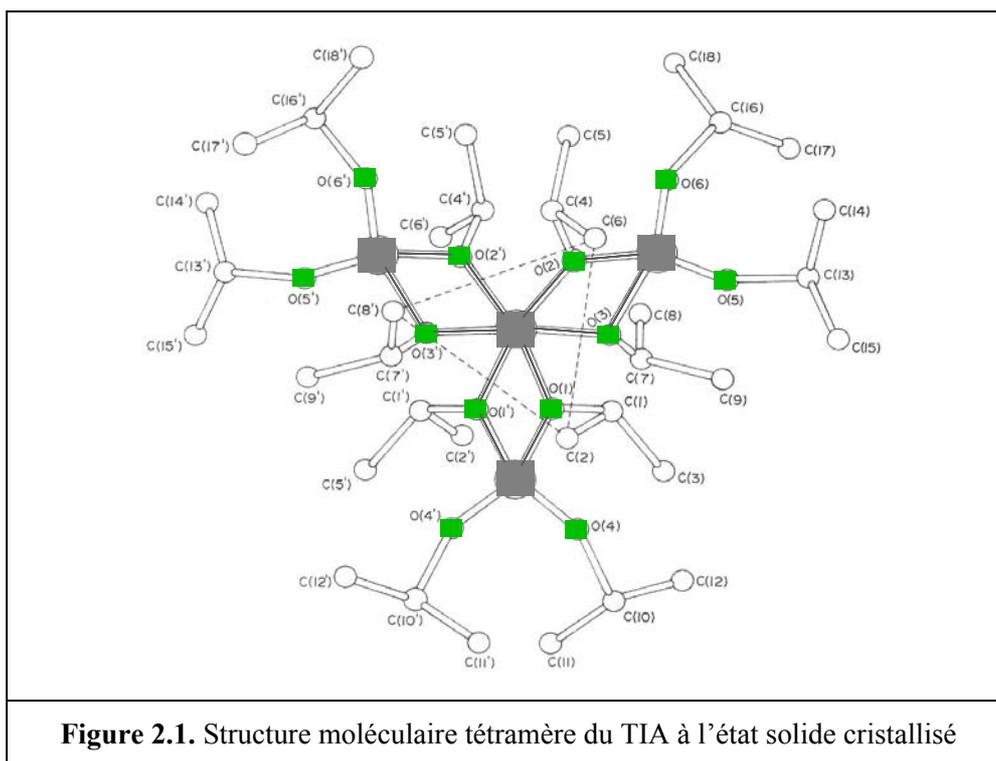
Le TIA répond aux critères (1), 2, 5, 6, (7), 8, 9. En effet : i) il est facilement manipulable, non toxique, peu coûteux ; ii) une fois liquéfié, il peut être maintenu en surfusion et donc être utilisé à l'état liquide à des températures relativement basses, autour de 100°C ; iii) il possède une tension de vapeur suffisamment élevée pour être transporté en quantités importantes en phase vapeur ; iv) il donne des dépôts dès 250°C.

Cependant, sa tension de vapeur n'est pas connue avec précision. D'autre part, sa structure évolue (vieillessement) lorsqu'il est chauffé ou lorsqu'il est stocké sans protection contre certains agents chimiques extérieurs, en particulier la vapeur d'eau. Nous allons examiner de plus près ces deux problèmes. Auparavant, nous allons présenter les données concernant la structure moléculaire du TIA.

2.1.3. Structure moléculaire du TIA

Le TIA possède une structure moléculaire faite d'entités polynucléaires $[Al(O^iPr)_3]_n$. Le degré d'association n varie avec l'état physique du composé (solide, liquide ou gazeux), avec son histoire thermique et avec les conditions de stockage. Dans un article intitulé “*Golden jubilee of the saga of aluminium isopropoxide*”, paru en 2003 [77], Mehrotra écrit : “*Mehrotra clarified the confusion by showing that $Al(OPr^i)_3$ (dimeric in vapour state) distils to a trimeric liquid at about $100^\circ C$ under 0.1 mm pressure, but this liquid solidifies to a crystalline tetrameric product on standing for about a week, followed by extremely slow further polymerization on long storage*”.

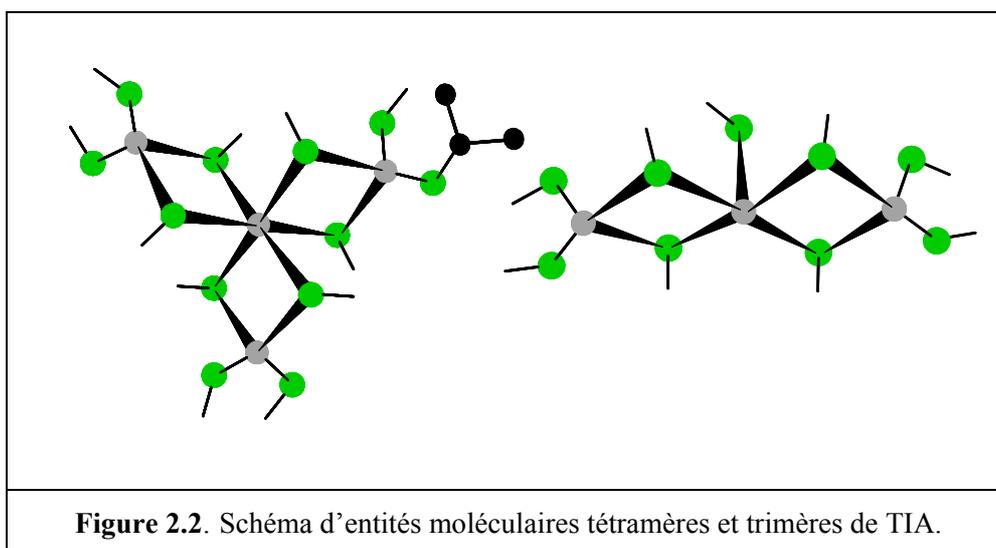
La structure tétranucléaire $[Al(O^iPr)_3]_4$, pressentie en 1960 par Bradley [78, 79] pour l'état solide cristallisé, a été confirmée par l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal de Turova *et al.* [80]. Une vue de l'entité tétranucléaire est représentée sur la Figure 2.1.



Cette molécule n'est pas constituée d'entités monomères auto-assemblées par des liaisons faibles. Comme le montre la Figure 2.1, l'atome d'aluminium central est lié à six atomes d'oxygène (coordination octaédrique). Chacun des trois atomes d'aluminium périphériques est lié à quatre atomes d'oxygène (coordination tétraédrique). Une partie de ces

atomes d'oxygène forment des ponts entre les atomes d'aluminium. Les longueurs des liaisons Al-O mesurent de 1,63(2) à 1,78(2) Å pour les liaisons 'tétraédriques', et 1,93(1) et 1,94(1) Å pour les liaisons 'octaédriques'. Ces longueurs sont comparables à celles des liaisons fortes relevées dans les structures cristallines de Al₂O₃, de AlO(OH) et de Al(OH)₃ qui sont des composés iono-covalents. Ainsi, à cause de la force de ces liaisons, il n'est pas surprenant que le TIA ait une structure oligomère également dans la phase gazeuse comme cela a été montré par spectrométrie de masse.

Fiegggen *et al.* [81] ont réalisé la spectrométrie de masse du TIA avec une température d'injection de 120-150°C et conclu : *“The mass spectrum of solid ATI indicates that in the vapour of this compound mainly a tetramer may be present initially. The occurrence of small amounts of a trimer (Figure 2.2) and a dimer is possible.”* Peu après, Brown et Mazdiyasn [82], opérant à des températures comprises entre 140 et 250°C, ont confirmé ces résultats : *“Weak molecular ion peaks were found for the pentamer and tetramer. However, the presence of a very strong peak at 757 m/e, which corresponds to the tetramer minus an isopropoxy group, indicates that the compound is predominantly tetrameric in agreement with the structure recently reported by Fiegggen and coworkers.”* Ces mêmes auteurs ont montré qu'en chromatographie en phase gazeuse, le TIA avait un temps de déplacement nettement plus élevé que le tétra-isopropoxyde de silicium ou de titane dont la structure est faite de molécules mononucléaires. S'appuyant sur ces travaux et sur ceux de Daasch et Fales [83], Turova *et al.* écrivent [80]: *“According to mass spectrometric data, gaseous ATI mainly contains trimeric & tetrameric molecules in a ratio depending on the thermal history of the condensed phase.”*



2.1.4. Pression de vapeur saturante du TIA

Dans la littérature on trouve plusieurs propositions pour l'équation de Clapeyron de la tension de vapeur du TIA. Elles sont rassemblées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2. Coefficients de l'équation de Clapeyron ($\log P_{\text{torr}} = a - b/T$) du TIA, mesurés par différents auteurs

A	b	Domaine de température	P à 110°C (Pa)	Méthode	Références
11,40	4240	106 – 135°C	285	Ebullioscopie	[84]
11,88	4610	119 – 174°C $T_b(5 \text{ torr}) = 139,1^\circ\text{C}$	93 (extrapolation)	Statique	[85]
7,57	2820	105 – 126°C ; $T_b(1,5 \text{ torr}) = 105\text{-}108^\circ\text{C}$	215	Statique	[86]
5,52	2030	80 – 100°C ; $T_b(1 \text{ torr}) = 94,7^\circ\text{C}$	–		
11,35	4400	–	97	–	[65, 87]

Wilhoit [85] a montré que la tension de vapeur du TIA dépend du temps de maintien en température et qu'il faut attendre plusieurs heures à une température donnée pour atteindre la valeur d'équilibre. Il note que ce comportement est en accord avec quelques remarques faites par Mehrotra [84] sur des changements du degré d'association des molécules dans les entités oligomères avec le vieillissement. Constatant des écarts importants entre ces mesures et celles de Mehrotra, il remarque : *“The largest difference occurs with the isopropoxide and the n-butoxide. This is easy to understand in the case of the isopropoxide since failure to take into account its time dependent behaviour could cause a large error in vapour pressure.”*

Bleyerveld *et al.* [86] ont également tenu compte du fait que la tension de vapeur dépend du temps. Ils obtiennent cependant des valeurs très différentes de celles de Wilhoit et remarquent : *“During initial experiments a pretty pure sample was found to decompose thermally already at 126 °C. This was indicated by an increase in the pressure in the tensimeter at a rate of 0.035 torr/h. For the purest samples the corresponding rate was less than 0.01 torr/h. For the present work separate samples of ATI were prepared, as commercial products, in general, may be polluted through partial decomposition. It seems possible that*

decomposition products distil unchanged and are entrained with the main product. It is not advisable therefore to use distilled commercial product as Wilhoit did.”

Les coefficients de Clapeyron utilisés par Sladek et Gibert [87] proviennent des travaux référencés [78] et [88]. Enfin, Aboaf cite la valeur de 5 torr (666 Pa) à 134°C d’après Beilstein [89].

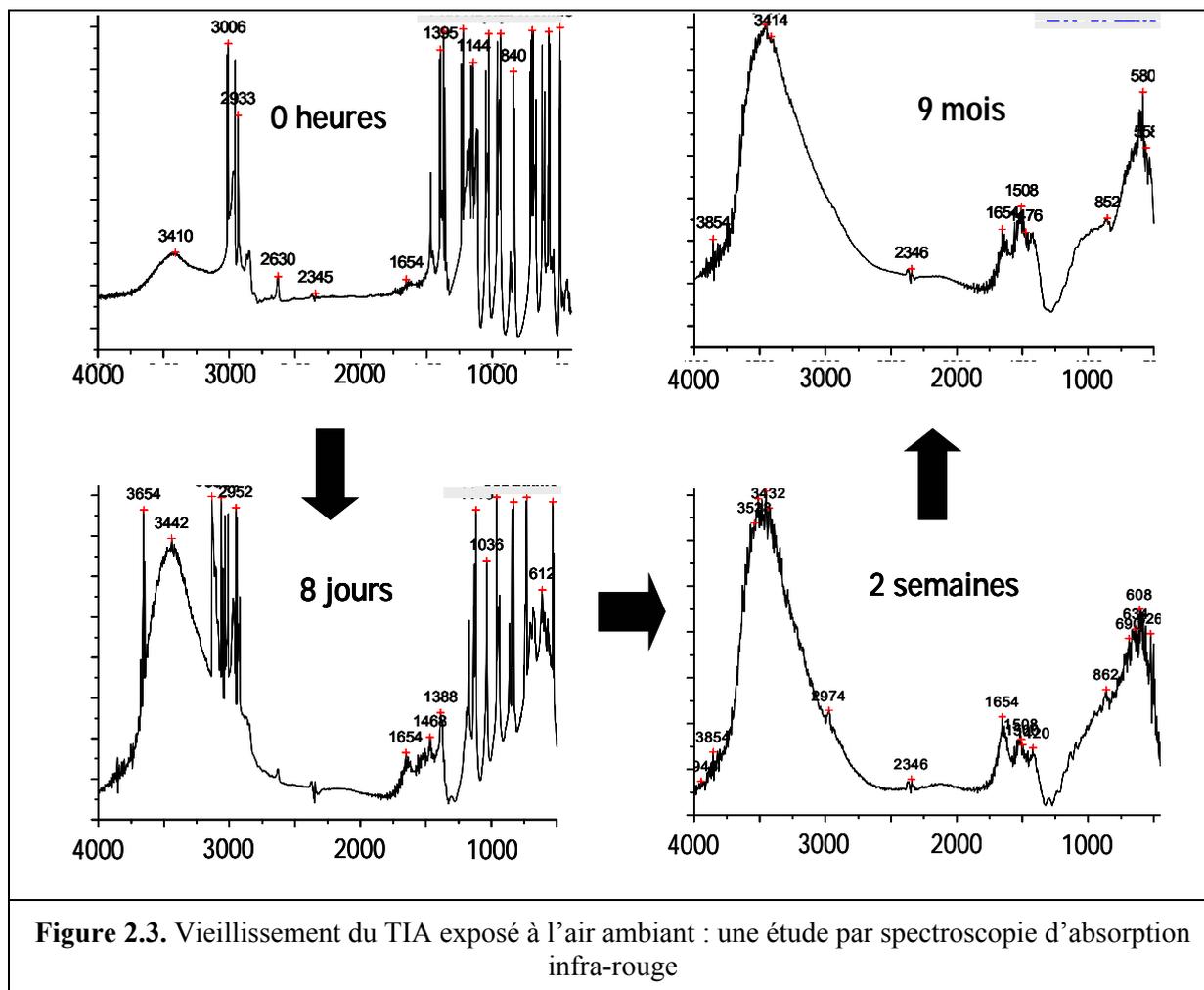
2.1.5. Le vieillissement du TIA

Mehrotra a attiré très tôt l’attention sur le phénomène de vieillissement du TIA dans la référence [77] et les références citées dans cet article. Ce vieillissement est observé lors du stockage à long terme. Il est dû à une polymérisation lente qui permet aux atomes d’aluminium périphériques dans la structure du tétramère (Figure 2.1) d’augmenter leur coordinence de 4 à 6. La présence de traces de vapeur d’eau est également nuisible car elle favorise l’hydrolyse partielle en hydroxyalcoxydes $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_{3-n}(\text{OH})_n$ ($n = 1, 2$) et l’hydrolyse totale en hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, composés peu ou pas volatils. On peut également penser que le simple fait de chauffer le TIA en accélère le vieillissement et peut-être la dégradation.

Nous avons effectué un suivi par spectroscopie d’absorption infra-rouge d’un échantillon de TIA abandonné à l’air ambiant pendant neuf mois. La Figure 2.3 présente les spectres d’absorption infrarouge de l’échantillon frais, puis à différentes périodes d’exposition à l’air ambiant.

Le spectre du TIA frais présente trois massifs de bandes d’absorption. Le premier massif, entre 500 et 1600 cm^{-1} , est composé de bandes caractéristiques des liaisons Al-O (500-1000 cm^{-1}) et de bandes caractéristiques des fonctions organiques. Le second massif, entre 2700 et 3000 cm^{-1} , est composé de bandes caractéristiques des groupements $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ des ligands isopropanolate. Le troisième massif, entre 3000 et 3700 cm^{-1} est une large bande d’absorption, de faible intensité, révélatrice de la présence de groupements $-\text{OH}$ en faibles quantités.

Le spectre du produit exposé à l’air pendant deux semaines est presque identique à celui obtenu après neuf mois d’exposition. Il n’y a quasiment plus trace des groupements alkyle de l’isopropanol. Le spectre est composé de trois massifs, le premier entre 500 et 1250 cm^{-1} , le second entre 1250 et 1750 cm^{-1} , le troisième, qui est le plus développé, entre 2600 et 3900 cm^{-1} . Globalement, ce spectre évoque celui d’un oxyde ou d’un oxyhydroxyde d’aluminium.



Par contre, le TIA exposé huit jours présente encore les bandes fines entre 2800 et 3000 cm^{-1} caractéristiques des groupements méthyle. Cependant on observe la formation d'une très large bande d'absorption à partir de 2800 cm^{-1} et de bandes fines entre 3000 et 3150 cm^{-1} , caractéristiques de groupements OH résultant de l'hydrolyse par la vapeur d'eau atmosphérique. La bande fine à 3650 cm^{-1} correspond à des groupements $-\text{OH}$ isolés, c'est-à-dire liés uniquement à un et un seul atome d'aluminium. La forte diminution des bandes fines vers 1390 cm^{-1} pourrait correspondre à la disparition des groupements isopropyl $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et donc indiquer que, sous l'effet de l'hydrolyse, il se forme non pas de l'isopropanol mais du *n*-propanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Outre l'action de la vapeur d'eau, il faut également tenir compte de l'action de la chaleur. En effet, en MOCVD, le TIA est utilisé à l'état liquide surfondu, pour permettre le barbotage du gaz vecteur dans le précurseur. La fusion est obtenue par chauffage à 140°C. On peut ensuite conserver le liquide à plus basse température, plusieurs semaines sous azote. Plusieurs auteurs [19, 52, 80, 90, 91] ont rapporté un certains nombre d'observations sur

l'évolution de la phase fondue et l'influence d'éventuelles impuretés, notamment de traces d'eau.

Pour évaluer la perte de volatilité consécutive au chauffage prolongé ou à l'exposition prolongée à l'air, nous avons comparé les analyses thermiques gravimétriques et thermiques différentielles d'un échantillon de TIA frais, d'un échantillon chauffé à 110°C pendant 15 heures dans les conditions de nos manipulations de MOCVD, et d'un échantillon maintenu à l'atmosphère ambiante pendant 9 mois. Les courbes d'ATG, de DTG (dérivée de la courbe ATG) et d'ATD enregistrées sont données sur les Figures 2.4-2.6.

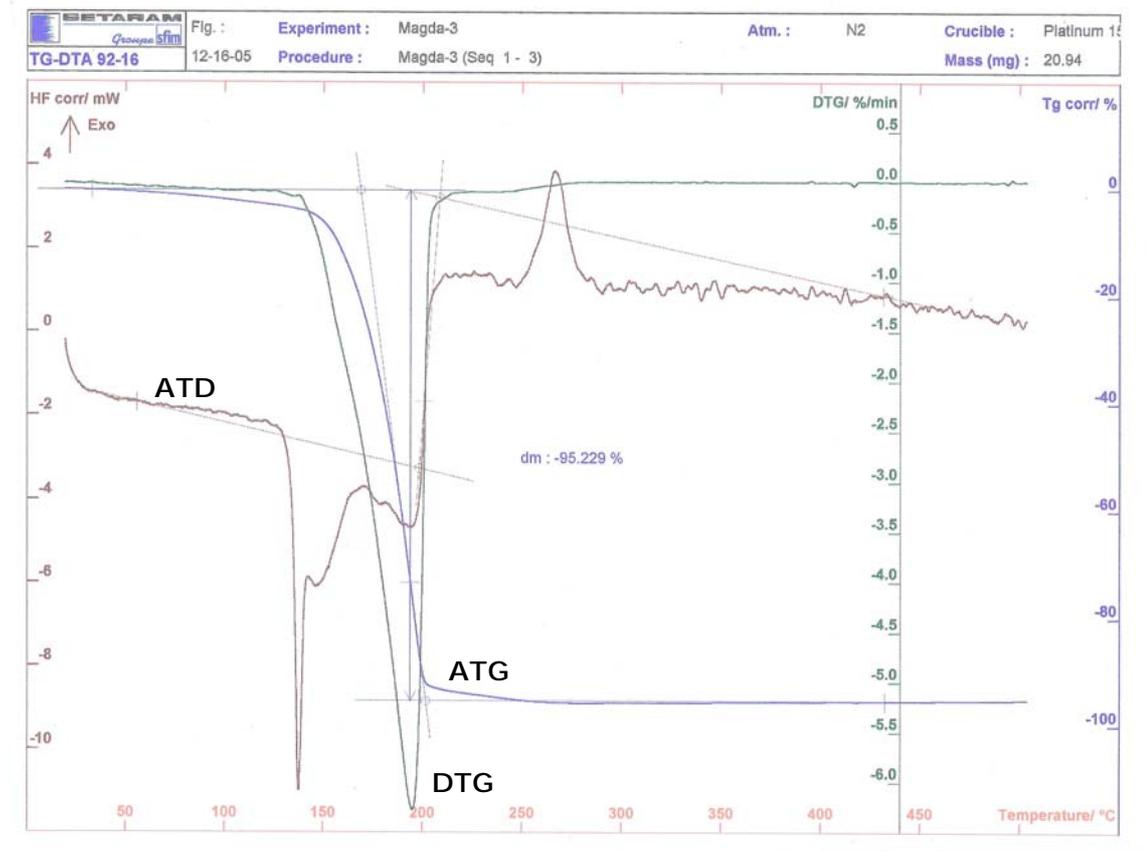


Figure 2.4. Analyses thermiques d'un échantillon de TIA frais

Pour le TIA frais (Figure 2.4), la perte de masse commence dès le début du chauffage, s'accélère brusquement à partir de 137°C, s'atténue à 200°C et se termine à 250°C. La perte de poids totale est de 95,2%. La courbe d'ATD fait apparaître : quatre pics endothermiques, le premier fin et intense à 137°C, le second plus large à 150°C, le troisième plus faible à 180°C, le quatrième vers 195°C, et un pic exothermique vers 270°C, avec un épaulement vers 257°C. Le pic endothermique fin à 137°C correspond à la fusion du TIA, en accord avec la valeur

rapportée par Fieggen *et al.* [91]. La perte de poids est essentiellement due à l'évaporation du TIA. Elle commence dès que le composé est fondu. La perte d'environ 3% entre la température ambiante et la fusion est probablement due au départ d'impuretés volatiles, sans doute de l'isopropanol. La perte de poids d'environ 2% observée à partir de 200°C est probablement due à la décomposition en alumine d'un résidu non volatil (produit d'hydrolyse initialement présent dans l'échantillon et/ou produit de pyrolyse formé au cours de la sublimation).

Cette analyse contraste avec la seule analyse thermique gravimétrique du TIA reportée dans la littérature – à notre connaissance – et qui se trouve dans la thèse de Morssinkhof [65]. Tout d'abord l'auteur ne montre pas la courbe ATG elle-même, mais ses courbes dérivées première et seconde. Ensuite, il ne précise pas le pourcentage de poids perdu au cours du chauffage. Enfin, il ne parle pas de sublimation et semble attribuer la perte de poids à la seule décomposition du TIA. Il en déduit que le TIA se décompose en phase vapeur dès 225°C (voir ci-dessous).

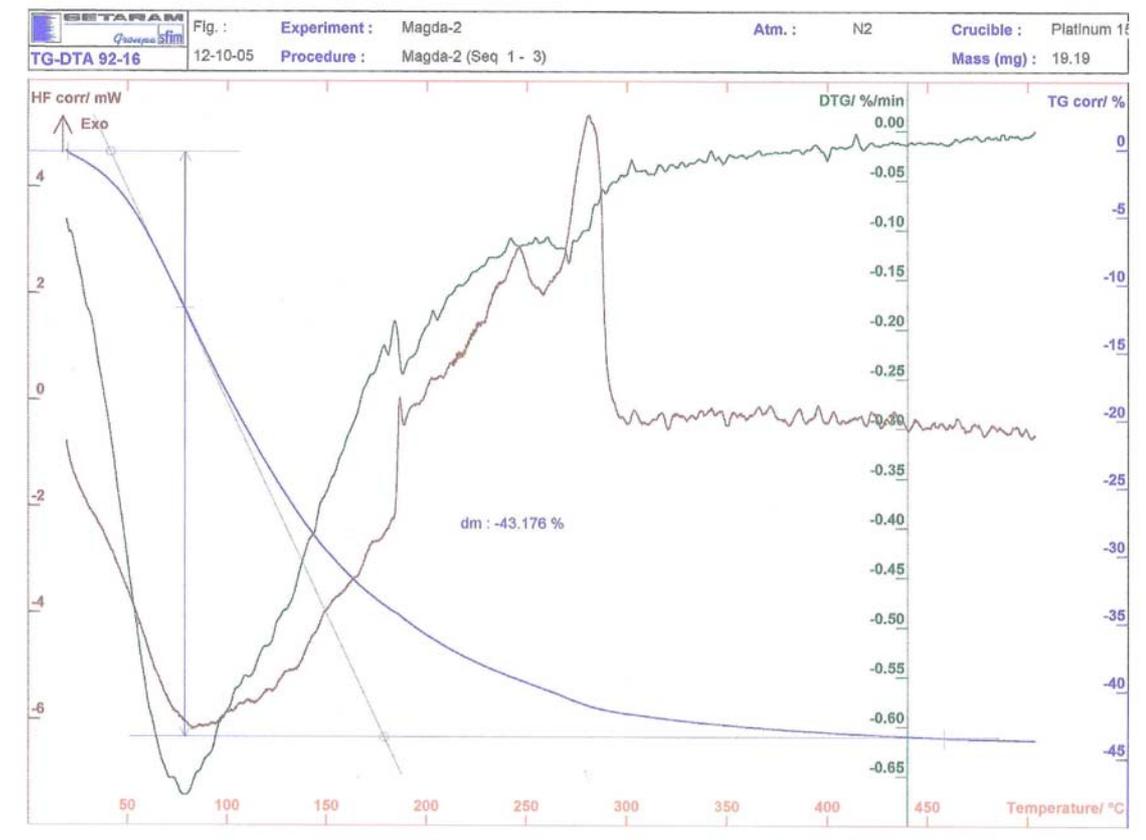


Figure 2.5. Analyses thermiques d'un échantillon de TIA chauffé sous azote à 110°C pendant 15 h.

Les analyses thermiques de l'échantillon chauffé 15 heures à 110°C sous courant d'azote sec (Figure 2.5) montre que le composé a considérablement évolué. La perte de poids est rapide dès le début du chauffage. La pente de la courbe ATG est maximale vers 80°C et présente des accidents, notamment vers 180°C. La courbe d'ATD présente un maximum endothermique très large vers 80°C et une succession d'épaulements mal définis, dont un vers 130-140°C, et un brusque décrochement à 183°C. Ce comportement rappelle en partie celui de nanofibres amorphes d'oxyhydroxyde d'aluminium faiblement hydraté, $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, décrit par Ram et al [92], avec deux pics endothermiques voisins à 65°C (déshydratation de $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et à 137°C (déshydroxylation de $\text{AlO}(\text{OH})$), et une perte de poids de 21% pour $x = 0,25$. Dans notre cas, la perte de poids est de 43%, ce qui laisse penser qu'une partie du TIA, intacte, se sublime. Cette assertion est soutenue par l'aspect de la courbe dérivée de l'ATG et de la courbe d'ATD vers 180-190°C.

Le produit maintenu à l'air pendant neuf mois (Figure 2.6) perd du poids dès le début du chauffage. La vitesse de perte de poids est maximale vers 105°C, et la perte de poids se prolonge encore, quoique très lentement au-delà de 500°C. On observe un large pic endothermique dont le maximum se situe vers 105°C. Ces courbes traduisent probablement la décomposition thermique d'espèces hydroxylées amorphes et très divisées.

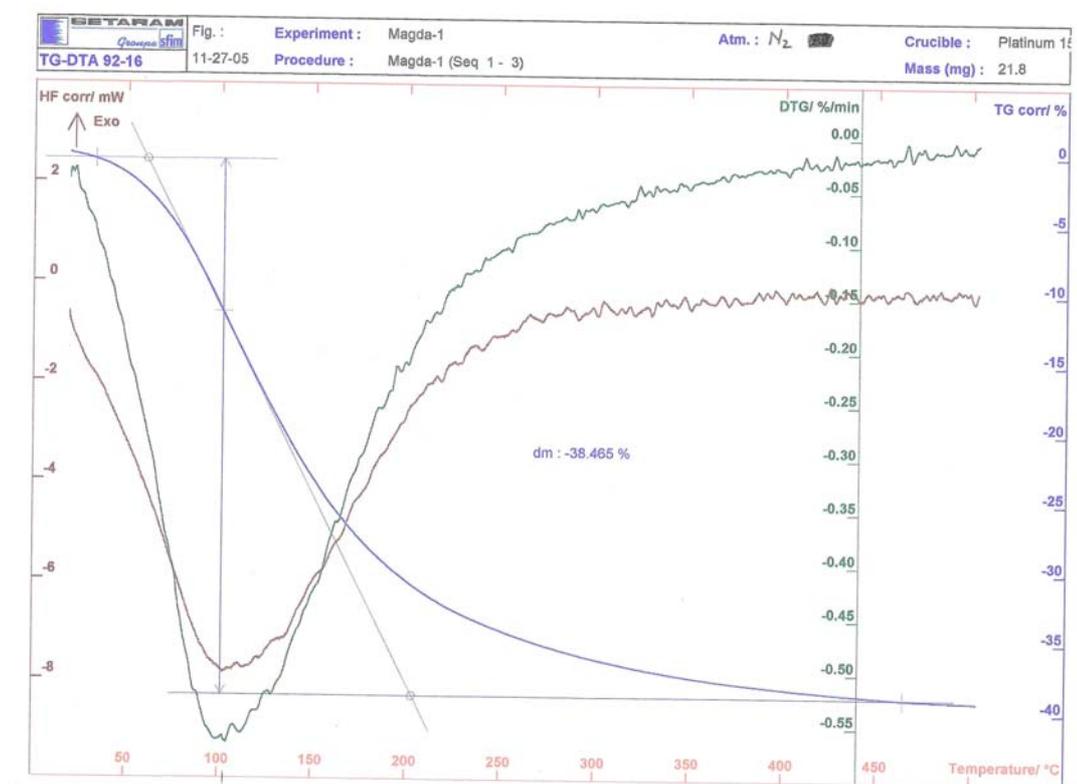
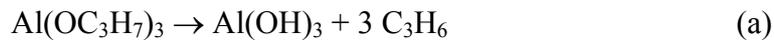


Figure 2.6. Analyses thermiques d'un échantillon de TIA abandonné à l'air ambiant pendant 9 mois

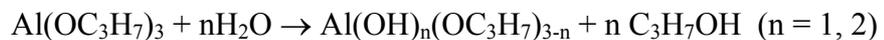
2.1.6. Mécanismes de croissance des films à partir du TIA proposés dans la littérature.

En se limitant au domaine des basses températures, l'examen des mécanismes proposés dans la littérature pour la croissance des dépôts à partir du TIA fait apparaître essentiellement deux familles de réactions de décomposition du TIA, l'une avec formation d'hydroxyde Al(OH)_3 , l'autre avec formation d'oxyhydroxyde AlO(OH) .

Schulman [76] a proposé un mécanisme de décomposition des alkoxydes d'aluminium qui, dans le cas du TIA, s'écrit de la façon suivante :



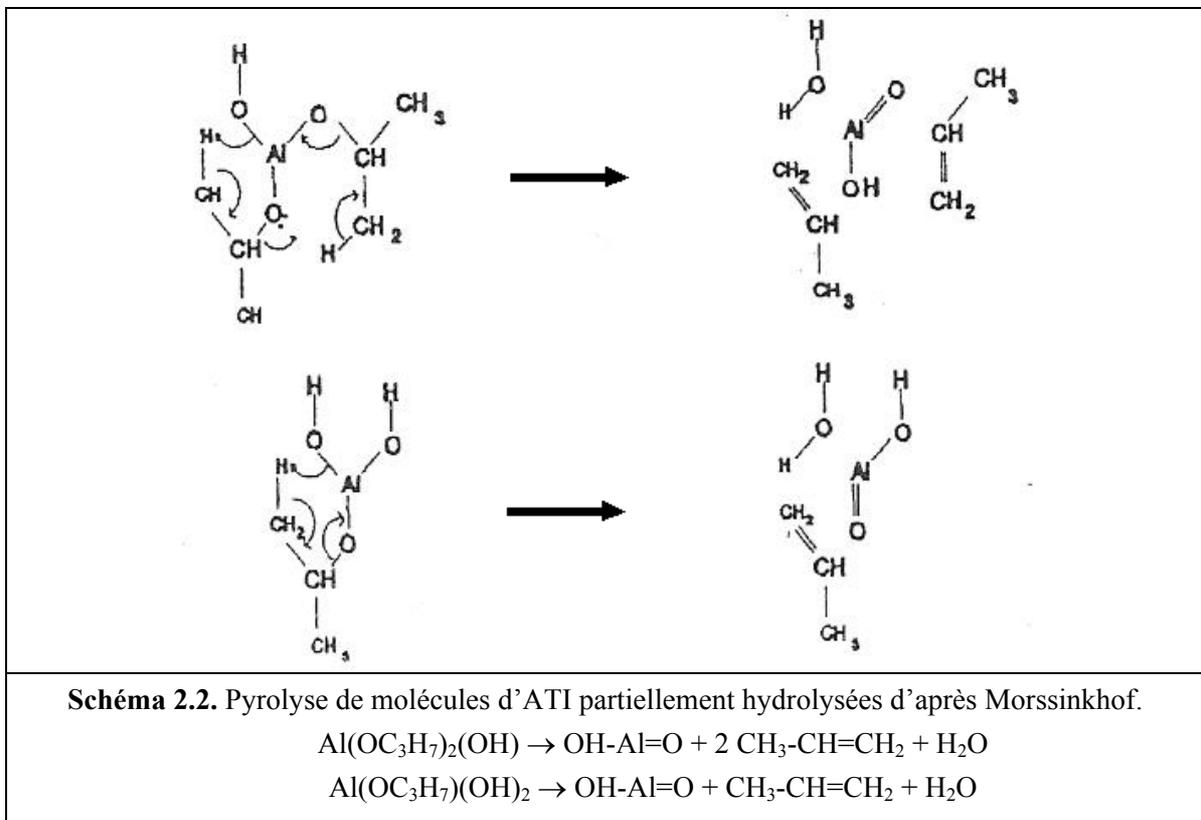
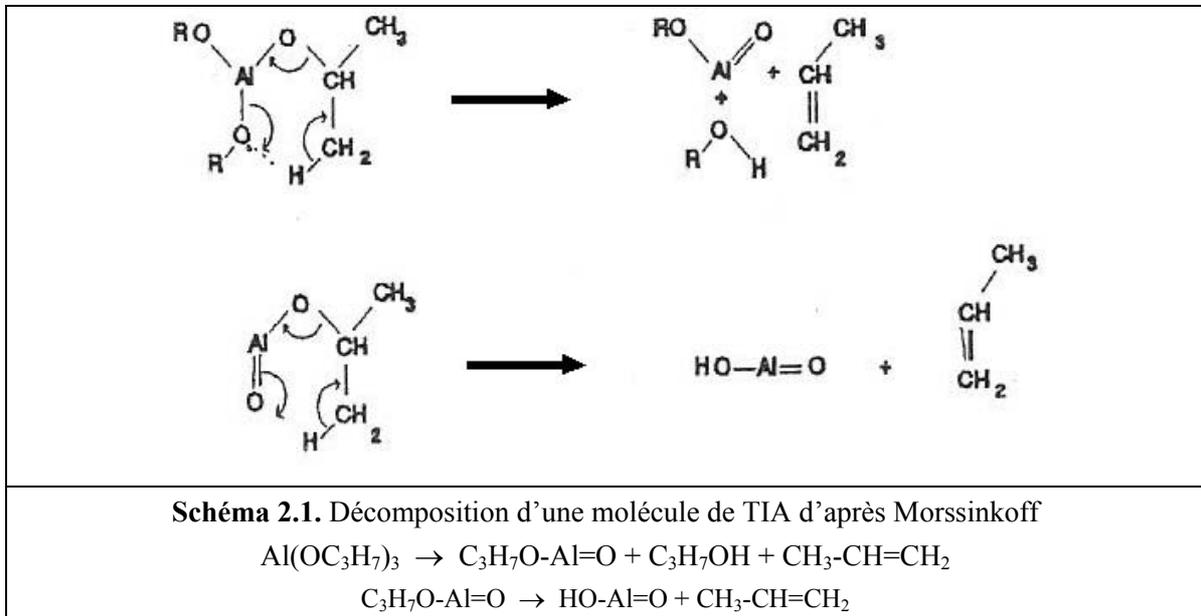
Yoshikawa *et al.* [70] s'appuient sur ces réactions pour interpréter les observations qu'ils font dans une série de manipulations de MOCVD à partir de TIA. Ils complètent cependant la réaction d'hydrolyse totale de l'alkoxyde (c) par les réactions d'hydrolyse partielle :



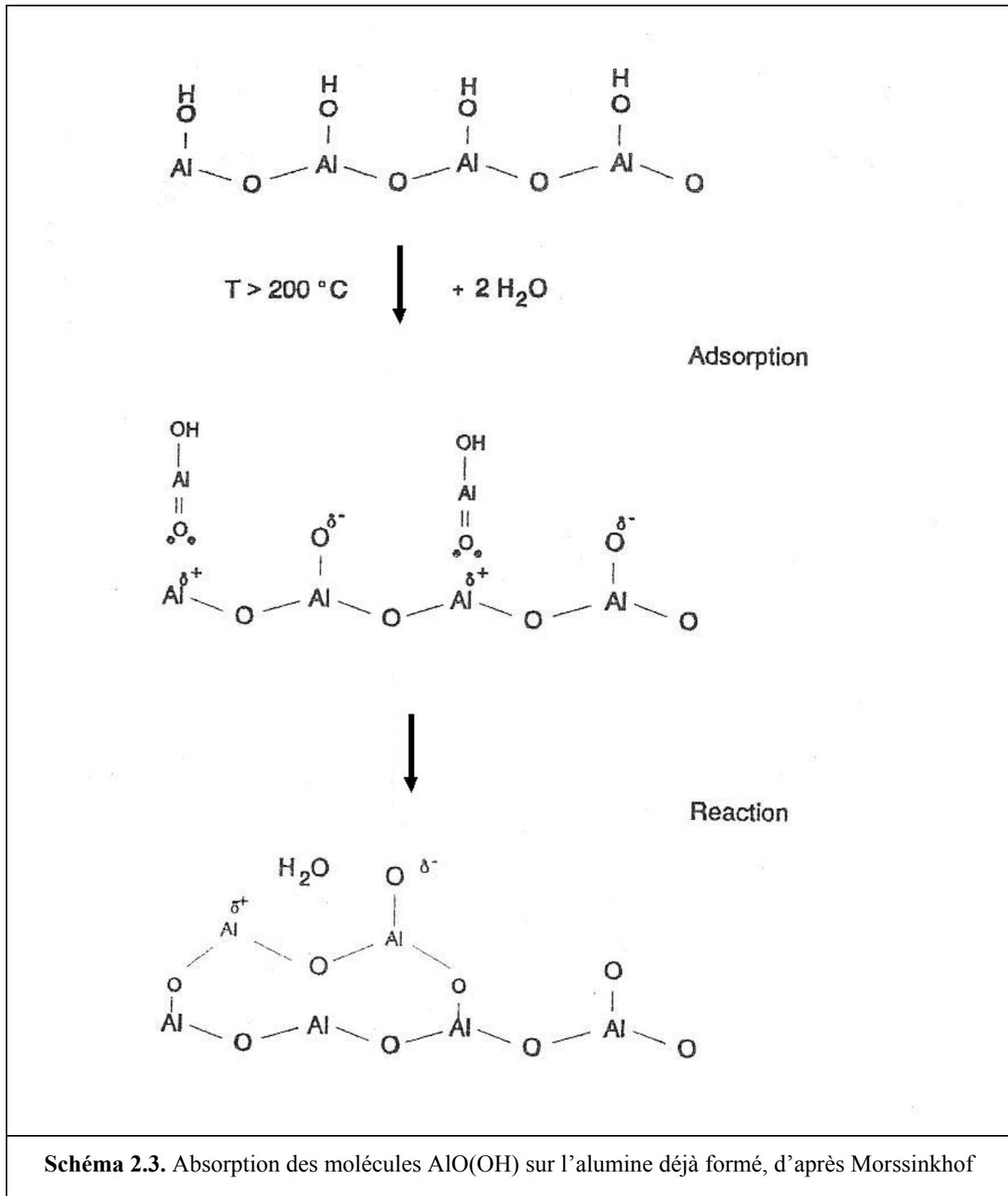
Ce mécanisme fait intervenir la pyrolyse de l'alkoxyde en hydroxyde et en propène (réaction a) et son hydrolyse en hydroxyde et en propanol (réaction b). L'hydroxyde Al(OH)_3 produit par les deux réactions est déshydraté en oxyde Al_2O_3 dans la réaction c. L'alcool se décompose en eau et en propène dans la réaction d, catalysée par l'alumine. Une partie de l'eau produite par les réactions c et d est utilisée dans la réaction b. Globalement, le système produit de l'oxyde d'aluminium, de l'eau et du propène. Même si le système est anhydre initialement, la pression partielle de l'eau s'accroît progressivement au cours du procédé.

Il est intéressant de lire comment Yoshigawa *et al.* [70] présentent le processus de croissance du dépôt : "*Al(OH)₃ molecules or clusters were generated in the gas phase either by pyrolytic or by hydrolytic reaction. They coagulated and formed particles which deposited on the substrate. The remaining molecular Al(OH)₃ migrated to the substrate by either convection or diffusion. Eventually, it reacted on the substrate and thin film was deposited via reaction Eq. c*". Nous reviendrons plus loin sur cette description.

Constatant que le TIA ne donne de dépôt qu'au dessus de 225°C et que dans ces conditions, d'après de Boer [93], il se forme non pas Al(OH)₃ mais AlO(OH), Morssinkhoff a proposé un autre mécanisme qui est le suivant [65].



Le schéma 2.1 montre deux mécanismes successifs de β -H élimination, le premier transformant une molécule de TIA en une molécule d'isopropanol, une molécule de propène et une molécule d'oxyalcoxyde $\text{AlO}(\text{OR})$ qui, à son tour, est le siège d'une réaction de β -H élimination pour donner une molécule de propène et une molécule d'oxyhydroxyde $\text{AlO}(\text{OH})$.



Le schéma 2.3 montre comment des molécules de boehmite en phase gazeuse viennent se condenser sur de l'alumine déjà déposée et se transforment à leur tour en alumine avec élimination d'eau. L'eau ainsi produite intervient dans le mécanisme de décomposition de TIA, comme le montre le schéma 2.2 dans lequel une molécule de TIA une fois hydrolysée $[\text{Al}(\text{OH})(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ et une molécule deux fois hydrolysée $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{O}^i\text{Pr})]$ se transforment en propène, en eau et en oxyhydroxyde d'aluminium moléculaire, toujours à la suite d'un mécanisme de β -H élimination. Ce mécanisme est résumé ainsi [58]: *This model is based on a β -hydride elimination mechanism by the occurrence of a rather stable monomeric six-ring with intramolecular bond formation between Al-O group and the hydrogen attached to the β -carbon. During the first step propene and isopropanol will be formed, followed by a second step involving the elimination of the last propoxide group, resulting in a boehmite molecule and propene. In addition to these gas phase reactions,[...] the boehmite adsorbs on the substrate followed by a reaction forming alumina and water.*

Ce mécanisme et le précédent appellent un certain nombre de remarques critiques.

- 1) Ils ne tiennent pas compte de la structure oligomère du TIA, établie expérimentalement, et partent d'une molécule $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ monomère, dans laquelle l'aluminium a la coordinence 3. Or il est bien connu que les nombres de coordination usuels de l'aluminium sont 4 (géométrie tétraédrique) et 6 (géométrie octaédrique). C'est précisément pour réaliser l'une ou l'autre de ces coordinences que les alcoxydes d'aluminium ont des structures oligomères.
- 2) Postuler l'existence de molécules $\text{O}=\text{Al}(\text{OH})$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ est peu réaliste en chimie. D'une part, comme nous venons de le voir, ces formules ne satisfont pas aux coordinences usuelles de l'aluminium. D'autre part, sous leurs formes solides cristallisées, l'oxyhydroxyde et l'hydroxyde d'aluminium sont des solides iono-covalents. Si, à l'état gazeux, ils prenaient la forme de molécules $\text{O}=\text{Al}-\text{OH}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, leur structure à l'état solide serait constituée de ces mêmes molécules assemblées par des liaisons faibles (liaison H, liaisons de van der Waals), ce qui n'est pas le cas.
- 3) Morssinkhof, dans sa thèse, a suivi par spectroscopie d'absorption infra-rouge l'évolution de la composition de la phase vapeur formée lors de la décomposition thermique de la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$. Sur aucun des spectres enregistrés à 115°C, 145°C, 160°C, 190°C, 225°C et 255°C, on ne voit de bandes OH dans la zone 3000-3600 cm^{-1} que devraient donner des molécules d' $\text{AlO}(\text{OH})$.

2.1.7. Conclusions

Un certain nombre de conclusions peuvent être tirées de cette étude.

- Les contacts du précurseur avec l'air ambiant doivent être réduits au maximum.
- L'utilisation du TIA comme précurseur en MOCVD doit être limitée dans le temps ou la charge de TIA en tant que précurseur en MOCVD doit être renouvelée régulièrement. D'après Cameron *et al.* [51] "*The vapour pressure of aluminium isopropoxide is well known to be a complex function of its thermal history. The overall effect of these factors is a gradual decrease in average growth rate over a period of a few weeks. Over a period of a few hours, however, this system gives glassy films of reasonable quality with very reproducible growth rates*".
- La possibilité d'utiliser le TIA à l'état surfondu permet d'y faire barboter le gaz vecteur. Le contact entre le gaz vecteur et le précurseur est donc très divisé et l'on peut penser que, compte tenu de leur faible volume, les bulles sont saturées en vapeur de TIA. On contourne ainsi le problème que poserait le temps nécessaire à atteindre la tension de vapeur d'équilibre si l'on devait utiliser ce précurseur en poudre.
- Nous n'avons pas étudié le mécanisme de décomposition du TIA. Cependant les mécanismes proposés dans la littérature avec formation de molécules $AlO(OH)$ ou $Al(OH)_3$ en phase vapeur ne paraissent pas réalistes. Il est probable que la formation des dépôts passe par l'adsorption sur le substrat d'espèces polynucléaires métal-organiques, contenant des cœurs Al_nO_p .

2.2. Conception du réacteur

2.2.1. Choix du réacteur MOCVD

Il existe deux grands types de réacteurs en CVD : les réacteurs à mur froid où seul le substrat est chauffé, et les réacteurs à mur chaud où l'ensemble de l'enceinte est chauffé. Les réacteurs à mur froid présentent un avantage majeur : les réactions sur les parois sont peu probables, d'où une économie de précurseur. Cependant, dans un réacteur à mur froid il

s'établit des gradients thermiques importants entre le substrat et les parois. Ces forts gradients thermiques peuvent engendrer des recirculations du mélange gazeux par convection naturelle et par thermo diffusion, comme dans l'effet Soret où les espèces gazeuses les plus lourdes ont tendance à migrer vers les zones froides du réacteur. Ces circulations du mélange gazeux peuvent nuire à la reproductibilité des dépôts. Nous avons choisi de travailler dans un réacteur à mur chaud pour favoriser la reproductibilité des dépôts.

2.2.2. Description du dispositif expérimental utilisé

Les dépôts ont été réalisés dans un réacteur à mur chaud, composé d'un tube en silice de diamètres extérieur et intérieur égaux à 30 mm et 26 mm respectivement, placé dans un four à image (Transtemp) cylindrique horizontal. Le profil thermique du four a été établi avant d'effectuer les dépôts. Ce profil permet de connaître la température du substrat suivant sa position dans le réacteur pour les conditions les plus usuelles de pression et de débit gazeux. Le schéma du réacteur est présenté sur la Figure 2.7.

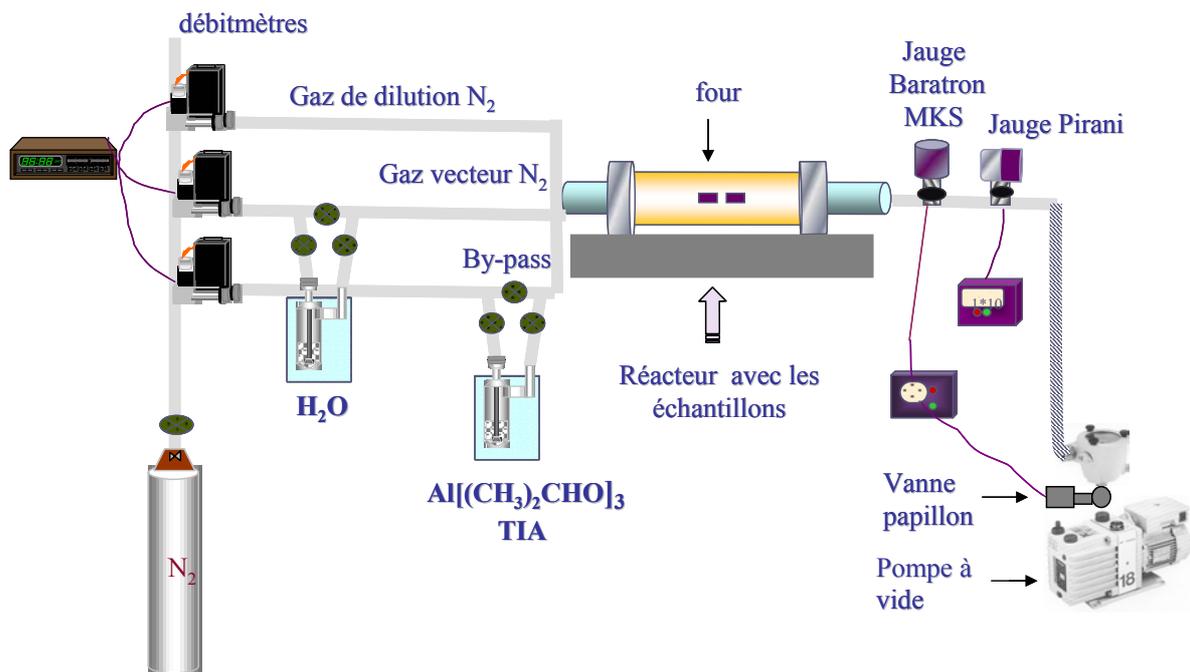


Figure 2.7. Schéma du montage MOCVD

Le TIA et la vapeur d'eau sont introduits au moyen de deux saturateurs. Un saturateur est constitué d'un bulleur et d'un système de chauffage régulé. Le bulleur est un cylindre

jusqu'au fond duquel plonge un tube amont et en haut duquel part un tube aval. Le bulleur générateur de vapeur de TIA est chauffé au moyen d'un manteau chauffant. Le bulleur générateur de vapeur d'eau est maintenu dans un bain d'eau thermostaté. Chacun des saturateurs est équipé d'un by-pass qui permet au gaz vecteur soit de le contourner, soit de le traverser. Un bulleur et son by-pass sont photographiés sur la Figure 2.8.

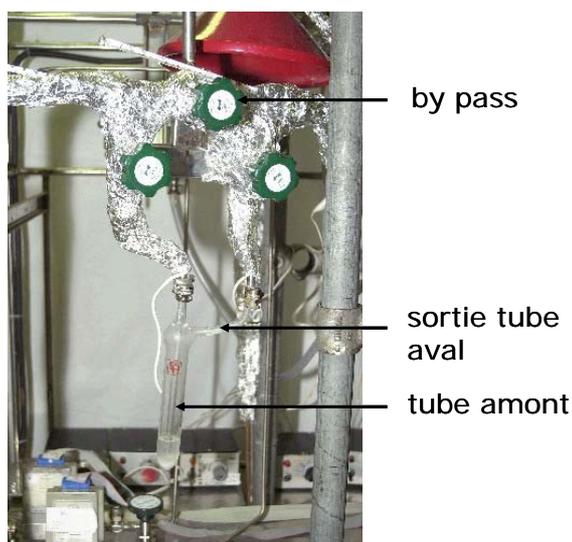


Figure 2.8. Bulleur en verre contenant le précurseur

L'azote (Air Products, pureté 99,9992 %) est utilisé comme gaz vecteur pour entraîner les vapeurs du précurseur ou de l'eau, et comme gaz de dilution. Des débitmètres massiques (MKS) assurent la régulation des débits. Ces débitmètres ont été étalonnés avant la campagne de dépôts.

Trois lignes d'azote parviennent à l'entrée du réacteur (Figure 2.7). La première (L1), dite *de dilution*, est à fort débit. Elle permet d'ajuster le flux de gaz vecteur dans le réacteur pour contrôler l'écoulement et les fractions molaires. La seconde (L2) passe par le générateur de vapeur de TIA, et la troisième (L3) par le générateur de vapeur d'eau. La ligne L1 est équipée d'un débitmètre à fort débit (0-1000 sccm) ; les deux autres débitmètres sont à débits faibles : 0-160 sccm sur la ligne L2 et 0-35 sccm sur la ligne L3.

Des cordons chauffants entourent les lignes de gaz L1 et L2, depuis les débitmètres massiques jusqu'à l'entrée du réacteur, pour les maintenir à une température supérieure de 10 degrés à celle de l'évaporateur et éviter ainsi la condensation prématurée des vapeurs du précurseur transporté.

La pression est régulée au moyen d'une pompe à vide équipée d'une vanne électromagnétique de type papillon dont l'ouverture est commandée par un boîtier en interface avec une jauge Baratron MKS (1-100 torr). Le vide limite de l'installation, de l'ordre de 10^{-3} torr (1,3 Pa), est mesuré à l'aide d'une jauge Pirani ($1 \cdot 10^{-3}$ torr). La pompe est protégée par un piège à particules qui retient les sous-produits de réaction ainsi que le précurseur non décomposé.

Le contrôle de la température du substrat se fait à l'aide d'un thermocouple type K inséré au milieu du four.

2.3. Procédure expérimentale

2.3.1. Choix et nettoyage des substrats

Les substrats utilisés sont de l'acier inoxydable du type AISI 301 ou 304L, du silicium monocristallin orienté (100) pur ou recouvert d'une couche silice amorphe épaisse de 100 nm, et de l'alliage de titane Ti6242.

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une bonne résistance à la corrosion. Leur composition chimique est la suivante :

- AISI 301 : Fe ; C < 0,15% ; Cr 16-18% ; Ni 6-8% ; Mn < 2% ; Si < 1% ; P < 0,045% ; S < 0,03%.
- AISI 304 L : Fe ; C < 0,03% ; Si < 1% ; Mn < 2% ; P < 0,045% ; S < 0,03% ; Cr 18-20% ; Ni 8-10% ; Mo 2-2,5% ; N < 0,11%.

Les substrats en acier ont été nettoyés dans un bain d'un nettoyant alcalin commercial (Turco™ 4181) bouillant, pendant 30 minutes, puis rincés dans de l'eau distillée sous vibration ultrasonique pendant 10 minutes, enfin séchés en étuve à 70°C, pendant 10 minutes.

Les substrats de Si et SiO₂/Si ont été dégraissés par immersion dans du trichloréthylène bouillant pendant 5 minutes, puis dans de l'acétone bouillant pendant 10 minutes et finalement dans de l'eau pure bouillante pendant 10 minutes, rincés à l'eau dé-ionisée et séchés dans un courant d'argon. Ces substrats ont été clivés en rectangles de dimensions approximatives 7×10 mm².

Les substrats d'alliage de titane Ti6242 sont sous la forme de disques, de diamètre 15 mm et d'épaisseur 2 mm, et d'éprouvettes de traction cylindriques. Ils ont été soumis à un polissage préalable, tout d'abord à l'aide de papier SiC jusqu'à la granulométrie 4000, puis de type diamant :

- papier 320 : polissage sur les deux côtés pour éliminer tout problème de relaxation des contraintes, pendant 10 minutes environ, sans appuyer ;
- papier 600 : 10 minutes environ, sans appuyer (un seul côté suffit) ;
- papier 1000 : 10 minutes environ, sans appuyer ;
- papier 2400 : 30 minutes environ, en appuyant encore moins ;
- papier 4000 : 30 minutes au moins, en appuyant encore moins.

Avec le papier SiC, il faut polir très légèrement, pour ne pas écrouir en surface, et croiser les rayures d'un papier à l'autre. Avec le papier 4000, on a fait un premier passage de 30 minutes environ, perpendiculairement à la direction de traction, puis un second passage d'une dizaine de minutes environ, parallèlement à la direction de traction de l'éprouvette. Pour le polissage diamant, on a utilisé des pâtes diamantées de granulométrie 6 μm , 3 μm et 1 μm , pendant environ 15 minutes pour chacune des granulométries. Après chaque étape de polissage, le substrat est nettoyé sous ultrasons dans un bain d'acétone, puis d'éthanol.

2.3.2. Manipulation du précurseur

A cause de sa sensibilité à l'humidité, le précurseur est conservé sous argon en boîte à gants métallique. Le remplissage du saturateur se fait sous hotte, en utilisant une dose de précurseur sortie de la boîte à gants au dernier moment. A chaque remplissage, la même quantité du précurseur (15 g) est introduite dans le bulleur.

Une fois placé sur le dispositif de CVD, le bulleur est chauffé pendant quelques heures à 140°C jusqu'à fusion du précurseur. La température est ensuite amenée à la valeur choisie pour la réalisation du dépôt (généralement 110°C). En dehors des réalisations de dépôt, le précurseur est maintenu en surfusion à 80°C.

Afin d'éviter la baisse de tension de vapeur due au vieillissement, le précurseur est renouvelé après 10-12 heures de dépôts cumulés.

2.3.3. Description d'une expérience de dépôt

Les canalisations transportant les gaz vers le réacteur sont chauffées à une température supérieure d'environ 10°C à celle du bain thermostaté.

Dès que les substrats ont été introduits dans le réacteur, on établit un vide primaire. Lorsque la pression et les températures de consigne (température du précurseur et température de dépôt) sont stabilisées, on ouvre les vannes du saturateur pour introduire le précurseur dans le système. Ceci marque le début de l'expérience. Pendant toute la durée du dépôt, les températures, la pression et les débits sont maintenus à des valeurs constantes. Le profil de chauffe en fonction du temps pour toutes les expériences effectuées est présenté sur la Figure 2.9.

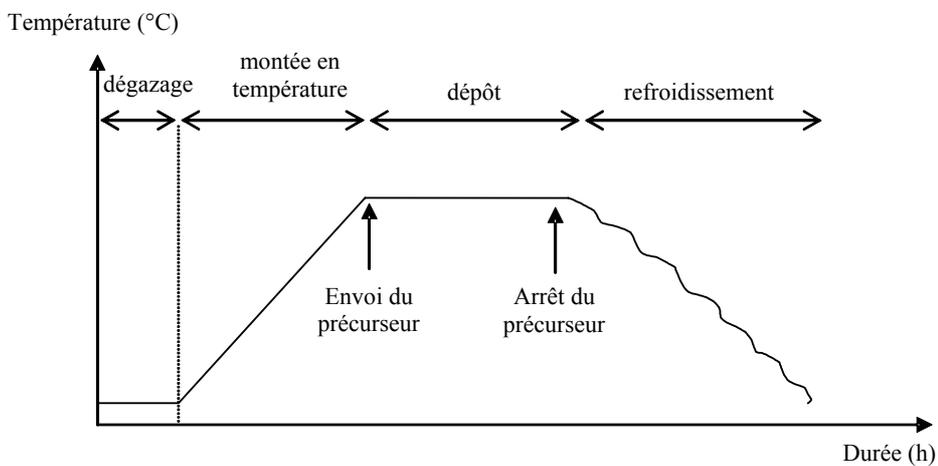


Figure 2.9. Profil de chauffe en fonction du temps

En fin d'expérience, on ouvre le by-pass et referme les vannes pour interrompre l'arrivée du précurseur. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante se fait sous courant d'azote. Une fois la température ambiante atteinte, on rétablit la pression atmosphérique, avant de sortir les échantillons.

2.3.4. Conditions typiques de dépôts

Pour simplifier l'accès aux données expérimentales, les conditions opératoires des dépôts réalisés au cours de ce travail sont rassemblées dans les Tableaux A1 et A2 de l'Annexe A. La température de dépôt varie de 350 à 700°C. La pression totale est généralement de quelques torr. Une première série de dépôts fut préparée uniquement à partir du précurseur transporté dans un courant d'azote sec, dans les conditions décrites dans le

Tableau A1. Une deuxième série fut réalisée en ajoutant de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse, dans les conditions décrites dans le Tableau A2. Pour la plupart des manipulations du Tableau A1, la pression totale était fixée à 5 torr. Elle était de 15 torr pour celles du Tableau A2, en raison de la tension de vapeur de l'eau (5 torr, voir ci-dessous).

Le débit en précurseur ou en vapeur d'eau peut se calculer à l'aide de la formule de Hersee et col.[94]

$$Q_{préc} = Q_{N_2} \cdot \frac{P_{vsat}}{P_{réacteur} - P_{vsat}} \quad (2.1)$$

P_{vsat} , désignant la pression de vapeur saturante en torr, de l'espèce entraînée à la température du bulleur, $P_{réacteur}$ la pression dans l'enceinte du réacteur et Q_{N_2} le débit de gaz vecteur dans le réacteur, exprimé en sccm. Cette formule empirique est valide pour $P_{réacteur} > 3 P_{vsat}$. La formule de Hersee considère un bulleur idéal qui permet d'obtenir la saturation complète du gaz vecteur et néglige les pertes de charges entre le bulleur et le réacteur. L'efficacité réelle du bulleur est fonction de la quantité de l'espèce à entraîner qu'il contient et d'un facteur propre à sa géométrie à une pression donnée.

La variation de la pression de la vapeur d'eau en fonction de la température est très bien établie [95] :

$$P(\text{Pa}) = \exp[73,649 - (7258,2/T) - [7,3037 \ln(T)] + (4,1653 \cdot 10^{-6}) T^2].$$

A la température de 1°C (274 K), la tension de la vapeur d'eau 5 torr (667 Pa).

S'agissant du TIA, la situation est plus complexe. En toute rigueur, nous aurions dû mesurer la quantité de précurseur entraînée en fonction du débit de gaz vecteur. Le temps nous a manqué pour réaliser ces mesures longues et délicates. Les fractions molaires portées dans les Tableaux A1 et A2 ont donc été calculées à partir de la formule 2.1. Devant la diversité des coefficients de Clapeyron relevés pour TIA dans la littérature (voir paragraphe 2.1.4.), nous avons adopté la loi de tension de vapeur citée par Sladek et Gibert [87], qui donne une tension de vapeur de 97 Pa à 110°C, comparable à la valeur de 93 Pa calculée par extrapolation à partir des coefficients proposés par Wilhoit [85], nettement inférieure aux valeurs de 285 Pa et 215 Pa issues respectivement des mesures de Mehrotra [84] et de Bleyerveld [86].

2.4. Techniques de caractérisations

2.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références répertoriés dans les bases de données (dans ce travail nous avons utilisé le fichier JCPDS) ou dans la littérature permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase.

Les diffractogrammes ont été enregistrés au CIRIMAT, sur un diffractomètre SEIFERT XRD 3000 TT, équipé d'un monochromateur en graphite, placé entre l'échantillon et le détecteur (montage arrière). Ce diffractomètre offre deux configurations d'enregistrement, dans lesquelles l'échantillon plan est immobile en position horizontale :

- θ - θ : les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante. Elle permet de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt.

- incidence rasante : le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). La divergence du faisceau est limitée à $0,4^\circ$. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 50° (voire 90° dans certains cas) en θ , en utilisant une incidence $\Omega = 2^\circ$ pour les montages en incidence rasante.

2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des dépôts a été examinée avec un microscope électronique à balayage LEO-435 à l'ENSIACET. La tension d'accélération utilisée pour les observations en

électrons secondaires était 15 kV, et le courant de sonde 99 pA, la distance de travail variant entre 15 et 19 mm. La préparation et l'observation de coupes en section transversale a également permis de mesurer l'épaisseur des dépôts.

Le microscope électronique à balayage permet de distinguer des détails de l'ordre du dixième de micromètre et, grâce à la profondeur du champ des instruments de MEB, les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle.

La zone de focalisation des électrons sur la surface de l'échantillon a un diamètre de 50 à 100 Å. Sous l'impact des électrons, cette zone émet des rayons X, des électrons rétrodiffusés (énergie élevée) et des électrons secondaires (énergie faible). Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. La limite de résolution d'un microscope à balayage peut atteindre 2 à 5 nm.

2.4.3. Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié.

Le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur EDX IMIX-PC de marque PGT, à diode de germanium. Les conditions d'utilisation sont en général une tension d'accélération de 15 kV pour 1,6 nA de courant de sonde, avec une distance de travail fixé à 19 mm.

2.4.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les analyses MET ont été effectuées avec un microscope Jeol JEM-2010, fonctionnant à 200 kV, équipé d'un analyseur Tracor EDS. La préparation d'un échantillon s'effectue de la manière suivante : le dépôt sur son substrat est coupé en deux, normalement à sa surface, avec une scie à fil diamanté. Les deux morceaux sont ensuite collés face à face, avec de la résine époxyde Gatan, et insérés dans un tube de 3 mm de diamètre. Après traitement, le tube est sectionné en disques épais d'environ 300 µm. Ces disques sont polis mécaniquement sur les deux faces, puis montés entre deux grilles de cuivre et passés à l'amincisseur ionique (PIPS

Gatan's Precision Ion Polishing System) afin de créer une zone suffisamment mince pour être observable en transmission. Les conditions d'amincissement sont les suivantes : faisceau entre 0-6 keV, angle d'incidence entre 0-10°, attaque par les deux faces. La diffraction électronique (ED) a été exécutée avec un faisceau de longueur d'onde associée égale à 0,0025 nm et une longueur de chambre égale à 0,80 m.

2.4.5. Analyse élémentaire par microsonde de Castaing (EPMA)

La composition élémentaire des dépôts a été déterminée au Service d'Analyse par Microsonde Electronique de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, avec une microsonde de Castaing SX50, de la société CAMECA, équipée de trois spectromètres en dispersion de longueur d'onde (WDS). Les acquisitions ont été effectuées à 10 et 15 kV. Les éléments Al, C et O ont été directement repérés et quantifiés par détermination de la position de pic.

Le logiciel STRATA 5.4 permet l'analyse des couches minces sur un substrat, c'est à dire de déterminer leur composition et leur épaisseur à partir du modèle XPP de calcul de la profondeur d'ionisation.

2.4.6. Analyses par spectroscopies d'ions ERDA et RBS

Les analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) et RBS (Rutherford Back-scattering Spectroscopy) ont été effectuées au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux – Gradignan.

Les échantillons ont été irradiés avec un faisceau incident d'ion He^+ d'énergie égale à 2,3 MeV sous une incidence de 10°. Il se forme alors sur la cible un courant de 2nA pour un spot d'analyse de diamètre voisin du millimètre et une charge intégrée pendant la mesure de 3 μCb . Ces conditions sont telles qu'il n'existe *a priori* pas d'effets de migration de l'hydrogène sous le faisceau. Un détecteur à barrière de silicium compte les particules rétro diffusées à 160°, ce qui permet de mesurer le rapport Al/O. Un second détecteur placé à 20° par rapport au faisceau incident, masqué par une feuille d'aluminium de 7 μm d'épaisseur, détecte les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon, permettant leur quantification jusqu'à 0,4 μm de profondeur. Ainsi lors d'une analyse RBS, on détecte les particules incidentes légères (He^+) après leur rétro diffusion vers l'arrière, par les atomes plus lourds de la cible.

Lors d'une analyse ERDA, on détecte l'hydrogène, de masse plus faible que les ions incidents, diffusé vers l'avant.

La quantification des résultats est obtenue lors du dépouillement des spectres via un logiciel qui prend en compte uniquement les données expérimentales de l'analyse ainsi que les bases théoriques des phénomènes mis en jeu et qui ne nécessite donc pas l'utilisation d'échantillons de référence. Mais, pour être quantitative, l'analyse nécessite que soit mesuré précisément le nombre total d'ions incidents reçus pendant l'acquisition : ceci est effectué grâce à la deuxième voie où le spectre RBS permet d'obtenir simultanément la composition approximative en éléments majeurs et la charge intégrée pendant l'analyse.

2.4.7. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

Deux séries d'analyses ATG ont été réalisées au CIRIMAT : une série pour le précurseur (TIA), avec une thermobalance SETARAM , TG-DTA 92-16, et une autre série pour les dépôts avec une thermobalance SETARAM TAG 24s (sensibilité = 0,5 μ g) (Figure 2.10).



Figure 2.10. Thermobalance SETARAM (photo par Mathieu Delmas, reproduite avec sa permission)

Le principe de fonctionnement de cette thermobalance est le suivant : les fléaux de la balance à compensation magnétique située dans la partie supérieure soutiennent chacun une nacelle (Figure 2.11a). Chaque nacelle pend dans un tube d'alumine qui vient se loger dans un four (Figure 2.11b). L'une des nacelles contient l'échantillon et l'autre un contreponds inerte.



Figure 2.11. a) cannes d'alumine ; b) balance magnétique (photos par Mathieu Delmas, reproduites avec sa permission)

La présence de deux fours symétriques permet de compenser une grande partie des phénomènes perturbant la mesure de la perte de masse, tels que la variation de la poussée d'Archimède, les fluctuations éventuelles des débits de gaz, les turbulences et convections dues au chauffage et aux flux de gaz. En conséquence, le bruit de fond et la dérive sont suffisamment faibles pour que la mesure s'effectue à 1 μg près.

L'analyse thermo gravimétrique des films minces pose deux problèmes : d'une part les films ne peuvent pas être détachés du substrat ; les échantillons sont donc constitués du film et du substrat, le substrat devant rester inerte pendant l'analyse. D'autre part, à cause de la faible épaisseur, la quantité de matière à analyser est elle-même très faible, ce qui nuit à la précision du résultat. Afin d'utiliser le maximum de matière à analyser, nos échantillons étaient constitués de deux dépôts épais au maximum de 1,2 μm , obtenus dans le même lot de préparation, sur des substrats SiO_2/Si ayant une surface de 1,5 à 2,5 cm^2 . L'épaisseur limite de 1,2 μm se justifie par le fait qu'à partir de 1,5 μm environ les dépôts présentaient un risque d'écaillage. Compte tenu de la masse volumique de l'alumine (environ 3,5 g/cm^3), la quantité de matière analysée est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$. Les deux dépôts placés sur le support en fil de platine étaient chauffés sous courant d'air sec (0,2 l/min), avec une vitesse de chauffe de 5 K/min entre la température ambiante et 423 K (150°C) et 2 K/min entre 423 K et 873 K (600°C).

Le précurseur fut analysé sous courant d'azote (1,5 l/heure), avec une montée en température de 2 K/min, de la température ambiante à 773 K (500°C).

2.4.8. Spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie d'absorption a été utilisée pour les dépôts d'alumine et pour le précurseur (TIA). Les spectres du précurseur ont été enregistrés à l'ENSIACET, sur un spectromètre infrarouge PERKIN ELMER. Ceux des dépôts ont été enregistrés au Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse, sur un spectromètre à transformée de Fourier, FTIR BIORAD QS 30.

Les spectres ont été enregistrés en transmission. Les échantillons de précurseur ont été inclus dans des pastilles de KBr. Pour les films minces, on a utilisé des dépôts de 500 nm d'épaisseur obtenus sur des substrats de silicium épais de 400 μm .

2.4.9. Surface spécifique à partir de l'équation BET

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées au CIRIMAT, avec un appareil MICROMERITICS ASAP 2010. Les échantillons ont été dégazés pendant 2 heures à 300°C au préalable. La détermination de la surface spécifique est une application immédiate de l'équation BET,

$$\frac{I}{W \left(\left(\frac{P}{P_0} \right) / P - 1 \right)} = \frac{I}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.2)$$

dans laquelle W est le poids de gaz adsorbé à une pression relative P/P_0 , et W_m est le poids d'adsorbât constituant une monocouche couvrant la surface. Le terme C , la constante BET, est lié à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée et par conséquent sa valeur est une indication de l'ampleur des interactions adsorbant - adsorbât.

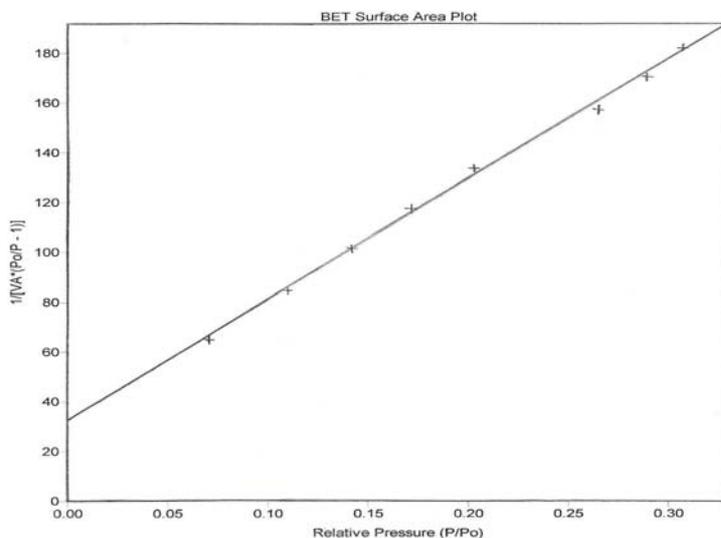


Figure 2.12. Exemple de transformée BET

La variation de $1/W(P_0/P-1)$ en fonction de P/P_0 , (tel que sur la Figure 2.12.), est généralement linéaire dans la gamme de P/P_0 comprise entre 0,05 et 0,35. Appelons s la pente et i l'ordonnée du point d'interception.

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad \text{et} \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.3)$$

En résolvant les équations précédentes on obtient pour W_m et C :

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad \text{et} \quad C = \frac{s+1}{i} \quad (2.4)$$

La surface totale peut être calculée à partir de l'équation

$$S_t = N_m A_u = (W_m N_a A_u) / M \quad (2.5)$$

où M désigne le poids moléculaire de l'adsorbat, A_u la surface utile et N_a le nombre d'Avogadro. La surface spécifique peut être déterminée en divisant la surface totale par le poids de l'échantillon.

Dans le cas de couches minces, il est difficile de connaître précisément la densité de la couche ; de plus l'épaisseur n'est pas constante sur la totalité de la surface. Il est donc difficile de mesurer des surfaces spécifiques comme dans le cas de poudres. On évalue plutôt le facteur d'accroissement de surface (SEF = Surface Enhancement Factor) qui est le rapport entre la surface réelle du dépôt mesurée par BET et la surface géométrique du substrat.

2.4.10. La déflexion

Les analyses de déflexion ont été réalisées à l'Université Paris XI, Centre d'Orsay.

L'appareillage de déflexion (Figure 2.13) permet d'enregistrer optiquement (caméra CCD couplée à un ordinateur) les déplacements liés à une variation de la courbure et/ou à l'élongation d'un échantillon mince, avec une sensibilité de l'ordre $10\mu\text{m}$.

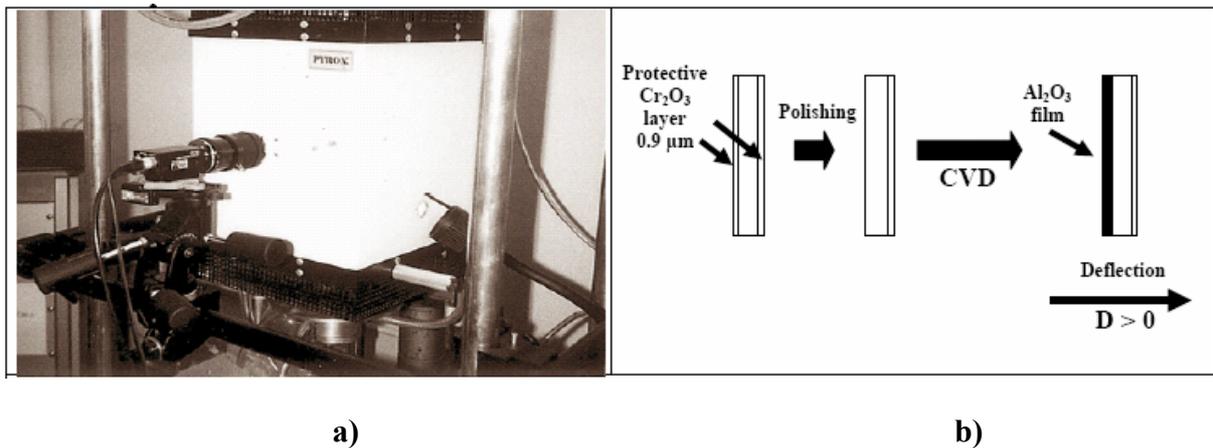


Figure 2.13 : Appareillage de déflexion, le principe des expériences de la déflexion et la notation conventionnelle

Les substrats sont constitués d'une mince feuille d'acier ($40 \times 8 \times 0,2$ mm). Avant de recouvrir l'une de ses faces d'un film mince d'alumine par MOCVD, on fait croître sur l'autre face une pellicule d'oxyde Cr_2O_3 protecteur, épaisse d'environ 900 nm, par chauffage à l'air à 850°C pendant 10 heures, puis par polissage de la face à revêtir d'alumine (Figure 2.13b). Le film d'alumine déposé ensuite par MOCVD est épais d'environ $1,5 \mu\text{m}$. Les échantillons obtenus sont donc dissymétriques. D'un échantillon à l'autre, on fait varier la température de dépôt.

Pour mesurer la déflexion en fonction de la température, un échantillon est fixé sur le banc de mesure par l'une de ses extrémités, puis soumis à une montée lente en température suivi d'un retour à la température ambiante, au cours desquels on mesure le déplacement normal à la surface de l'extrémité restée libre. On peut également mesurer le déplacement longitudinal, lié à la dilatation. Le régime du traitement thermique dans les essais de déflexion présentés ici est le suivant : chauffage jusqu'à 493 K (220°C) à la vitesse de 1200 K/h, puis chauffage jusqu'à 1173 K (900°C) à la vitesse de 100K/h, sous argon pur.

L'échantillon dissymétrique est placé sur le banc de mesure, toujours de la même façon, comme représenté sur la Figure 2.13b. La déviation est notée positive quand la courbure de

l'échantillon est vers la droite, par exemple quand le film d'alumine subit des contraintes en compression.

2.4.11. Microscope à force atomique (AFM) : mesure de la rugosité.

Les mesures de rugosité des couches d'alumine ont été réalisées par AFM au Laboratoire de Nanophysique Magnétisme et Optoélectronique (LNMO) du Département de Physique de l'INSA de Toulouse par L. Ressler, en mode 'tapping' à l'air ambiant sur un microscope Multimode modèle Nanoscope IIIa de Digital Instruments. Ce mode de travail, développé par Zhong *et al.* en 1993, pallie l'ensemble des inconvénients rencontrés avec les modes 'contact' et 'non contact' précédemment introduit par Binnig *et al.* et Martin *et al.* Il consiste, tout comme le mode 'non contact', à faire osciller le cantilever (pointe et bras de levier) à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, mais avec une amplitude beaucoup plus grande de 10 à 100 nm. A chaque oscillation, la pointe entre en contact avec l'échantillon. Ce contact entraîne une diminution de l'amplitude des oscillations, directement proportionnelle à la distance moyenne entre la pointe et l'échantillon. Un système de rétroaction ajuste la distance pointe échantillon de façon à garder l'amplitude des oscillations constante et génère ainsi l'image 3D de la topographie. Le contact intermittent entre la pointe et l'échantillon minimise les forces de frottement et la grande amplitude des oscillations du cantilever évite tout piégeage de la pointe dans une couche superficielle de contamination ou par des forces électrostatiques.

2.4.12. Etude de la corrosion

Les études de corrosion ont été effectuées dans l'équipe *Corrosion et Protection des Matériaux* du CIRIMAT.

2.4.12.1. Principe du suivi en potentiel.

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel (OCP) de l'électrode de travail en fonction du temps [43]. L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

2.4.12.2. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale [96, 97]. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.7)$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (2.8)$$

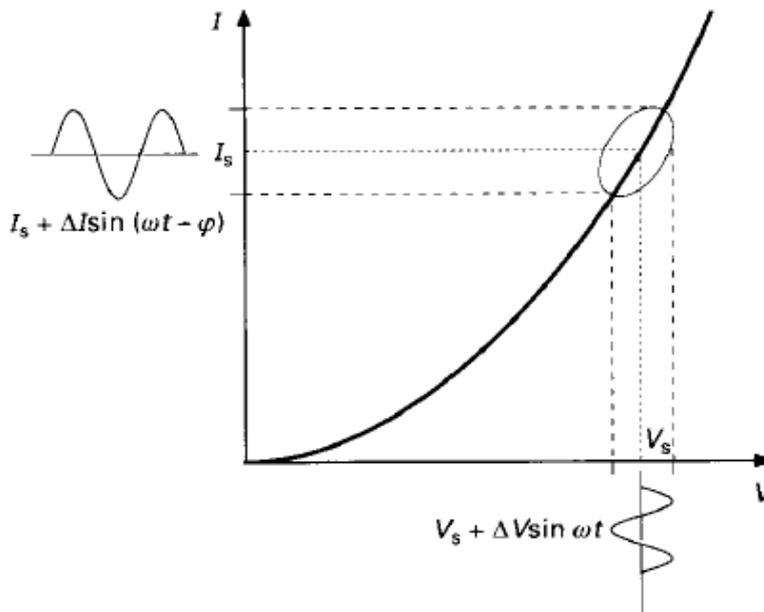


Figure 2.14. Perturbation du système électrochimique

$|Z|$ étant le module et φ le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire :

$$Z = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z) \quad (2.9)$$

$$\text{Son module s'écrit alors : } |Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (2.10)$$

$$\text{Et son angle de déphasage : } \varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (2.11)$$

Deux types de diagrammes peuvent être tracés :

- Le diagramme de Nyquist : $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$
- Les diagrammes de Bode : $|Z| = f(\text{fréquence})$ et $\varphi = f(\text{fréquence})$.

2.4.12.3. Principe de la voltamétrie.

La voltamétrie est une méthode potentiodynamique. La technique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel (E) variant linéairement avec le temps définissant la vitesse de balayage. La réponse en courant induit permet de tracer les courbes de polarisation $i = f(E)$ ou $\log [abs(i)] = f(E)$ caractéristiques des phénomènes électrochimiques qui s'effectuent à la surface de l'électrode.

Chapitre 3 : Analyse et Caractérisation des Films

Plusieurs techniques – EPMA, EDS, ERDA, RBS, DRX, MEB, FTIR, ATG, AFM – ont été utilisées pour analyser et caractériser les films préparés par MOCVD à partir du TIA. Ce déploiement de techniques est dû au fait que sur le domaine de température de dépôt retenu, 350-550°C, les films ne diffractent pas les rayons X, ce qui complique l'identification des phases. De plus, la mise au point bibliographique présentée au chapitre 1, par les résultats imprécis, voire contradictoires, qu'elle met en évidence, conduit à s'interroger sur la composition réelle des dépôts obtenus dans ce domaine de température : alumine pure ou dépôts plus ou moins hydroxylés ?

A la suite de l'étude des films préparés par pyrolyse du TIA sous atmosphère d'azote sec, en particulier des résultats de l'analyse thermique des films, nous nous sommes orientés vers la préparation de films par pyrolyse de TIA en présence de vapeur d'eau et leur caractérisation. Pour les deux modes de préparation, nous avons également étudié la cinétique de croissance des films. Pour simplifier la présentation, ce chapitre est divisé en deux parties : la première concerne les films issus de la seule pyrolyse du précurseur en atmosphère inerte ; la seconde concerne les films préparés en présence de vapeur d'eau.

3.1. Films obtenus par pyrolyse de TIA sous atmosphère d'azote

3.1.1. Nano structure et composition des dépôts

Les films d'alumine ont été préparés à des températures comprises entre 350°C et 550°C (623 K - 823 K) pour la plupart d'entre eux, sous une pression de 5 torr, de 15 torr ou 100 torr. Ils ont été caractérisés et analysés par les techniques suivantes : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique en balayage (MEB), microsonde de Castaing (EPMA), spectrométrie dispersive d'énergie (EDS), spectroscopie d'ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS), analyse par détection du recul élastique d'ions (ERDA), spectroscopie infrarouge en transmission à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermique gravimétrique (ATG) et microscopie à force atomique (AFM).

3.1.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).

Les dépôts d'alumine préparés entre 350°C et 550°C ne diffractent pas les rayons X. Ceux préparés à 700°C donnent des pics de diffraction très larges, indiquant un début de

cristallisation. Leurs positions correspondent à celles données pour les pics de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par la fiche JCPDS #10-425. Ceci est illustré par les diffractogrammes de la Figure 3.1 pour deux dépôts sur silicium obtenus l'un à 400°C et l'autre à 700°C. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures [19, 45, 65].

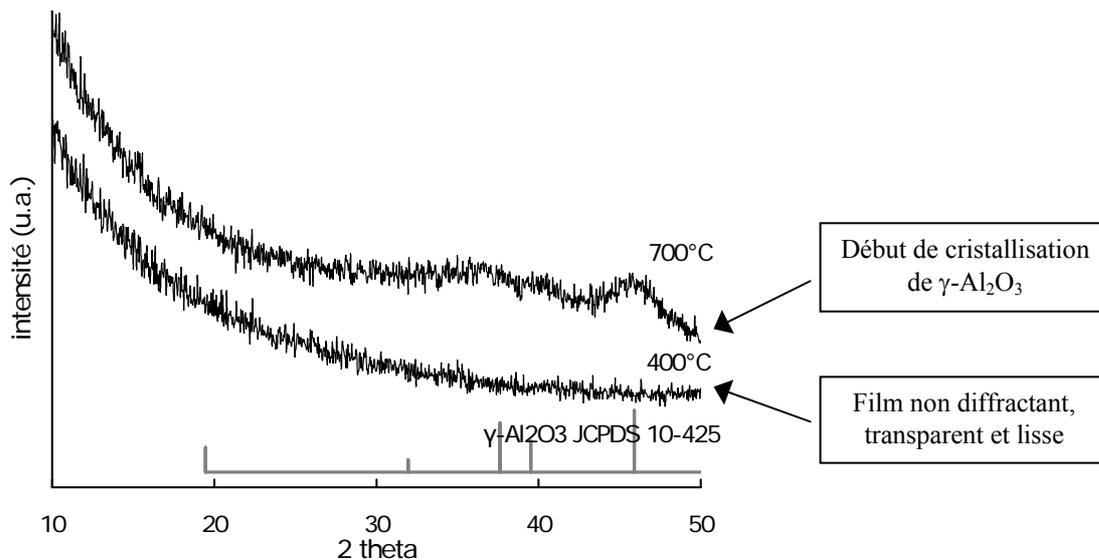


Figure 3.1. Diagrammes de diffraction X des films déposés à 400°C et à 700°C par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec.

Nous avons observé la formation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bien cristallisé après un recuit de 1 heure à 800°C sous flux d'azote. C'est ce que montrent sur la Figure 3.2 les diffractogrammes à différents temps de recuit (1 heure, 3 heures, 10 heures) d'un film déposé sur silice à 400 °C. La comparaison de ces diagrammes avec ceux de la fiche JCPDS #10-425 et #29-63 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ révèle que la cristallisation donne de l'alumine γ et qu'elle est déjà très avancée après une heure du recuit. Les autres pics sur ces diffractogrammes proviennent du substrat de SiO_2 et constituent des artefacts dus à l'incidence rasante du faisceau. D'une manière générale, pour obtenir directement l'alumine γ par MOCVD, il faut opérer à plus de 800°C [57, 59]. En montant en température, l'alumine γ est la première phase d'oxyde d'aluminium à cristalliser dans l'environnement chimique de ce procédé de dépôt. Pour la cristallisation des alumines α et κ des températures supérieures à 1000°C sont nécessaires [59, 98].

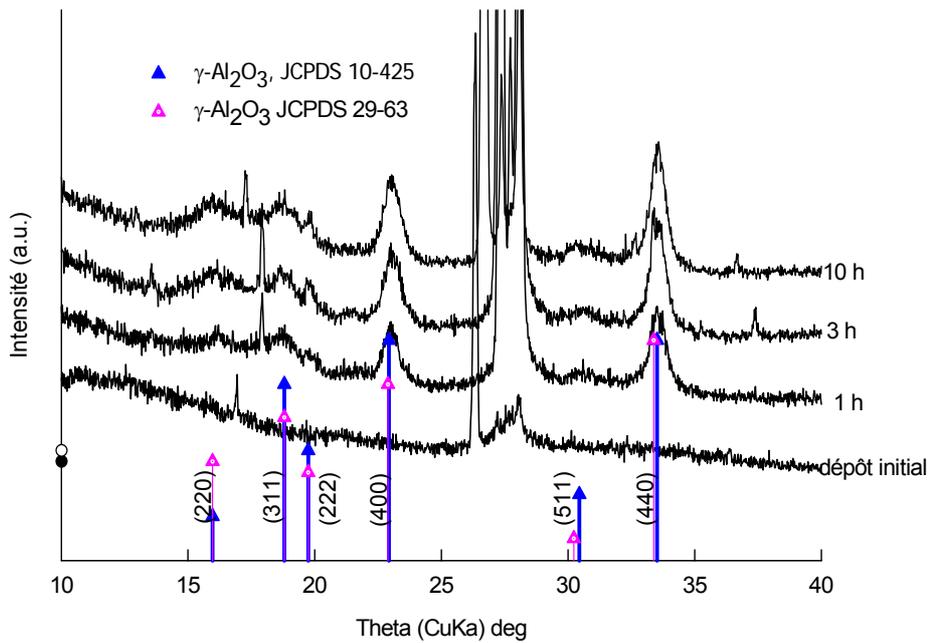


Figure 3.2. Diagrammes de diffraction X d'un film déposé sur substrat de silice par pyrolyse de TIA sous atmosphère d'azote sec, tel que préparé et après différents temps de recuit *ex situ* à 800°C.

Mossinkhof [65] a obtenu de l'alumine γ après un recuit de 2 heures à 800°C. A 850 °C, il note que la transformation de phase est presque complète après 15 minutes. Aboaf [19] mentionne la cristallisation totale d'un film après recuit à 800°C, sous argon pendant 3 heures, et une cristallisation partielle dès la première demi-heure. La cristallisation a également été observée par Duffy *et al.* [45, 47] après recuit à 800°C, pendant 105 minutes, avec et sans oxygène ; par Berghaus *et al.* [69] après recuit à 800°C, en présence d'hydrogène, pendant 1 heure ; par Haanappel *et al.* [58], par Go et Sujimoto [71], qui recuisent également à 800°C et par Nable *et al.* [34] qui recuit à 950°C sous air, pendant 36 heures.

3.1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Les observations en MEB effectuées sur des sections transversales des dépôts d'alumine ont révélé des épaisseurs comprises entre 0,8 et 4,7 μm pour les dépôts sur acier, et entre 0,4 et 4,2 μm pour les dépôts sur silicium. Ces épaisseurs correspondent à des vitesses de croissance comprises entre 1 et 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour la croissance sur acier et entre 2,5 et 4,2 $\mu\text{m}/\text{h}$ sur silicium. Les films se présentent sous différentes couleurs selon leur épaisseur.

Les Figures 3.3 et 3.4 montrent les micrographies MEB de sections transversales de deux films d'alumine déposée sur acier 304 L et sur silicium, réalisés respectivement à 500°C et à 450°C.

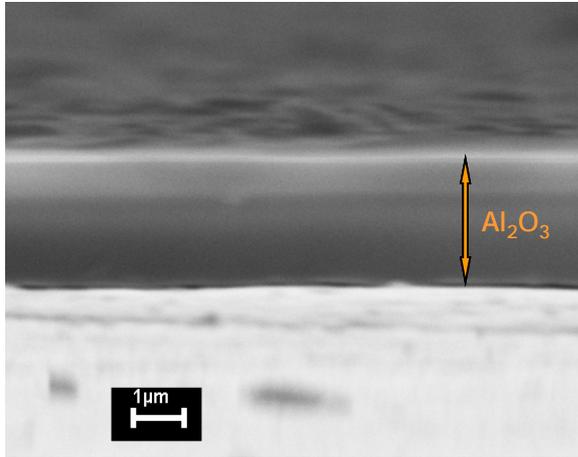


Figure 3.3. Micrographie en coupe transversale (cliché MEB) d'un dépôt sur acier, obtenu par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec à 500 °C, 15 torr.

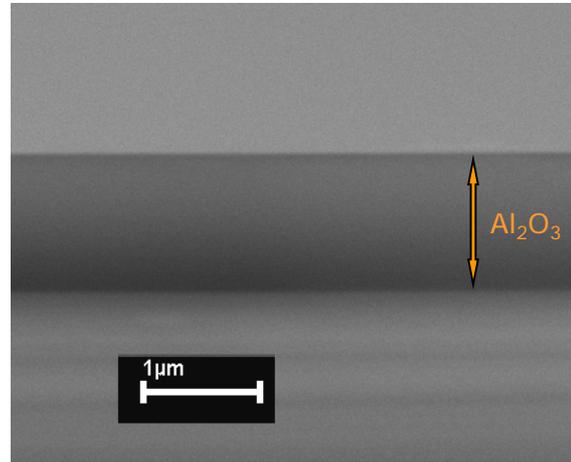


Figure 3.4. Micrographie en coupe transversale (cliché MEB) d'un dépôt sur silicium, obtenu par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec à 450 °C, 5 torr.

On observe que les deux dépôts ont la même morphologie. Ils sont transparents, lisses et épousent parfaitement la surface du substrat. La Figure 3.5 montre la structure de surface d'un dépôt sur acier réalisé à 400°C sous 15 torr.

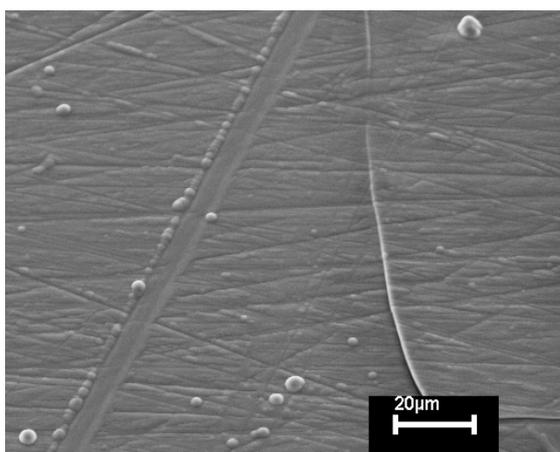
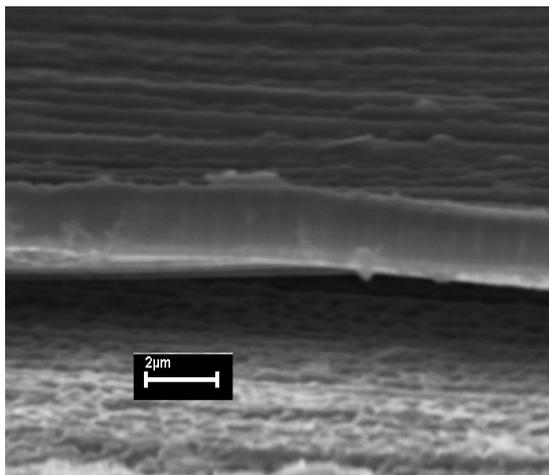


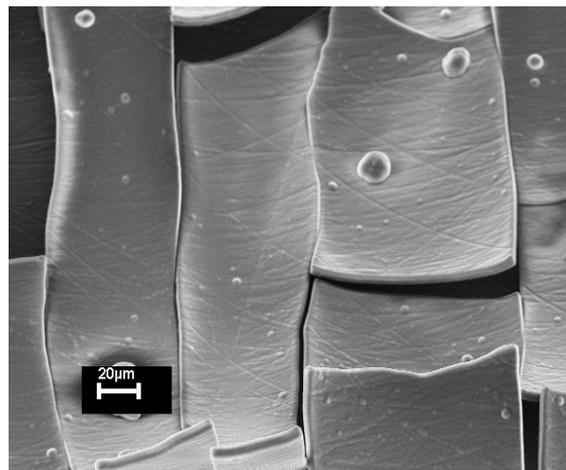
Figure 3.5. Morphologie de surface d'un dépôt sur acier, obtenu par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec à 400°C, 15 torr.

Il est fréquent que des couches épaisses de 1,5 µm ou plus soient écaillées et fissurées (Figure 3.6a - d). L'écaillage qui en résulte est dû à une adhésion insuffisante avec le substrat.

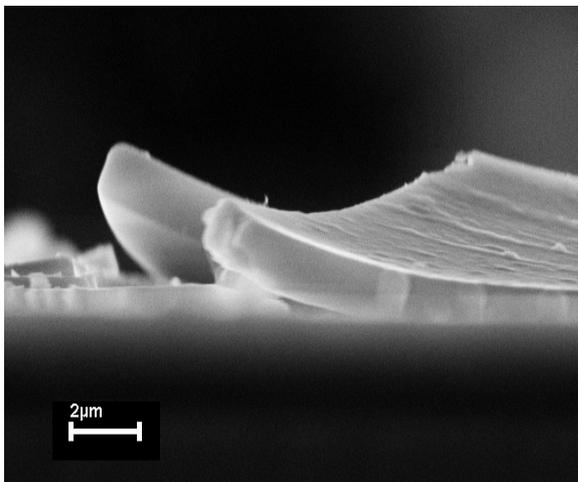
L'adhésion est un facteur très important qui doit être pris en compte dans la mise au point d'un procédé CVD en vue d'une application technologique. Elle est liée aux différences entre les contraintes dans le substrat et dans la couche déposée. Dans le cas de dépôts amorphes, les contraintes dans les couches minces sont induites par la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et du dépôt. Le Tableau 3.1 regroupe certaines caractéristiques des revêtements d'alumine amorphe et d'alumine cristallisée, ainsi que de l'acier AISI 304 L et du silicium.



a



b



c

Figure 3.6. Microstructure : fissures et écailles de divers dépôts obtenus par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec (cliché MEB) – a) dépôt sur acier à 700°C et 15 torr ; b) dépôt sur acier à 400°C et 15 torr ; c) dépôt sur Si à 450°C et 5 torr.

Tableau 3.1. Propriétés physiques et mécaniques de matériaux employés.

	Alumine amorphe [99]	Alumine cristallisée [99]	Acier 304L [100]	Silicium [101]
P ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3 – 3.6	3.99	7.9	2.33
E (GPa)	-	380 – 400	193	-
Dureté (GPa)	7 – 12	22	-	6.5
R _a (μm)	<0.01	<0.1	-	<0.1
A (10^{-6}K^{-1})	10 – 20 14,7*	5.5 – 7.5	17.2	-
Λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	25	-	27 – 36	148
C _p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	-	784	500	700

* présente étude, détermination à partir d'expériences de déflexion (voir chapitre 4)

3.1.1.3. Analyses élémentaires (EPMA, EDS, RBS, ERDA).

L'évolution de la composition des films en fonction de la température de dépôt est présentée sur Figure 3.7. La composition est exprimée par le rapport $R = [\text{O}/\text{Al}]_{\text{échantillon}} / [\text{O}/\text{Al}]_{\text{alumine}}$, où le numérateur et le dénominateur sont respectivement le rapport O/Al pour l'échantillon et le rapport O/Al pour un étalon standard de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, analysé dans les mêmes conditions.

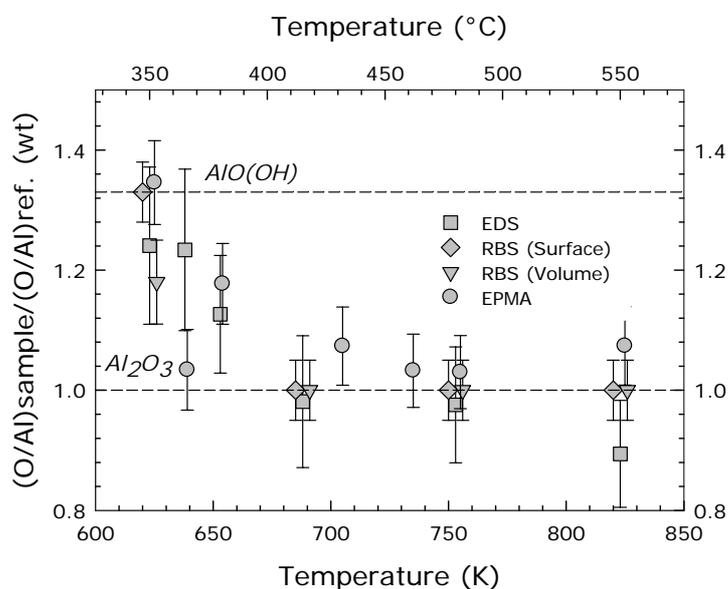


Figure 3.7. Les rapports $(\text{O}/\text{Al})_{\text{échantillon}} / (\text{O}/\text{Al})_{\text{alumine}}$ mesurés par EPMA, EDS et RBS dans les films préparés à différentes températures, par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec.

Trois techniques d'analyse ont été utilisées : EDS, EPMA et RBS. L'analyse par RBS donne une valeur correspondant à la composition en profondeur et une valeur correspondant à la composition au voisinage de la surface. Les trois techniques fournissent les résultats comparables. Les valeurs de R, pour les échantillons préparés à 350°C, s'étendent de 1,18 à 1,34, suivant la méthode. Ces valeurs sont proches de 1,33, qui correspond à AlO(OH). Pour les échantillons préparés au-dessus de 415°C, les valeurs moyennes de R sont pratiquement égales à 1, qui correspond à l'alumine Al₂O₃. La transition entre AlOOH et Al₂O₃ se produit de manière abrupte entre 350°C et 415°C.

La microsonde (EPMA) a indiqué des traces de carbone dans les dépôts obtenus à 350°C et 380°C et pratiquement pas de carbone dans la limite de détection de la technique dans les dépôts préparés au-dessus de 415°C. Le contenu négligeable en carbone élimine la possibilité que le dépôt contienne des produits d'hydrolyse partielle Al(OR)_{3-x}(OH)_x du précurseur, même aux températures de dépôt les plus basses mises en jeu.

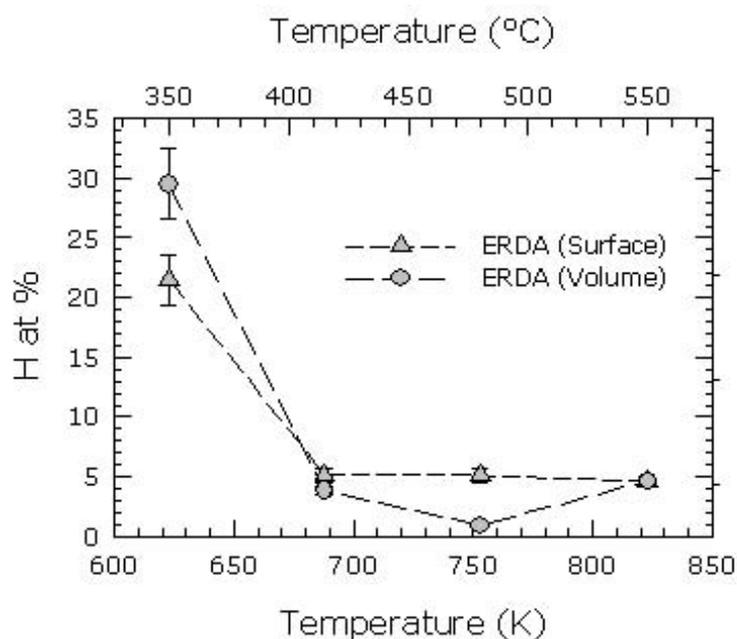


Figure 3.8. Détermination ERDA du contenu d'hydrogène pour des films préparés à différentes températures par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec (les traits interrompus sont des guides pour l'œil).

L'évolution de la teneur en hydrogène mesurée par ERDA en fonction de la température de dépôt est présentée sur la Figure 3.8. Les pourcentages atomiques moyen en hydrogène dans les films déposés à 350 °C sont 22 % et 30 % pour la couche de surface et pour le volume de l'échantillon respectivement, ce qui est bon accord avec la valeur de 25%

correspondant à AlOOH . À $415\text{ }^\circ\text{C}$ et au-dessus, la concentration en hydrogène dans le volume et dans la couche de surface, diminue rapidement et se stabilise à 5 %, voire plus bas.

La considération simultanée du rapport O/Al et de la concentration en hydrogène conduit à conclure que les échantillons déposés à $350\text{ }^\circ\text{C}$ ont pour formule $\text{AlO}(\text{OH})$, et que ceux déposés au-dessus de $415\text{ }^\circ\text{C}$ ont pour formule Al_2O_3 .

3.1.1.4. La spectroscopie d'absorption infrarouge en transmission (FTIR).

La Figure 3.9 présente les spectres d'absorption dans l'infrarouge en transmission pour quatre films déposés sur du silicium à des températures s'étendant de $350\text{ }^\circ\text{C}$ à $480\text{ }^\circ\text{C}$ ($623\text{--}753\text{ K}$). Les spectres ont été normalisés de sorte que les bandes d'absorbance en dessous de 1000 cm^{-1} aient pratiquement la même hauteur. Les films préparés à 350 , 380 et $415\text{ }^\circ\text{C}$ présentent une forte absorption dans la gamme $2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'un composé hydroxylé. On observe une forte absorption pour des revêtements élaborés à $380\text{ }^\circ\text{C}$ et $350\text{ }^\circ\text{C}$, et une absorption plus faible pour ceux élaborés à $415\text{ }^\circ\text{C}$. Les films préparés à $480\text{ }^\circ\text{C}$ (et $550\text{ }^\circ\text{C}$, spectre non représentés sur la Figure 3.9 par souci de clarté) ne présentent aucune bande absorption entre 2600 et 3800 cm^{-1} . Ainsi l'étude par spectroscopie infrarouge confirme-t-elle la présence d'espèces hydroxylées dans les films préparés entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ et $415\text{ }^\circ\text{C}$. De telles espèces n'existent pas dans les films préparés à une température plus élevée.

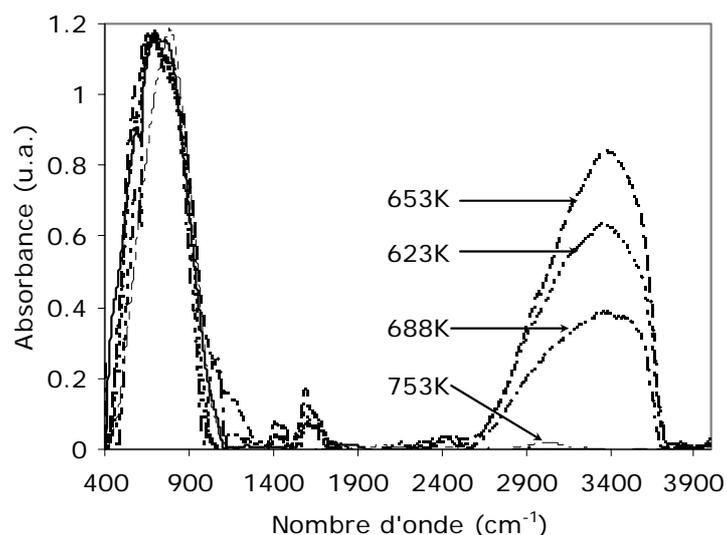


Figure 3.9. Spectres FTIR en transmission de films préparés à différentes températures par pyrolyse de TIA sous atmosphère d'azote sec.

3.1.1.5. Analyse thermique gravimétrique (ATG).

La perte de poids par unité de volume des dépôts en fonction de la température au cours d'une analyse thermique gravimétrique est présentée sur la Figure 3.10a. Il s'agit à notre connaissance de la première fois qu'une étude par ATG est effectuée sur des couches minces de l'alumine. L'allure de ces courbes d'ATG dépend fortement de la température de dépôt. L'échantillon élaboré à 480°C (753 K) ne perd pas de poids pendant le chauffage, ce qui est compatible avec la formule Al_2O_3 . On observe un comportement semblable pour l'échantillon élaboré à 550°C (823 K, non montré ici par souci de clarté). Par contre, les films préparés à 350°C (623 K) et à 380°C (653 K) perdent du poids lors du chauffage.

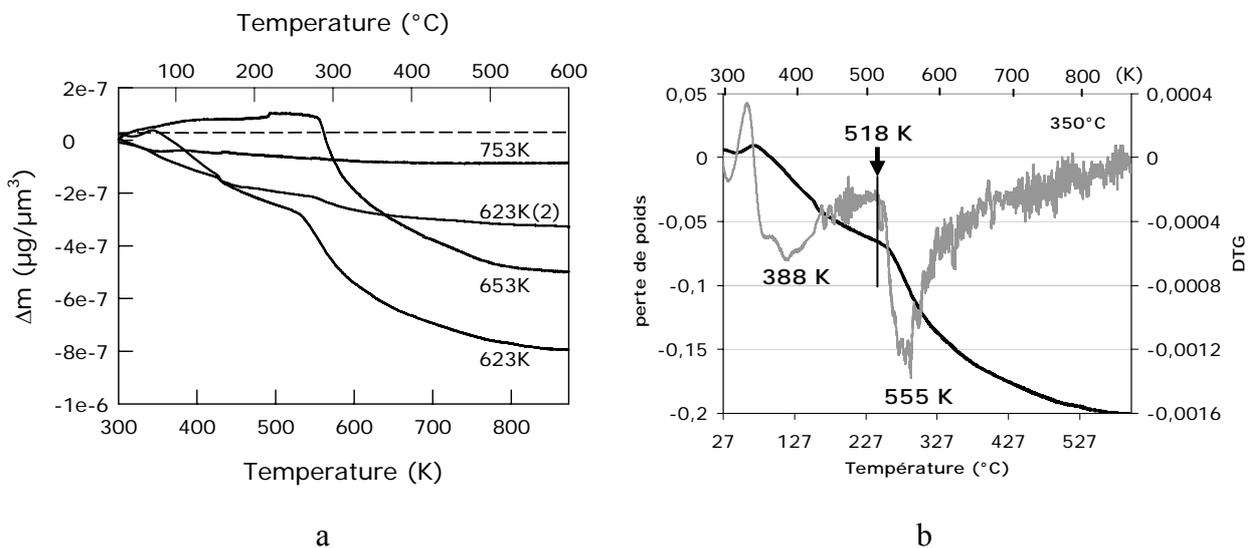


Figure 3.10. a). Courbes d'analyse thermique gravimétrique pour des films préparés à différentes températures par pyrolyse d'ATI sous azote sec ; b). Courbes ATG et DTG pour le dépôt préparé à 350°C.

Comportement d'un film préparé à 623 K – Le film préparé à 350°C (623 K) présente deux pertes de poids, l'une à partir de 70°C (343 K) et l'autre à partir de 245°C (518 K) (Figure 3.10 b). Ces pertes correspondent respectivement à 30% et 70% environ de la perte totale. La courbe dérivée de l'ATG (DTG) montre deux pics larges à 115°C (388 K) et à 282°C (555 K). Ces deux températures sont *inférieures à la température de dépôt*. Cela signifie que la matière analysée ne correspond pas à la matière déposée. Nous allons tenter de comprendre pourquoi il en est ainsi.

Comme la composition du film préparé à 623 K correspond à $\text{AlO}(\text{OH})$, nous avons recensé dans la littérature les analyses thermiques effectuées sur des échantillons de boehmite,

γ - AlOOH , et plus généralement sur les hydroxydes et oxohydroxydes d'aluminium, même s'ils ne concernent pas des couches minces. Le Tableau 3.2 présente les résultats de cette compilation en regard avec les analyses thermiques gravimétriques des échantillons préparés à 350°C et 380°C. La plupart de ces analyses ont été effectuées sur des composés issus de la voie sol-gel [102] [103]. Certaines ont été faites sur des poudres obtenues par traitement hydrothermal [104]. D'autres concernent quelques produits synthétiques dérivés d'Al(OH)₃ ou de composés naturels [105].

Tableau 3.2. Données d'analyses thermiques des films préparés à 623 K et à 653 K dans la présente étude, et d'échantillons de boehmite et hydroxyde d'aluminium relevées dans la littérature. Dans des expériences d'ATG sur films (présente étude), le poids initial du film n'est pas connu exactement puisqu'il n'est pas possible d'isoler le film du substrat. Par conséquent, la perte de poids d'un film sur un domaine de température est exprimée en pourcentage de sa perte de poids totale. Pour les autres échantillons, les pertes de poids sont exprimées de manière conventionnelle.

Préparation de l'échantillon Paramètres expérimentaux d'ATG	1 ^{ère} perte de poids / T (K)	2 ^{ème} perte de poids / T (K)	Référence
	Pic DTG ou pic endo ATD (K)	Pic DTG ou pic endo ATD (K)	
AlOOH anhydre par recuit de nano fibres d'AlO(OH)·0,25 H ₂ O amorphe (voir ci-dessous) 48 h. à 355K. Vitesse de chauffage : 40 K/min.	0.7 % / 300 – 350 -	17 % / 350 – 823 ATD 480	[92]
Nano fibres d'AlO(OH)·0,25 H ₂ O amorphe, préparées par électrochimie. Vitesse de chauffage : 20 K/min	20 % / 300 – 589 ATD 338 & 410 (av. 380)	1 % / 589 – 800 -	[92]
AlO(OH):xH ₂ O (x > 1) amorphe, voie sol-gel, séchage prolongé à 310K. Vitesse de chauffage : 20 K/min.	18 % / 310 – 550 ATD 388	18 % / 550 – 810 ATD 715	[92]
Boehmite sol -gel, cristallisé. Vitesse de chauffage : 2 K/min. Le débit d'Air: 1.5 l/h.	5 – 9 % / 300 – 473 ATD 350	20 – 25 % / 473 – 750 ATD 620	[102]
AP-MOCVD, couche épaisse à partir de TIA à 600 K dans réacteur à mur chaud. Aucun ATG.		ATD 380 ATD 550-580	[70]
LP-MOCVD, couche mince à partir de TIA à 623 K dans réacteur à mur chaud. Vitesse de chauffage : 5 K/min (300-423 K); 2K/min (423-873 K). Le débit d'Air: 12 l/h.	30% ΔM / 300 – 480 DTG 388	70% ΔM / 480 – 873 DTG 555	Présente étude
LP-MOCVD, couche mince à partir de TIA à 653 K dans réacteur à mur chaud. Vitesse de chauffage : 5 K/min (300-423 K); 2K/min (423-873 K). Le débit d'Air: 12 l/h.	-	100% ΔM / 548 – 873 DTG 562	Présente étude

Ce survol des analyses thermiques décrites dans la littérature pour des échantillons de boehmite donne des résultats contrastés. Pour la boehmite obtenue par la voie sol-gel ou traitée par la voie hydrothermale, la plupart des auteurs ont observée une perte de poids en deux étapes entre 27°C (300 K) et environ 527°C (800 K): i) la première commence un peu au-dessus de 300 K et se termine aux environs de 200°C (473 K) ; ii) la seconde commence vers 200°C (473 K) et se termine à 427°C (700 K) – 527°C (800 K) [102, 103, 106-110]. Peric *et al.* [111] trouvent que la décomposition de la boehmite préparée à 250°C (523 K) à partir de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, commence entre 366°C (639 K) et 639°C (912 K), selon la vitesse de chauffage dans la gamme 5 - 40 K/minute. De plus, la décomposition se produit en deux étapes : la seconde perte de poids commence environ 90 degrés après la première, quand environ 11 % du poids total a été perdu. Paglia *et al.* [104] ont observé un processus un peu semblable pour la boehmite commercial. Dans notre étude, le schéma de décomposition thermique de l'échantillon préparé à 350°C (623 K) ne correspond à aucun de ces schémas.

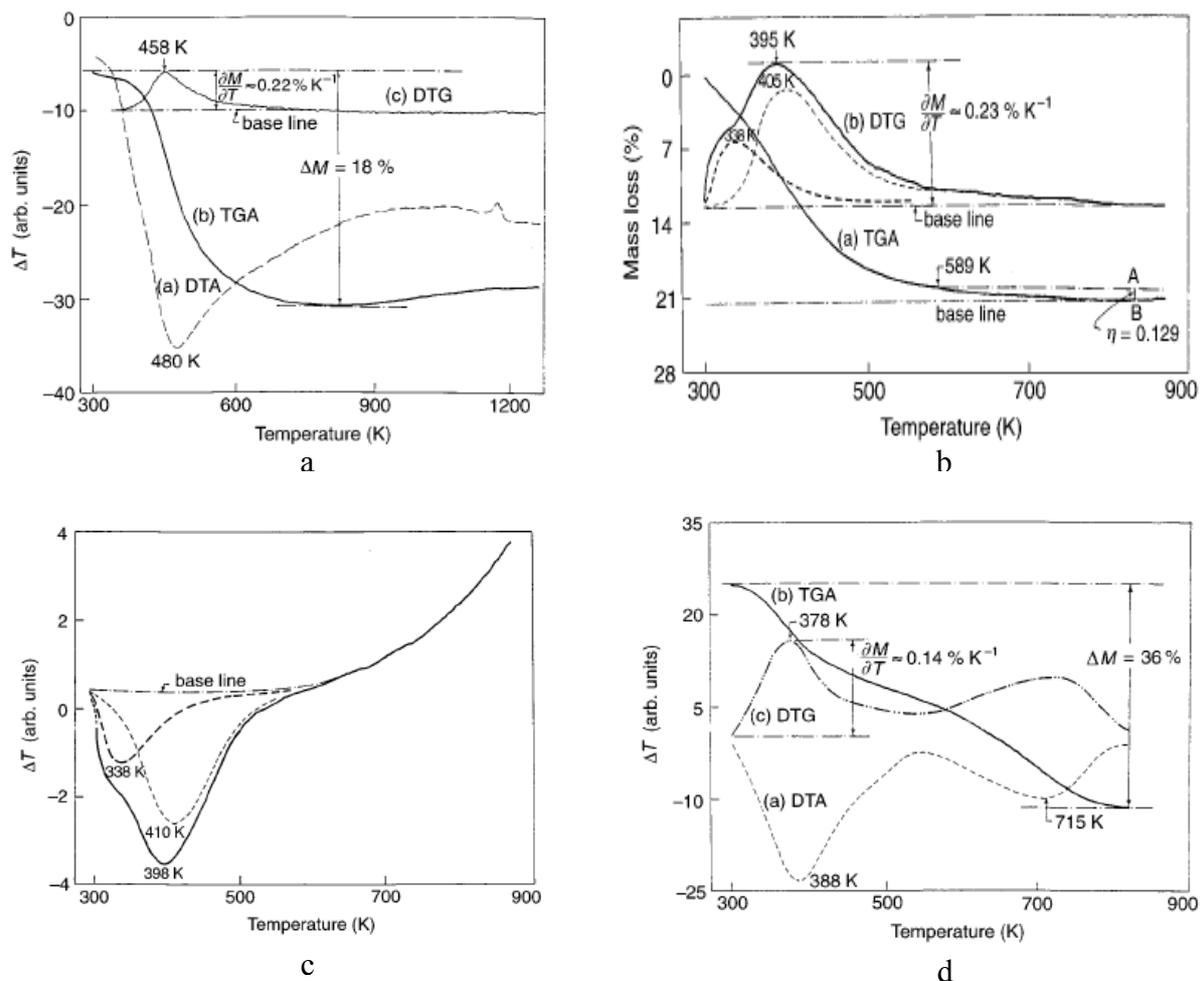


Figure 3.11. Analyses ATG, DTG et ATD de Ram *et al.* [92] : a). nano fibres $\text{AlO}(\text{OH})$ amorphes anhydres ; b). et c). nano fibres $\text{AlO}(\text{OH})$ amorphes faiblement hydratées ; d). $\text{AlO}(\text{OH})$ massif (sol-gel) fortement hydraté.

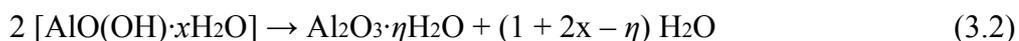
Ram *et al.* ont montré que le comportement thermique de l'oxyhydroxyde $\text{AlO}(\text{OH})$ dépend du nombre x de molécules d'eau d'hydratation dans la formule $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [92]. Cette étude est intéressante car ces conclusions permettent d'avancer une interprétation du comportement thermique du film préparé à 350°C (623 K). Pour le montrer, reprenons la démarche de Ram *et al.*. Ces auteurs ont travaillé sur trois échantillons d'oxyhydroxyde d'aluminium : le premier sous forme de nano fibres amorphes anhydres, le second sous forme de ces mêmes nano fibres faiblement hydratées, le troisième sous une forme fortement hydratée, préparée par la voie sol-gel.

Les thermogrammes d'analyse thermique gravimétrique et d'analyse thermique différentielle (ATD) sur les nano fibres amorphes anhydres (Figure 3.11a) montrent respectivement une perte de poids et un pic endothermique correspondant à la réaction :



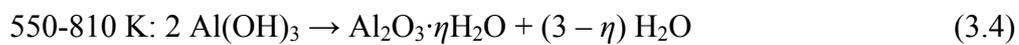
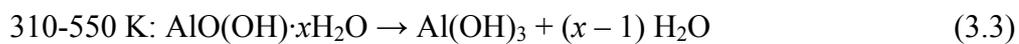
Le maximum du pic endothermique est à 207°C (480 K) pour une vitesse de chauffage de 40 K/minute. Après une petite perte de poids, d'environ 1 % entre 27°C (300 K) et 77°C (350 K) (bien qu'apparente sur le thermogramme d'ATG, les auteurs ne la mentionnent pas ; elle correspond probablement au départ d'eau de surface), la perte de poids principale (17 %) se produit entre 77°C (350 K) et 527°C (800 K). Cette perte de 17 % en poids est en assez bon accord avec celle de 15 % que l'on peut calculer à partir de la réaction (3.1).

Les nano fibres amorphes faiblement hydratées, de formule $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, présentent une perte de poids importante entre 27°C (300 K) et 316°C (589 K) (Figure 3.11b) selon la réaction :



En fait, cette perte de poids se produit en deux étapes, comme le montre la présence, dans la courbe d'ATD (Figure 3.11c), de deux pics endothermiques à 65°C (338 K) et 137°C (410 K) qui se recouvrent partiellement. La courbe dérivée (DTG) de la courbe d'ATG présente deux maximum à 65°C (338 K) et à 132°C (405 K). Notons que la vitesse de chauffage est de 20 K/minute. En analysant ces courbes, les auteurs arrivent à la conclusion que le premier pic endothermique résulte de la désorption des x molécules d'eau d'hydratation pour donner $\text{AlO}(\text{OH})$ anhydre et que le second résulte de la transformation d' $\text{AlO}(\text{OH})$ anhydre en Al_2O_3 . Le produit résiduel est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,125 \text{H}_2\text{O}$ à 410°C (683 K), après une perte de poids de presque 21 %. L'eau restante, soit $0,125 \text{H}_2\text{O}$ par unité Al_2O_3 , est éliminée entre 316°C (589 K) et 527°C (800 K), donnant une perte de poids d'environ 0.9 %.

Un troisième comportement thermique apparaît pour l'oxyhydroxyde fortement hydraté, c'est-à-dire de formule $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec $x > 1$ (Figure 3.11d). Les auteurs ont préparé un tel échantillon par le procédé sol-gel et l'ont séché à 37°C (310 K) pendant plusieurs semaines avant les analyses thermiques. Le thermogramme d'ATG montre deux pertes de poids successives, bien distinctes et presque égales (18 % chacune) : la première entre 27°C (300 K) et 277°C (550 K), la seconde entre 277°C (550 K) et 527°C (800 K). Les pics endothermiques correspondant sont à 115°C (388 K) et 442°C (715 K). Ram *et al.* attribuent le pic endothermique haut en température à la dé-hydroxylation de tri-hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui se serait formé pendant le premier épisode de perte de poids, à plus basse température. Les réactions correspondantes, toutes deux endothermiques, sont :



avec les conditions : $x > 1$ et $\eta < 3$.

Ce processus pourrait bien correspondre à ce qui se produit dans nos films déposés à 350°C (623 K). Comme indiqué plus haut, nous observons deux pertes de poids qui commencent respectivement à 70°C (343 K) et 245°C (518 K), bien au-dessous de la température de préparation, 350°C (623 K). Ces deux températures ne sont pas très différentes des 37°C (310 K) et 277°C (550 K) rapportées par Ram *et al.* pour le début des réactions (3.3) et (3.4) respectivement. Le décalage vers les basses températures entre nos expériences et celles de Ram *et al.* peut résulter des différences de vitesse de chauffage: 20 K/min dans l'étude de Ram *et al.*, 5 K/min jusqu'à 150°C , puis 2 K/min, dans ce travail. La formation d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ à partir de AlOOH lors du chauffage à basse température, puis sa décomposition à plus haute température, peuvent expliquer pourquoi le film préparé à 350°C se décompose au-dessous de sa température de formation. Quant aux x molécules d'eau nécessaires pour transformer AlOOH en $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon l'équation de réaction (3.3), elles peuvent provenir de l'atmosphère ambiante et avoir été absorbées par le film pendant son stockage, les films étant gardés plusieurs semaines à l'abri de la poussière, mais sans précaution particulière pour éviter l'absorption de vapeur d'eau atmosphérique.

Afin de vérifier que l'adsorption de vapeur d'eau atmosphérique a bien lieu lors du stockage, un film préparé dans les mêmes conditions fut placé sous argon sec dès son retrait du réacteur puis, un peu plus tard, soumis à une analyse thermique gravimétrique. Cet échantillon s'est donc trouvé exposé à l'air ambiant uniquement pendant le temps nécessaire à

son transfert en boîte à gants pour son stockage, puis le temps nécessaire pour le fixer sur la balance de l'analyseur thermique. Dans ces conditions, on s'attend à une adsorption d'eau bien moindre que pour un film conservé sans précaution. La courbe d'ATG correspondante est marquée 623 K (2) sur la Figure 3.10a. Elle présente un profil semblable à celui de l'échantillon 350°C (623 K) mais la perte de poids totale est environ deux fois plus faible.

La courbe d'ATG du film préparé à 380°C (653 K) (Figure 3.10a), montre une perte de poids commençant à 244°C (517 K), avec un maximum de pente à 289°C (562 K). Ce film se comporte comme un mélange d'oxyde Al_2O_3 – stable – et d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui se décomposerait selon l'équation de réaction (3.4).

Le Tableau 3.2 contient également un résultat extrait d'une étude de Yoshikawa *et al.* [70] qui ont effectué des analyses ATD sur des couches minces obtenues par MOCVD à partir du TIA, dans un réacteur à mur froid. L'un des profils ATD présente trois pics endothermiques avec des maxima à 107°C (380 K), 277°C (550 K) et ~ 307°C (580 K) (épaulement). Les auteurs n'ont pas précisé la vitesse de montée en température. Ces valeurs de 107°C (380 K) et de 277°C (550) - 307°C (580 K) sont comparables aux maxima des dérivés des courbes ATG de la Figure 3.10b pour les films préparés à 350°C (623 K) (maximums à 115°C (388 K) et 282°C (555 K)) et à 380°C (653 K) (maximum à 289°C (562 K)). Or, en constatant que de la poudre d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ anhydre présentait un pic endothermique à 277°C (550 K), Yoshikawa *et al.* ont conclu que leur film était composé d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ hydraté et que, pendant le chauffage, le film commençait par se déshydrater – endotherme à 107°C (380 K) – puis se décomposait en Al_2O_3 – endotherme à 277°C (550K) – 307°C (580 K). Il est donc fort probable que le film étudié par Yoshikawa *et al.* n'était pas composé d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ hydraté, mais d'oxyhydroxyde AlOOH (aucune analyse élémentaire n'est donnée) ; à la suite de l'absorption de vapeur d'eau atmosphérique, ce film s'est transformé puis décomposé selon les processus de Ram *et al.* au cours de l'analyse thermique différentielle.

Comme donnée complémentaire à propos de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, notons que Peric *et al.* [111] ont observé que la gibbsite produite selon le processus de Bayer commence à se décomposer entre 184°C (457 K) et 230°C (503 K), suivant de la vitesse de chauffage.

3.1.1.6. Rugosité et surface spécifique.

La métrologie de la micro géométrie des surfaces consiste à mesurer des défauts dont l'ordre de grandeur est compris entre le millimètre pour les défauts de forme et le nanomètre pour les rugosités plus fines.

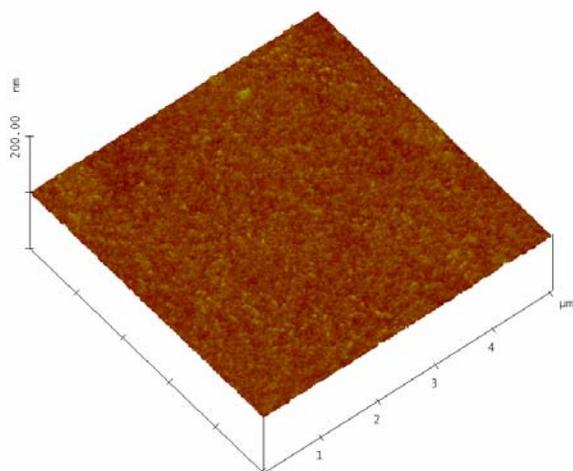
Cinq films déposés sur du silicium à 5 torr et à 350°C, 380°C, 415°C, 480°C, 550°C en l'absence des vapeurs d'eau ont été examinés au microscope à force atomique. La rugosité moyenne Ra dépend de la microstructure des films et de leur mode de croissance. Elle évolue également en fonction de l'épaisseur. Pour cette raison, la durée de chaque expérience a été évalué à partir du diagramme de la Figure 3.13 (ci-après) afin d'obtenir des films d'épaisseur comparable, de l'ordre de 800 nm. La rugosité moyenne de chacun d'eux a été mesurée (Tableau 3.3). La Figure 3.12 montre les images AFM de la topographie des films, et le diagramme de variation de Ra en fonction de la température de préparation.

Tableau 3.3. Rugosité (mesurée sur 5µm×5µm) de quelques films déposés sur silicium à différentes températures par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec.

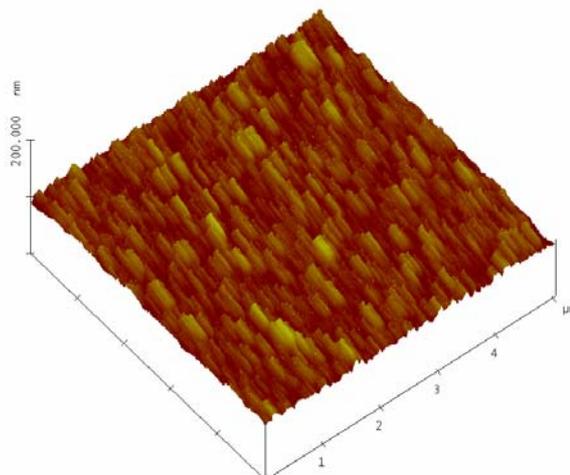
Température de dépôt (°C)	Durée (min)	Epaisseur dépôt (nm)	Rugosité Ra (nm)
350	70	650	0,80
380	11	1040	0,75
415	16	1180	0,91
480	8	624	3,43
550	15	824	4,46

La topographie de chacun des dépôts est très homogène sur toute la surface analysée. Cependant, la valeur de Ra pour les films préparés entre 350°C et 415°C est de l'ordre de 0,85 nm et varie peu en fonction de la température de dépôt. En contre partie, la valeur de Ra pour les films préparés à 480°C et 550°C est au moins quatre fois supérieure et semble augmenter avec la température de dépôt. Il est intéressant de constater que les faibles rugosités correspondent à la présence d'espèces hydroxylées dans le film, même en très faible quantité comme c'est le cas pour le film déposé à 415°C. Les fortes rugosités correspondent à la composition Al₂O₃.

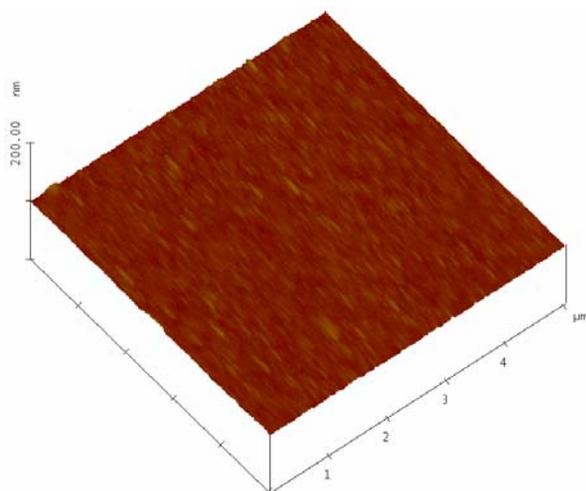
350°C – 623 K



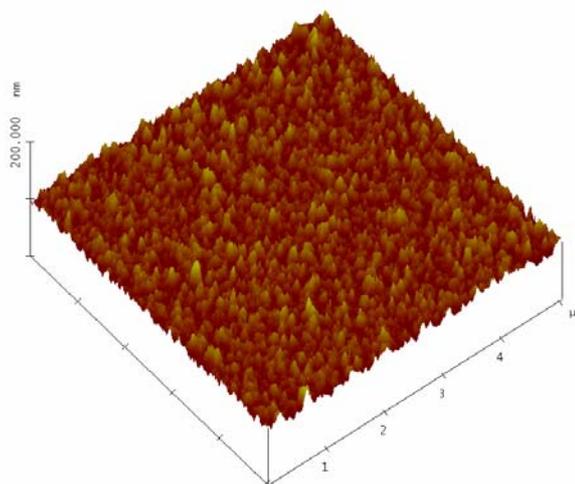
480°C – 753 K



380°C – 653 K



550°C – 823 K



415°C – 688 K

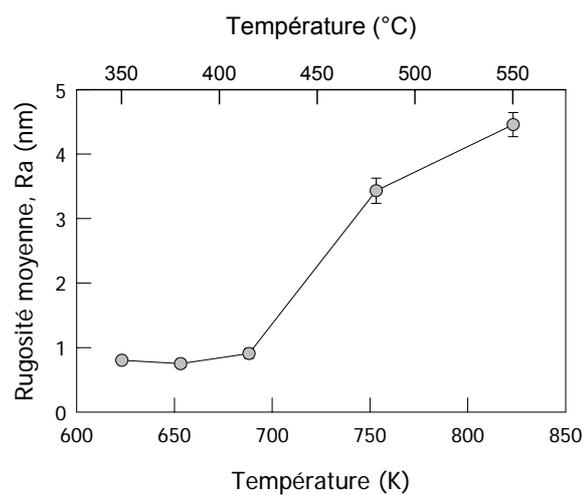
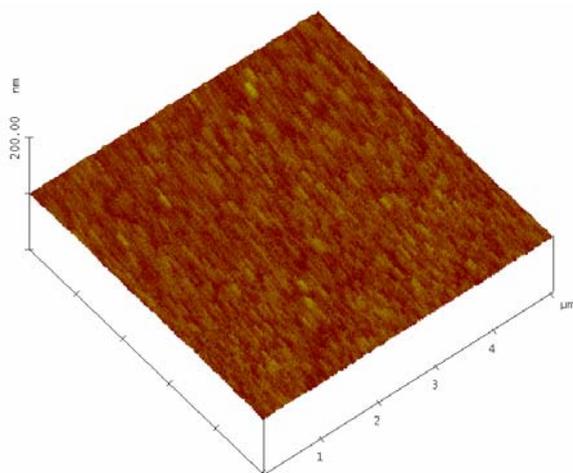


Figure 3.12. Images AFM de la topographie des films préparés à 350°C, 380°C, 415°C, 480°C et 550°C par pyrolyse de TIA en atmosphère d'azote sec. Variation de la rugosité moyenne Ra de ces cinq films mesurée en fonction de la température de dépôt (la ligne est un guide pour l'oeil).

On note également une évolution de la topographie de surface. Les aspérités de surface pour le film déposé à 550°C sont perpendiculaires à celle-ci. Au contraire, celles du film déposé à 480°C sont toujours parallèles entre elles, mais légèrement inclinées par rapport à la surface. On retrouve sur les films préparés à 380°C et à 415°C une amorce de cette topographie en bâtonnets. Cette texture est absente de la surface du film préparé à 350°C. Nous n'avons pas d'interprétation fondée pour cette évolution de la topographie.

Afin de confirmer la compacité des films telle qu'elle ressort des observations par différents modes de microscopie, la mesure du facteur d'accroissement de surface (Surface Enhancement Factor, SEF) a été réalisée. En effet, la détermination de la surface spécifique d'un film se heurte à la difficulté de connaître précisément sa masse spécifique et à l'éventuelle inhomogénéité de son épaisseur. A la place, on utilise souvent le paramètre SEF, qui mesure le rapport entre la surface réelle du film mesurée par BET et la surface géométrique de l'échantillon.

La détermination de SEF a été réalisée sur des films amorphes, élaborés à 480°C sous 5 torr. Ces films, d'une épaisseur moyenne de 1,2 μm , ont été déposés sur l'une des deux faces de vingt-deux substrats des dimensions $7 \times 10 \text{ mm}^2$, correspondant à une surface totale de 15 cm^2 . La valeur du SEF mesurée est de 7,1 m^2/m^2 . A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature des valeurs précises de SEF pour des alumines amorphes et gamma ; cependant cette valeur semble extrêmement faible.

Afin de vérifier si cette valeur est maintenue après des traitements thermiques soutenus, conduisant à la cristallisation des films, les vingt-deux échantillons ont été recuits à 800°C pendant 5 heures. Comme mentionné précédemment, ce traitement conduit à la cristallisation des films en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La valeur du SEF obtenue est 6,5 m^2/m^2 , comparable à celle avant recuit.

Il s'avère donc que la compacité du revêtement est maintenue dans tout le domaine de stabilité du film amorphe et même au-delà, après sa transformation en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.1.2. Etude de la cinétique de croissance

La vitesse de croissance a été estimée, en première approximation, en divisant l'épaisseur du film par le temps de dépôt. Les épaisseurs ont été mesurées sur les micrographies MEB de coupes transversales des échantillons. Pour faciliter la réalisation de

ces coupes, nous avons travaillé sur des films déposés sur substrats de silicium, facilement clivable.

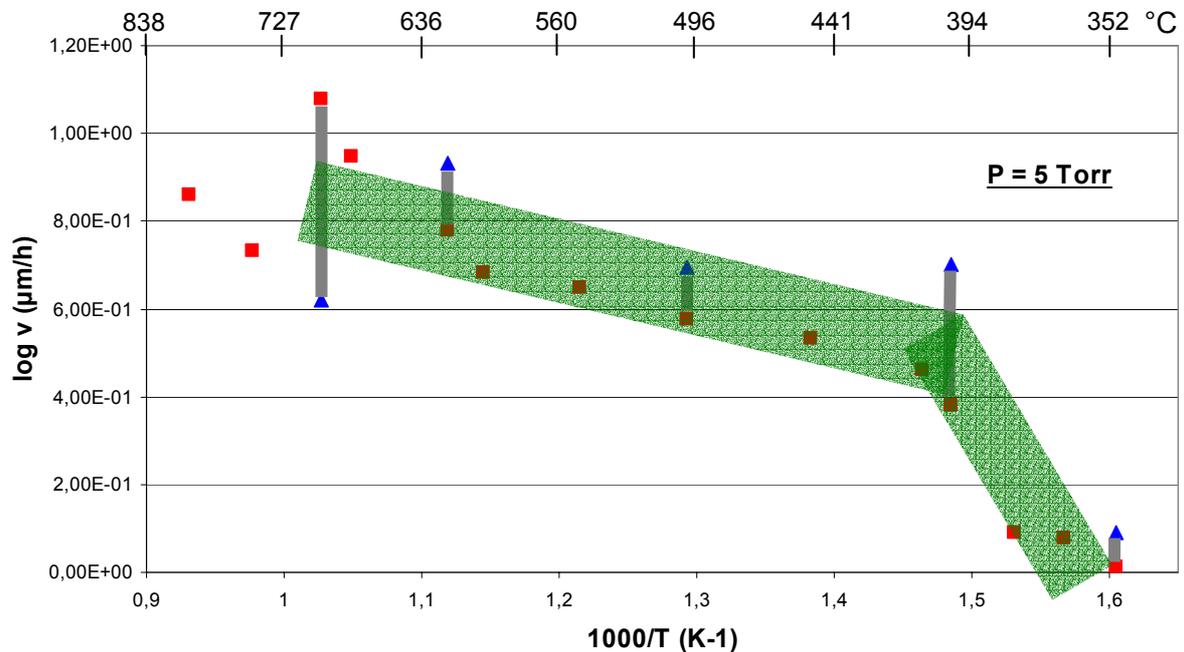


Figure 3.13. Diagramme d'Arrhenius pour les films d'alumine obtenus par MOCVD par pyrolyse de TIA sous atmosphère d'azote sec.

La Figure 3.13 représente le diagramme d'Arrhenius, c'est-à-dire la variation du logarithme de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température absolue. Deux séries des mesures ont été réalisées, représentées distinctivement par des carrés et des triangles. Pour une même température, la vitesse mesurée peut varier de manière importante. Les points correspondants sont reliés par un segment sur le diagramme. Cette incertitude sur la vitesse de croissance est attribuée à la variation de la volatilité et probablement de la réactivité du TIA avec la durée du maintien à l'état fondu. C'est pour cette raison qu'une même charge de précurseur dans le bulleur n'a pas été utilisée plus de 10 heures. Malgré cette précaution, l'incertitude sur la vitesse de croissance des films à partir de TIA reste élevée.

Malgré l'incertitude sur les vitesses de croissance, on distingue deux régimes cinétiques en fonction de la température. Ces deux régimes sont indiqués par des bandes sur la Figure 3.13. Le passage de l'un à l'autre a lieu vers $400-420^{\circ}\text{C}$. Il est remarquable de constater encore une fois que le régime *haute température* correspond au dépôt d' Al_2O_3 pure, alors que le régime *basse température* correspond au dépôt d'un mélange d' Al_2O_3 et d' AlOOH [112]. Dans ces deux régimes, la vitesse de croissance augmente avec la

température. Au-delà de 700°C, la dispersion des points ne permet pas de dégager de tendance avec certitude. Cependant, une inflexion de la courbe n'est pas à exclure car il n'est pas improbable que le précurseur se décompose en phase vapeur dans cette gamme de température.

En tout cas, ce phénomène reste très minoritaire jusqu'à 650°C, voire même 700°C. Les espèces moléculaires issues du précurseur, présentes dans la phase vapeur, sont donc thermiquement très stables en phase gazeuse. Il est à noter que l'incertitude sur les vitesses de croissance et le manque de temps n'ont pas permis d'effectuer une étude dédiée à la détermination du temps d'incubation pour différentes températures de dépôt. La configuration à paroi chaude du réacteur n'a pas permis non plus une observation visuelle de changement de couleur du substrat au moment où le dépôt s'initie effectivement. Cette remarque nous conduit à comparer nos résultats avec ceux de deux études antérieures, décrites dans la littérature.

La comparaison des vitesses de croissance obtenues avec celles rapportées dans la thèse de Morssinkhof [65] conduit aux remarques suivantes. Malgré des conditions expérimentales très voisines, le diagramme d'Arrhenius proposé par Morssinkhof (reproduit sur la Figure 3.14) est très différent de celui de la Figure 3.13. On y observe que la vitesse de croissance augmente entre 250°C et 350°C environ, reste sensiblement constante entre 350°C et 400°C, puis diminue au-delà de 400°C. Ces trois domaines sont décrits classiquement par l'auteur comme correspondant successivement au régime contrôlé par la cinétique des réactions de surface, au régime contrôlé par la diffusion à travers la couche limite et au régime d'appauvrissement de la phase vapeur par les réactions en phase homogène. Remarquons au passage que Morssinkhof déduit de son diagramme d'Arrhenius une énergie d'activation E_a de l'ordre de 30 kJ/mole pour la formation du dépôt entre 250°C et 350°C, sans tenir compte du fait que, sur ce domaine de température, la composition du dépôt varie avec la température. En effet, comme nous l'avons indiqué plus haut, les spectres d'absorption infra-rouge des dépôts préparés par Morssinkhof à 250°C et à 300°C présentent une large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} . Ces dépôts contiennent donc des espèces hydroxylées. Ce n'est pas le cas des dépôts obtenus à 350°C et au-delà. Quoiqu'il en soit, l'apparition d'un régime de type réaction en phase homogène dès 400°C semble indiquer que cette étude a été conduite avec un précurseur passablement dégradé.

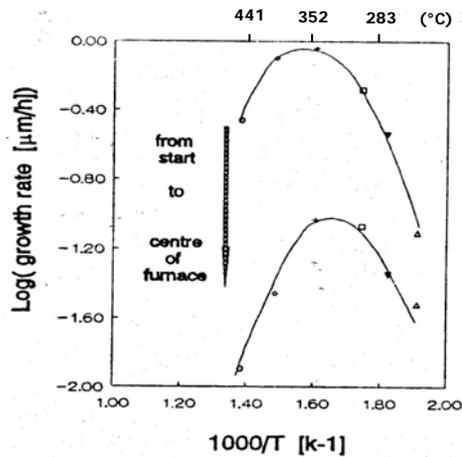


Figure 3.14. Diagramme d'Arrhenius pour la croissance de films par LP-MOCVD en mur chaud à partir de TIA dans la thèse de Morssinkhof [65]

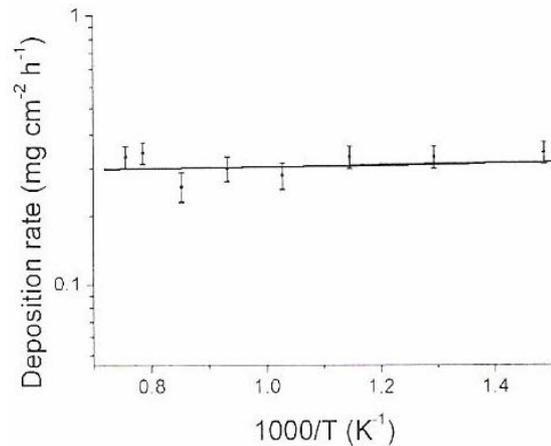


Figure 3.15. Diagramme d'Arrhenius pour la croissance de films par LP-MOCVD en mur froid à partir de TIA par Bittersdorf *et al.* [59]

Il est également intéressant de comparer nos résultats avec ceux de Bittersdorf *et al.* [59], bien que ces auteurs aient travaillé dans des conditions relativement différentes des nôtres. Ils ont en effet opéré avec un réacteur à mur froid, à une pression de 75 torr. Leur diagramme des mesures de vitesse de croissance des dépôts en fonction de l'inverse de la température, reproduit sur la Figure 3.15, indique une vitesse de croissance sensiblement indépendante de la température, et ceci sur un domaine de température qui s'étend jusqu'à 1000°C. Les réactions en phase homogène ne sont donc pas plus développées au dessus du substrat chauffé à 400°C qu'au dessus du substrat chauffé à 1000°C. Or, compte tenu de la pression relativement élevée (75 torr), on peut penser que la vitesse de progression de la phase gazeuse est relativement faible et donc que sa température au-dessus d'un substrat chauffé à 1000°C dépasse la température de 400°C à laquelle Morssinkhof observe le début du régime de décomposition du précurseur en phase homogène.

3.1.3. Vers la réalisation de dépôts en présence de vapeur d'eau

Nous avons montré que la composition du dépôt obtenu par LP-MOCVD à partir du TIA, sous atmosphère inerte, dépend de la température du substrat. Les spectres d'absorption infra-rouge montrent la présence de groupements OH pour des températures inférieures ou égales à 415°C. En soi, ce résultat était attendu après la mise au point bibliographique du chapitre 1. Plusieurs auteurs ont fait cette observation, sans véritablement chercher à l'approfondir. En particulier, opérant dans des conditions très semblables aux nôtres (réacteur à mur chaud, pression égale à 3,5 torr), Morssinkhof dans son travail de thèse a, lui aussi, observé la formation d'espèces hydroxylées, mais à plus basse température que nous : les spectres d'absorption infra-rouge de films préparés à 250°C et 300°C montrent un massif entre 3000 et 3600 cm^{-1} , mais ce massif n'est plus présent sur les spectres des films préparés à 350°C et au-delà. Et Morssinkhof *et al.* postulent qu'il s'agit d'oxyhydroxyde d'aluminium sans toutefois en apporter la preuve [21, 58, 60, 64, 65]. Nous avons montré que le dépôt préparé à 350°C avait une composition très proche de celle de l'oxyhydroxyde $\text{AlO}(\text{OH})$. A plus haute température, les dépôts s'appauvrissent en groupements hydroxyle, pour atteindre la formule Al_2O_3 aux environs de 415°C. La transition entre les dépôts hydroxylés et les dépôts d'alumine est marquée par une forte augmentation de la rugosité : les premiers sont peu rugueux, avec une rugosité de l'ordre de 0,8 à 0,9 nm ; la rugosité des seconds est de quatre à cinq fois plus élevée. Cette transition apparaît également lorsque l'on étudie la vitesse de croissance des films : cette vitesse présente deux régimes de part et d'autre d'une température située vers 400-420°C.

L'analyse thermique gravimétrique d'un film préparé à 350°C et conservé à l'atmosphère ambiante montre que celui-ci commence à se décomposer en dessous de sa température de préparation. En nous appuyant sur des travaux de Ram *et al.*, nous suggérons que le film a adsorbé de l'eau atmosphérique au cours de son stockage et que l'oxyhydroxyde $\text{AlO}(\text{OH})$ fortement hydraté qui en est résulté se transforme, au cours du chauffage en hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui à son tour se décompose dès 245°C. Ce résultat nous amène à poser le problème du rôle que pourrait jouer l'ajout de vapeur d'eau dans l'élaboration des films. En effet si le chauffage de l'oxyhydroxyde amorphe $\text{AlO}(\text{OH})$ en présence de vapeur d'eau adsorbée aboutit à la formation de tri-hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ et que celui-ci commence à se décomposer en alumine Al_2O_3 dès 245°C, on peut penser que l'addition de vapeur d'eau dans la phase vapeur devrait abaisser la température de formation de l'alumine. Nous avons donc réalisé des dépôts à partir de TIA en présence de vapeur d'eau.

3.2. Dépôts en présence de vapeur d'eau

Les films préparés en présence de vapeur d'eau ont été élaborés entre 350°C et 700°C, sous 15 torr, sur des substrats de silicium Si (100). La vapeur d'eau est introduite au moyen d'un courant d'azote qui barbote dans de l'eau maintenue à 1°C. A cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau est 5 torr. Il n'est donc pas possible de maintenir une pression opératoire de 5 torr, comme pour les dépôts précédents, qui risquerait de mettre l'eau en ébullition dans son évaporateur. Pour cette raison, cette série de dépôts a été réalisée à 15 torr. La différence de 10 torr avec la pression des expériences précédentes n'est pas considérée suffisamment importante pour influencer significativement le comportement et les caractéristiques des films obtenus. Le rapport des débits Q_{H_2O}/Q_{TIA} a été fixé à 3 et le débit total d'azote de 1055 sccm.

3.2.1. Analyse et caractérisation des films obtenus en présence de vapeur d'eau.

Les films déposés en présence de vapeur d'eau entre 350°C et 700°C ne diffractent pas les rayons X, comme ceux préparés en l'absence de vapeur d'eau.

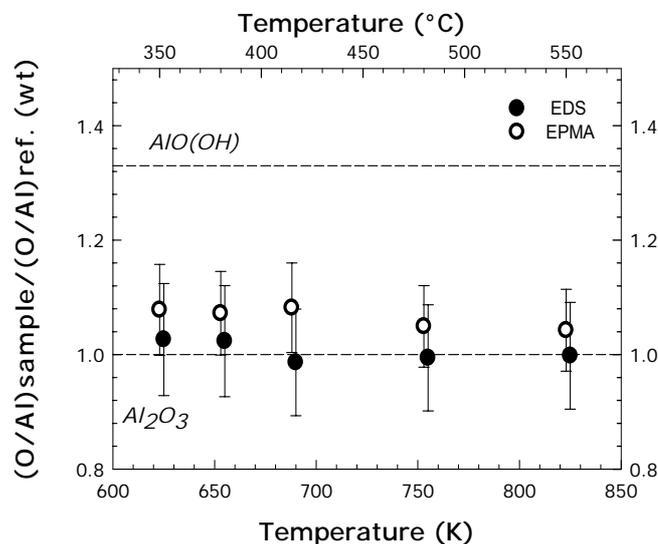


Figure 3.16. Les rapports $(O/Al)_{\text{échantillon}} / (O/Al)_{\text{alumine}}$ mesurés par EPMA et EDS dans les films préparés à différentes températures en présence de vapeur d'eau.

Les analyses élémentaires (Figure 3.16), aussi bien à la microsonde de Castaing (EPMA) que par spectrométrie des rayons X dispersive en énergie (EDS), sur les films préparés à différentes températures, montrent que le rapport atomique O/Al correspond

quasiment à la formule Al_2O_3 pour tous les films analysés. Les analyses à la micro sonde de Castaing montrent également qu'aucun des dépôts ne contient du carbone, dans la limite de détection de la technique.

Les spectres d'absorption infrarouge en transmission pour cinq films déposés à différentes températures dans l'intervalle 350-550°C sont présentés sur la Figure 3.17. Ils ont été normalisés de sorte que les bandes d'absorbance en dessous de 1000 cm^{-1} aient la même hauteur. Aucun de ces spectres ne présente de bande d'absorption dans le domaine $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, contrairement à ce qui est observé pour les dépôts préparés à 350°C, 380°C et 415°C en l'absence de vapeur d'eau. La spectroscopie d'absorption infrarouge confirme ainsi la disparition totale d'espèces hydroxylées dans les films préparés à basse température et donc la formation d'alumine Al_2O_3 dès 350°C.

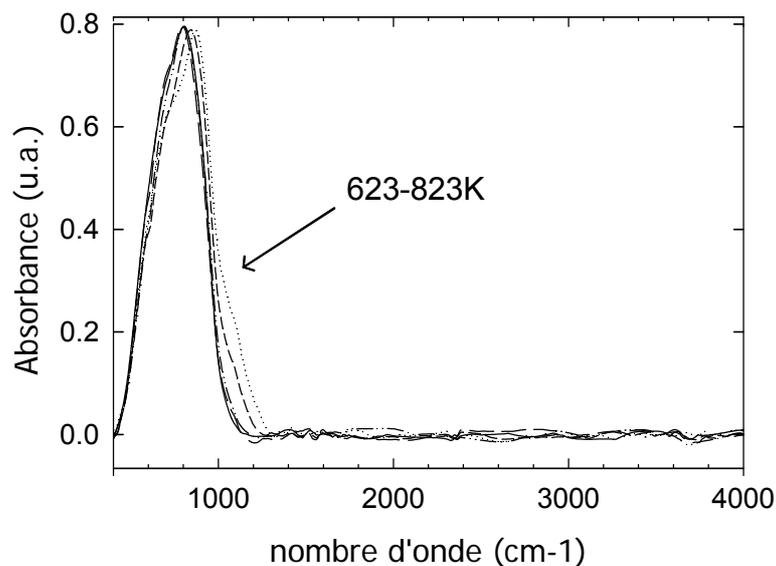


Figure 3.17. Spectres FTIR en transmission de films préparés à différentes températures, en présence de vapeur d'eau.

Les observations effectuées au MEB sur des sections transversales des films montrent des épaisseurs de couche comprises entre 1 et 2 μm . Ces épaisseurs correspondent à des vitesses de croissance comprises entre 0,4 et 1,5 $\mu\text{m/h}$. Les films se présentent sous différentes couleurs selon leur épaisseur. Ils sont transparents et épousent parfaitement la surface du substrat.

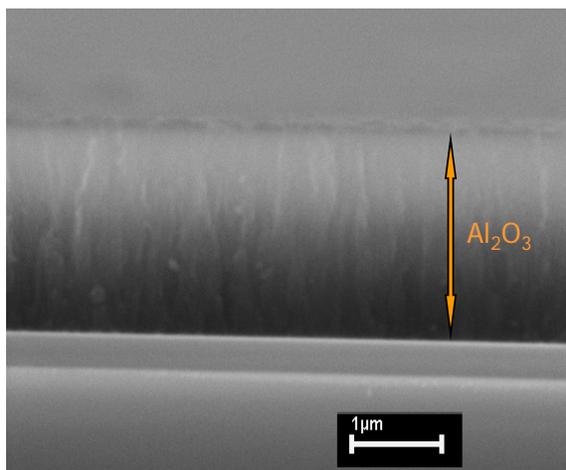
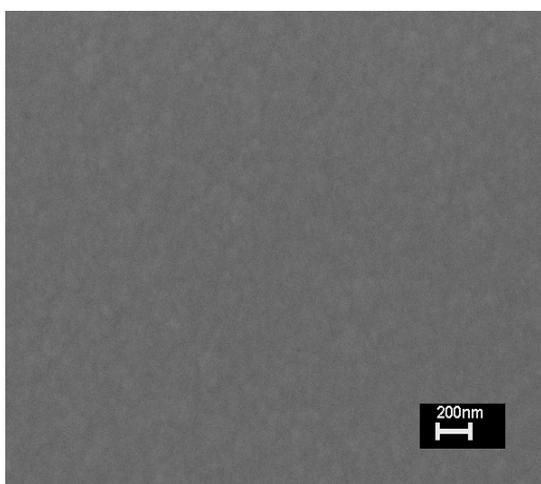


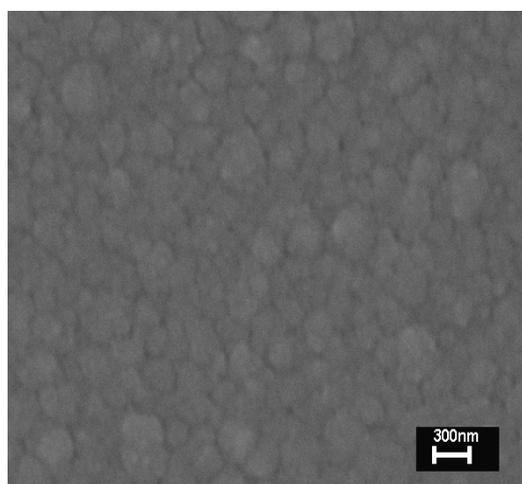
Figure 3.18. Micrographie en coupe transversale (cliché MEB) d'un dépôt réalisé sur Si à 380°C, 15 torr, par pyrolyse du TIA en présence de vapeur d'eau.

La Figure 3.18 montre la micrographie MEB d'une section transversale d'un film déposé sur silicium à 380°C.

La Figure 3.19 compare les micrographies MEB de surface de deux films réalisés à 550°C, sans et avec ajout de vapeur d'eau dans la phase gazeuse. On constate le caractère plus rugueux du film préparé en présence de vapeur d'eau.



a



b

Figure 3.19. Comparaison des morphologies de surface (cliche MEB) a) d'un dépôt réalisé à 550 °C sous azote sec b) d'un dépôt réalisé à 550 °C en présence de vapeur d'eau.

3.2.2. Etude de la cinétique de croissance des films préparés en présence de vapeur d'eau.

La vitesse de croissance a été estimée par l'observation au MEB de coupes transversales des échantillons. Cette vitesse a été étudiée en fonction de la variation de température entre 350°C et 700°C, en gardant la pression constante (15 torr). On peut observer une augmentation de la vitesse de croissance du film, avec l'augmentation de la température de dépôt. Cette augmentation suit la loi d'Arrhenius : linéarité de $\log(v)$ en fonction de $1/T$ (Figure 3.20). De la pente de cette droite on déduit une énergie d'activation $E_a = 8,7$ kJ/mol. Cette valeur, particulièrement faible, correspond à un régime contrôlé par la diffusion en phase gazeuse plutôt que par la cinétique des réactions de surface. Des expériences complémentaires réalisées à plus faible température sont nécessaires pour confirmer le mécanisme qui régit le procédé.

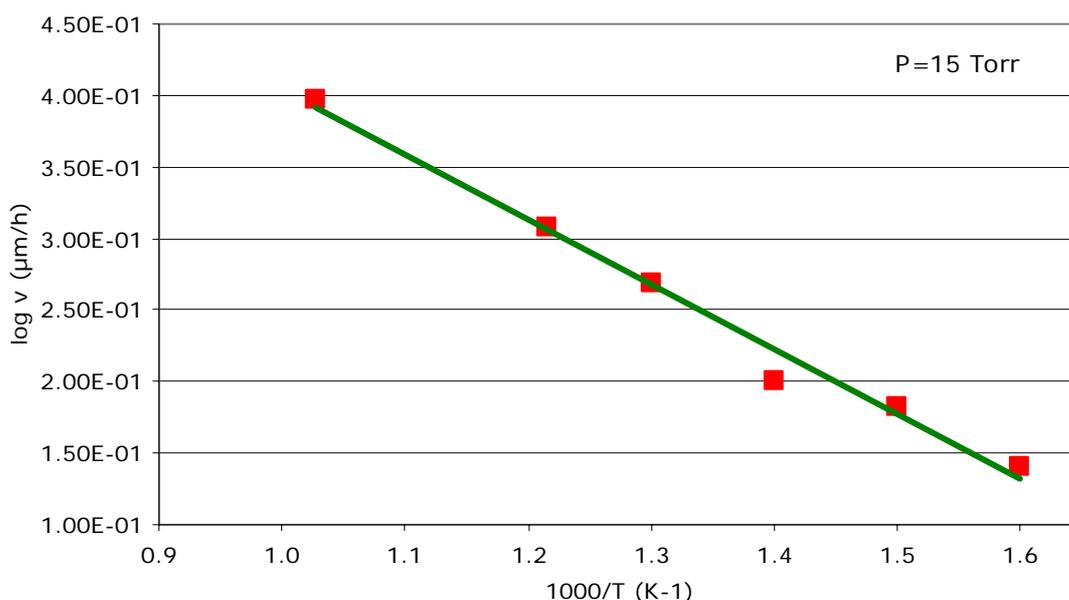


Figure 3.20. Etude cinétique réalisée sur des films préparés à différentes températures en présence de vapeur d'eau.

Chapitre 4 : Comportement et Applications des Films d'Alumine

L'aspect spécifique des techniques mises en jeu fait que l'organisation de ce chapitre est légèrement différente de celle des chapitres précédents. Ainsi, chaque technique sera traitée dans une partie indépendante, comportant la présentation du dispositif expérimental et des résultats obtenus. Ces parties seront précédées par une brève introduction qui pose le cadre des alliages de titane pour des applications en aéronautique et présente l'alliage Ti6242. Elles seront suivies par une conclusion qui fait la synthèse des résultats obtenus.

Le chapitre est divisé en deux parties. La première regroupe les études concernant la microstructure avec, notamment, l'utilisation de la technique de déflexion pour observer les transformations de phase, et l'observation de la transition amorphe/cristallisé au microscope électronique en transmission. La deuxième partie regroupe les études concernant des propriétés d'usage. L'absence de porosité mise en évidence dans la partie précédente ne permet d'envisager une application en catalyse pour les films élaborés par le présent procédé. Par contre, les propriétés protectrices semblent prometteuses.

4.1. Transformations microstructurales

4.1.1. Déflexion d'échantillons dissymétriques

La déshydratation et les transformations de phase des films d'alumine en fonction de la température de traitement ont été étudiées en utilisant la technique de la déflexion d'une lame revêtue sur un côté, combinée à la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les analyses de déflexion ont été réalisées au Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR8182) à l'Université Paris XI en collaboration avec Anne-Marie Huntz et Michel Andrieux.

La déflexion est une technique originale qui permet de déterminer des contraintes intrinsèques liées à tout changement de volume de l'échantillon provoqué par différentes raisons: différence des coefficients d'expansion thermique des films, ou transformations de phases, comme la cristallisation et les transformations allotropiques des films d'alumine [113].

L'appareillage de déflexion est composé d'un four haute température et d'une caméra CCD couplée à un ordinateur (Figure 4.1). Il est ainsi possible d'enregistrer la courbure et/ou l'élongation d'un film mince avec une sensibilité de l'ordre de 5 μm .

Deux types d'expériences peuvent être faites avec cette installation. Ils sont illustrés dans la Figure 4.2. Dans le premier type d'expérience, qui est montré sur la partie gauche de la figure, des échantillons symétriques peuvent être soumis à un traitement thermique dans une

atmosphère corrosive. Dans ce cas, des efforts de compression se développent dans les produits de corrosion sur tout l'échantillon et peuvent induire l'élongation du substrat. A cette élongation s'ajoute la dilatation thermique : des expériences en atmosphère inerte doivent donc être mises en oeuvre afin de séparer ces deux phénomènes.

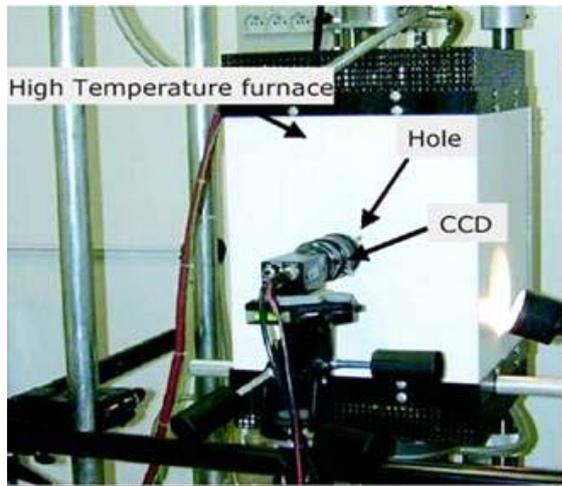


Figure 4.1. Appareillage de déflexion

Dans le deuxième type d'expérience, illustré sur la partie droite de la Figure 4.2, l'échantillon est dissymétrique ; toute variation volumétrique d'un côté induira des efforts et par conséquent la courbure dissymétrique de l'échantillon. Cette configuration correspond à un échantillon dont l'une des faces est soit nue soit revêtue d'un film dont les caractéristiques doivent être étudiées, et l'autre face est revêtue d'un film protecteur. Dans le premier cas, un film d'oxyde se développe sur la face nue pendant le chauffage induisant des efforts de compression dus au volume molaire plus élevé de l'oxyde protecteur par rapport à celui du métal sur lequel l'oxyde se développe. Sur la Figure 4.2, la direction de la courbure vers la droite est notée positivement par convention. Le mode de déflexion est plus sensible que le mode d'élongation. En effet, l'élongation s'exprime par $dl = \varepsilon L \sim (\sigma/E) L$, ε désignant la déformation de l'échantillon, L , la longueur de l'échantillon, σ , la contrainte qu'il subit et E , son module d'Young, tandis que la déflexion s'exprime par $D \sim (\sigma/E)(3e_f L^2)/(e_m)^2$, e_f et e_m étant l'épaisseur du film et du substrat métallique respectivement. Ainsi, dans le premier cas le terme (σ/E) est multiplié par 40, et par 120 dans le deuxième cas.

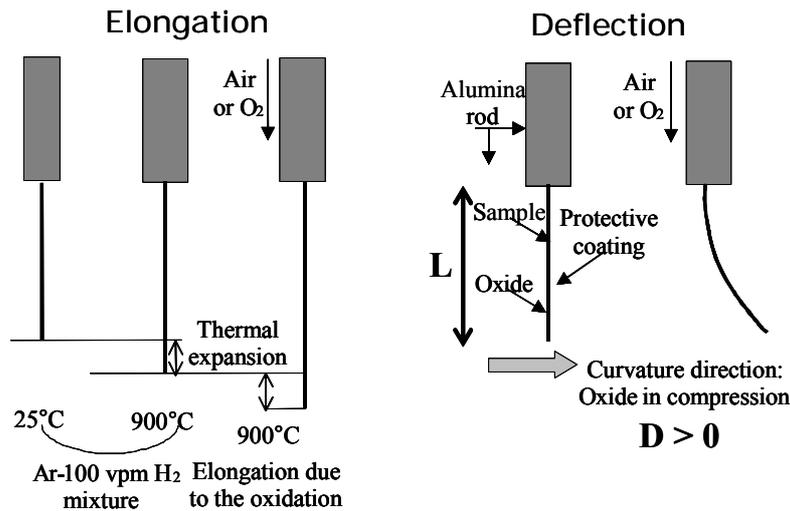


Figure 4.2. Principe des expériences de déflexion et notation conventionnelle

4.1.1.1. Procédé expérimental.

Pour protéger un côté de l'échantillon et éviter toute contribution d'une déflexion générée par une oxydation non désirée du substrat nu par l'oxygène résiduel dans l'installation, des films amorphes de Si_3N_4 de 30 nm d'épaisseur ont été déposés par PECVD à partir de SiH_4 et NH_3 ¹. Cependant, après un traitement thermique correspondant au cycle de la déflexion, une couche de Cr_2O_3 provoquée par l'oxydation de l'acier s'est formée et a recouvert la surface de Si_3N_4 . De plus, le film s'est écaillé. Pour ces raisons, le Si_3N_4 n'a pas été considéré comme barrière protectrice. Alternativement, une couche thermique de Cr_2O_3 obtenue par oxydation à l'air de la surface de l'acier 301 a été étudiée à l'aide d'une thermobalance TGDTA92 SETARAM (sensibilité $\pm 1\mu\text{g}$). Les résultats sont illustrés sur la Figure 4.3 par la prise de poids en fonction du temps. L'oxydation initiale à 850°C (1123K) (courbe a) développe une couche d'oxyde. La prise de poids correspondante suit une loi parabolique avec une constante parabolique dont la valeur est compatible avec celles rapportées par [114, 115]. Un maintien à 900°C (1173K) sous argon (courbe b), c'est-à-dire à la température maximale atteinte pendant les expériences de déflexion et sous l'atmosphère correspondante, n'a indiqué ni prise de poids ni écaillage de l'échantillon. En se fondant sur ces résultats, le substrat a été traité à 850°C (1123K) à l'air pendant 10 heures pour y développer une couche de Cr_2O_3 épaisse de $0,9\ \mu\text{m}$, puis poli sur l'une de ses faces pour en éliminer la couche d'oxyde.

¹ Nous remercions le Dr. Emmanuel Scheid d'avoir assuré la réalisation du dépôt de Si_3N_4 au LAAS Toulouse.

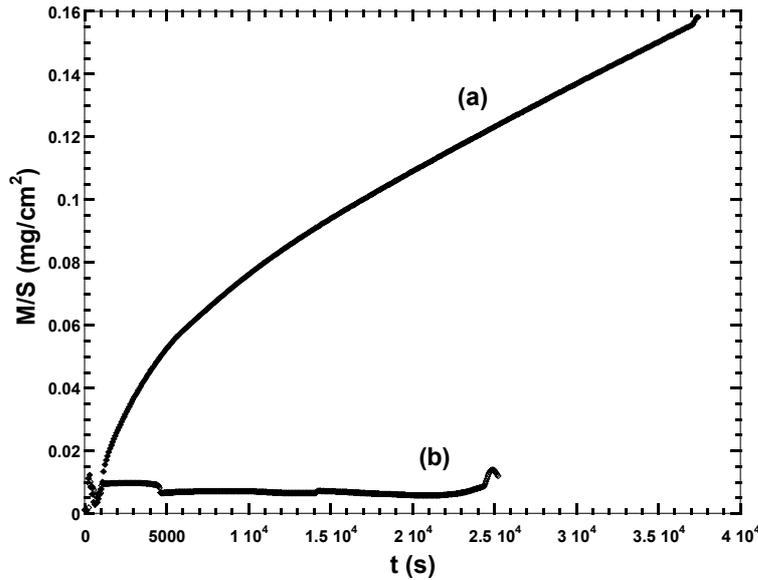


Figure 4.3. Prise de masse par unité de surface en fonction du temps sur l'acier 301. (a) Oxydation initiale à l'air du laboratoire à 850°C (1123K); (b) maintien à 900°C (1173K) sous argon.

La Figure 4.4 présente schématiquement la configuration des échantillons après les diverses préparations. Celles-ci concernent le développement d'un film protecteur de Cr_2O_3 des deux côtés du substrat suivi d'un polissage et du dépôt d'alumine sur la face gauche. Faute de temps, seul a été étudié le comportement de couches d'épaisseur 1 μm , obtenues à 550°C sous 15 torr (2000 Pa), respectivement. Rappelons que ces conditions conduisent au dépôt d'alumine pure, amorphe.

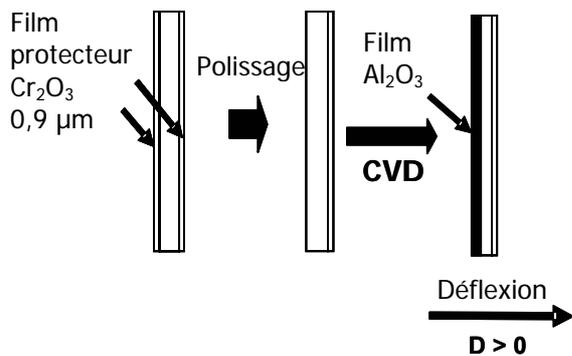


Figure 4.4. Illustration schématique de la configuration des échantillons après les diverses préparations.

Pendant le traitement anisotherme, des contraintes se développent en raison des différences entre les coefficients de dilatation thermique du film protecteur et du film d'alumine. Supposons par exemple que les deux oxydes (Al_2O_3 et Cr_2O_3) ont la même épaisseur : si Al_2O_3 a un plus grand coefficient de dilatation thermique que Cr_2O_3 , pendant la chauffage l'échantillon fléchira vers la droite (déflexion positive). Dans le cas actuel, des essais de déflexion ont été réalisés dans une atmosphère d'argon (99.999 %), avec une vitesse

de chauffage de 1200 K/h jusqu'à 220°C (493K), puis à 100 K/h jusqu'à 900°C (1173K). Comme il a déjà été mentionné, dans ce type d'expériences, l'incertitude sur des valeurs de D est égale à ± 0.005 mm.

4.1.1.2. Résultats.

La Figure 4.5 montre deux micrographies MEB de surface d'un film d'alumine avant (4.5a) et après (4.5b) le cycle de déflexion. Le film déposé est homogène et couvre bien la surface, sans écaillage. Son intégrité est maintenue après la déflexion. Cependant, une nouvelle phase s'est formée localement sur la surface : sur la micrographie (4.5b), elle se manifeste sous la forme de grains clairs développés le long de quelques rayures de la surface de Al_2O_3 . Du manganèse a été détecté dans cette phase indiquant que cet élément diffuse du substrat vers le film formant ainsi des îlots riches en oxyde MnO sur la surface.

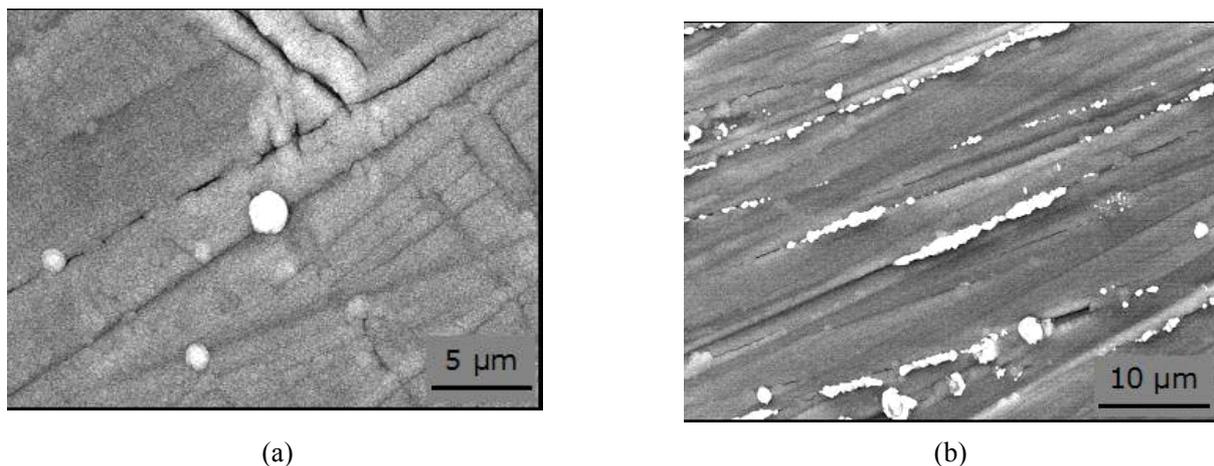


Figure 4.5. Micrographies MEB de la surface du film Al_2O_3 avant (4a) et après (4b) le cycle de déflexion.

Afin de mettre en évidence les résultats de la déflexion associée à l'évolution du film d'alumine, il est nécessaire de soustraire des courbes expérimentales obtenues sur les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{acier301}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ la contribution liée à l'évolution du film protecteur de Cr_2O_3 sous l'effet de sa dilatation thermique. Cette contribution est illustrée dans la Figure 4.6 pour deux conditions de travail différentes. Dans un cas (cercles), la déflexion a été effectuée sur un échantillon pour lequel une face a été couverte de Cr_2O_3 , alors que l'autre était nue. Jusqu'à 500°C (773K), la courbe obtenue a présenté une déflexion positive. Ceci est attribué au fait que la dilatation thermique du film Cr_2O_3 est plus petite que celle de l'acier, produisant des efforts de tension dans le film d'oxyde de chrome. On observe une déviation négative de

500°C (773K) à 900°C (1173K) indiquant que les impuretés de l'oxygène dans l'installation étaient suffisantes pour oxyder la face nue de l'acier 301. Cette situation n'existe pas dans le système Al_2O_3 /acier 301/ Cr_2O_3 puisque l'autre face de l'acier est couverte d'alumine, ce qui évite l'oxydation du substrat. En conséquence, un tel échantillon n'est pas représentatif d'un état correct de référence.

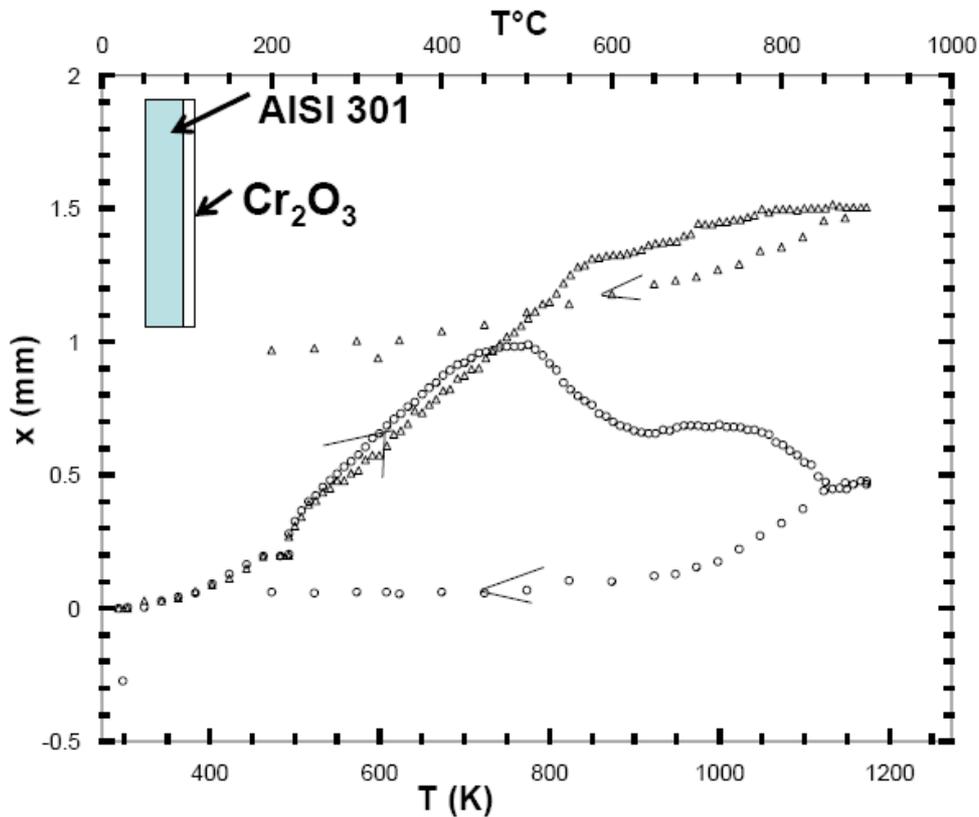


Figure 4.6. Cycle de déflexion pour l'échantillon de référence dans deux configurations : après enlèvement de Cr_2O_3 d'un côté du substrat (cercles), et après enlèvement de Cr_2O_3 d'un côté du substrat suivi d'un maintien isotherme pendant 5 minutes dans le réacteur de MOCVD en conditions de dépôt d' Al_2O_3 mais sans précurseur (triangles).

Afin de reproduire la contribution associée à la dilatation thermique du film de Cr_2O_3 , un échantillon dont une face a été recouverte de Cr_2O_3 a été placé dans le réacteur de MOCVD et maintenu pendant 5 minutes à la température du procédé dans les mêmes conditions que celles du dépôt d' Al_2O_3 , mais sans utiliser le précurseur. Cette durée correspond au temps estimé d'incubation de la surface dans ces conditions opératoires, précédant le dépôt du film d'alumine. Les données ainsi obtenues sont illustrées sur la Figure 4.6 par des triangles. Ces valeurs seront systématiquement soustraites des courbes de déflexion obtenues pour le système Al_2O_3 /acier 301/ Cr_2O_3 pour chaque température.

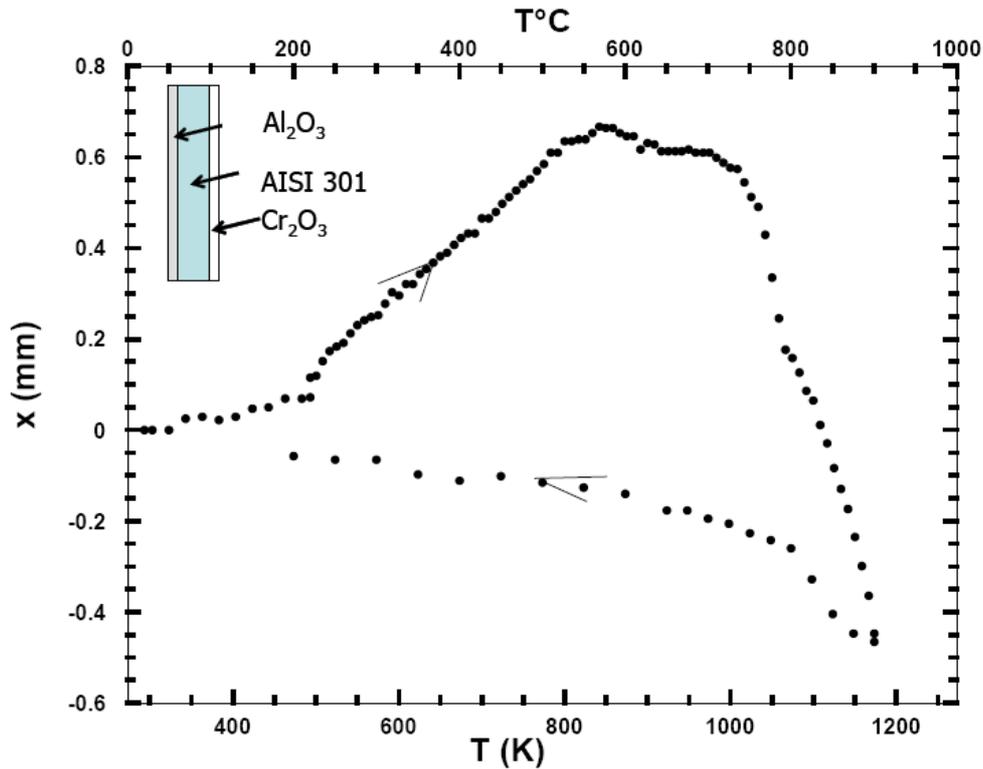


Figure 4.7. Déflexion pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{acier 301}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, sans correction de la contribution de la couche de Cr_2O_3 .

La Figure 4.7 présente la courbe de déflexion obtenue pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{acier 301}/\text{Cr}_2\text{O}_3$. La reproductibilité de ce résultat a été vérifiée en réalisant la même expérience de déflexion sur deux échantillons différents obtenus dans les mêmes conditions. De plus, le système ne vieillit pas à température ambiante : un essai de déflexion sur un échantillon six mois après son élaboration donne des résultats semblables. Ce résultat est compatible avec la composition – stable – du film obtenu à 550 °C (823K), à savoir de l'alumine pure. Le diagramme indique que jusqu'à la température de dépôt du film, une déflexion positive a lieu. Ce comportement correspond à un coefficient de dilatation thermique de Al_2O_3 amorphe plus élevé que celui de Cr_2O_3 . Au-dessus de 550°C (823K), la déflexion commence à diminuer, lentement au début, plus rapidement après 700°C (973K). Pendant le refroidissement, un comportement plus linéaire correspondant probablement à la simple différence des coefficients de dilatation thermique de Cr_2O_3 et de Al_2O_3 est observé. Le diagramme de déflexion de la Figure 4.8 rappelle les données présentées sur la Figure 4.7, mais après soustraction de la contribution associée à l'évolution du film Cr_2O_3 (triangles sur la Figure 4.6). Le comportement illustré est maintenant attribué à l'évolution du film de Al_2O_3 . Il est caractérisé par une évolution presque linéaire de la déflexion, de pente négative, jusque vers 710°C . Ensuite, vers 790°C , la pente s'accroît avant de diminuer de nouveau jusqu'à la

température finale de l'essai, 900°C. Au cours du refroidissement, la pente est relativement inchangée. Une déflexion résiduelle est observée après le retour à la température ambiante.

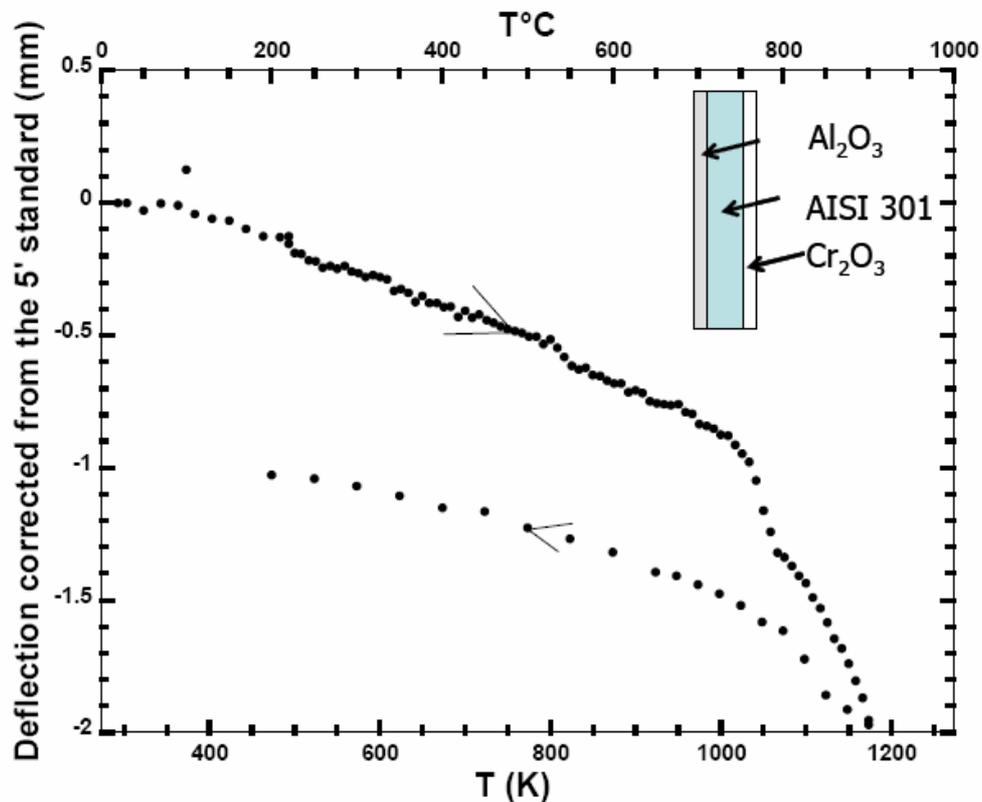


Figure 4.8. Courbe de déflexion pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{acier 301}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ après la soustraction de la contribution associée à l'évolution du film Cr_2O_3 (cercles sur la Figure 4.6).

Le diagramme DRX pour le dépôt d'alumine à la fin du cycle de déflexion est présenté sur la partie supérieure de la Figure 4.9. En accord avec les points singuliers observés sur les courbes de déflexion, la transformation d'un film amorphe en alumine cristallisée a lieu. L'identification précise des phases allotropiques d'alumine est difficile à cause de la proximité de plusieurs positions de diffraction (voir les fiches JCPDS dans la Figure 4.9) combinée avec la forme non affinée des pics. Cependant, la présence de trois espèces correspondant aux aluminés de transition γ , δ et θ semble établie ; la présence de la phase α est suggérée. Afin de déterminer la nature des phases qui sont formées aux points particuliers sur la courbe de déflexion, des films d' Al_2O_3 ont été élaborés sur l'acier 301 dans les mêmes conditions que pour l'échantillon qui a subi l'essai de déflexion et ont été soumis à un recuit dans les mêmes conditions de traitements de déflexion, c'est à dire à 710°C (983K), 770°C (1043K), 790°C (1063K) et à 810°C (1083K). Les diagrammes de diffraction X de ces échantillons sont également rapportés sur la Figure 4.9. On observe que la cristallisation a lieu vers 710°C (983K) et augmente vers 770°C (1043K). Il est possible que différentes aluminés

de transition se forment simultanément à ces températures, bien qu'une identification non ambiguë des phases soit difficile sur ces diagrammes.

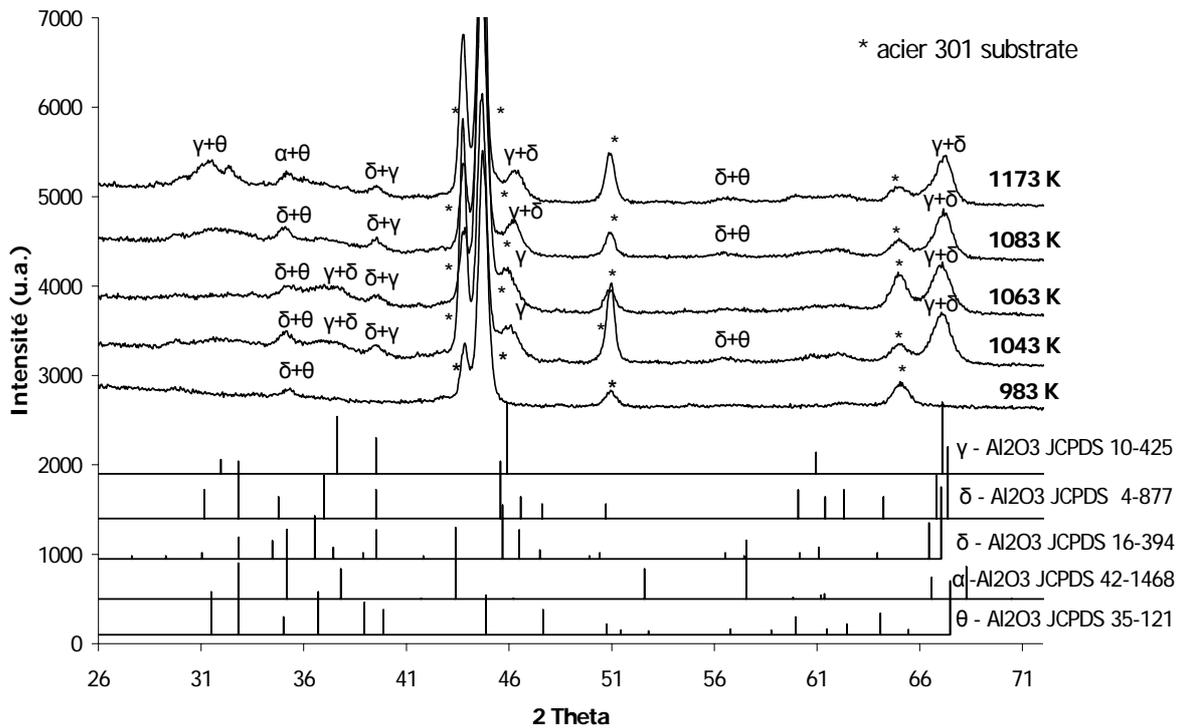


Figure 4.9. Diagrammes de diffraction X de l'échantillon après le cycle de déflexion (diagramme supérieur) et après les traitements thermiques jusqu'aux températures indiquées.

4.1.1.3 Discussion

Dilatation thermique de Cr_2O_3

Le comportement des échantillons de référence illustré dans la Figure 4.6 peut être associé à l'évolution de la cinétique d'oxydation de la face nue du substrat d'acier 301. Plus précisément, les tendances observées pour les deux courbes jusqu'à 550°C (823K) indiquent que, même si un film de Cr_2O_3 se développe sur le substrat, son épaisseur jusqu'à cette température est négligeable comparée à celle de 0,9 μm du film de Cr_2O_3 déjà développé sur l'autre face de l'échantillon. Dans ces conditions, la déflexion positive indique que la dilatation thermique du film protecteur d'oxyde de chrome est inférieure à la dilatation thermique de l'acier, menant ainsi à des efforts de tension dans Cr_2O_3 . La déflexion observée dans cette gamme de température permet la détermination du coefficient de dilatation thermique pour le film de Cr_2O_3 en supposant que celui de l'acier est connu. La contrainte σ_f dans le film de Cr_2O_3 est donnée par l'expression [116] :

$$\sigma_f = D \frac{E_m}{1-\nu_m^2} \frac{e_m^2}{3 e_f L^2} \quad (4.1)$$

où E_m (193 GPa) et ν_m (0,3) sont le module Young et le coefficient de Poisson du substrat métallique, et e_m (0,2 mm) et e_f (0,9 μ m) l'épaisseur du film pour le métal et l'oxyde, respectivement. Les contraintes thermiques élastiques dans un film mince d'oxyde déposé sur un substrat épais métallique peuvent être calculés à partir de l'équation théorique suivante [113, 117, 118] :

$$\sigma_f = - \int_{T_0}^{T_i} \frac{E_f (\alpha_f - \alpha_m)}{(1-\nu_f)} dT \quad (4.2)$$

où E_f (290 GPa), et ν_f (0,28) (valeurs moyennes pour Cr_2O_3 , données dans la littérature [118]) sont le module Young et le coefficient de Poisson de l'oxyde et α_m le coefficient de dilatation thermique pour l'acier 301 ($18,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ entre 20°C (293K) et 600°C (873K)). Cette relation peut être simplifiée en $|\sigma_f| = E_f \Delta\alpha \Delta T$, afin de calculer le coefficient moyen d'expansion. Puis, le coefficient de dilatation thermique de Cr_2O_3 , obtenu à partir de la déflexion D à 550°C (823K) (1,28 mm), s'avère égal à $7,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs proposées dans la littérature pour Cr_2O_3 ; entre $5,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ et $9,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ selon les différents auteurs [118, 119]. Néanmoins, il est plus petit que la valeur de $10,75 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ récemment proposée pour ce type de film de Cr_2O_3 , obtenue par des expériences de déflexion et par spectroscopie Raman [116]. De tels résultats indiquent que les caractéristiques des films d'oxyde peuvent varier selon la nature du substrat, probablement à cause des différences des relations épitaxiales, conduisant à des différences dans l'anisotropie du film.

La déviation dans la direction opposée, observée au-dessus de 550°C (823K), menant à la diminution et même à l'inversion de la déviation préliminaire, est attribuée à l'oxydation accélérée de la face nue de l'acier 301 quand la température augmente. Une telle oxydation mène à un système progressivement symétrique, réduisant progressivement la déviation.

Dilatation thermique et transformations de phase de Al_2O_3

En tenant compte du fait que les films de Al_2O_3 et de Cr_2O_3 ont presque la même épaisseur, la déflexion résultante pendant le chauffage dans la gamme de température où

Al_2O_3 ne subit aucune transformation (c'est à dire jusqu'à une température de dépôt de 550°C (823 K)) devrait être proportionnelle à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de ces deux films d'oxydes. La déflexion positive observée pendant le chauffage jusqu'à 550°C (823K) indique que le coefficient de dilatation thermique de l'alumine est plus important que celui de l'oxyde de chrome, ce qui est en accord avec les données de la littérature [118, 120]. En prenant la valeur précédente pour le coefficient d'expansion de Cr_2O_3 ($7,0 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) et les valeurs 390 GPa et $0,25$ pour le module de Young et le coefficient de Poisson de Al_2O_3 , on obtient $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 14,7 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Cette valeur est un peu plus élevée que celle de $10,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ récemment déterminée pour l'alumine développée sur un alliage FeCrAl (PM2000) [120]. Il faut cependant noter que cette dernière valeur concerne $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ alors que dans notre étude il s'agit d'alumine amorphe.

La déflexion négative observée sur la Figure 4.8 pour le film de Al_2O_3 entre la température ambiante et la température de dépôt est attribuée au fait que le coefficient de dilatation thermique de Al_2O_3 amorphe, $14,7 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, est inférieur à celui de l'acier 301, $18,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. La modification significative de la pente entraînant une déflexion plus négative au-dessus de 710°C (983K) est attribuée au début de cristallisation du film. Cette cristallisation s'accompagne d'une diminution de volume du film due à l'augmentation de la masse volumique qui passe de $3,40\text{ g/cm}^3$ pour Al_2O_3 amorphe à $3,63\text{-}3,66\text{ g/cm}^3$ pour les γ -, δ - et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et finalement à $3,99\text{ g/cm}^3$ pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le début de cristallisation de l'alumine amorphe en alumines de transition, en particulier la phase γ , au-dessus de 710°C (983 K), a été confirmé par les diagrammes de diffraction X et a été illustrée par l'analyse MET.

Cette transformation se produit graduellement entre 710°C (983K) et 790°C (1063K). Pour cette raison, la pente de déflexion devient plus prononcée entre ces deux températures. Le point singulier observé à 790°C (1063K) est attribué à une transformation de phase particulière qui y est initiée. La comparaison entre les diagrammes DRX des films de Al_2O_3 après recuit à 810°C (1083K) ou à 900°C (1173K) et également après un cycle complet de déflexion (Figure 4.9) indique qu'une modification se produit dans la région 2θ comprise en 30 et 40 degrés. Bien que l'identification des pics dans cette région ne soit pas claire, la cristallisation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ peut être identifiée. Cependant, à 900°C (1173K), il faut un traitement thermique prolongé pour obtenir la transformation complète du film en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Huntz *et al.* [120] ont observé qu'un dépôt de Al_2O_3 développé thermiquement sur un alliage FeCrAl devait être maintenu 18 heures à 900°C (1173K) pour se transformer totalement en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.1.1.4 Conclusions.

Des expériences de déflexion dans des conditions anisothermes, associées à la diffraction des rayons X en mode rasant et à des observations au MEB, ont été mises en oeuvre pour étudier l'évolution microstructurale des films de Al_2O_3 amorphe, déposés à 550°C (823K) sur acier 301. Dans le but de préparer les échantillons dissymétriques pour les essais de déflexion, un film de Cr_2O_3 a été développé sur l'acier par traitement thermique à 850°C (1123K) sous air, suivi d'un polissage sur une des deux faces avant le dépôt d' Al_2O_3 . Il a été vérifié que Cr_2O_3 reste stable pendant ces traitements et que la déflexion n'a entraîné ni fissure ou écaillage qui aurait pu modifier l'état de contrainte du film d'alumine ainsi que son comportement.

Ces essais de déflexion ont permis de déterminer les coefficients de dilatation thermique du film protecteur d'oxyde de chrome et des films d'alumine. Le coefficient de dilatation thermique du film de Cr_2O_3 déposé thermiquement est de $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celles fournies dans la littérature, mais elle est inférieure à celle des films Cr_2O_3 déposés thermiquement sur l'acier inoxydable ferritique de type Fe-18Cr-TiNb, probablement à cause d'une orientation de croissance différente du film. Le coefficient de dilatation thermique du film d' Al_2O_3 amorphe déposé est égal à $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valeur plus élevée que celle de l'alumine alpha.

L'étude de la cristallisation de Al_2O_3 amorphe a montré que la vitesse de cristallisation devient significative à partir de 710°C (983 K). À cette température, on observe la formation de Al_2O_3 métastable, principalement $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La transformation de Al_2O_3 métastable en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est peut-être initiée dès 810°C (1083K), mais observée par DRX seulement à 900°C (1173K). Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature et des caractérisations par des techniques classiques en cours sur les transformations de phase d'alumines élaborées par MOCVD.

Enfin, cette étude démontre que la déflexion est un outil puissant pour étudier le comportement des couches minces déposées sur un substrat et, plus particulièrement, pour révéler les transformations qui se produisent dans des films pendant les traitements thermiques.

4.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'absence de diffraction des rayons X par les films déposés en dessous de 700°C et la présence de raies très larges sur le diffractogramme du film déposé à 700°C amènent à se poser la question : ces dépôts sont-ils amorphes ou nanocristallins ? Pour tenter d'y répondre nous les avons examinés en microscopie électronique en transmission. Nous avons alors eu la surprise d'observer que les clichés de diffraction électronique qui évoluaient avec le temps.

La Figure 4.10 présente une série de diffractogrammes d'électrons pour deux échantillons correspondant à des dépôts sur acier sous 100 torr (13,3 kPa). Les images de la rangée supérieure correspondent à un film épais de 300 nm déposé à 350°C (623K) et ceux de la rangée inférieure, à un film épais de 750 nm déposé à 700°C (973K). De gauche à droite, ces diagrammes correspondent à des temps croissant d'exposition au faisceau d'électrons.

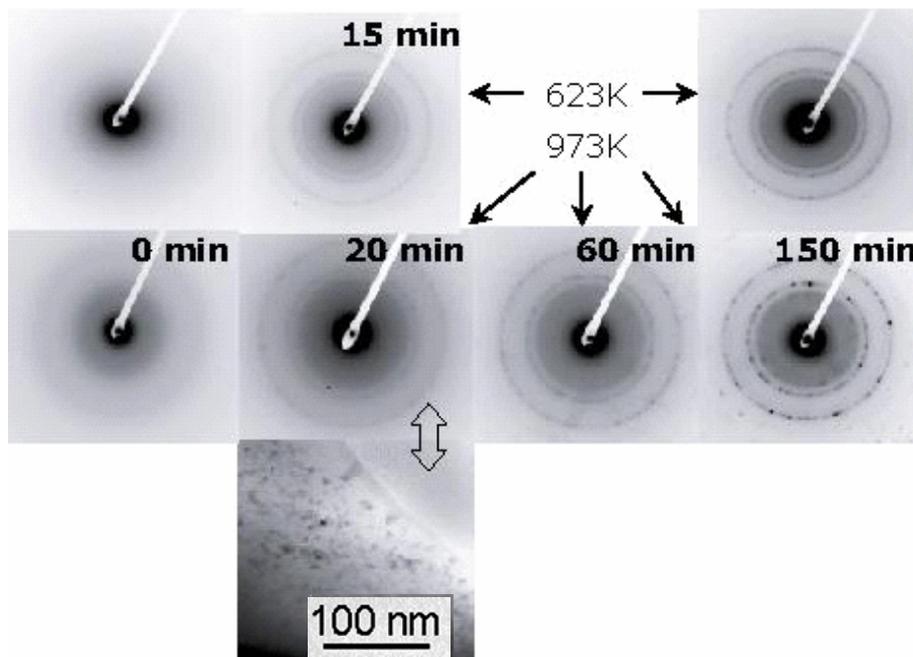


Figure 4.10. Les diagrammes de diffraction électronique après différents temps d'exposition au faisceau d'électrons et la micrographie en champ clair des nano cristaux formés après 20 min.

Les clichés obtenus après les toutes premières minutes d'exposition montrent des anneaux diffus pour le film préparé à 700°C (973K), et aucun anneau pour le film préparé à 350°C (623K). Les micrographies en champ clair correspondantes ne montrent pas la présence des micro- ou de nano cristaux, en accord avec les diffractogrammes de rayons X décrits au Chapitre 3. Après 15 à 20 minutes, des anneaux de diffraction apparaissent faiblement dans les deux cas, et les micrographies en champ clair, comme celles montrées sur la Figure 4.10, indiquent la formation de nano cristaux sur toute l'épaisseur du film. Ces nano

cristaux mesurent 10 nm, au plus. Après 60 minutes, les anneaux sont bien définis ; ils le sont encore davantage au bout de 150 minutes. La nano structure reste qualitativement inchangée après 150 minutes puisque la taille des plus gros cristaux ne dépasse pas 20 nm. On observe un comportement semblable pour le film déposé sur silicium à 15 torr. La cristallisation induite par irradiation d'électrons de films d'alumine amorphe déposés par CVD sur substrat de silicium a été rapportée par Liu *et al.* [121]. Les auteurs ont montré que cette cristallisation ne pouvait pas résulter d'un échauffement local sous l'impact des électrons. Ils proposent que la transformation d'amorphe à cristal résulte de la création de défauts induits par l'impact des électrons. Ils ont aussi déterminé que les cristaux formés étaient de l'alumine α cristallisant dans le système trigonal. Cependant, ils n'ont pas précisé les conditions de croissance de leurs films. Il n'est donc pas possible de pousser plus loin la comparaison entre leur étude et la notre.

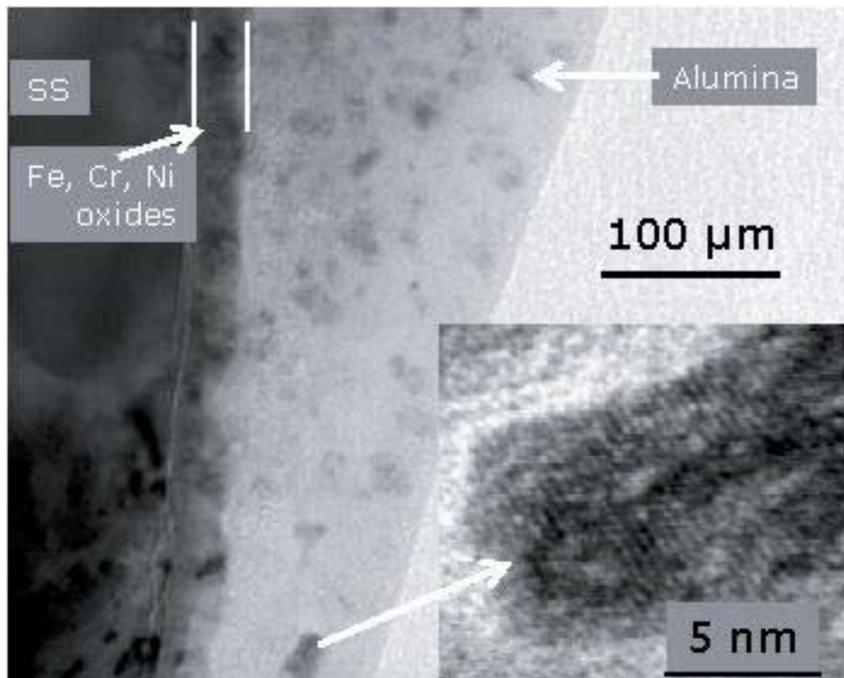


Figure 4.11. Micrographie MET en champ clair d'un ensemble de nano cristaux formés dans un dépôt après 150 minutes d'exposition au faisceau d'électrons. Micrographie en haute résolution d'un nano cristal.

La Figure 4.11 présente une micrographie en champ clair d'une couche déposée sur acier à 700 °C (973 K), et soumise à l'irradiation du faisceau d'électrons dans le MET pendant 150 minutes. On observe, au dessous de l'alumine, une couche de 25 nm d'épaisseur, composée d'oxydes de fer, de chrome et de nickel. Cette couche résulte de l'oxydation superficielle de l'acier au début du dépôt. L'oxydation s'arrête quand une couche compacte d'oxyde d'aluminium s'est formée sur la surface, permettant ainsi au substrat de ne plus être en contact avec l'oxygène. Comme décrit ci-dessus, l'exposition au faisceau d'électrons induit

la cristallisation partielle dans la majeure partie du film, et la croissance de nano cristaux. L'encart sur la Figure 4.11 est une micrographie de haute résolution d'un tel nano cristal. Les diagrammes de diffraction polycristalline ont pu être indexés avec les paramètres de maille et le groupe d'espace donnés sur la fiche JCPDS # 10-425 pour γ -Al₂O₃. Les résultats de l'indexation d'un diffractogramme polycristallin sont donnés dans le Tableau 4.1, qui montre le bon accord entre les distances inter réticulaires mesurées et celles données dans la fiche JCPDS # 10-425. La comparaison des intensités doit être faite avec prudence car la fiche JCPDS se rapporte à la diffraction par des rayons X, non par des électrons. Les facteurs de diffusion atomiques ne sont pas les mêmes. Toutefois il existe une relation entre eux, si bien que l'on peut s'attendre, en l'absence de texture à ce que les intensités soient comparables en valeurs relatives. C'est bien ce que l'on constate. La présence de deux ensembles des points très proches sur quelques anneaux de diffraction révèle sans doute la présence de γ' -Al₂O₃, la déformation quadratique de γ -Al₂O₃ [122].

Tableau 4.1. Comparaison entre les distances inter réticulaires mesurées et les intensités estimées sur un film de diffraction électronique (échantillon polycristallin) et les valeurs correspondantes données dans le fichier JCPDS # 10-425 pour γ -Al₂O₃.

Hkl	1 1 1	2 2 0	3 1 1	2 2 2	4 0 0	5 1 1	4 4 0		4 4 4	7 3 1	8 0 0	8 4 0	8 4 4
d_{hkl} mesurée	-	2,78 ± 0,02	2,38 ± 0,02	2,26 ± 0,02	1,976 ± 0,016	1,515 ± 0,012	1,401 ± 0,011	1,182 ± 0,009	1,136 ± 0,009	1,029 ± 0,009	0,990 ± 0,008	0,877 ± 0,007	0,806 ± 0,006
JCPDS # 10-425	4,56	2,80	2,39	2,28	1,977	1,520	1,395	-	1,140	1,027	0,989	0,884	0,806
I estimée*	-	F	m	F	F	F	F	f	m	Ff	F	f	F
JCPDS #10-425	40	20	80	50	100	30	100	-	10	10	10	10	20

* ff = très faible; f = faible; m = moyen ; F = fort.

Pour confirmer les résultats obtenu en DRX pour les dépôts recuits, nous avons effectué l'analyse MET d'un film d'alumine déposée sur silicium à 480 °C, 5 Torr, puis recuit à 800°C sous courant d'azote (50 sccm) pendant 3 heures.

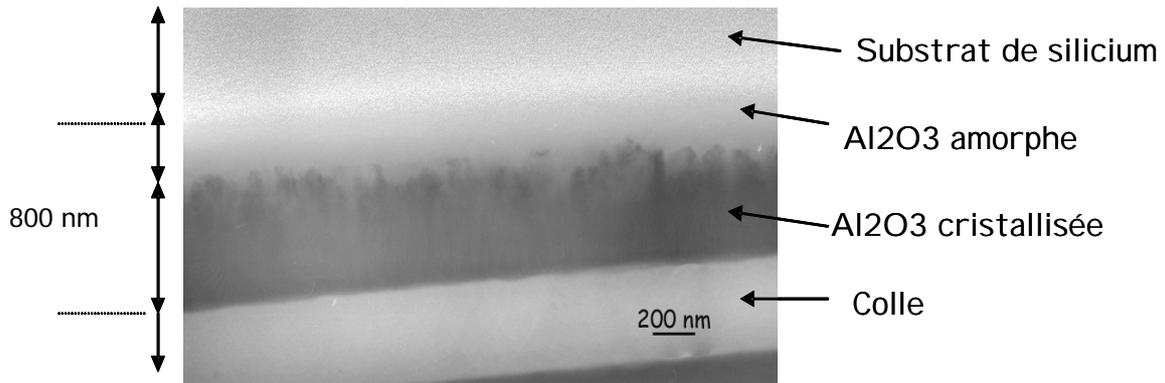


Figure 4.12. Micrographie en coupe transversale (cliché MET) d'un recuit à 800°C pendant 3 heures d'un dépôt de Al_2O_3 sur Si.

On observe que la cristallisation ne se fait pas de manière aléatoire dans le volume du dépôt, mais qu'elle progresse depuis la surface : la micrographie de la Figure 4.12 montre qu'au cours des 3 heures de recuit, le 'front de cristallisation' n'a progressé que sur les deux tiers environ des 800 nm de dépôt. La Figure 4.13 montre un agrandissement des zones cristallisées et visualise la formation de grains allongés.

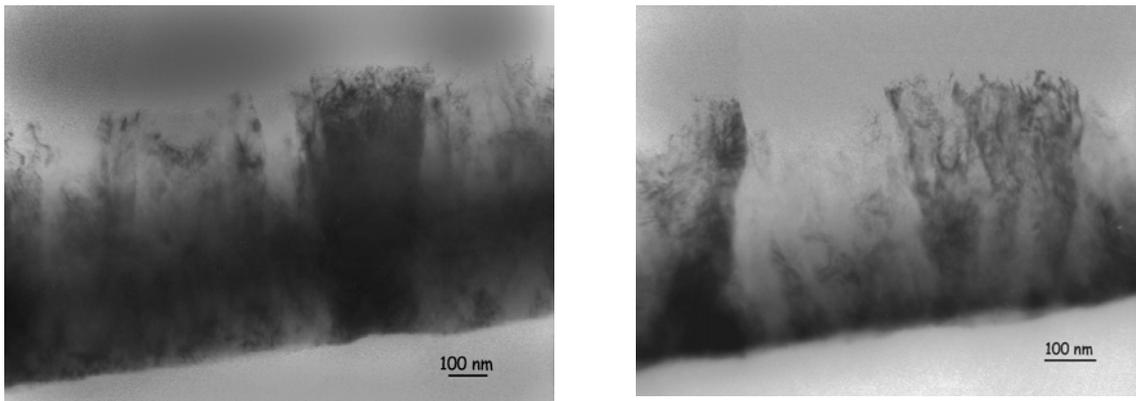
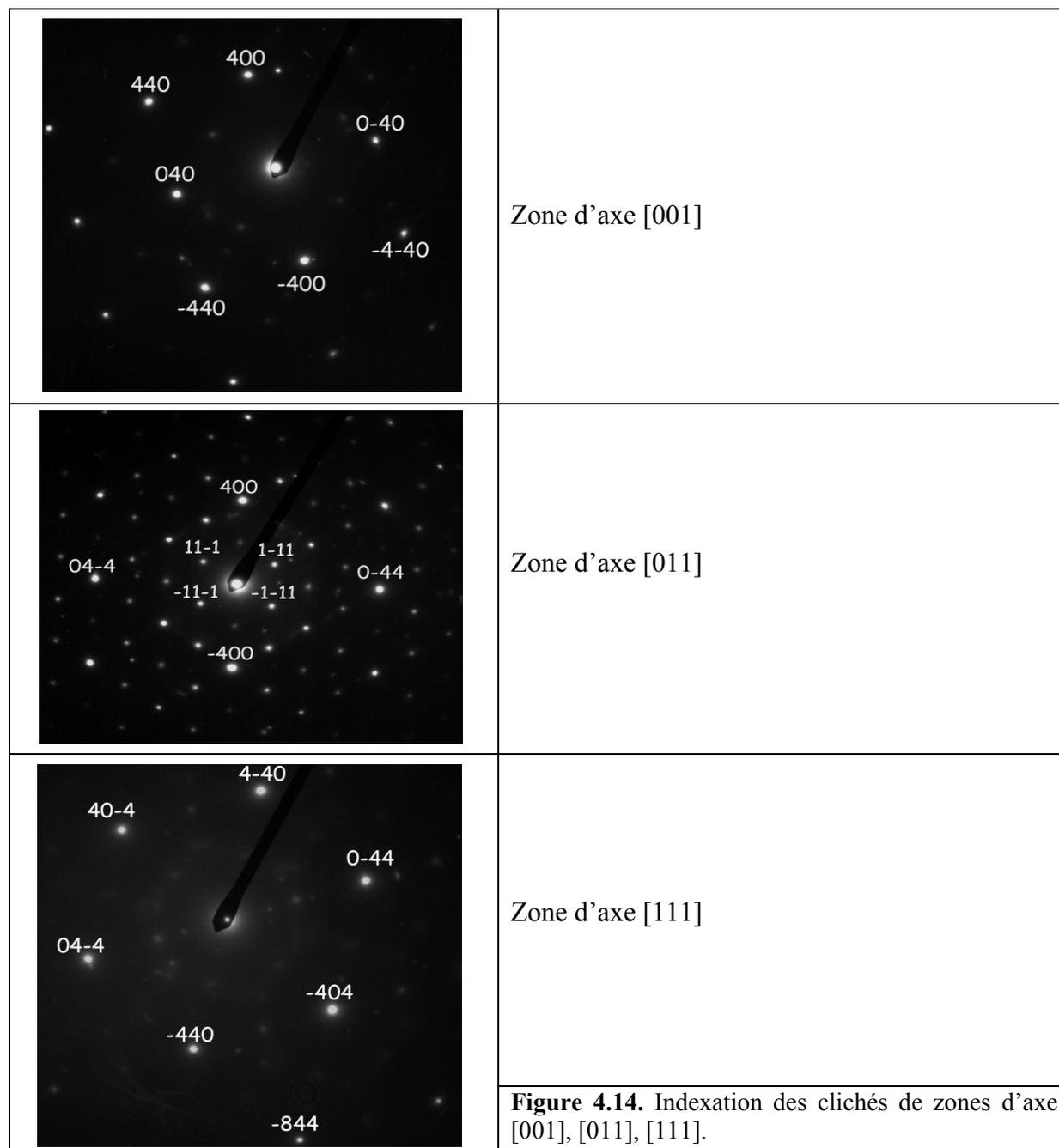


Figure 4.13. Micrographie en coupe transversale (cliché MET) de zones cristallisées dans le dépôt photographié sur la Figure 4.11.

Expérimentalement, la diffraction sur des monocristaux permet de trouver trois zones d'axe [001], [011] et [111] qui correspondent la forme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cubique. Les clichés de zones d'axe [001], [011] et [111] et leur indexation à l'aide du logiciel CARINE sont présentés sur la Figure 4.14. Les distances inter réticulaires mesurées sont en concordance avec les distances inter réticulaires calculées à l'aide du logiciel CARINE (Tableau 4.2).

Tableau 4.2. Comparaison des distances inter réticulaires calculées et mesurées

Indices	d_{hkl} mesurées (Å)	d_{hkl} calculées (CARINE)
0 0 4	1,950	1,975
4 4 0	1,379	1,397
1 1 1	4,57	4,56
2 0 0	3,90	3,952
0 2 2	2,760	2,795



4.2. Protection de l'alliage de titane Ti6242

Dans cette partie du mémoire, nous présentons les premiers résultats d'une étude menée à la fin de la thèse pour explorer la potentialité des films d'alumine obtenus à partir de TIA en tant que revêtements protecteurs de l'alliage de titane Ti6242. Les travaux ont été menés suivant deux voies :

- i. la résistance à la corrosion saline en solution ;
- ii. la résistance à la corrosion saline sous traction à haute température.

Cette partie du travail n'a été possible qu'avec l'aide de partenaires spécialistes des techniques de caractérisation mises en jeu. Ainsi, les essais de résistance à la corrosion saline en solution ont été réalisés au sein de l'équipe *Corrosion et Protection des Matériaux* avec l'aide de Nadine Pébère et de Grégory Boissier. Les essais de corrosion saline sous traction à haute température ont été réalisés au sein de l'équipe *Interfaces et Matériaux Fonctionnels* de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes avec le concours de Jean Denis Beguin. Enfin, les essais de traction sous MEB sont programmés au *Laboratoire de Mécanique et de Physique des Matériaux* à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (Poitiers) par Patrick Villechaise.

4.2.1. Les alliages de titane pour des applications aéronautiques.

Leurs propriétés mécaniques, leur résistance au fluage à des températures élevées, et leur légèreté font des alliages de titane des matériaux attractifs pour l'industrie aéronautique. Leur usage est déjà largement répandu dans ce secteur et bon nombre d'alliages ont été développés pour répondre à des besoins spécifiques des industries aéronautiques. C'est le cas notamment chez les constructeurs de moteurs à turbine, dont les impératifs d'amélioration de rendement et de diminution de la consommation en carburant passent essentiellement par l'allègement des pièces et l'augmentation des températures de service. Or l'extension des alliages de titane à des zones de plus haute température des moteurs ou l'augmentation de la température de fonctionnement des moteurs pose le problème de l'oxydation de ces alliages. La création d'alliages résistants à l'oxydation tout en conservant leurs propriétés mécaniques ne semble pas possible à brève échéance. C'est pourquoi la solution de revêtements protecteurs émerge comme l'une des solutions les plus simples et les plus efficaces.

Parmi les alliages de titane, le Ti6242 a été développé pour les compresseurs dans les moteurs aériens, en raison de sa bonne résistance mécanique spécifique, sa dureté élevée et sa stabilité structurale. La composition massique du Ti6242 est : 86% de titane, 6% d'aluminium, 2% d'étain, 4% de zirconium et 2% de molybdène. Il est constitué essentiellement d'une phase α avec une faible proportion de phase β , stabilisée à la température ambiante par du molybdène, élément bétagène. Le molybdène sert aussi à améliorer la rigidité de l'alliage à haute température. La présence de la phase β confère au Ti6242 des propriétés de résistance au fluage et à la fatigue qui le font retenir pour des applications entre 400 et 600°C [123]. L'addition de 6% d'aluminium stabilise fortement la phase α . L'étain et le zirconium ne jouent pas de rôle notable dans la stabilisation des deux phases respectives, mais constituent des éléments durcisseurs en solution solide. Enfin la combinaison de l'aluminium, de l'étain et du zirconium augmente la résistance au fluage [124]. La masse spécifique du Ti6242 est d'environ 4,5 g.cm⁻³ et la température de transition (α - β)/ β se situe aux alentours de 620°C.

La microstructure du Ti6242 est lamellaire ; elle est obtenue par forgeage dans le domaine (α + β), *i.e.* $T < 620^\circ\text{C}$, suivi d'un recuit de mise en solution [124]. Cette microstructure détermine en grande partie les propriétés de l'alliage. Pour cette raison il est nécessaire lors de la réalisation des revêtements, de ne pas utiliser de plages de température risquant de modifier la microstructure des substrats. Si sa cinétique d'oxydation reste acceptable jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C, au-delà de 500°C, les phénomènes d'oxydation et leurs conséquences (écaillage, fragilisation, etc.) ne peuvent plus être négligés.

L'équipe *Dépôts Chimique en Phase Vapeur* du CIRIMAT s'intéresse depuis 2002 à la mise en oeuvre de revêtements par MOCVD pour la protection de l'alliage de titane Ti6242. Cette activité a été menée dans le cadre du projet national APROSUTIS (Amélioration des propriétés de surface des alliages de titane structuraux en conditions sévères de fonctionnement). Le programme a été soutenu par le Ministère de la Recherche et de l'Industrie dans le cadre du Réseau National Matériaux et Procédés (RNMP) et a réuni industriels et laboratoires académiques. Ainsi, le dépôt par MOCVD de revêtements aluminiformeurs composés d'aluminium et de platine à but protecteur a été réalisé dans le cadre de la thèse de M. Delmas [125]. Ce traitement de surface a permis la diminution d'un ordre de grandeur de la cinétique d'oxydation par rapport à celle de l'alliage nu [126] [127]. Malgré cette amélioration notable, l'application par MOCVD de revêtements métalliques aluminiformeurs nécessite des recherches supplémentaires pour être validée, notamment à

cause de leur rugosité élevée (qui augmente la cinétique d'oxydation dans les régimes transitoires) et de la forte interdiffusion entre l'aluminium du revêtement et le substrat.

L'excellente compacité des couches d'alumine amorphe obtenues à des températures de l'ordre de 400°C, par le procédé présenté dans les chapitres précédents, et sa stabilité microstructurale jusqu'à 700°C, ont révélé l'intérêt potentiel de l'application directe d'une couche d'alumine par MOCVD sur la surface de Ti6242. N'étant pas aluminoforme, le revêtement d'alumine n'est pas autocicatrisant, mais cet inconvénient n'est pas pénalisant dans l'application pressentie. En effet, il s'agit de protéger l'alliage sur la face arrière du rouet du compresseur, cette partie n'étant pas soumise à des chocs et donc à un écaillage par impact mécanique d'éléments étrangers. La Figure 4.15 illustre schématiquement une turbine d'hélicoptère avec, entouré, le compresseur centrifuge qui est susceptible d'être réalisée en divers alliages base titane, dont le Ti6242 revêtu.

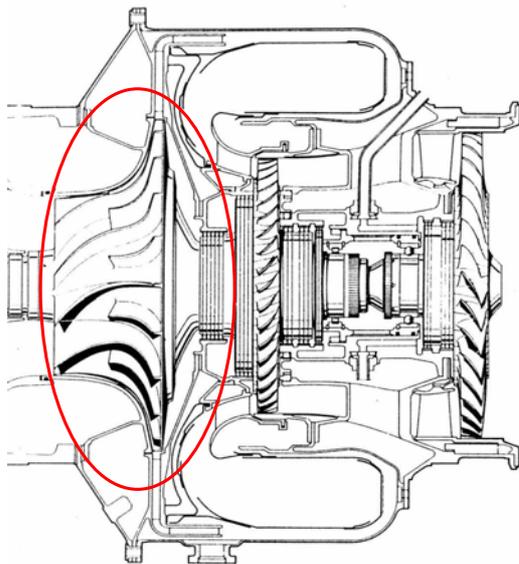


Figure 4.15. Illustration schématique d'une turbine d'hélicoptère et mise en évidence du compresseur centrifuge susceptible d'être réalisé en divers alliages base titane, dont le Ti6242 revêtu.

4.2.2. Résistance à la corrosion saline en solution

Nous cherchons à estimer la résistance à la corrosion en milieu salin de nos échantillons de Ti6242 revêtus. Trois des revêtements retenus ont été déposés à 350°C, 480°C et 750°C et une pression de 5 torr; un quatrième a été déposé à 480°C, puis recuit à 800°C de manière à provoquer sa cristallisation.

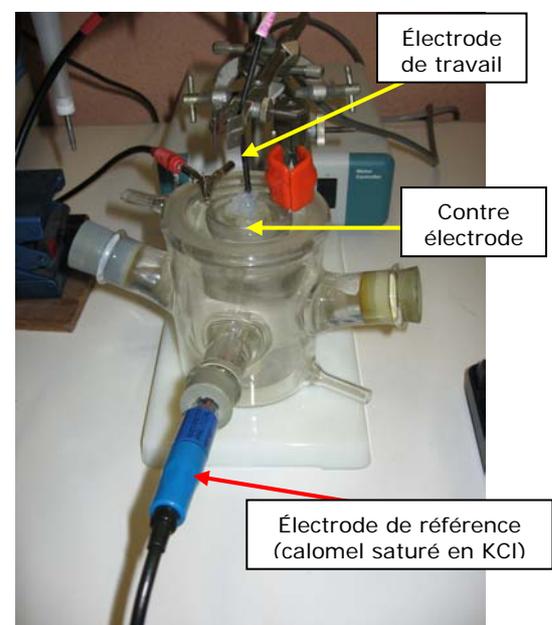
L'étude utilise deux méthodes complémentaires : d'abord des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) conventionnelle, suivies du tracé de la courbe de polarisation des échantillons. La technique SIE est une technique non destructive. Elle permet de déterminer la résistance de polarisation qui donne des informations sur la résistance à la corrosion d'un système. Le tracé des courbes de polarisation est destructif. Il permet de caractériser les réactions électrochimiques qui se passent à la surface (réduction de l'oxygène, corrosion, passivation du métal).

4.2.2.1. Le dispositif expérimental.

Le montage de tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comprend les trois électrodes suivantes (Figure 4.16) :



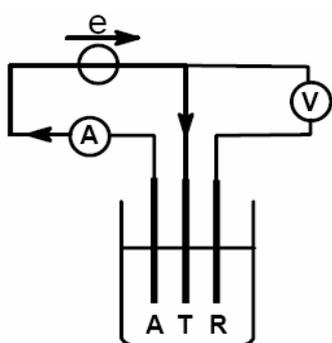
Figure 4.16. Photographies du montage à trois électrodes pour les études de corrosion.



- *électrode de travail* : le substrat Ti6242 recouvert du dépôt à étudier ;
- *électrode auxiliaire en platine* : une grille cylindrique de grande surface entourant l'électrode de travail ;

- *électrode de référence* au calomel saturé, avec comme électrolyte une solution saturée en KCl ;

Les trois électrodes sont reliées à un ensemble Solartron qui constitue la chaîne de mesure (potentiostat-galvanostat, analyseur de réponse en fréquence et filtre passe bas). Le potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (Figure 4.17.). Le générateur de fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir la valeur réelle et imaginaire de l'impédance électrochimique du système. Un oscilloscope permet d'observer indépendamment chaque voie (potentiel et courant) pour contrôler la qualité des signaux analysés et ainsi améliorer les réglages de la chaîne de mesure lors du tracé du spectre d'impédance. Enfin, l'ensemble est piloté par un ordinateur.



R : électrode de référence (E.C.S.)

T : électrode de travail (la surface à étudier)

A : électrode auxiliaire ou contre électrode (Pt ou acier inox)

Figure 4.17. Schéma de principe du montage à trois électrodes.

4.2.2.2 Conditions expérimentales

Préparation de l'électrode de travail

De manière à permettre les mesures électrochimiques, un fil électrique est collé avec de la colle d'argent au dos de chaque dépôt pour permettre la connexion électrique (Figure 4.18). Ensuite, l'électrode de travail est insérée dans un porte échantillon en résine prévu à cet effet et du silicone est ajouté pour isoler la connexion électrique et également pour que seul le dépôt soit en contact direct avec la solution.

Figure 4.18. Photographie de l'électrode de travail.



L'électrode de travail est immergée pendant une heure dans la solution électrolytique afin d'atteindre un état quasi stationnaire. Il s'agit d'une solution de chlorure de sodium à 0,1 M. La masse nécessaire pour chaque préparation a été calculé de la façon suivante :

$$n = CV = m/M, \text{ d'où } m = CVM = 0,1 \times 1 \times 58,44 = 5,844 \text{ g} .$$

Le spectre d'impédance électrochimique est tracé après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion. L'amplitude de la perturbation du signal en potentiel est faible (15 mV). La plage de fréquences étudiée est de 65535 Hz à 7,6 mHz. Lorsque des fréquences parasites nuisent à la mesure, le filtre passe bas permet d'éliminer ces fréquences et d'améliorer le signal de réponse. Dans certains cas, la limite basse fréquences (7,6 mHz) ne peut être atteinte à cause de perturbations trop élevées. La mesure est alors arrêtée à des fréquences supérieures (quelques mHz) dès que le signal de réponse devient instable.

Les courbes de polarisation sont tracées 5 minutes après la fin du tracé du spectre d'impédance pour s'assurer du retour à l'état stable et stationnaire du système étudié. Le retour à la stabilité est vérifié par la mesure du potentiel libre. Les courbes de polarisation sont tracées de part et d'autre du dernier potentiel libre mesuré : -1V/OCP jusqu'à +1 V/OCP. La vitesse de balayage en potentiel est de 0,277 mV/s.

4.2.2.3. *Spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Les diagrammes de Bode obtenus pour les quatre dépôts et le substrat en Ti6242 non traité thermiquement sont présentés sur la Figure 4.19. L'évolution du module de l'impédance en fonction de la fréquence nous permet d'extrapoler la valeur de la résistance de polarisation (R_p), limite basses fréquences. Plus la résistance est grande, plus la vitesse de corrosion du matériau est faible. La comparaison des différentes résistances de polarisation permet d'estimer de façon qualitative quel système est le plus résistant à la corrosion. Les valeurs des résistances de polarisation (R_p) déduites des diagrammes de Bode pour les quatre dépôts et un échantillon de Ti6242 non revêtu sont rassemblées dans le Tableau 4.3.

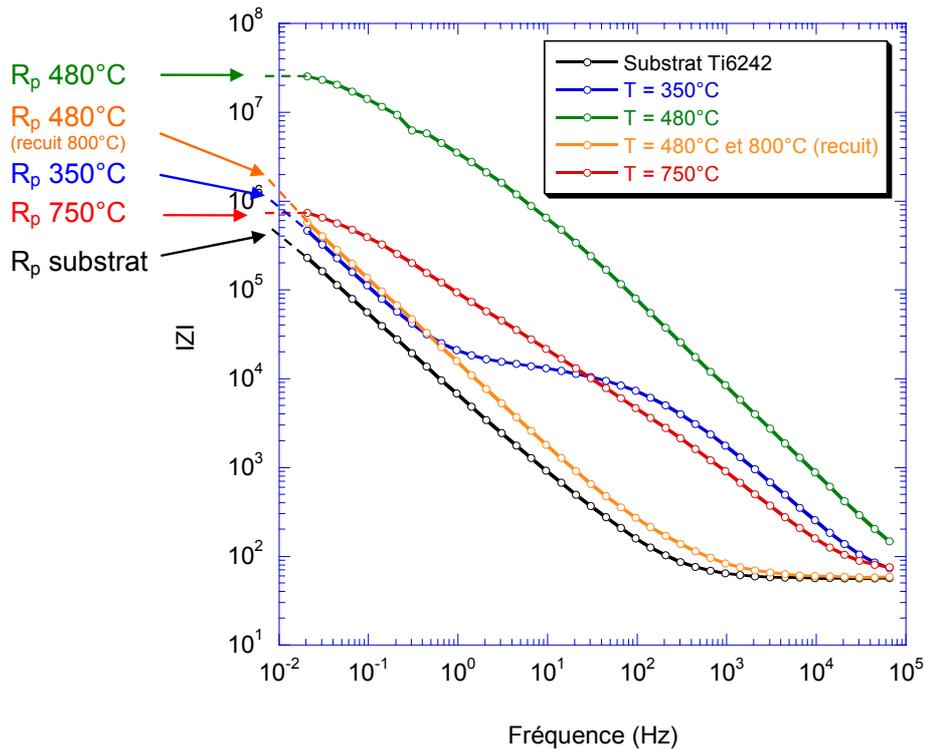


Figure 4.19. Diagrammes de Bode

Tableau 4.3. Résistances de polarisation déduites des diagrammes de Bode pour un échantillon de Ti6242 non revêtu et quatre échantillons revêtus à différentes températures.

Température	Pas de dépôt	350°C	480°C	480°C + 800°C	750°C
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$4 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^7$	$13 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^5$

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. On peut donc proposer le classement qualitatif suivant de résistance à la corrosion :

$$R_p(\text{Ti6242}) < R_p(750^\circ\text{C}) \approx R_p(350^\circ\text{C}) \approx R_p(480 + 800^\circ\text{C}) < R_p(480^\circ\text{C})$$

Au vu de ces résultats, tous les dépôts amènent à une résistance de polarisation plus élevée que celle obtenue avec le substrat non traité. Le dépôt préparé à 480°C paraît de loin le plus résistant, avec une résistance de polarisation voisine de $2,5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les dépôts obtenus à 350°C, 750°C et 480°C avec recuit à 800°C présentent des résistance de polarisation voisines, de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

4.2.2.4. Courbes de polarisation $I = f(E)$.

Les courbes de polarisation obtenues pour les différents dépôts sont présentées sur la Figure 4.20. Ces courbes sont divisées en deux parties, de part et d'autre du potentiel de corrosion :

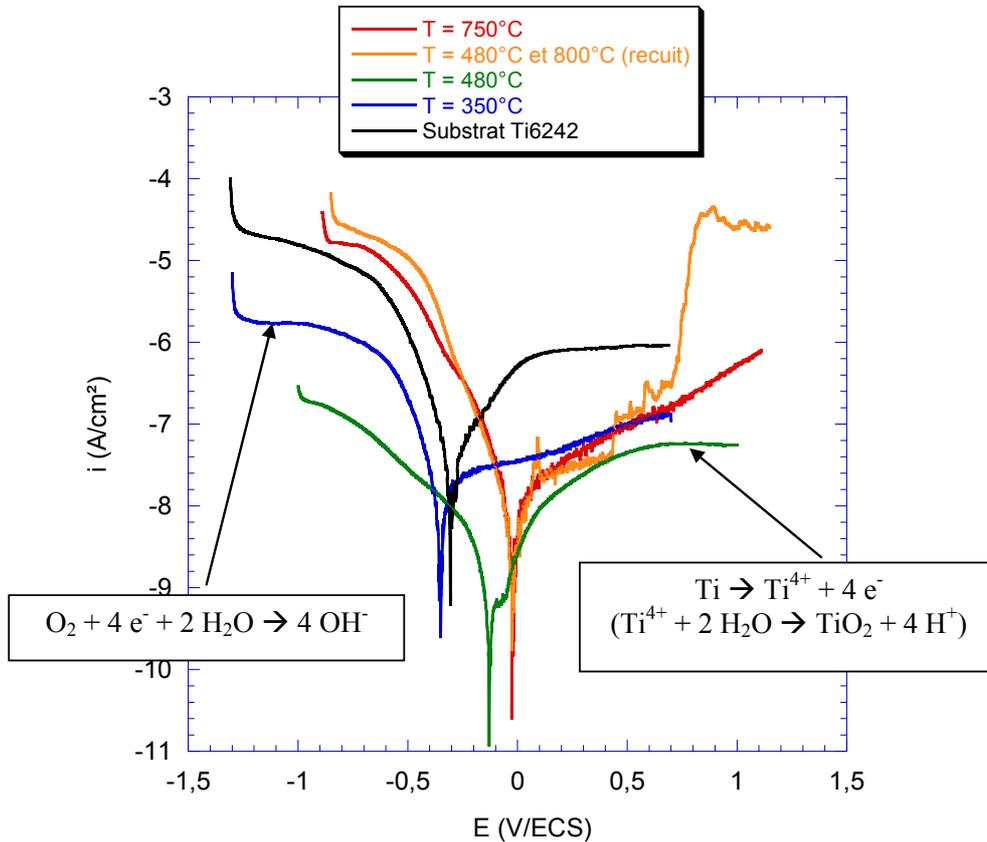
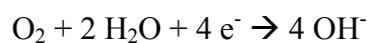


Figure 4.20. Courbes de polarisation

La partie cathodique

La partie cathodique s'étend du potentiel de départ (proche de -1,5 V/ECS) jusqu'au potentiel de corrosion (pic caractéristique). Chaque courbe présente un plateau (début de la polarisation) relativement bien défini caractéristique de la réduction de l'oxygène dissous en solution à la surface de l'électrode de travail. La réaction électrochimique mise en jeu dans un milieu neutre est la suivante :

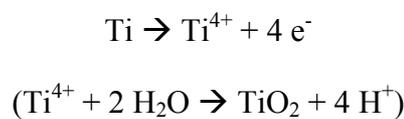


En regardant les différentes courbes, celle qui présente la densité de courant cathodique de réduction de l'oxygène la plus faible (plateau le plus bas) est observée pour le dépôt

préparé à 480°C. Viennent ensuite, par ordre de potentiel croissant, les dépôts obtenus à 350°C, 750°C, 480°C + recuit à 800°C. Le plateau de réduction de l'oxygène de l'alliage non traité s'intercale entre ceux correspondant aux dépôts à 350°C et 750°C.

La partie anodique

La partie anodique s'étend du potentiel de corrosion jusqu'au potentiel final (proche de 1 V/ECS). Toutes les courbes présentent un plateau caractéristique d'un comportement passif. Comme dans le cas de la courbe obtenue avec le substrat en Ti6242, la réaction électrochimique associée est la suivante :



D'après les différentes courbes, les densités de courant passif (densité de courant correspondant à la valeur du plateau) sont approximativement les mêmes quelque soit le dépôt d'alumine. Toutes les courbes obtenues avec les dépôts présentent une densité de courant passif compris entre 10^{-7} et $5 \cdot 10^{-8}$ A/cm², largement inférieure à celle obtenue avec le substrat nu ($i_p = 10^{-6}$ A/cm²). Ceci confirme les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, à savoir que les dépôts confèrent une meilleure résistance à la corrosion.

Il faut cependant remarquer que la courbe obtenue avec le dépôt recuit à 800°C présente une augmentation brutale de la densité de courant anodique vers 0,5 V/ECS puis vers 0,7 V/ECS. Ces augmentations sont caractéristiques de l'apparition d'une nouvelle réaction électrochimique qui reste à déterminer.

L'observation au microscope optique de la surface après polarisation de l'échantillon recuit à 800°C (Figure 4.21) met en évidence plusieurs ruptures locales du dépôt par la présence de fissures et d'un changement de couleur. Sachant que le substrat est un alliage de titane et un métal passif, le contact avec l'électrolyte contenant des ions chlorure pourrait engendrer de la corrosion par piqûres ('maladie' des films passifs) à des potentiels suffisamment élevés. Il est alors fort probable que les réactions électrochimiques issues de la corrosion par piqûres du substrat soient à l'origine de la forte augmentation de la densité de courant anodique observée sur la courbe de polarisation (Figure 4.20).

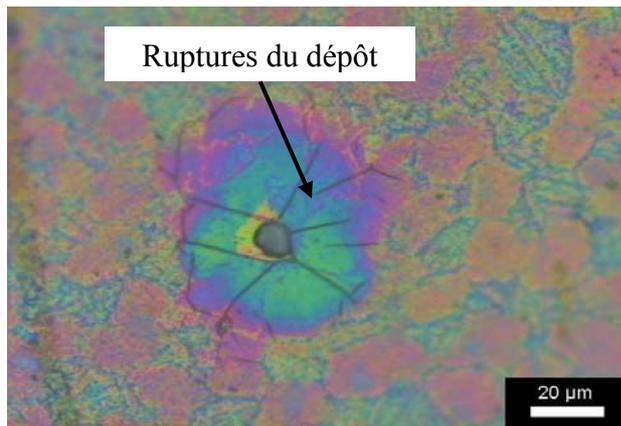


Figure 4.21. Cliché en microscopie optique d'un dépôt réalisé à 480°C et recuit à 800°C.

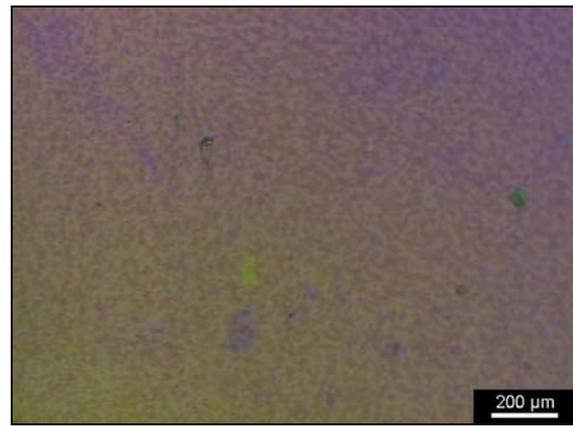


Figure 4.22. Cliché en microscopie optique du dépôt réalisé à 480°C.

Par comparaison, l'observation au microscope optique de la surface du dépôt préparé à 480°C après polarisation (Figure 4.22) montre une surface propre et homogène, sans ruptures locales du dépôt. Il paraît raisonnable de lier cette différence de comportement au fait que le film déposé à 480°C est amorphe, alors que le film recuit à 800°C est cristallisé et contient donc des joints de grains qui favorisent la diffusion et donc la corrosion. Le fait que le film déposé à 350°C, lui aussi amorphe, est moins protecteur que celui déposé à 480°C est peut-être à mettre au compte d'une moins bonne adhérence à cause de la température de dépôt plus basse.

4.2.3. Corrosion saline sous contrainte.

L'opération des turbines d'hélicoptère en environnement d'embruns marins combinée à des contraintes mécaniques dues à des conditions sévères de fonctionnement à haute température peut conduire à la corrosion sévère et à la défaillance ultime des pièces. Il s'est ainsi avéré intéressant d'étudier la résistance à la corrosion des pièces de Ti6242 revêtues d'alumine dans des conditions de température élevée et de traction, en présence de sel de mer, en simulant les conditions opératoires dans des situations extrêmes de fonctionnement.

4.2.3.1 Matériaux et procédé expérimental.

Des disques plans (diamètre 10mm) de Ti6242 ont été polis au papier abrasif SiC de granulation 600. Ils ont été revêtus d'alumine, à 550°C, pendant 40 minutes, sous une pression totale de 15 torr, avec un débit d'azote dans le générateur de vapeur de TIA égal à 100 sccm et un débit d'azote de dilution égal à 950 sccm. Une fois les coupons revêtus, une

goutte d'une solution saline à 35 g de sel de mer par litre d'eau dé-ionisée a été déposée sur leur surface. Un traitement dans un four ouvert pendant 5 minutes à 110°C a permis la cristallisation du sel. Enfin, l'essai de corrosion proprement dit a consisté à maintenir les échantillons dans le four, sous circulation d'air, à 540°C, pendant 100 heures. La Figure 4.23 illustre schématiquement le protocole opératoire. Une fois traités, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée pour éliminer le sel résiduel avant d'être observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage. Des caractérisations préliminaires des produits de corrosion ont été réalisées par EDS et DRX à l'ENI Tarbes.



Figure 4.23. Présentation schématique du substrat avec la goutte d'eau salée (à gauche) et de la configuration de l'essai sans chargement mécanique (à droite).

Des éprouvettes cylindriques de traction (diamètre 4,5 mm, longueur 45 mm) ont été revêtues dans leur partie utile (centrale) suivant les mêmes conditions que les substrats plans. Le dépôt de sel a été effectué comme décrit ci-dessus.

La Figure 4.24 illustre schématiquement le dispositif expérimental utilisé. Les échantillons salés ont été testés sur un banc vertical de traction dans des conditions de cyclage thermique. Les conditions adoptées étaient : maintien sous traction de 450 Mpa à l'air, à 520°C, pendant 24 h, suivi d'un refroidissement à l'extérieur du four à la vitesse moyenne de 150°C/h. Ce cycle a été appliqué quatre fois, conduisant à une durée totale de maintien en température de 100 h.

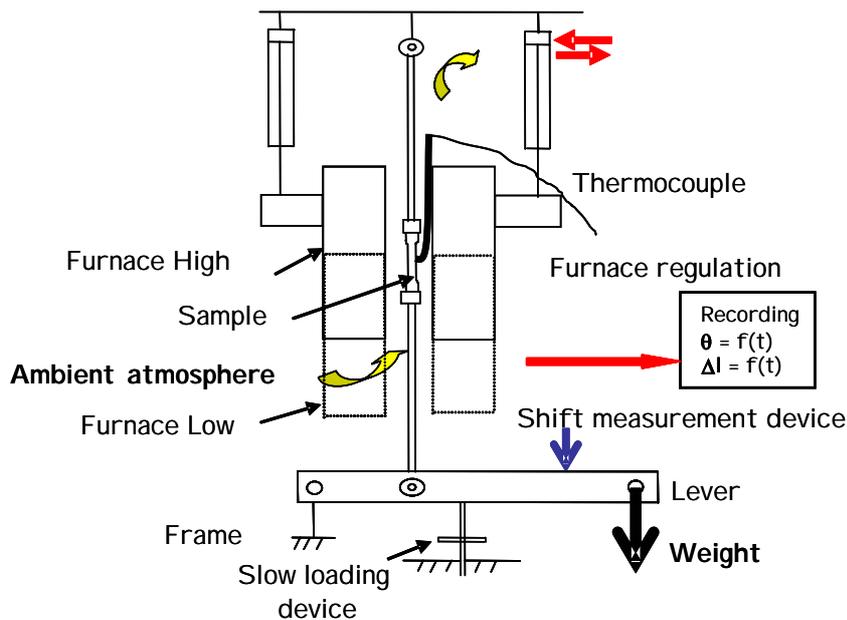


Figure 4.24. Dispositif expérimental utilisé pour les essais de corrosion saline sous traction en température.

4.2.3.2. Résultats.

La Figure 4.25 présente une section métallographique d'un coupon revêtu à l'endroit où se trouvait le dépôt de sel, après traitement thermique sans traction. Il n'est pas possible d'observer de traces d'attaque saline de la surface. Il apparaît que le revêtement reste intact suite à un tel essai. Cette conclusion a été confirmée par observation de la surface au microscope optique. D'autres revêtements, notamment SiC et Si₃N₄ élaborés par PVD et testés dans les mêmes conditions [128], présentent des piqûres de surface et rugosité de la surface en section transverse correspondant à une érosion de l'alliage.

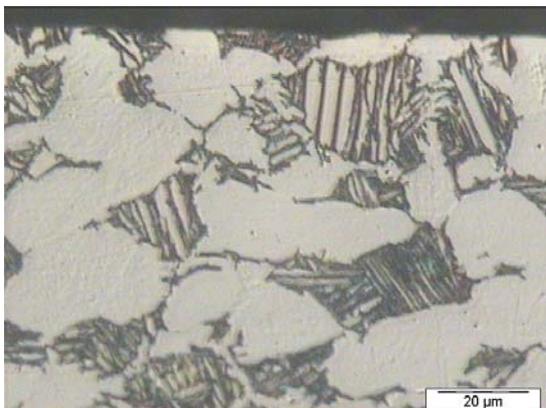


Figure 4.25: Morphologie de la surface du dépôt d'Al₂O₃ lavée avec de l'eau après attaque saline à 540°C pendant 100h.

La Figure 4.26 présente deux photographies de l'éprouvette Ti6242 non revêtue. Celle de gauche a été prise avant essai et montre la tache due au dépôt de sel. Celle de droite a été

prise après essai. La combinaison des contraintes thermomécanique et chimique a provoqué la formation de fissures à l'endroit où le sel a été déposé, conduisant à la défaillance de l'échantillon. La défaillance a eu lieu après seulement 39 h d'essai.

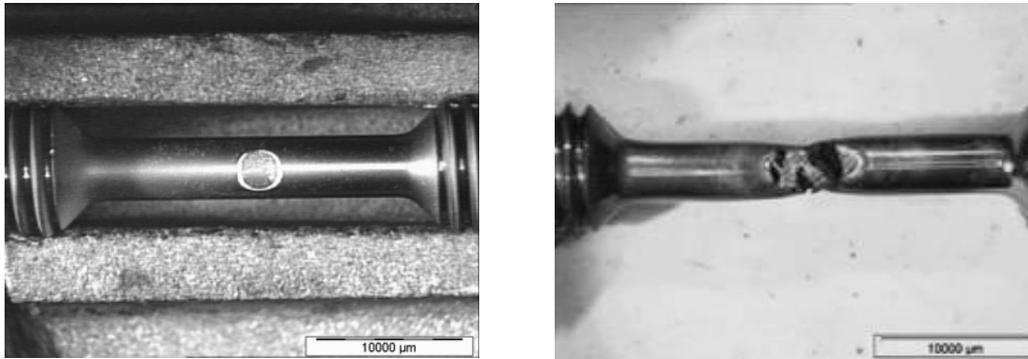


Figure 4.26. Alliage Ti6242 non revêtu. Photographies de l'éprouvette cylindrique avant l'essai de traction, montrant le dépôt de sel (gauche), et après l'essai de traction (droite).

La partie haute de la Figure 4.27 montre deux photographies de l'éprouvette revêtue, après 100 h d'essai. L'échantillon a conservé son intégrité. La zone de dépôt de sel est intacte. On note seulement deux fissures apparues près de la périphérie de la trace du dépôt. Une micrographie MEB de ces fissures est montrée à la partie basse de la Figure 4.27. Il s'avère qu'elles se sont produites dans les stries d'usinage de l'éprouvette. On peut donc les attribuer à la sollicitation thermomécanique et non à l'effet combiné de la corrosion sous contrainte.

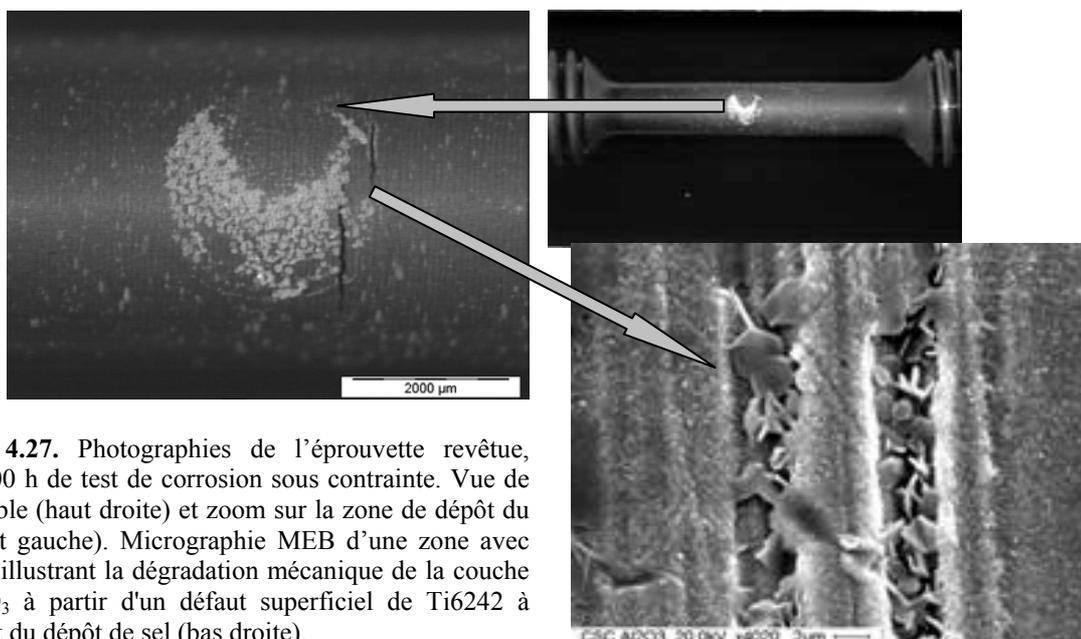


Figure 4.27. Photographies de l'éprouvette revêtue, après 100 h de test de corrosion sous contrainte. Vue de l'ensemble (haut droite) et zoom sur la zone de dépôt de sel (haut gauche). Micrographie MEB d'une zone avec fissures illustrant la dégradation mécanique de la couche d' Al_2O_3 à partir d'un défaut superficiel de Ti6242 à l'endroit du dépôt de sel (bas droite).

Des analyses préliminaires par les techniques DRX et EDS ont révélé que les produits principaux de corrosion sont l'aluminate de sodium (NaAlO_2) et la phase spinelle (de type MgAl_2O_4). Aucun produit riche en Cl n'a été détecté.

4.2.3.3. Conclusions et perspectives.

La résistance de l'alliage Ti6242 revêtu de Al_2O_3 à la corrosion saline sous contrainte été évaluée à une température proche de la température limite de fonctionnement du compresseur dans les turbines d'hélicoptère. La tenue de la pièce a été multipliée par un facteur 2,5 au moins par rapport à la pièce non revêtue, soumise à la même sollicitation. Les défauts de surface de l'éprouvette de Ti6242 sont la cause principale des dommages subis par les échantillons testés. Il est à noter que le revêtement MOCVD Al_2O_3 présente la meilleure résistance parmi d'autres revêtements, élaborés par diverses méthodes. Néanmoins, ces résultats sont préliminaires et sont donnés à titre indicatif. Des études détaillées dédiées au comportement des systèmes Ti6242 / Al_2O_3 en corrosion, corrosion sous contrainte et oxydation isotherme et cyclique sont nécessaire pour leur validation.

Mentionnons qu'une troisième voie d'investigation a été initiée. Elle concerne l'étude des caractéristiques d'adhérence des interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6242}$ par des essais de traction à température ambiante sous MEB. Les échantillons ont été élaborés mais, faute de temps, les essais sont programmés après la soutenance de la thèse. Les travaux préparatoires sont décrits dans l'annexe B.

Conclusions Générales

L'objet de cette étude a été l'analyse et la compréhension du procédé MOCVD qui conduit du tri-isopropoxyde d'aluminium aux différents oxydes d'aluminium et l'amorce d'un travail sur les propriétés de protection que ces films confèrent à des matériaux d'intérêt technologique.

Les dépôts ont été réalisés dans un réacteur horizontal à mur chaud, sous une pression de quelques torr et à des températures comprises entre 350° et 700 °C. Les substrats utilisés sont d'intérêt technologique (acier inoxydable 304L, acier 301, alliage de titane Ti6242) et académique pour faciliter la caractérisation des dépôts (silicium, silice).

Bien que le TIA soit le plus utilisé des précurseurs pour la MOCVD de l'alumine, son emploi s'avère délicat. Une certaine dispersion caractérise les données trouvées dans la littérature sur sa structure et son comportement thermique, notamment les mesures de tension de vapeur en fonction de la température. Il s'est ainsi avéré nécessaire d'effectuer une étude exhaustive de ses caractéristiques physico-chimiques et de ses propriétés de transport. Il a été montré que son état physicochimique évolue au cours des différents stades de stockage et d'utilisation.

Les films déposés ont été soumis à différentes techniques d'analyse et de caractérisation : EPMA, EDS, ERDA, RBS, DRX, MEB, FTIR, ATG, AFM. La composition des films préparés par décomposition thermique du précurseur transporté par de l'azote sec dépend de la température : à 350°C, le dépôt est constitué d'AlO(OH) amorphe ; au-dessus de 415°C, il est constitué d'alumine Al₂O₃ amorphe ; entre 350°C et 415°C, le dépôt se comporte comme un mélange des deux espèces. Les dépôts obtenus à 700 °C présentent un début de cristallisation. Les films déposés sont transparents, lisses, exempts de carbone et épousent parfaitement la surface du substrat. Un recuit à 800 °C pendant 1 h conduit à la cristallisation complète de couches en alumine gamma. La transition entre les dépôts hydroxylés et les dépôts d'alumine est marquée par une forte augmentation de la rugosité : les premiers sont lisses, avec une rugosité de l'ordre de 0,8 à 0,9 nm ; la rugosité des seconds est de quatre à cinq fois plus élevée.

L'addition de vapeur d'eau dans la phase réactive permet d'obtenir uniquement des dépôts d'Al₂O₃ amorphe ou nanocristallisée sur tout le domaine de température étudié. Ceci est attribué à l'augmentation de la réactivité du TIA permettant ainsi de diminuer la température de dépôt de l'alumine pure.

La cinétique de croissance des films a été mesurée en fonction de la température de dépôt. La reproductibilité du diagramme de type Arrhenius élaboré est subordonnée à l'évolution des caractéristiques du TIA avec la durée d'utilisation. On distingue deux régimes cinétiques en fonction de la température. Le passage de l'un à l'autre a lieu vers 400-420°C. Il est remarquable de constater que le régime haute température correspond au dépôt de Al_2O_3 pur alors que le régime basse température correspond aux dépôts hydroxylés. La vitesse de croissance des films obtenus en présence de vapeur d'eau augmente régulièrement avec la température.

Les transformations nanostructurales des couches d'alumine hydroxylée ont été étudiées en fonction de la température par la technique de déflexion de lames dissymétriques. Ces expériences ont permis de déterminer le coefficient d'expansion thermique de l'alumine amorphe. La valeur obtenue, de $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est supérieure à celles des alumines cristallisées. Il a été également montré que la cinétique de cristallisation devient significative à partir de 710 °C. Cette température correspond au début de formation d'alumine gamma. La formation d'alumine alpha est effective à 900 °C mais elle peut être initiée probablement dès 810 °C. Enfin, le phénomène de cristallisation en alumine gamma sous le faisceau d'électrons en microscopie électronique en transmission a été observé et étudié.

Pour explorer la potentialité des films d'alumine en tant que revêtements protecteurs de l'alliage de titane Ti6242, les travaux ont été menés suivant deux voies : la résistance à la corrosion saline en solution et la résistance à la corrosion saline sous traction à haute température. Il a été montré que les revêtements d'alumine amorphe sur Ti6242, obtenus à 480°C présentent un comportement électrochimique particulièrement protecteur. Ces performances ont été confirmées par des essais en température. En effet, la tenue en corrosion de pièces de Ti6242 revêtues d'alumine est au moins égale à celle obtenue avec d'autres revêtements céramiques élaborés par des méthodes physiques de dépôt. Enfin, des éprouvettes ont été élaborées pour l'étude de l'adhérence des interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6242}$ par des essais de traction à température ambiante sous MEB. Faut de temps, les essais sont programmés après la soutenance de la thèse.

Des nombreuses perspectives se dégagent de cette thèse à caractère exploratoire. Tout d'abord, il s'agit de fiabiliser le procédé par des études supplémentaires du vieillissement du précurseur. Deux points paraissent plus particulièrement importants à approfondir. Le premier concerne la détermination précise de sa tension de vapeur et de son évolution en fonction du temps. Un dispositif de mesure de tension des vapeurs est actuellement en phase de test au

laboratoire. Le second point concerne l'étude du mécanisme de décomposition du TIA qui conduit aux différents dépôts obtenus suivant les conditions expérimentales.

Il est également nécessaire de confirmer les résultats prometteurs de la tenue en corrosion conférée aux différentes pièces, d'étendre les analyses pour étudier le comportement en oxydation sous air et, si les résultats sont effectivement satisfaisants, de considérer la protection d'autres alliages d'intérêt applicatif. Enfin, il serait intéressant de pouvoir élaborer par ce procédé des films pour des applications en catalyse hétérogène. En effet, le mécanisme de décomposition du TIA conduit à la formation d'alumine gamma, composé lamellaire à grande surface spécifique. Il s'agit dans ce cas de mettre en place un procédé MOCVD qui, tout en étant similaire à celui qui a fait l'objet de la présente étude, conduirait à des revêtements présentant des caractéristiques différentes voire opposées de celles présentées ici. L'élaboration d'alumines à grande surface spécifique par des voies analogues quoique différentes à première vue a déjà été rapportée dans la littérature et des leviers sont identifiés pour infléchir le procédé vers le type de revêtement visé.

Bibliographie

- [1]. <http://aluminium.hot.lu/alumine>.
- [2]. <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/F/Alumine.HTML>,
- [3]. <http://www.ceramic-center.com/alumine.php>,
- [4]. I. Levin and D. Brandon, *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*, J. Am. Ceram. Soc., vol.81(8), p. 1995-2012, 1998
- [5]. A.A. Girginov, A.S. Zahariev and M.S.Machkova, *Kinetic formation of complex anodic oxide films on aluminium.*, Mater. Chem. Phys., vol.76, p. 274-278, 2002
- [6]. J.W. Lee, C.W. Won, B.S. Chun and H.Y. Sohn, *Dip coating of alumina films by the sol-gel method.*, J. Mater. Res. B, vol.8, p. 3151-3157, 1993
- [7]. J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch and P. Gluszek, *Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method*, Thin Solid Films, vol.349, p. 186, 1999
- [8]. R. Strobel and e. al., *Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation.*, Journal of Catalysis, vol.213(2), p. 296-304, 2003
- [9]. J. Tikkanen, K.A. Gross, C.C. Berndt, V. Pitkanen, J. Keskinen, S. Raghu, M. Rajala and J. Karthikeyan, *Characteristics of the liquid flame spray process*, Surface & Coatings Technology, vol.90, p. 210-216, 1997
- [10]. P. Fauchais, A.Vardelle and B.Dussoub, *Quo vadis thermal spraying?*, J. Therm. Spray Techn., vol.10, p. 44-66, 2001
- [11]. N. Li, J.P. Allain and D.N. Ruzic, *Enhancement of aluminium oxide physical vapor deposition with a secondary plasma*, Surf. Coat. Technol., vol.149, p. 161-170, 2002
- [12]. M. Halvarsson and S.Vuorinen, Surf. Coat. Technol., vol.76-77, p. 287, 1995
- [13]. K.L. Choy and H.K.Seh, *Fabrication of Ni-Al₂O₃-based reforming catalyst using flame-assisted vapour deposition.*, Materials Science and Engineering, vol.281(1-2), p. 253-258, 2000
- [14]. C. Taschner, B. Ljungberg, I. Endler and A. Leonhardt, *Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by pulsed d.c. PACVD*, Surface & Coatings Technology, vol.116-119, p. 891-897, 1999
- [15]. A. Schutze and D.T.Quinto, *Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films*, Surf. Coat. Technol., vol.162, p. 174, 2003
- [16]. J.M. Schneider, W.D. Sproul and A. Matthews, *Reactive ionized magnetron sputtering of crystalline alumina coatings*, Surface & Coatings Technology, vol.98, p. 1473-1476, 1998
- [17]. J. Xue and W. Zhao, *Properties of IBAD alumina coatings of different thicknesses*, Surface & Coatings Technology, vol.103-104, p. 74-77, 1998
- [18]. E. Fredriksson and J.-O. Carlsson, *Chemical vapour deposition of aluminium oxides from various gas mixtures*, Journal of Chemical Vapor Deposition, vol.1, p. 333-417, 1993
- [19]. J.A. Aboaf, *Deposition and properties of aluminum oxide obtained by pyrolytic decomposition of an aluminum alkoxide*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science, vol.114(9), p. 948-952, 1967
- [20]. T. Maruyama and T. Nakai, *Aluminium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminium 2-ethylhexanoate*, Appl. Phys. Lett., vol.58(19), p. 2079-2080, 1991

- [21]. V.A.C. Haanappel, H.D.v. Corbach, T. Fransen and P.J. Gellings, *Corrosion resistant coatings (Al_2O_3) produced by metal organic chemical vapour deposition using aluminium-tri-sec-butoxide*, Thin Solid Films, vol.230(2), p. 138-144, 1993
- [22]. V.A.C. Haanappel, H.D.v. Corbach, T. Fransen and P.J. Gellings, *The effect of thermal annealing on the properties of alumina films prepared by metal organic chemical vapour deposition at atmospheric pressure*, Surface and Coatings Technology, vol.64, p. 183-193, 1994
- [23]. V.A.C. Haanappel, H.D.v. Corbach, T. Fransen and P.J. Gellings, *Properties of alumina films prepared by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition*, Surface and Coatings Technology, vol.72, p. 13-22, 1995
- [24]. V.A.C. Haanappel, J.B. Rem, H.D.v. Corbach, T. Fransen and P.J. Gellings, *Properties of alumina films prepared by metal - organic chemical vapour deposition at atmospheric pressure in the presence of small amounts of water*, Surface & Coatings Technology, vol.72, p. 1-12, 1995
- [25]. D.-H. Kuo, B.-Y. Cheung and R.-J. Wu, *Growth and properties of alumina films obtained by low - pressure metal-organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, vol.398-399, p. 35-40, 2001
- [26]. P. Moravec, J. Smolik and V.V. Levdansky, *Fine particles synthesis by decomposition of aluminium tri-sec-butoxide vapour*, J. Aerosol. Sci., vol.28, Suppl. 1, p. S481-S482, 1997
- [27]. V.A.C. Haanappel, D.v.d. Vendel, H.D.v. Corbach, T. Fransen and P.J. Gellings, *The effect of thermal annealing on the properties of thin alumina films prepared by low pressure metal - organic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, vol.256, p. 8 - 12, 1995
- [28]. J.H. Kim, G.J. Choi, J.K. Lee, S.J. Sim, Y.D. Kim and Y.S. Cho, *A novel precursor for the sol-gel and CVD methods to prepare alumina permselective membranes*, Journal of Materials Science, vol.33, p. 1253-1262, 1998
- [29]. T. Maruyama and S. Arai, *Aluminium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminium acetylacetonate*, Appl. Phys. Lett., vol.60(3), p. 322-323, 1992
- [30]. M. Pulver, W. Nemetz and G. Wahl, *CVD of ZrO_2 , Al_2O_3 and Y_2O_3 from metalorganic compounds in different reactors*, Surface and Coatings Technology, vol.125, p. 400-406, 2000
- [31]. M.P. Singh and S.A. Shivashankar, *Low-pressure MOCVD of Al_2O_3 films using aluminium acetylacetonate as precursor : nucleation and growth*, Surface & Coatings Technology, vol.161, p. 135-143, 2002
- [32]. Q.-Y. Shao, A.-D. Li, H.-Q. Ling, D. Wu, Y. Wang, Y. Feng, S.-Z. Yang, Z.-G. Liu, M. Wang and N.-B. Ming, *Growth and characterization oh Al_2O_3 gate dielectric films by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition*, Microelectronic Engineering, vol.66(1-4), p. 842-848, 2003
- [33]. S.K. Pradhan, P.J. Reucroft and Y. Ko, *Crystallinity of Al_2O_3 films deposited by metalorganic chemical vapor deposition*, Surface & Coatings Technology, vol.176, p. 382-384, 2004
- [34]. J.C. Nable, S.L. Suib and F.S. Galasso, *Metal organic chemical vapor deposition of Al_2O_3 and Cr_2O_3 on nickel as oxidation barriers*, Surface & Coatings Technology, vol.186, p. 423-430, 2004
- [35]. Q.T. Nguyen, J.N.K. Jr. and S.H. Ehrman, *Hybrid gas-to-particle conversion and chemical vapor deposition for the production of porous alumina films*, Thin Solid Films, vol.410, p. 42-52, 2002

- [36]. J.S. Kim, A. Marzouk, P.J. Reucroft, J.D. Robertson and J. C. E. Hamrin, *Effect of water vapor on the growth of aluminium oxide films by low pressure chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, vol.230(2), p. 156-159, 1993
- [37]. Q.B.A. Ajayi, M.S. Akanni, J.N. Lambi, C. Jeynes and J.F. Watts, *Compositional studies of various metal oxide coatings on glass*, Thin Solid Films, vol.185, p. 123-136, 1990
- [38]. Q.B.A. Ajayi, M.S. Akanni, H.D. Burrow, J.N. Lambi, O. Osasona and B.P. Podor, *Preparation and optical characterization of pyrolytically deposited thin films of some metal oxides*, Thin Solid Films, vol.138(1), p. 91-95, 1986
- [39]. J.C. Nable, M.K. Gulbinska, M.A. Kmetz, S.L. Suib and F.S. Galasso, *Aluminium oxide and chromium oxide coatings on ceramic fibers via MOCVD*, Chem. Mater., vol.15, p. 4823-4829, 2003
- [40]. G.A. Battiston, G. Carta, G. Cavinato, R. Gerbasi, M. Porchia and G. Rossetto, *MOCVD of Al₂O₃ films using new dialkylaluminium acetylacetonate precursors: growth kinetics and process yields*, Chem. Vap. Deposition, vol.7(2), p. 69-74, 2001
- [41]. W. Koh, S.-J. Ku and Y. Kim, *Chemical vapor deposition of Al₂O₃ films using highly volatile single sources*, Thin Solid Films, vol.304, p. 222-224, 1997
- [42]. M. Natali, G. Carta, V. Rigato, G. Rossetto, G. Salmaso and P. Zanella, *Chemical, morphological and nano-mechanical characterizations of Al₂O₃ thin films deposited by metal organic chemical vapour deposition on AISI 304 stainless steel*, Electrochimica Acta, vol.50, p. 4615-4620, 2005
- [43]. F. Guidi, G. Moretti, G. Carta, M. Natali, G. Rossetto, Z. Pierino, G. Salmaso and V. Rigato, *Electrochemical anticorrosion performance evaluation of Al₂O₃ coatings deposited by MOCVD on an industrial brass substrate*, Electrochimica Acta, vol.50, p. 4609-4614, 2005
- [44]. D. Barreca, G.A. Battiston, R. Gerbasi and E. Tondello, *Al₂O₃ thin films from aluminium dimethylisopropoxide by metal-organic chemical vapour deposition*, J. Mater. Chem., vol.10, p. 2127-2130, 2000
- [45]. M.T. Duffy, J.E. Carnes and D. Richman, *Dielectric and interface properties of pyrolytic aluminum oxide films on silicon substrates*, Metallurgical Transactions, vol.2, p. 667-672, 1971
- [46]. M.T. Duffy and A.G. Revesz, *Interface properties of Si-(SiO₂)-Al₂O₃ structures*, J. Electrochem. Soc., vol.117(3), p. 372-377, 1970
- [47]. M.T. Duffy and W. Kern, *Chemical vapor deposition of aluminium oxide films from organo-aluminium compounds*, RCA Reviews, vol.31, p. 754-770, 1970
- [48]. T. Ito and Y. Sakai, *The GaAs inversion-type MIS transistors*, Solid - State Electronics, vol.17, p. 751-759, 1974
- [49]. M. Okamura and T. Kobayashi, *Improved interface in inversion-type InP-MISFET by vapor etching technique*, Japanese Journal of Applied Physics, vol.19(11), p. 2151-2156, 1980
- [50]. T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda and Y. Hirota, *Effect of pyrolytic Al₂O₃ deposition temperature on inversion-mode InP metal-insulator-semiconductor field-effect transistor*, J. Appl. Phys., vol.52(10), p. 6434-6436, 1981
- [51]. D.C. Cameron, L.D. Irving, G.R. Jones and J. Woodward, *InP metal/oxide/semiconductor devices incorporating Al₂O₃ dielectrics chemically vapour deposited at low pressure*, Thin Solid Films, vol.91(4), p. 339-347, 1982
- [52]. J. Saraie, J. Kwon and Y. Yodogawa, *Chemical vapor deposition of Al₂O₃ thin films under reduced pressures*, J. Electrochem. Soc., vol.132(4), p. 890- 892, 1985

- [53]. J. Saraie, K. Ono and S. Takeuchi, *Effects of various atmospheres on the reduced - pressure CVD of Al_2O_3 thin films at low temperatures*, J. Electrochem. Soc., vol.136(10), p. 3139-3141, 1989
- [54]. J. Fournier, W. DeSisto, R. Brusasco, M. Sosnowski, R. Kershaw, J. Baglio, K. Dwight and A. Wold, *Preparation and characterization of thin films of alumina by metal-organic chemical vapor deposition*, Mat. Res. Bull., vol.23, p. 31-36, 1988
- [55]. C. Dhanavantri and R.N. Karekar, *Preparation of graded-index thin films with specific index profile by metal-organic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, vol.169, p. 271-279, 1989
- [56]. C. Dhanavantri, R.N. Karekar and V.J. Rao, *Study of graded aluminium oxide films prepared by metal-organic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, vol.127, p. 85-91, 1985
- [57]. S.S. Yom, W.N. Kang, Y.S. Yoon, J.I. Lee, D.J. Choi, T.W. Kim, K.Y. Seo, P.H. Hur and C.Y. Kim, *Growth of $\gamma-Al_2O_3$ thin films on silicon by low pressure metal-organic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, vol.213, p. 72-75, 1992
- [58]. V.A.C. Haanappel, H.D.v. Corbach, R. Hofman, R.W.J. Morssinkhof, T. Fransen and P.J. Gellings, *Formation of thin oxide films by metal- organic chemical vapor deposition*, High Temperature Materials and Processes, vol.15(4), p. 245-262, 1996
- [59]. S. Blittersdorf, N. Bahlawane, K.K.-. Hoinghaus, B. Atakan and J. Muller, *CVD of Al_2O_3 thin films using aluminium tri-isopropoxide*, Chem. Vap. Deposition, vol.9(4), p. 194-198, 2003
- [60]. R. Hofman, R.W.J. Morssinkhof, T. Fransen, J.G.F. Westheim and P.J.Gellings, *Thin alumina and silica films by chemical vapor deposition (CVD)*, Materials & Manufacturing Processes, vol.8(3), p. 315-329, 1993
- [61]. T.W. Kim, S.S. Yom, W.N. Kang, Y.S. Yoon, C. Kim, S. Kim, I.S. Yang and Y.J. Wee, *Structural and electrical properties of Al_2O_3 thin films on p-Si grown by low - pressure metalorganic chemical vapor deposition*, Applied Surface Science, vol.65-66, p. 854-857, 1993
- [62]. G. Pauer, H. Altena and B. Lux, *Al_2O_3 CVD with organic Al-donors*, Journal of Refractory & Hard Metals, vol.5, p. 165-170, 1986
- [63]. R.W.J. Morssinkhof, T. Fransen, M.M.D. Heusinkveld and P.J. Gellings, *The protective properties of thin alumina films deposited by metal organic chemical vapour deposition against high-temperature corrosion of stainless steels*, Materials Science and Engineering, vol.A 121, p. 449-455, 1989
- [64]. R.W.J. Morssinkhof, T. Fransen, M.M. Heusinkveld and P.J. Gellings, *Mechanistic aspects of the deposition of thin alumina films deposited by MOCVD*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.168, p. 125-129, 1990
- [65]. R.W.J. Morssinkhof, *The deposition of thin alumina films on steels by MOCVD. Synthesis, characterization and protective properties against high temperature corrosion*. 1991, University of Twente, Netherlands, p. 134.
- [66]. M. Okamura and T. Kobayashi, *Slow current-drift mechanism in n-channel inversion type InP-MISFET*, Japanese Journal of Applied Physics, vol.19(11), p. 2143-2150, 1980
- [67]. N. Hara, S. Nagata, N. Akao and K. Sugimoto, *Formation of $Al_2O_3-Ta_2O_5$ double-oxide thin films by low-pressure MOCVD and evaluation of their corrosion resistances in acid and alkali solutions*, Journal of The Electrochemical Society, vol.146(2), p. 510-516, 1999
- [68]. C.E. Rice, J.D. Cuchiaro, S. Sun, L.G. Provost, G.S. Tompa, T. Davenport, G. Fox, S. Sun and F. Chu, *Development of low temperature Al_2O_3 MOCV for ferroelectric film passivation on 8" wafers*, Integrated Ferroelectrics, vol.59, p. 1453-1463, 2003

- [69]. A. Berghaus, A. Djahanbakhsh and L.K. Thomas, *Characterisation of CVD - tungsten-alumina cermets for high - temperature selective absorbers*, Solar Energy Materials and Cells, vol.54, p. 19-26, 1998
- [70]. N. Yoshikawa, S. Takamura, S. Taniguchi and A. Kikuchi, *MOCVD kinetics and morphologies of Al₂O₃ deposits using aluminium tri-isopropoxide (ATI) precursor*, Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol.24(2), p. 151-156, 1999
- [71]. T. Go and K. Sugimoto, *Formation of Al₂O₃ films by low pressure CVD using ATI-O₂ system and evaluation of corrosion resistances of the films*, J. Japan Inst. Metals, vol.56(2), p. 184-190, 1992
- [72]. T. Go, N. Hara and K. Sugimoto, *In - situ ellipsometric analysis of formation process of Al₂O₃ thin films in low-pressure CVD*, J. Japan Inst. Metals, vol.57(9), p. 1041-1046, 1993
- [73]. A.C. Jones, D.J. Houlton, S.A. Rushworth and G.W. Critchlow, *A new route to the deposition of Al₂O₃ by MOCVD*, Journal de Physique IV, vol.5(C5, Chemical Vapour Deposition, Vol.1), p. 557 - 560, 1995
- [74]. D.H. Lee, D.J. Choi and S.H. Hyun, *Gas permeating property of alumina composite membrane modified through the chemical vapour deposition process*, J. Mater. Sci. Lett., vol.15, p. 96-98, 1996
- [75]. K. Tanaka, H. Takahashi, S. Kuniyoshi and H. Ohki, *Electrical properties of CVD Al₂O₃-GaAs MIS capacitors*, Solid - State Electronics, vol.23, p. 1093, 1980
- [76]. G.P. Shulman, M. Trusty and J.H. Vickers, *Thermal decomposition of aluminium alkoxides*, J. Org. Chem., vol.28, p. 907-910, 1963
- [77]. R.C. Mehrotra, A. Singh and M. Sharma, *Golden jubilee of the saga of aluminium isopropoxide*, J. Indian Chem. Soc., vol.80, p. 499-503, 2003
- [78]. D.C. Bradley, *Metal Alkoxides*. Advances in Chem. Series. Vol. 23, 1959: American Chemical Society, Washington, D.C., 10-36.
- [79]. D.C. Bradley, Nature, vol.182, p. 1211, 1958
- [80]. N.Y. Turova, V.A. Kozunov, A.I. Yanovskii, N.G. Bokii, Y.T. Struchkov and B.L. Tarnopol'skii, *Physico-chemical and structural investigation of aluminium isopropoxide*, J. Inorg. Nucl. Chem., vol.41, p. 5-11, 1979
- [81]. W. Fieggen, H. Gerdind and N.M.M. Nibbering, *Structure and physical properties of aluminium alkoxides. I. Mass spectra of aluminium isopropoxides*, Rec. Trav. Chim., vol.87, p. 377-383, 1968
- [82]. L.M. Brown and K.S. Mazdiyasi, Anal. Chem, vol.41, p. 1243, 1969
- [83]. L.W. Daasch and H.M. Fales, Org. Mass-Spectrom., vol.2, p. 1043, 1969
- [84]. R.C. Mehrotra, Journal of Indian Chemical, vol.30, p. 585, 1953
- [85]. R.C. Wilhoit, *Vapor pressures of some aluminium alkoxides*, J. Phys. Chem., vol.61, p. 114-116, 1957
- [86]. R.H.T. Bleyerveld, W. Fieggen and H. Gerding, *Structure and physical properties of aluminium alkoxides PART. IV Vapor pressures of aluminium isopropoxide*, Rec. Trav. Chim., vol.91, p. 477-604, 1972
- [87]. K.J. Sladek and W.W. Gibert. *Low temperature metal oxide deposition by alkoxide hydrolysis*. in *Third International Conference on Chemical Vapor Deposition*. 1972. Salt Lake City, Utah: American Nuclear Society.
- [88]. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2nd ed. Vol. 1, 1969, pp. 831-850.
- [89]. Beilstein, *Handbuch der Organischen Chemie Band I, System 16-70*, 1958, pp.1456.
- [90]. A.K. MacBeth and J.A. Mills, J. Chem. Soc., vol., p. 2646, 1949

- [91]. W. Fieggen and H. Gerding, *Structure and physical properties of aluminium alkoxides. Part. II Changes in physical properties of liquid aluminium isopropoxide during storage*, Rec. Trav. Chim., vol.89, p. 175-185, 1970
- [92]. S. Ram, T.B. Singh and L.C. Pathak, *Synthesis and thermogravimetric analysis of amorphous boehmite fibres*, Phys. Stat. Sol. (a), vol.165, p. 151-164, 1998
- [93]. J.H.d. Boer, J.M.H. Fortuin and J.J. Steggerda, Proc. Kon. Akad. Wetensch., vol.57, p. 434-443, 1954
- [94]. S.D. Hersee and J.M. Ballingall, *The operation of metalorganic bubblers at reduced pressure*, J. Vac. Sci. Technol. A, vol.8(2), p. 800-804, 1990
- [95]. *Base des données : Component Plus, Version 3.4.0.7, ProSim*,
- [96]. F.J. Martin, G.T. Cheek, O. Grady and P.M. Natishan, *Impedance studies of the passive film on aluminium*, Corrosion Science, vol.47, p. 3187-3201, 2005
- [97]. J. Oijerholm, J. Pan and C. Leygraf, *In-situ measurements by impedance spectroscopy of highly resistive α -alumina*, Corr Sci., vol.48, p. 243-257, 2006
- [98]. W.S. Rees, CVD of Nonmetals, vol., 1996
- [99]. F. Fietzke, K. Goedicke and W. Hempel, *The deposition of hard crystalline Al_2O_3 layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering*, Surface & Coatings Technology, vol.86-87, p. 657-663, 1996
- [100]. D. Travessa, M. Ferrante and G.d. Ouden, *Diffusion bonding of aluminium oxide to stainless steel using stress relief interlayers*, Materials Science and Engineering A, vol.337(1-2), p. 287-296, 2002
- [101]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>,
- [102]. P. Alphonse and M. Courty, *Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite*, Thermochemica Acta, vol.425(1-2), p. 75-79, 2005
- [103]. M. Nguefack, A.F. Popa, S. Rossignol and C. Kappenstein, *Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite*, Phys. Chem. Chem. Phys., vol.5, p. 4279-4289, 2003
- [104]. G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, K. Winter, A.J. Studer, B.A. Hunter and J.V. Hanna, *Boehmite derived γ -alumina system. I. Structural evolution with temperature, with the Identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina*, Chem. Mater., vol.16, p. 220-236, 2004
- [105]. C. Colombo and A. Violante, Clays Clay Miner., vol.44, p. 1532, 1996
- [106]. M.T. Tsai and H.C. Shih, *A modified powder route for the preparation of sol-gel process-synthesized magnesia and alumina*, Journal of Materials Science Letters, vol.12, p. 1025-1027, 1993
- [107]. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez and R. Gomez, *Aluminium local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst*, J. Phys. Chem. B, vol.103, p. 299-303, 1999
- [108]. L. Pach and J. Komarneni, *Optical transmittance of AOOH/ Al_2O_3 porous gel preforms*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol.18, p. 99-103, 2000
- [109]. T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori and K. Okada, *Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina*, J. Mater. Chem., vol.9, p. 549-553, 1999
- [110]. X. Bokhimi, J.A.T.-. Antonio, M.L. Guzman-Castillo, B. Mar-Mar, F. Hernandez-Beltran and J. Navarrete, *Dependence of boehmite thermal evolution on its atom bond lengths and crystallite size*, Journal of Solid State Chemistry, vol.161, p. 319-326, 2001
- [111]. J. Peric, R. Krstulovic, T. Feric and M. Vucak, *Investigations of the gibbsite and boehmite dehydroxylation process by means of dynamic thermogravimetry*, Travaux, vol.20-21(23), p. 35-41, 1991

- [112]. M.M. Sovar, A. Stefanescu, D. Samelor, P. Alphonse, S. Perisanu, A. Gleizes and C. Vahlas. *Elaboration de revetements d'alumine par dépôt chimique en phase vapeur a basse température*. in *Récents Progres en Génie des Procédés, CD-ROM, ISBN 2-910239-66-7*. 2005. Toulouse, France: Lavoisier, Paris.
- [113]. A.-M. Huntz, G.C. Amiri, H.E. Evans and G. Cailletaud, *Comparison of oxidation-growth stresses in NiO film measured by deflection and calculated using creep analysis or finite-element modeling*, *Oxid. Met.*, vol.57, p. 499, 2002
- [114]. A. Atkinson, *Reviews of Modern Physics*, vol.57, p. 437, 1985
- [115]. A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, E.C. Luz, M. Mantel and C. Haut, *Mat. Research*, vol.6, p. 179, 2003
- [116]. J. Mougin, A. Galerie, M. Dupeux, N. Rosman, G. Lucazeau, A.-M. Huntz and L. Antoni, *In-situ determination of growth and thermal stresses in chromia scales formed on a ferritic stainless steel*, *Materials and Corrosion*, vol.53, p. 486, 2002
- [117]. A. Galerie, F. Toscan, M. Dupeux, J. Mougin, G. Lucazeau, C. Valot, A.-M. Huntz and L. Antoni, *Mat. Res.*, vol.7, p. 81, 2004
- [118]. M. Schütze, *Protective Oxide Scales and their Breakdown*, ed. C. John Wiley & Sons, UK, 1991.
- [119]. A.-M. Huntz, *Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales*, *Mat. Sci. Eng. A*, vol.201, p. 211, 1995
- [120]. A.-M. Huntz, L. Maréchal, B. Lesage and R. Molins, *Thermal expansion coefficient of alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique*, *Appl. Surf. Sci.*, vol.252, p. 7781, 2006
- [121]. J. Liu, C.J. Barbero, J.W. Corbett, K. Rajan and H. Leary, *Electron irradiation induced crystallization of amorphous Al₂O₃ films on silicon substrates.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.311, p. 239-244, 1993
- [122]. G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, B.A. Hunter, R.D. Hart, J.V. Hanna and L.T. Byrne, *Tetragonal structure model for boehmite-derived g-alumina*, *Physical Review B*, vol.68, p. 144110, 2003
- [123]. Y. Chabanne, C. Sarrazin-Baudoux and J. Petit, *Comportement en fatigue-corrosion et corrosion sous contrainte d'alliages de titane sous environnement gazeux a 500°C*, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, vol.24, p. 377-393, 1999
- [124]. C.C. Chen and J.E. Coyne, *Handbook of titanium and titanium alloys*. Relationship between microstructure and mechanical properties in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo~0,1Si alloy forgings, pp.1197-1207.
- [125]. M. Delmas, *Revetements aluminium-platine obtenus par dépôt chimique en phase vapeur pour la protection de l'alliage Ti6242 contre l'oxydation à des températures inférieures à 600°C*. 2005, INP Toulouse: France, p. 160.
- [126]. M. Delmas, D. Poquillon, Y. Kihn and C. Vahlas, *Al-pt mocvd coatings for the protection of ti6242 alloy against oxidation at elevated temperature.*, *Surf. Coat. Techn.*, vol.200, p. 1413-1417., 2005
- [127]. M. Delmas, M. Ucar, L. Ressler, M. Pons and C. Vahlas, *Mocvd processed platinum aluminide coatings on titanium alloys*, *Surf. Coat. Techn.*, 188-189C, p. 49-54., 2004
- [128]. J.D. Beguin, D. Adrian, J.A. Petit, J.P. Riviere, C. Vahlas and S. Vaillant, *Improvement of salt corrosion resistance of titanium alloys by PVD and CVD coatings*, *Surface Modification Technologies XX*, vol., sous presse

Annexe A

Tableau A1 des expériences sans vapeurs d'eau

Code	Q _T (sccm)	Q _{N2} (sccm)	Q _{N2,TIA} (sccm)	Q _{TIA} (sccm)	T _{TIA} (°C)	T _{dépot} (°C)	P _T (Torr)	P _{TIA} * (Torr)	Durée (min)	X _{TIA} *10 ⁻²	Type d'échantillons	Vitesse de croissance (µm/h)
ATI m 1	1051	950	100	0.72	110	450	100	0.72	60	0.068	Acier 304 L	-
ATI m 2	1051	950	100	0.72	110	450	100	0.72	60	0.068	Acier 304 L	-
ATI m 3	1051	950	100	1.03	115	450	100	1.02	60	0.098	Acier 304 L	-
ATI m 4	1051	950	100	1.03	115	450	100	1.02	135	0.098	Acier 304 L	-
ATI m 5	1055	950	100	5.04	110	450	15	0.72	180	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 6	1055	950	100	5.04	110	500	15	0.72	180	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 7	1055	950	100	5.04	110	400	15	0.72	240	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 8	1055	950	100	5.04	110	700	15	0.72	50	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 9	1055	950	100	5.04	110	450	15	0.72	150	0.477	Acier 304 L	1.90
ATI m 10	1055	950	100	5.04	110	550	15	0.72	90	0.477	Acier 304 L	-

ATI m 11	1055	950	100	5.04	110	600	15	0.72	50	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 12	1055	950	100	5.04	110	500	15	0.72	50	0.477	Acier 304 L	1
ATI m 13	1055	950	100	5.04	110	550	15	0.72	20	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 14	1003	950	50	2.52	110	450	15	0.72	180	0.251	Acier 304 L	-
ATI m 15	1003	950	50	2.52	110	400	15	0.72	180	0.251	Acier 304 L	-
ATI m 16	1055	950	100	5.04	110	550	15	0.72	32	0.477	Acier 304 L	-
ATI m 17	1003	950	50	2.52	110	550	15	0.72	120	0.251	Acier 301 L	-
ATI m 18	490	476	13	1	100	400	5	0.35	120	0,20	SiO ₂	0.1
ATI m 19	490	476	13	1	100	500	5	0.35	120	0,20	SiO ₂	0.2
ATI m 20	490	476	13	1	100	350	5	0.35	120	0,20	SiO ₂ Si	0.2
ATI m 21	490	476	13	1	100	430	5	0.35	120	0,20	SiO ₂	-
ATI m 22	490	476	13	1	100	550	5	0.35	120	0,20	SiO ₂	-
ATI m 23	653	591	53	9	110	500	5	0.72	120	1.37	SiO ₂	10.5
ATI m 24	653	543	94	16	110	500	5	0.72	105	2.45	SiO ₂	6.2
ATI m 25	653	639	12	2	110	500	5	0.72	120	0.30	SiO ₂	0.2

ATI m 26	653	591	53	9	110	480	5	0.72	20	1.37	SiO ₂	1.2
ATI m 27	653	591	53	9	110	415	5	0.72	20	1.37	SiO ₂	1
ATI m 28	653	591	53	9	110	350	5	0.72	20	1.37	SiO ₂ quartz	1.2
ATI m 29	653	591	53	9	110	480	5	0.72	70	1.37	SiO ₂ Si	-
ATI m 30	653	591	53	9	110	480	5	0.72	60	1.37	SiO ₂ Si	1.50 1.12
ATI m 31	653	591	53	9	110	415	5	0.72	60	1.37	SiO ₂ Si	1.5 1.4
ATI m 32	653	591	53	9	110	350	5	0.72	45	1.37	SiO ₂ Si quartz	0.6 0.6
ATI m 33	653	591	53	9	110	550	5	0.72	60	1.37	SiO ₂ Si	4.21 4.29
ATI m 35	653	591	53	9	110	415	5	0.72	30	1.37	Si	1.4
ATI m 36	653	591	53	9	110	480	5	0.72	40	1.37	Si	2.4
ATI m 37	653	591	53	9	110	550	5	0.72	10	1.37	Si	2.5
ATI m 38	653	591	53	9	110	350	5	0.72	70	1.37	Si	0.6
ATI m 40	653	591	53	9	110	380	5	0.72	60	1.37	Si	0.7
ATI m 41	653	591	53	9	110	350	5	0.72	110	1.37	SiO ₂	0.4

ATI m 42	653	591	53	9	110	380	5	0.72	105	1.37	SiO ₂	0.23
ATI m 43	653	591	53	9	110	415	5	0.72	50	1.37	SiO ₂	1
ATI m 44	653	591	53	9	110	480	5	0.72	65	1.37	SiO ₂	0.5
ATI m 45	653	591	53	9	110	550	5	0.72	25	1.37	SiO ₂	3
ATI m 48	1055	950	100	5.04	110	700	15	0.72	13	0.477	SiO ₂	2.6
ATI m 50	653	591	53	9	110	480	5	0.72	40	1.37	Si	3.80
ATI m 51	1055	950	100	5.04	110	350	15	0.72	90	0.477	Si	0.7
ATI m 52	653	591	53	9	110	350	5	0.72	70	1.37	Si	1
ATI m 53	653	591	53	9	110	550	5	0.72	15	1.37	Si	3.3
ATI m 54	653	591	53	9	110	700	5	0.72	6	1.37	Si	12.5
ATI m 55	653	591	53	9	110	500	5	0.72	15	1.37	Si	3.4
ATI m 56	653	591	53	9	110	450	5	0.72	20	1.37	Si	3.5
ATI m 57	653	591	53	9	110	600	5	0.72	10	1.37	Si	5
ATI m 58	653	591	53	9	110	550	5	0.72	15	1.37	Si	4.4
ATI m 59	653	591	53	9	110	380	5	0.72	40	1.37	Si	1.25

ATI m 60	653	591	53	9	110	680	5	0.72	8	1.37	Si	9
ATI m 61	653	591	53	9	110	800	5	0.72	4	1.37	Si	7.3
ATI m 62	653	591	53	9	110	410	5	0.72	25	1.37	Si	3
ATI m 63	653	591	53	9	110	460	5	0.72	30	1.37	Si	-
ATI m 64	653	591	53	9	110	350	5	0.72	110	1.37	SiO ₂	0.7
ATI m 65	653	591	53	9	110	430	5	0.72	25	1.37	Si	1.2
ATI m 66	653	591	53	9	110	460	5	0.72	20	1.37	Si	5.5
ATI m 67	653	591	53	9	110	700	5	0.72	8	1.37	Acier 301 L	-
ATI m 68	653	591	53	9	110	480	5	0.72	18	1.37	Si	-
ATI m 69	653	591	53	9	110	480	5	0.72	10	1.37	Si	7.5
ATI m 70	653	591	53	9	110	480	5	0.72	10	1.37	Si	7.5
ATI m 71	653	591	53	9	110	480	5	0.72	10	1.37	Si	7.5
ATI m 84	1055	950	100	5.04	110	700	15	0.72	40	0.477	Si Acier 301	6.8
ATI m 85	653	591	53	9	110	650	5	0.72	10	1.37	Si	26
ATI m 86	653	591	53	9	110	390	5	0.72	30	1.37	Si	9

ATI m 87	653	591	53	9	110	760	5	0.72	10	1.37	Si	21
ATI m 88	1055	950	100	5.04	110	400	15	0.72	120	0.477	Si	0.7
ATI m 89	1055	950	100	5.04	110	550	15	0.72	40	0.477	1 éprouvette Ti Ti	-
ATI m 90	1055	950	100	5.04	110	550	15	0.72	40	0.477	Ti 1 éprouvette	-
ATI m 91	1055	950	100	5.04	110	700	15	0.72	25	0.477	Si	4.87
ATI m 92	653	591	53	9	110	365	5	0.72	50	1.37	Si	1.2
ATI m 93	653	591	53	9	110	750	5	0.72	10	1.37	Si	5.6
ATI m 94	653	591	53	9	110	400	5	0.72	25	1.37	Si	2.4
ATI m 95	653	591	53	9	110	620	5	0.72	15	1.37	Si	6
ATI m 96	1055	950	100	5	110	700	15	0.72	120	0.477	Si	-
1104DS01	1055	950	100	5.04	110	350	15	0.72	120	0.477	Si	0.75

$$* \log P_{(\text{mmHg})} = 11,35 - 4400/T(\text{K}) \quad [65, 87]$$

Tableau A2 des expériences avec vapeurs d'eau

Code	Q _T (sccm)	Q _{N₂} (sccm)	Q _{N₂,TIA} (sccm)	Q _{N₂,H₂O} (sccm)	Q _{TIA} (sccm)	Q _{H₂O} (sccm)	T _{TIA} (°C)	T _{H₂O} (°C)	T _{dépôt} (°C)	P _T (Torr)	P _{TIA} (Torr)	Durée (min)	X _{TIA} *10 ⁻²	Type d'échantillons	Vitesse de croissance (µm/h)
ATI m78	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	550	15	0.72	100	0.477	Si	0.66
ATI m79	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	350	15	0.72	210	0.477	Si	0.6
ATI m80	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	415	15	0.72	150	0.477	Si	0.4
ATI m81	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	380	15	0.72	210	0.477	Si	0.3
ATI m82	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	480	15	0.72	150	0.477	Si	0.6
ATI m83	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	700	15	0.72	120	0.477	Si	1
ATI m98	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	380	15	0.72	75	0.477	Si	1.5
ATI m 99	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	350	15	0.72	55	0.477	Si	1.4
ATI m 100	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	550	15	0.72	36	0.477	Si	2
ATI m 101	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	480	15	0.72	40	0.477	Si	1.9
ATI m 102	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	415	15	0.72	45	0.477	Si	1.6
ATI m 103	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	700	15	0.72	30	0.477	Si	2.5
ATI m 104	1055	905	100	30	5.04	15	110	1	350	15	0.72	45	0.477	SiO ₂	1.6

* $\log P_{(\text{mmHg})} = 11,35 - 4400/T(\text{K})$ [65, 87]

Annexe B

Préparation des éprouvettes pour des essais de traction sous MEB

1. Intérêt de l'étude.

La pratique d'essais de déformation et notamment de traction *in situ* au sein d'un MEB est bien adaptée à la caractérisation des processus de déformation et/ou d'endommagement de couches minces ou de revêtements. Ce type d'essai permet en effet de caractériser la nature, la localisation et les dimensions relatives au processus de déformation et d'endommagement des couches étudiées. Cette approche permet en outre de tirer des informations sur les relations éventuelles qui existent entre les processus observés au sein des couches et la microstructure locale correspondante du substrat. Un des points forts de ces essais est également la détermination des états mécaniques (déformation totale, déformation plastique, contrainte) du substrat pour lesquels tel ou tel événement de plasticité ou d'endommagement dans le revêtement est détecté en direct lors des observations.

La procédure adoptée pour les essais de traction consiste à tirer lentement (0,05 mm/min à 1,5 mm/min) au sein d'un MEB des éprouvettes revêtues et à interrompre la traction à intervalles réguliers ou lors de la détection d'évènements de déformation ou d'endommagement remarquables afin de réaliser les observations nécessaires. Pour la détection des premières traces de déformation ou d'endommagement, les images sont généralement réalisées avec une tension d'accélération de 10 kV en électrons secondaires afin de privilégier l'observation de phénomènes qui concernent la surface des revêtements. En effet dans ces conditions l'information provient uniquement des couches peu profondes et ne concernent que le film étudié. Puis le suivi de l'endommagement est le plus souvent effectué grâce à des images réalisées à 25 kV, en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés. Dans ce cas, l'information obtenue provient à la fois du revêtement étudié et de couches plus profondes concernant le substrat de Ti6242. Ce mode opératoire permet alors de relier les processus d'endommagement du film aux déformations locales du substrat si un lien existe. Pour chaque essai, lorsque les arrêts sont effectués dans le domaine de déformation plastique du substrat, une relaxation de contrainte assez rapide et marquée peut apparaître. Des images sont alors réalisées à intervalles de temps contrôlés ou par défaut une fois la relaxation quasi achevée.

2. Conditions d'élaboration des couches d'oxyde d'aluminium.

La préparation de surface des éprouvettes Ti6242 a été présentée dans le chapitre 2.3. Nous avons choisi des revêtements déposés à 350°C et 550°C sans ajout de vapeur d'eau, qui sont composés de AlO(OH) et de Al₂O₃ amorphes, respectivement. En parallèle, nous avons réalisé un dépôt à 350°C, en présence de vapeur d'eau, de composition Al₂O₃. Les trois échantillons cribleront ainsi l'effet de la température et l'effet de la composition.

Les épaisseurs de films sont 200 nm et 500 nm. Ces épaisseurs ont été choisies pour évaluer la limite entre le mode de rupture fragile – épaisseur à 200nm (propriétés intrinsèques des revêtements) et délaminage – épaisseur à 500 nm (propriétés liées à la nature des interfaces et aux contraintes internes). L'aspect d'une éprouvette de traction de Ti 6242 est présenté dans la Figure B 1. Les conditions d'élaboration de ces dépôts sont présentées dans le tableau B 2. Ces essais de traction seront réalisés prochainement.



Figure B 1. L'aspect d'une éprouvette de traction

Tableau B.2. Conditions d'élaboration des dépôts d'alumine

Code	Q _T (sccm)	Q _{N₂} (sccm)	Q _{N₂,ATI} (sccm)	Q _{N₂,H₂O} (sccm)	Q _{ATI} (sccm)	Q _{H₂O} (sccm)	T _{ATI} (°C)	T _{H₂O} (°C)	T _{dépôt} (°C)	P _T (Torr)
350-2	653	591	53	-	9	-	110	-	350	5
350-5	653	591	53	-	9	-	110	-	350	5
550-2	653	591	53	-	9	-	110	-	550	5
550-5	653	591	53	-	9	-	110	-	550	5
350-2-H ₂ O	1055	905	100	30	5	15	110	1	350	15
350-5-H ₂ O	1055	905	100	30	5	15	110	1	350	15

Rezumat

Alumina este una dintre materialele ceramice cele mai utilizate. Pe langa forma amorfa, ea prezinta mai multe varietati alotropice cristalizate: forma stabila alpha si numeroase varietati metastabile, numite varietati de tranzitie: gama, delta, theta, eta, epsilon, xi, etc. Aceasta multiplicitate de varietati, ii ofera aluminei numeroase domenii de aplicatii. In particular, ea este foarte utilizata sub forma de acoperiri. De o maniera mai generala, filmele de alumina isi gasesc aplicatii in chimie, mecanica, termica, electronica, optica si biologie.

Numeroase metode sunt utilizate pentru realizarea acestor filme: electrochimie, sol-gel, depuneri fizice in faza de vapori, depuneri chimice in faza de vapori,

In acest studiu, a fost utilizata tehnica MOCVD, depunere chimica in faza de vapori, plecand de la un precursor metalo-organic, cunoscuta ca una dintre cele mai performante in realizarea filmelor cu microstructura si stoechiometrie controlata.

Desi, alumina este un material foarte utilizat, prepararea sa sub forma de straturi subtiri prin MOCVD, nu a dat nastere la un numar foarte mare de publicatii. In plus, articolele publicate pe acest subiect contin de informatii incomplete si uneori de interogatii. Deci, exista destul loc pentru studii complementare.

Un studiu bibliografic asupra aluminei obtinuta prin MOCVD, arata ca precursorul cel mai utilizat pentru obtinerea ei este tri-izopropoxidul de aluminiu (TIA). Am decis, deci, de a utiliza acest precursor in studiul nostru si am incercat de a elucida punctele imprecise si chiar contradictorii care rezulta din studiile trecute.

Avantajele acestui precursor sunt urmatoarele:

- poate fi utilizat ca precursor lichid;
- plecand de la stoechiometria sa $O/Al = 3$, acest precursor nu are nevoie de o sursa de oxigen, el poate fi utilizat ca un precursor „ursa unica”;
- precursor ne toxic;
- precursor mai putin costisitor.

Un alt motiv pentru care am ales acest precursor, este cel descris in literatura, ca formand prin descompunere $AlO(OH)$. Sau, sub diferitele sale forme cristalizate, alfa $AlO(OH)$ si gama $AlO(OH)$, $AlO(OH)$ este un precursor de diferite forme de alumina: gama, delta, theta, alfa, ...

Un inconvenient major al acestui precursor este fenomenul sau de imbatranire. Acest fenomen este datorat pe de o parte sensibilitatii sale la apa si pe de alta parte sensibilitatii sale la caldura.

In acest studiu, am efectuat depuneri prin MOCVD, plecand de la precursorul, tri-izopropoxid de aluminiu, intr-un reactor cu pereti calzi, la presiune redusa si la temperaturi cuprinse intre 350-700°C. Filmele obtinute sub 700°C nu difracta la raze X. Prin recoacerea la 800°C, a unui film realizat la 400°C, am observat cristalizarea depunerii in alumina gama. Acesta cristalizare este foarte avansata dupa o ora de recoacere.

Filmele obtinute au fost caracterizate folosind numeroase tehnici de caracterizare: EDS, EMPA, ERDA-RBS, DRX, MEB, MET, FTIR, ATG, AFM.

Compozitia depunerilor preparate prin piroliza precursorului in prezenta de azot sec este urmatoarea : la 350°C, filmele sunt amorfe si au compozitia $\text{AlO}(\text{OH})$; peste 415°C, filmele sunt amorfe sau nanocristaline si au compozitia Al_2O_3 . Din contra, filmele depuse intre 350°C si 415°C, au o compozitie intermediara intre aceste doua compozitii limite. Filmele preparate in prezenta de vapori de apa conduc numai la formarea aluminei pe tot domeniul de temperatura studiat.

Evolutia microstructurala a depunerilor a fost studiată prin tehnica de deflexie, utilizand lame asimetrice acoperite de o depunere si prin tehnica MET. Incercari de coroziune in solutie salina si coroziune sub constrangere, efectuate pe aliaje de titan Ti6242, acoperite de un strat de alumina, pun in evidenta un comportament electrochimic particular foarte protector.

Un anumit numar de concluzii si perspective se pot trage din acest studiu, cu caracter explorator.

Concluzii

- Tehnica MOCVD a fost utilizata pentru elaborarea filmelor de alumina, plecand de la tri-izopropoxid de aluminiu (TIA), la presiune redusa si la temperaturi cuprinse intre 350°C si 700°C.
- Depunerile obtinute in absenta vaporilor de apa, nu au compozitia Al_2O_3 decat peste 415°C. Obtinute la temperaturi mai scazute, depunerile contin grupari OH. La 350°C, compozitia este $\text{AlO}(\text{OH})$.
- Cristalinitate: depunerile sunt amorfe la 350°C si nanocristaline la 700°C. Cristalizarea completa a fost obtinuta prin recoacere la 800°C.

➤ Studiul cinetic pune in evidenta doua regimuri: un regim *la temperatura inalta* care corespunde unei depuneri de Al_2O_3 pure si un regim *la temperatura scazuta* corespunzator unei depuneri formate dintr-un amestec de Al_2O_3 si de $AlOOH$.

Trecerea de la un regim la altul se face catre $415^\circ C$, confirmand astfel rolul pivot al acestei temperaturi.

➤ Comportamentul termic al filmelor obtinute la $350^\circ C$ si expuse la aer umed, a indus la utilizarea vaporilor de apa in procedeul MOCVD

➤ Aditionarea vaporilor de apa, a permis scaderea temperaturii de obtinere a aluminei. Depunerile obtinute in prezenta vaporilor de apa au compozitia Al_2O_3 pe tot domeniul de temperatura studiat. Viteza de crestere a lor creste odata cu cresterea temperaturii, ceea ce pare a fi un regim cinetic controlat prin difuziune.

➤ S-a pus in evidenta ca depunerile de alumina amorfa pe $Ti6242$, obtinute la $480^\circ C$ prezinta un comportament electrochimic particular protector. Aceste performante au fost confirmate prin incercari de coroziune sub efectul temperaturii.

Perspective

➤ In primul rand trebuie accentuate studiile in legatura cu imbatranirea precursorului pentru fiabilizarea procedeului.

➤ Este deasemenea necesar de a determina cu precizie tensiunea de vapori pentru TIA si evolutia sa in functie de timp.

➤ Deasemea este necesar confirmarea rezultatelor promitatoare pentru rezistenta la coroziune conferita de diferite piese, extinderea analizelor pentru a studia comportamentul lor la oxidarea in aer si daca rezultatele sunt satisfacatoare, de a le lua in considerare pentru protectia altor aliaje de interes aplicativ.

➤ In sfarsit este interesant de a putea elabora, prin acest procedeu, filme utilizate in cataliza heterogena, adica de a pune in practica un procedeu MOCVD, asemanator celui din studiul de fata, conducand la acoperiri cu suprafata specifica mare.

Liste des travaux issus de ce mémoire

Revues avec comité de lecture

A1 – Revêtements d'alumine gamma par depot chimique à partir de la phase vapeur pour des applications catalytiques

M.M. Sovar, A. Stefanescu, D. Samelor, P. Alphonse, A. Gleizes, C. Vahlas
Proceedings of the International Conf. on Advanced Material and Technologies (ROMAT), Editura Printech (ISBN 973-718-081-X), Bucharest, Romania, 2004, pp. 177-186.

A2 - Elaboration de revêtements d'alumine par dépôt chimique en phase vapeur à basse température

M.M. Sovar, A. Stefanescu, D. Samélor, P. Alphonse, S. Perisanu, A.N. Gleizes, C. Vahlas
Récents Progrès en Génie des Procédés, (ISBN 2-910239-66-7), Ed. Lavoisier, Numéro 92, 2005, Paris, France.

A3 - De-hydration and phase transformations of MOCVD processed alumina coatings investigated by temperature induced deflexion of dissymmetrical samples

A.M. Huntz, M. Andrieux, M. Herbst-Ghysel, C. Haut, C. Vahlas, D. Samélor, M.M. Sovar, A.N. Gleizes
Proceedings of the 15th European Conference on Chemical Vapor Deposition, R. Fischer editor, The Electrochem. Soc. Proc., Vol. 09-2005, pp. 1037-1044.

A4 - Low temperature CVD route for the preparation of alumina coatings with high specific surface area

D. Samélor, **M.M. Sovar**, A. Stefanescu, A.N. Gleizes, P. Alphonse, C. Vahlas
Proceedings of the 15th European Conference on Chemical Vapor Deposition, R. Fischer editor, The Electrochem. Soc. Proc., Vol. 09-2005, pp. 1051-1058.

A5 - Protective alumina coatings by low temperature metalorganic chemical vapour deposited

M.M. Sovar, D. Samelor, A. Gleizes, P. Alphonse, S. Perisanu, C. Vahlas
Advanced Materials Research, 2006, sous presse

A6 - Low temperature MOCVD-processed alumina coatings

Alain Gleizes, Maria-Magdalena Sovar, Diane Samelor, Constantin Vahlas
Advance in Science and Technology, Vol. 46, 2006, pp. 1184-1193.

A7 – Chemical vapor deposited aluminium oxide coatings from aluminium tri-iso-propoxide: correlation between processing conditions and composition.

Alain N. Gleizes, Constantin Vahlas, Maria-Magdalena Sovar, Diane Samelor, Marie-Christine Lafont
Chemical Vapour Deposition, 2006, accepté.

A8 – Phase transformation of metalorganic chemical vapour deposited processed alumina coatings investigated by in situ deflection

Anne-Marie Huntz, Michael Andrieux, Constantin Vahlas, **Maria-Magdalena.Sovar**, Diane Samelor, Alain N. Gleizes
Journal of the Electrochemical Society, 2006, soumis

Communications orales

O1- Rêvetements d'alumine gamma par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications catalytiques

M.M. Sovar, A. Stefanescu, D. Samelor, P. Alphonse, A. Gleizes, C. Vahlas
International Conf. on Advanced Material and Technologies, Romat 2004, Bucarest, 21-22 octobre 2004.

O2 - Réalisations et caractérisations de couches d'alumine par MOCVD

M.M. Sovar
Journées scientifiques de l'Ecole Doctorale Matériaux, Structure, Mécanique, Toulouse, 8 mars 2005.

O3 – Low temperature MOCVD-processed alumina coatings for application in heterogeneous catalysis

Alain Gleizes, Maria-Magdalena Sovar, Diane Samelor, Constantin Vahlas

International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), F-1.2 :IL03, Acireale, Sicily, Italy, 4-9 Juin 2006.

Communications par affiche

P1 - Revêtements d'alumine par MOCVD pour catalyseurs supportés

M. Sovar, A. Stefanescu, D. Samelor, P. Alphonse, A. Gleizes, C. Vahlas

Conférence: Premier Journées de la Fédération Française des Matériaux, Limoges, 26-28 octobre 2004

P2 - Réalisations et caractérisations de couches d'alumine par MOCVD

M.M. Sovar

Journées scientifiques de l'Ecole Doctorale Matériaux, Structure, Mécanique, Toulouse, 8 mars 2005

P3 - De-hydration and phase transformations of MOCVD processed alumina coatings investigated by temperature-induced deflexion of dissymmetrical samples

A.M. Huntz, M. Andrieux, M. Herbst-Ghysel, C. Haut, C. Vahlas, D. Samelor, A.N. Gleizes, M.M. Sovar

15th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCV D 15), Bochum, Germany, 4-9 September 2005.

P4 - Low temperature CVD route for the preparation of alumina coatings with high specific surface area

D. Samélor, M.M. Sovar, A. Stefanescu, A.N. Gleizes, P. Alphonse, C. Vahlas

15th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCV D 15), Bochum, Germany, 4-9 September 2005.

P5 - Elaboration de revêtements d'alumine par dépôt chimique en phase vapeur à basse température

M.M. Sovar, A. Stefanescu, D. Samélor, P. Alphonse, S. Perisanu, A.N. Gleizes, C. Vahlas

10^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, 20-23 Septembre 2005.

P6 - MOCVD processed alumina coatings for the protection of Ti6242 alloy against moderate temperature oxidation and stress corrosion in salt

C. Vahlas, J.D. Beguin, D. Poquillon, M.M. Sovar, T. Moersch, W.L. Gladfelter, F. Senocq, B. Caussat, D. Samelor, A. Gleizes

International Conferences on Modern Materials and Technologies, Acireale, Sicily, Italy, 4-9 Juin 2006.

P7 - Protective alumina coatings by low temperature metalorganic chemical vapour deposited

M.M. Sovar, D. Samelor, A. Gleizes, P. Alphonse, S. Perisanu, C. Vahlas

Fourth International Conference on Materials and Manufacturing Technologies, MATEHN'06, Cluj-Napoca, 21-23 Septembre 2006.

P8 – Nanostructure et propriétés de revêtements d'alumine obtenus par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'isopropoxyde d'aluminium

C. Vahlas, M.-M. Sovar, A. Gleizes, M. Raciulete, G. Boisier, N. Pébère, D. Samelor

Matériaux 2006, Dijon, 13-17 Novembre 2006.