



THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Thibault CARLIER

Soutenue publiquement le

14 octobre 2016

**COUCHES MINCES VITREUSES AUTO-
CICATRISANTES POUR APPLICATIONS HAUTES
TEMPÉRATURES**

devant le **jury** composé de :

Dr. G. Matzen
Dr. J.L. Adam
Dr. F. Teyssandier
Pr. L. Montagne
Dr. S. Saitzek
Dr. F.O. Méar
Dr. B. Mortaigne
Dr. R. Podor

CEMHTI, Orléans
SCR, Rennes
PROMES, Perpignan
UCCS, Lille
UCCS, Lens
UCCS, Lille
DGA, Paris
ICSM, Marcoule

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-Dr. thèse / Examineur
Co-Dr. thèse / Examineur
Invité
Invité



A PAULETTE, ROBERT & DANIEL

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'Université de Lille. Ils ont bénéficié d'un financement de la Direction Générale de l'Armement (DGA). Ainsi, je tiens à adresser mes premiers remerciements à la DGA et au CNRS pour la confiance accordée à ce projet et plus particulièrement à M. Bruno Mortaigne qui a suivi mes travaux et qui s'est rendu disponible pour le bon déroulement de cette collaboration avec le laboratoire d'accueil.

Mes remerciements s'adressent bien évidemment à M. Lionel Montagne, directeur de l'UCCS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir dirigé ces travaux. Il m'a proposé un travail innovant et passionnant. En plus de m'avoir donné accès à un environnement de travail de qualité et d'avoir partagé son expérience professionnelle, je tiens particulièrement à le remercier pour l'écoute et le soutien dont il a fait preuve au cours de ces trois années. Au-delà de sa contribution scientifique dans ces travaux, je tiens à souligner ses grandes qualités humaines, j'y ai trouvé respect, écoute et considération qui ont sans aucun doute fortement contribué au bon déroulement et au succès de ces travaux.

Je souhaite remercier particulièrement M. François Méar pour ton encadrement, ton soutien et tes nombreux conseils durant la thèse (scientifiques ou non ! un petit pronostique pour ce soir ?!). Tu as constamment participé au projet de par la rédaction des publications scientifiques, la correction du manuscrit et les quotidiennes discussions qui ont permis de faire avancer le projet. Je garderai de très bons souvenirs de ces trois années et je pense qu'au-delà de notre relation professionnelle une véritable amitié est née au fil de ces années. Et merci de m'avoir appris récemment à jouer au 421, c'est plutôt rigolo en fait quand on connaît les règles ...

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à M. Sébastien Saitzek dont les qualités scientifiques et humaines ont permis l'aboutissement de ce travail. Merci pour tes compétences scientifiques, tes conseils toujours avisés et pour ta bonne humeur quotidienne qui ont été d'une valeur inestimable durant ces trois années. Merci pour toutes ces discussions toujours très constructives et enrichissantes. Merci de m'avoir fait partager cette passion qui t'anime pour ce métier ... grâce à toi j'ai pu constater que l'on pouvait encore faire de la science en s'amusant et (comme le dit Alex mais c'est tellement vrai !) que la recherche c'est avant tout le plaisir simple de faire une petite manip juste pour le fun...

Merci à vous trois pour cet encadrement d'exception dont j'ai pu bénéficier pendant ces travaux et j'espère sincèrement retrouver, par la suite, cette qualité d'environnement professionnel ... Merci pour tout ...

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'y participer, autrement dit de lire, écouter et juger mon travail. J'ai été très heureux de pouvoir bénéficier de leurs remarques, réflexions et conseils. Je remercie notamment :

– M. Guy Matzen (CEMTHI, Orléans), président du jury ;

– M. Jean-Luc Adam (SCR, Université de Rennes) et M. Francis Teyssandier (PROMES, Université de Perpignan) d'avoir été rapporteurs du manuscrit,

– M. Renaud Podor (ICSM, CEA Marcoule), merci pour ton aide, ta disponibilité, ta sympathie et ta grande collaboration qui m'ont permis d'obtenir des résultats inestimables. Je n'oublierai pas ton accueil très chaleureux lors de ma venue dans tes locaux. J'ai eu grand plaisir à travailler avec toi et je tiens à te remercier pour tout le temps que tu as consacré à l'aboutissement de ces travaux.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de l'UCCS et du centre commun de mesures RMN de l'université de Lille Sciences et Technologies que j'ai souvent sollicité et grâce à qui j'ai obtenu des nombreux résultats. Je pense à Pascal, Edouard, Nora, Laurence, Maxence, Marielle, Laurent, Rose-Noëlle, Jérémy, Romain, Jean-Luc, Nicolas..., et également à tous ce que j'ai pu oublier...

Dans la continuité je tiens à remercier également l'ensemble du personnel du site Lens qui m'a toujours réservé un très bon accueil. Je remercie particulièrement M. Jean-François Blach, M. Anthony Ferri et M. Nicolas Kania pour leur aide, leur gentillesse et les précieux conseils en matière de caractérisations (Ellipso, AFM, IR).

J'adresse également mes remerciements à M. David Troadec (IEMN) et M. Matthieu Touzin (UMET) pour la réalisation des découpes FIB et des micro-indentations de nos échantillons.

Enfin, je souhaite remercier tous mes collègues et amis avec qui j'ai eu plaisir à partager ces trois ans. Je pense à Denys, Xavier, Anne-Lise, Hiroki, Manon, Marine, Florence, Nacho, les Nico, Blaise, Thomas (mon homonyme lensois), Gael, Raynals, Tanguy, Herve, Sarah, Espe, Almaz, Jacob, Nacho, Vincent, Giuliano, Bastien, Seb, Sandra, Pauline... un grand merci pour cette super ambiance !

J'aimerai également remercier deux personnes formidables que j'ai pu croiser lors de mes études et qui ont à leur manière contribué à ce que j'aie jusque-là, merci Louis (c'est pas faux ?!) et Binger.

Remerciements

D'un point de vue personnel, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont été proches de moi durant cette période de ma vie. Ils m'ont supporté et ont permis de me divertir pour ne pas me focaliser sur le travail (sans forcément s'en rendre compte). Je pense notamment à ma famille, ma belle-famille et mes amis.

*Je ne pourrais terminer ses remerciements sans citer une personne à laquelle je tiens énormément et qui m'a supporté sans faille dans mes moments de joie, de peine, de doute et sans qui, je pense, je n'en serais pas là. Cette personne même a réussi à faire en sorte, naturellement et sans s'en rendre compte, par son amour, ses conseils et son écoute attentive à ce que j'aïlle au bout de cette thèse. Je ne pourrai, je pense, jamais assez la remercier pour ce qu'elle a fait pour que j'en arrive là, merci à ma compagne, merci mon *Eléonore*.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I. Les matériaux auto-cicatrisants	12
I.1. Généralités	12
I.2. L'auto-cicatrisation au travers des disciplines	13
I.2.1. Dans le domaine du vivant	13
I.2.2. Dans le domaine des polymères.....	14
I.2.3. Dans le domaine des ciments et bétons	17
I.2.4. Dans le domaine des céramiques	19
I.2.5. Dans le domaine des verres	22
❖ L'auto-cicatrisation non-autonome.....	23
❖ L'auto-cicatrisation autonome	24
II. Généralités sur les nanomatériaux.....	28
II.1. Méthode d'élaboration des nanomatériaux sous forme de films minces	30
II.1.1. Les différentes étapes de mise en œuvre pour l'élaboration d'une couche mince.....	30
II.1.2. Les techniques d'élaboration de films minces.....	31
II.1.3. Les procédés d'élaboration de films minces par voie physique (PVD, Physical Vapor Deposition)	32
❖ La pulvérisation cathodique	35
❖ L'ablation par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD)	38
❖ L'évaporation thermique sous vide.....	40
II.1.4. Les procédés d'élaboration de films minces par voie chimique	41
❖ En milieu liquide : la méthode sol-gel	41
❖ En phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition)	42

II.1.5.	Bilan des différentes techniques d'élaboration des films minces	44
II.2.	Les verres sous forme de couches minces.....	46
II.2.1.	Elaboration de films minces vitreux par voie chimique.....	46
II.2.2.	Elaboration de films minces vitreux par voie physique	47
❖	Les verres de chalcogénures.....	47
❖	Les verres métalliques.....	48
❖	Les verres d'oxydes	49

CHAPITRE II: SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS DES FILMS MINCES 53

I.	Choix de la matrice vitreuse et de l'agent cicatrisant.....	54
II.	Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration des films minces.....	55
II.1.	L'ablation par laser pulsé (PLD)	55
II.1.1.	Description de l'appareillage.....	55
II.1.2.	Paramètres expérimentaux.....	56
II.1.3.	Synthèse des cibles d'ablation.....	57
II.2.	L'évaporation par bombardement électronique (EB-PVD)	58
II.2.1.	Description de l'appareillage.....	58
II.2.2.	Préparation des creusets	59
III.	Elaboration et caractérisations des films minces vitreux	60
III.1.	Conditions de synthèse des couches minces vitreuses.....	61
III.1.1.	Au moyen de l'ablation laser pulsé.....	61
III.1.2.	Au moyen de l'évaporation par bombardement électronique.....	62
III.2.	Etude structurale.....	62
III.2.1.	Par diffraction des rayons X (DRX).....	62
III.2.2.	Par microscopie électronique à transmission (MET)	63
III.2.3.	Par spectroscopie infrarouge	64
III.3.	Etude de la morphologie de surface.....	67
III.3.1.	Par microscopie à balayage (MEB).....	68

III.3.2. Par microscopie à force atomique (AFM).....	70
III.4. Etude de la composition chimique.....	72
III.4.1. Par spectroscopie photoélectronique X (XPS).....	73
III.4.2. Par spectroscopie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS)	76
III.5. Caractérisation des épaisseurs par ellipsométrie spectroscopique.....	79
IV. Elaboration et caractérisations des films minces d'agent cicatrisant	82
CHAPITRE III: REVETEMENTS MULTICOUCHES AUTO-CICATRISANTS.....	89
I. Description du mécanisme de cicatrisation des revêtements.....	90
II. Revêtements auto-cicatrisants élaborés par PLD.....	93
II.1. Synthèse des revêtements multicouches	93
II.2. Mise en évidence <i>in-situ</i> du processus d'auto-cicatrisation des revêtements.....	94
II.2.1. Protocole d'étude du procédé d'auto-cicatrisation <i>in-situ</i>	94
II.2.2. Mise en évidence <i>in situ</i> de l'auto-cicatrisation des revêtements multicouches par MEBE-HT.....	96
III. Revêtements auto-cicatrisants élaborés par EB-PVD	99
III.1. Synthèse des revêtements multicouches	99
III.2. Mise en évidence <i>in situ</i> du processus d'auto-cicatrisation des revêtements	100
III.2.1. Après fissuration par micro-indentation.....	100
III.2.2. Après fissuration par faisceaux d'ions focalisés (FIB)	102
❖ Observations préliminaires.....	105
❖ Discussion sur la cicatrisation des revêtements « tri- couches »	107
❖ Discussion sur la cicatrisation des revêtements « cinq couches »	109
❖ Récapitulatifs des principales observations des micrographies obtenues par MEBE-HT au cours du suivi <i>in situ</i> de la cicatrisation des revêtements élaborés par EB-PVD avec des fissures de dimension contrôlée	111
CHAPITRE IV: COMPORTEMENT DES FILMS MINCES A HAUTES TEMPERATURES.....	113
I. Etude de la cristallisation du verre Vsh1 sous forme massive et en couche mince.....	114

Sommaire

I.1.	Description des conditions expérimentales pour le suivi <i>in situ</i> par Diffraction des Rayons X à Haute Température (DRX-HT) de la cristallisation	114
I.2.	Etude de la cristallisation du verre massif par DRX-HT	117
I.3.	Etude de la cristallisation du verre en couche mince par DRX-HT.....	118
I.4.	Discussion sur l'évolution structurale en cristallisation du verre massif et sous forme de couche mince	122
II.	Comportement des revêtements auto-cicatrisants en température	127
II.1.	Cas des revêtements déposés sur substrat de silicium	127
II.2.	Cas des revêtements déposés sur substrat de crofer®	129
	CONCLUSION GENERALE	133
	REFERENCES:.....	137

INTRODUCTION GENERALE

Soumis à des sollicitations de diverses natures (chimiques et/ou mécaniques) lors de leur utilisation, les matériaux finissent inéluctablement par s'endommager, altérant de fait leurs propriétés jusqu'à les rendre inaptes à remplir leur fonction. Leur remplacement ou leur réparation est alors nécessaire et peut s'avérer coûteux et/ou difficile à mettre en œuvre en raison de l'environnement du dispositif endommagé : matériaux exposés à des conditions physiques ou chimiques extrêmes, fort taux de radiation, hautes températures ou encore difficulté d'accès. Afin de limiter ce type d'action curative, une stratégie basée sur la gestion des dommages dès leur apparition peut alors être mise en œuvre.

En effet, depuis plusieurs années la communauté scientifique s'est consacrée au développement de matériaux aux propriétés auto-cicatrisantes, inspirées notamment par la réponse du corps humain lors d'une coupure cutanée ou une fracture osseuse. Ainsi, différents concepts, en adéquation avec la nature des matériaux, des sollicitations et des conditions d'applications, ont été élaborés, et cela pour divers domaines d'applications tels que la microélectronique, le bâtiment, l'énergie ou encore l'aéronautique. L'intégration de cette propriété auto-cicatrisante permettant d'augmenter la résistance et la durée de vie du matériau, qui constitue un des volets de ce que l'on nomme maintenant les « concepts bio-inspirés », reste encore aujourd'hui un enjeu technique et économique qui motive beaucoup de travaux scientifiques.

Les matériaux vitreux possèdent des priorités intrinsèques qui ont suscité énormément d'usages, comme par exemple leur capacité à fluier à haute température qui permet d'élaborer des revêtements denses, étanches et avec une excellente adhésion chimique au substrat. Mais dans le cas particulier d'applications à haute température, les matériaux vitreux peuvent être soumis à des cycles thermiques dommageables, à l'origine de la formation de fissures responsables d'un vieillissement prématuré des dispositifs considérés.

Afin de permettre une augmentation de la durée de vie et de la performance de ces systèmes vitreux pour des applications à haute température, l'introduction de propriétés auto-cicatrisantes au sein de ces matériaux s'avère être une stratégie efficace. La littérature fait état de deux concepts :

- l'auto-cicatrisation « non-autonome », nécessitant une intervention extérieure, qui opère par la diminution de la viscosité du verre au-dessus de la température de ramollissement.
- l'auto-cicatrisation « autonome », qui elle ne nécessite pas d'intervention extérieure, et agit grâce à l'ajout d'un agent cicatrisant dans la matrice vitreuse.

Cette deuxième stratégie a été développée par l'équipe « RMN et Matériaux Inorganiques » de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies. Les travaux

Introduction générale

réalisés lors de deux thèses précédentes (D. Coillot en 2010 avec un financement Université Lille 1 et S. Castanié 2013 avec un financement DGA) ont montré qu'une auto-cicatrisation autonome dans les verres et les vitrocéramiques peut être réalisée. Celle-ci trouve des applications dans les joints de scellement des piles à combustible qui subissent des cycles thermiques entre l'ambiante et 700°C.

A partir de ces résultats, le projet de cette thèse vise à amorcer une nouvelle orientation vers des verres déposés en couches minces. L'objectif de ces travaux est de réaliser une approche à la fois conceptuelle et technologique :

- d'un point de vue conceptuel, très peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'organisation structurale de réseaux vitreux déposés en couches minces et nous ne savons quasiment rien des conséquences sur les propriétés de ces matériaux. Pour aborder cette question, les plateformes de la Fédération Chevreul offrent des moyens techniques permettant d'obtenir des informations originales sur les structures et compositions de ces couches vitreuses (ToF-SIMS, XPS, DRX, ATR-FTIR, etc.).
- d'un point de vue technologique, l'objectif est l'extension du concept auto-cicatrisation à des dispositifs très minces, de dimension nanométrique, qui pourront être intégrés dans des équipements aéronautiques ou électrochimiques (électrolyseurs à haute température).

Ce projet de thèse a été l'objet d'une collaboration entre les équipes « RMN et Matériaux Inorganiques » et « Couches Minces et Nanomatériaux » de l'UCCS, notamment pour les dépôts par ablation par laser pulsé et pour les caractérisations par ellipsométrie. Le projet implique également des collaborations externes avec l'Institut FEMTO-ST de Besançon (centrale de technologie MIMENTO) pour la réalisation de dépôt par évaporation, l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille pour les découpes FIB et l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour les caractérisations *in situ* à haute température par microscopie environnementale.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui permet de situer notre étude et d'en apprécier la pertinence. Tout d'abord, nous exposerons les généralités sur le concept d'auto-cicatrisation et la mise en œuvre de cette propriété dans le cadre de différentes disciplines. Dans un second temps, nous décrirons les méthodes d'élaboration des matériaux sous forme de films minces et plus particulièrement dans le cas des matériaux vitreux qui sont au cœur de ces travaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des films minces vitreux et d'agents cicatrisants isolés. Après une description des matériaux et des dispositifs de dépôt utilisés au cours de nos études, nous nous attacherons à optimiser les différents paramètres de dépôt pouvant influencer les propriétés des couches minces. Pour cela, nous aurons recours à de nombreuses techniques instrumentales afin d'obtenir des informations sur : (i) la structure (DRX, MET, ATR-FTIR), (ii) la morphologie de surface (MEB, AFM), (iii) la composition chimique (XPS, ToF-SIMS) et (iv) l'épaisseur (ellipsométrie).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'élaboration de ces matériaux, par empilement de couches minces vitreuses et d'agent cicatrisant, au moyen de deux techniques de dépôts (Ablation laser pulsé et l'évaporation par bombardement électronique). Nous nous attacherons ensuite à mettre en évidence *in situ*, à haute température par microscopie électronique environnementale, l'efficacité de l'auto-cicatrisation de ces matériaux composites. Pour cela, une approche originale par le biais de la technique de découpe par faisceau d'ions focalisés (FIB) sera notamment mise en œuvre pour simuler l'apparition de fissures dans le matériau et évaluer les limites de la capacité à cicatriser.

Le quatrième chapitre sera axé sur le comportement en température de ces matériaux minces. Dans une première partie, nous focaliserons notre attention sur les changements structuraux qui interviennent lors de la dévitrification de nos couches minces vitreuses et sur les différences de comportement en température de ces films par rapport au matériau vitreux massif. Des analyses par diffraction des rayons X à haute température seront employées pour suivre *in situ* la cristallisation du verre sous forme massive et en couche mince. Dans une seconde partie, la tenue des revêtements composites auto-cicatrisants sera étudiée lors de cycles thermiques entre l'ambiante et 700°C.

Nous conclurons ce mémoire par une synthèse de nos résultats, à partir de laquelle nous proposerons quelques perspectives pour assurer la continuité de ces travaux

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre bibliographique est décliné en deux parties :

- ❖ Dans une première partie, nous donnerons une définition générale d'un matériau auto-cicatrisant puis nous présenterons les différents procédés de cicatrisation au travers des disciplines. Nous porterons une attention particulière au cas des matériaux vitreux qui sont au cœur de nos travaux.
- ❖ La seconde partie est consacrée aux techniques d'élaboration de films minces. Dans un premier temps nous décrirons les principales méthodes utilisées pour la fabrication de couches minces. Ensuite, dans un second temps, nous nous focaliserons sur l'élaboration et la caractérisation de films minces vitreux.

I. LES MATERIAUX AUTO-CICATRISANTS

I.1. GENERALITES

Un matériau auto-cicatrisant est défini comme ayant la capacité de se réparer après l'apparition de dommages d'origine naturelle (usure normale du matériau lors de son cycle de vie) ou lors d'accidents dus à un événement extérieur [Li-98]. Après cicatrisation, le matériau retrouve ainsi ses propriétés initiales. Il convient de souligner que dans le cas général, le procédé d'auto-guérison a pour objectif essentiel de redonner la fonctionnalité du matériau endommagé sans pour autant qu'il retrouve de façon systématique son exacte microstructure d'origine.

L'auto-cicatrisation constitue ainsi une stratégie efficace pour augmenter la durée de vie d'un matériau, notamment dans le cas où la réparation ou le remplacement de pièces endommagées s'avère trop coûteux, dangereux, voire impossible. Ceci est le cas pour des dispositifs exposés à des conditions physiques ou chimiques extrêmes, tels que des environnements corrosifs ; fort taux de radiation ; hautes températures ; ou encore difficiles comme en haute mer ou dans l'espace [Usi-05]. Ce concept très prometteur a ainsi fortement motivé la communauté scientifique comme en témoigne le nombre de publications parues dans ce domaine ces quinze dernières années (figure I-1).

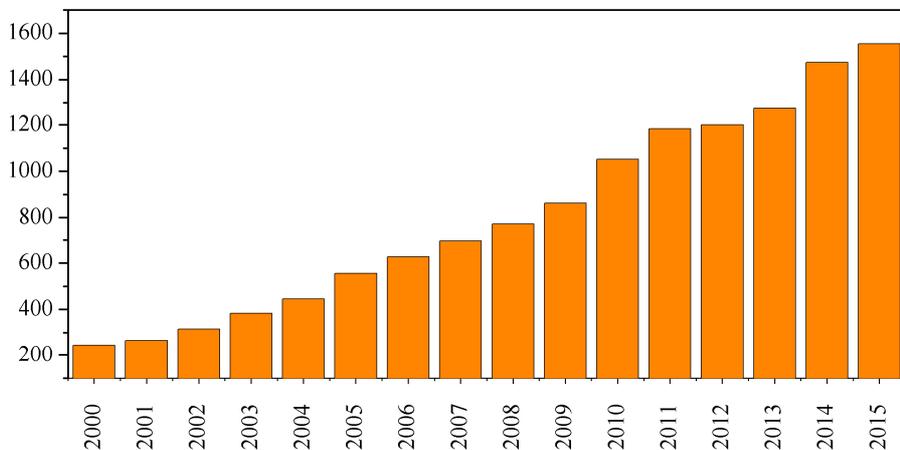


Figure I-1 : Nombre de publications parues dans le domaine des matériaux auto-cicatrisants depuis les années 2000 (source SCOPUS)

Les recherches dans le domaine des matériaux auto-cicatrisants concernent de nombreux domaines d'applications tels que les polymères, les ciments et bétons, les composites céramiques pour le secteur aéronautique et les matériaux vitreux. Les applications potentielles de ce type de matériau fonctionnel sont très diverses et peuvent concerner de nombreux domaines comme illustré sur la figure I-2.

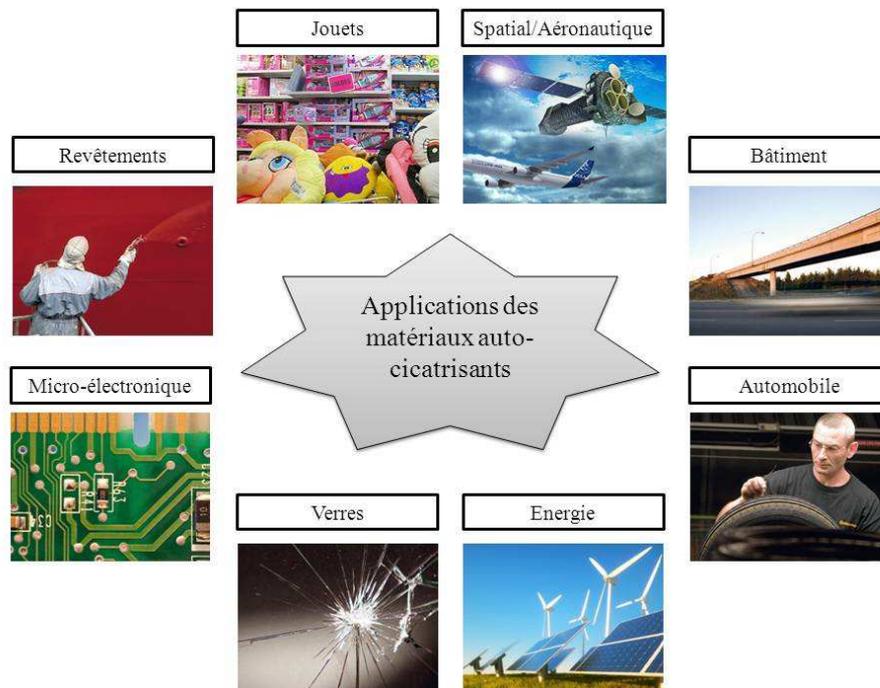


Figure I-2 : Schéma des applications potentielles des matériaux auto-cicatrisants

Il est reporté dans la littérature que l'auto-cicatrisation peut être obtenue par deux voies distinctes : « autonome » et « non-autonome » [Gho-09a]. Par l'utilisation du terme « non-autonome », on entend une auto-cicatrisation nécessitant une intervention extérieure qui modifie un des paramètres environnant le matériau (température [Che-03], énergie lumineuse [Chu-04], etc.). La réparation de type « non-autonome » ne peut intervenir qu'après constat du dommage par une intervention extérieure généralement humaine ou automatisée. A l'inverse, l'auto-cicatrisation « autonome » est obtenue sans intervention extérieure, généralement au moyen d'un agent cicatrisant. Cet agent reste inactif jusqu'à l'apparition d'un dommage. Dès lors, il s'active de différentes manières en fonction du type de matériau, de la température d'utilisation, de l'atmosphère... permettant ainsi la cicatrisation du matériau.

I.2. L'AUTO-CICATRISATION AU TRAVERS DES DISCIPLINES

I.2.1. Dans le domaine du vivant

Les organismes vivants sont de parfaits exemples de systèmes fonctionnels optimisés. L'une de leurs remarquables propriétés est la capacité d'auto-guérison (ou auto-cicatrisation) après avoir subi des dommages externes. Dans le domaine du vivant, l'auto-guérison peut se produire à plusieurs échelles par

exemple au niveau moléculaire lors de la réparation de l'ADN ou au niveau macroscopique lors de la cicatrisation de lésions des vaisseaux sanguins ou d'un os fracturé [Sin-12]. Ces procédés sont bien connus et facilement observables au cours de notre vie, par exemple, lors d'une coupure à un doigt. Cette aptitude que possède la nature a fortement inspiré la communauté scientifique dans le développement de matériaux auto-cicatrisants, dits bio-inspirés, permettant ainsi une gestion des dommages lors de leur utilisation.

Un exemple est illustré en figure I-3. En effet, lors d'une coupure cutanée, les liaisons tissulaires déclenchent le saignement, qui est suivi par la formation d'un caillot de fibrine. Des cellules fibroblastes migrent vers le site de la plaie permettant la guérison par la création d'un nouveau tissu (figure I-3-a) [Sin-99]. Un procédé analogue a été mis en œuvre dans un matériau polymère, où la cicatrisation est déclenchée par la fissuration des micro-capsules contenant l'agent cicatrisant (figure I-3-b) [You-08].

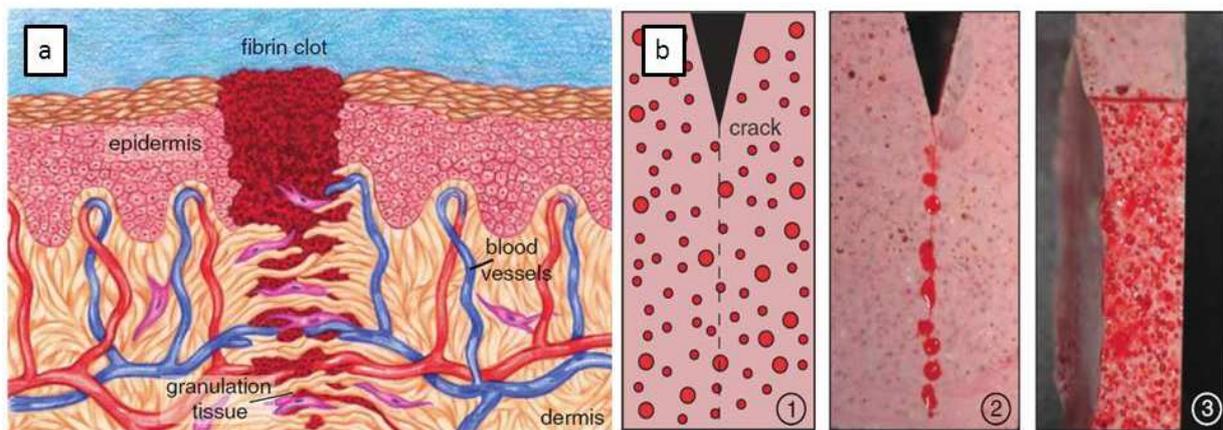


Figure I-3 : Représentations schématiques de la cicatrisation d'un tissu cutané (a) et du concept d'auto-cicatrisation dans une matrice polymère par le biais de micro-capsules (3b-1). Photographies de la matrice polymère lors de la cicatrisation (3b-2) et vue en coupe de la surface cicatrisée (3b-3) [You-08]

I.2.2. Dans le domaine des polymères

Les polymères sont actuellement les matériaux les plus étudiés pour le développement de l'auto-cicatrisation. Ceci s'explique par la facilité avec laquelle ces matériaux peuvent être fonctionnalisés ou modifiés [Sch-10].

De nombreux mécanismes ont été élaborés pour conférer la propriété auto-cicatrisante à cette classe de matériaux. Généralement, ces mécanismes sont divisés en trois catégories selon le procédé d'auto-cicatrisation mis en jeu. Ces trois approches, illustrées en figure I-4, incluent les systèmes basés sur l'encapsulation, sur des réseaux vasculaires ou sur les propriétés intrinsèques aux polymères [Whi-10]. Chaque approche diffère des autres par le mécanisme mis en jeu pour insérer la fonctionnalité de guérison

au sein du matériau jusqu'à l'apparition des dommages et le début du processus de réparation. Le choix du procédé utilisé influe directement sur le volume de guérison, la répétabilité, et le taux de « récupération » du matériau endommagé.

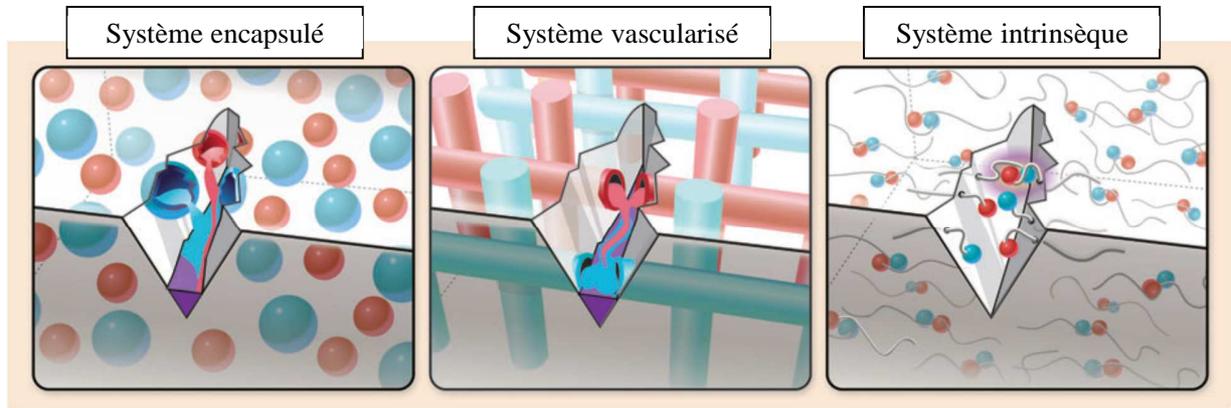


Figure I-4 : Schémas représentant les différentes approches pour l'élaboration d'un matériau polymère auto-cicatrisant [Whi-10]

Dans la situation où la cicatrisation est réalisée par encapsulation, l'agent cicatrisant est emprisonné au sein de capsules micrométriques. Lorsque le matériau est endommagé, les capsules se brisent et libèrent ainsi l'agent cicatrisant, permettant la cicatrisation. La première démonstration pratique de ce procédé a été réalisée en 2011 par White *et al.* [Whi-01]. Comme l'illustre la figure I-5, des microcapsules contenant des monomères liquides (dicyclopentadiène) et des catalyseurs (catalyseurs de Grubbs) sont ajoutés à la matrice polymère. Lors de l'endommagement du polymère, les monomères sont libérés et engendrent une polymérisation par le biais des catalyseurs conduisant à la réparation du matériau. Par la suite, de nombreuses études ont été développées à partir de ce concept, soit en modifiant la nature des monomères et des catalyseurs utilisés, soit en modifiant la taille et la forme des microcapsules [Why-07] [Why-08]. Il a été montré que cette approche par encapsulation est efficace mais présente néanmoins l'inconvénient d'être « one shot ». En effet, une fois la capsule craquée et l'agent cicatrisant totalement consommé, le matériau ne pourra pas être restauré une seconde fois dans une même zone.

De ce fait, une autre approche, similaire au système vasculaire biologique des plantes et des animaux a été développée afin de palier à ce problème [The-03] [Too-07]. Ce procédé, inspiré des travaux de Dry [Dry-92] sur des capillaires de verre emprisonnant l'agent cicatrisant au sein d'une matrice polymère, repose sur un réseau centralisé qui assure une alimentation dans tout le polymère. Des systèmes plus ou moins sophistiqués (1D à 3D) ont été élaborés par divers auteurs ces dernières années. Cette technologie s'avère très prometteuse en vue de réparations multiples et/ou pour de grands dommages. Cependant la mise en

œuvre de tels systèmes reste très complexe et leur intégration dans des matériaux usuels se révèle être un vrai défi technologique.

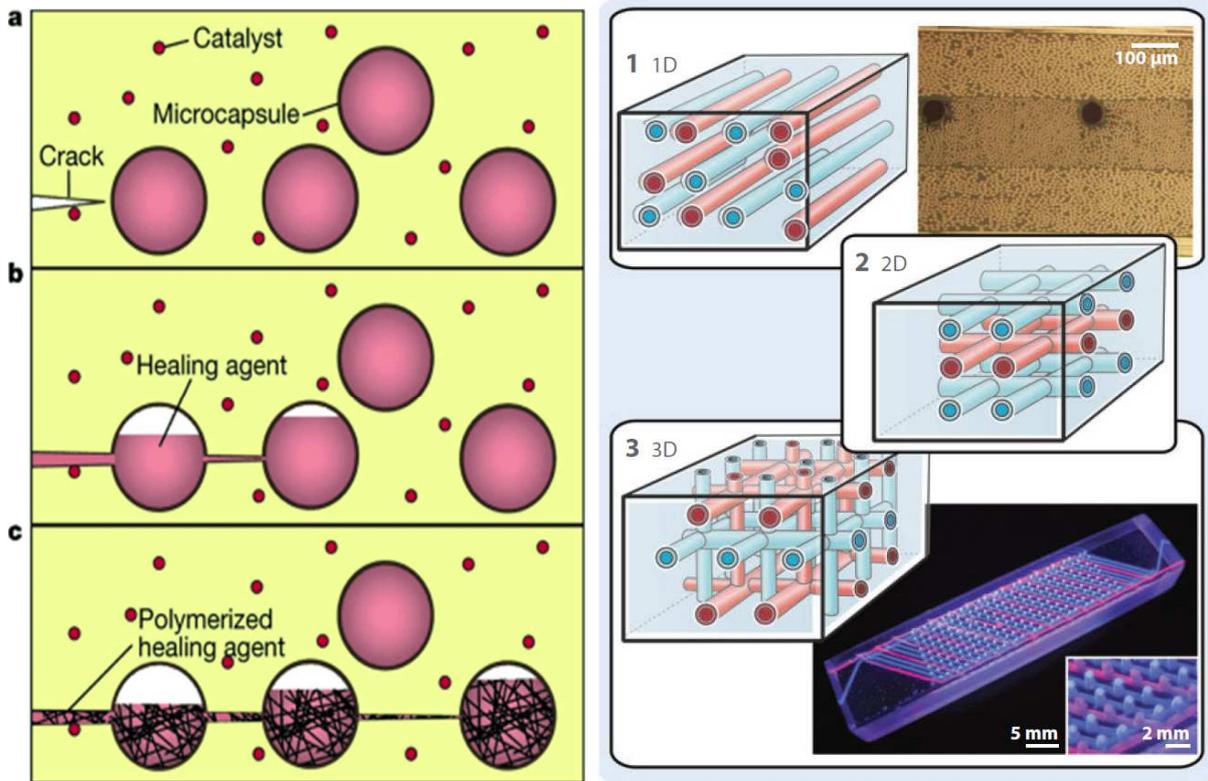


Figure I-5 : Schémas illustrant le concept d’auto-cicatrisation d’un matériau polymère par encapsulation de l’agent cicatrisant et incorporation du catalyseur au sein de la matrice polymère (à gauche) [Whi-01] et les différentes structures de réseaux vasculaires (à droite) [Whi-01] [Bon-07] [Han-09]

Une troisième approche est basée sur les propriétés intrinsèques des matériaux polymères. De nombreux travaux ont été consacrés au développement de cette voie de guérison faisant état de trois grandes stratégies (figure I-6) :

- L’auto-cicatrisation basée sur la nature réversible des liaisons qui fait intervenir la réversibilité de certaines réactions chimiques. Un exemple est l’utilisation des réactions de Diels-Alder et de rétro-Diels-Alder qui permettent notamment la polymérisation et la dépolymérisation des polymères furaniques avec des polymères maleimides [Che-02] [Che-03] [Liu-06] [Zho-15].
- L’auto-cicatrisation, basée sur l’enchevêtrement des chaînes polymères, utilise la mobilité au niveau des zones endommagées pour permettre l’enchevêtrement des chaînes, rebouchant ainsi la fissure [Hay-07a] [Hay-07b] [Luo-09].

- L'auto-cicatrisation basée sur les liaisons non-covalentes, qui met en œuvre la réversibilité des liaisons hydrogènes ou ioniques. La nature de ces liaisons permet la polymérisation du matériau endommagé et par voie de conséquence à sa guérison [Kal-07a] [Kal-07b] [Var-08a] [Var-08b].

Il est important de souligner que les processus intrinsèques nécessitent, de façon générale, un stimulus extérieur (apport énergétique) pour activer la réparation du matériau. Comme l'illustre la figure I-6, ce stimulus peut se présenter sous différentes formes (chaleur ΔT , lumière $\Delta h\nu$, électrique ΔE ou présence d'une atmosphère humide ΔRH).

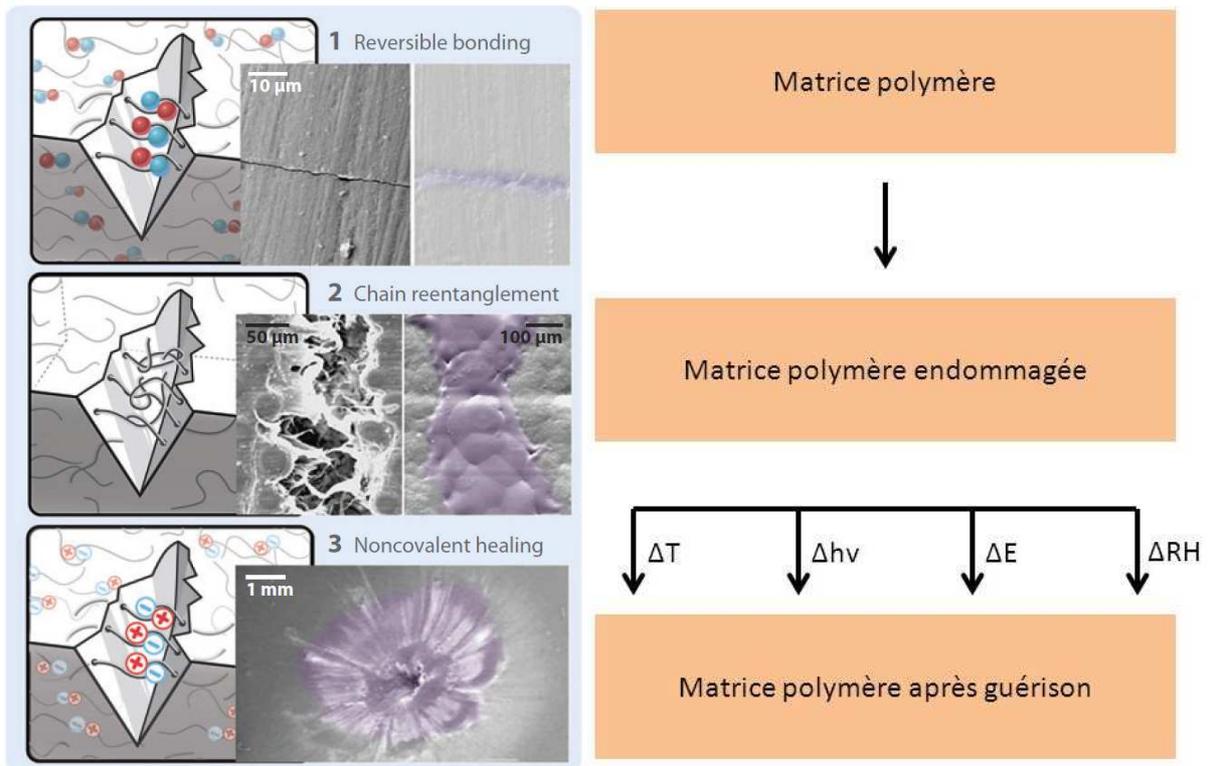


Figure I-6 : Schémas représentant les différentes approches d'auto-cicatrisation intrinsèque [Whi-10] (à gauche) : liaisons réversibles (1), enchevêtrement de chaînes (2), liaisons non-covalentes (3). A droite, schéma illustrant les différents moyens d'activation : thermique, photonique, électrique ou par présence d'une atmosphère humide [Zho-15]

I.2.3. Dans le domaine des ciments et bétons

Au cours des deux dernières décennies, la capacité d'auto-cicatrisation dans les bétons a été étudiée de manière intensive [Gei-12] [Tit-13] [Cui-15]. De ce fait, différentes approches permettant l'élaboration de ce type de matériaux ont été développées dans l'optique d'obtenir des structures en béton plus durables

et plus sûres [Cui-15] [Ter-07]. Pour ces matériaux, la littérature fait état de deux principales catégories basées sur le mécanisme amenant la cicatrisation, la cicatrisation « naturelle » et la cicatrisation « autonome ».

L'auto-guérison « naturelle » dans le béton est associée aux propriétés physico-chimiques de la matrice cimentaire du matériau. En effet, l'hydratation du ciment dans un béton n'est jamais complète, même après plusieurs dizaines d'années, il reste toujours des grains de ciment anhydre. Ainsi, ce processus de réparation, illustré en figure I-7, fait référence à la capacité du béton à hydrater des grains de ciment supplémentaires permettant de cicatrifier les fissures du matériau. Ce procédé permet au béton de récupérer certaines propriétés perdues telles que la résistance mécanique ou la résistance aux agents agressifs par la diminution de la perméabilité. La capacité d'auto-cicatrisation d'un béton dépend de l'ouverture de la fissure, de l'environnement dans lequel la fissure se trouve et du degré d'hydratation du béton. Le mécanisme de cicatrisation naturelle repose sur les quatre étapes suivantes :

- la formation de carbonate de calcium (figure I-7-a) ;
- l'accumulation de débris issus de la fissuration et de particules cimentaires (figure I-7-b) ;
- l'hydratation des particules cimentaires anhydres (figure I-7-c) ;
- le gonflement de la matrice cimentaire (figure I-7-d).

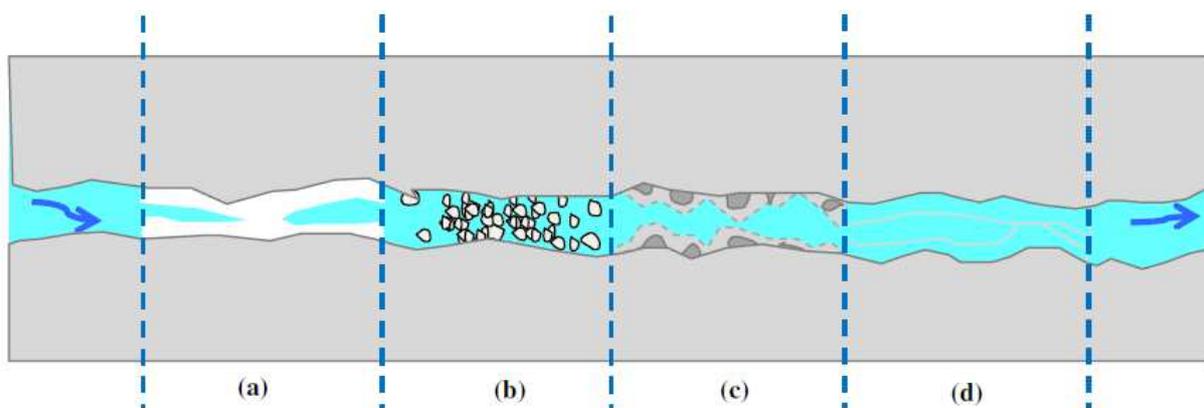


Figure I-7: Procédé de cicatrisation « naturelle » dans les bétons [Cui-15]

Il a été montré que ce type de guérison n'est efficace que pour des fissures de petites dimensions de l'ordre de 200 à 300 μm [Edv-99] [Ald-00]. C'est pourquoi d'autres procédés dits « autonomes » ont été développés.

L'auto-cicatrisation « autonome » dans les bétons fait référence à des mécanismes qui sont déclenchés artificiellement par ajout de certains agents chimiques ou biologiques dans la matrice cimentaire. Tout comme dans les polymères, ces agents peuvent être incorporés sous différentes formes, comme

l'illustre la figure I-8. En effet, on retrouve dans ce procédé des agents cicatrisants incorporés par réseaux tubulaires (simple ou multi canaux) ainsi que par encapsulation (sphérique ou cylindrique). A l'instar de l'auto-cicatrisation dans les polymères, la guérison autonome est engendrée par la libération des agents cicatrisants lors de l'endommagement du matériau qui peuvent réagir avec la matrice cimentaire au contact de l'air, l'humidité ou de la chaleur. Des auteurs ont notamment démontré qu'il est possible de restaurer des fissures de l'ordre du millimètre à l'aide de bactéries encapsulées dans la matrice cimentaire [Wan-14]. Dans cette stratégie, des bactéries productrices de calcaire (genre *Bacillus*) ainsi que les nutriments nécessaires à leur développement (hormis l'eau) sont incorporés dans la matrice du béton. Ainsi, ces bactéries sont dans un état de dormance jusqu'à l'apparition d'une fissure entraînant une infiltration d'eau. Dès lors, elles commencent à produire du calcaire qui fera office de bouchon dans la fissure et finira par la combler.

De manière générale, l'efficacité du procédé « autonome » dépend de l'efficacité de l'agent cicatrisant, de l'encapsulation et du mécanisme par lequel l'auto-guérison est déclenchée [Edv-99].

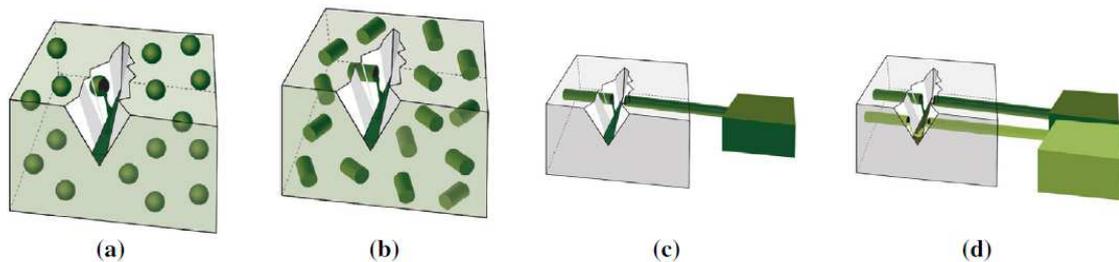


Figure I-8 : Procédés d'auto-cicatrisation « autonomes » dans les bétons : (a) capsules sphériques ; (b) capsules cylindriques ; (c) réseau tubulaire simple ; (d) réseau tubulaire multi canaux [Cui-15]

I.2.4. Dans le domaine des céramiques

L'auto-cicatrisation des matériaux céramiques est réalisée dans des conditions d'utilisation impliquant de hautes températures et une atmosphère oxydante. Elle est obtenue par la formation de phase vitreuse, résultant de l'oxydation de particules actives emprisonnées au sein de la matrice. Les particules s'oxydent au contact de l'atmosphère et forment ainsi un verre permettant de restaurer les propriétés du matériau, ce concept est illustré sur la figure I-9 [Gho-09b].

Le choix de ces particules est donc déterminant pour garantir l'efficacité du procédé. Elles doivent ainsi respecter les conditions suivantes :

- ne pas modifier les propriétés initiales du matériau,
- être inertes dans les conditions de fonctionnement du matériau tant qu'il n'y a pas de mise en contact avec l'atmosphère (avant endommagement),

- avoir une cinétique d'oxydation satisfaisante en adéquation avec la durée de vie du système,
- être capable de former un ou plusieurs oxydes fluides à la température de fonctionnement, qui pourront ensuite venir combler les zones endommagées (fissures) et réagir avec la matrice environnante pour former une nouvelle phase.

Deux types de particules sont susceptibles de répondre à ces critères : les particules métalliques ou céramiques non oxydes, qui par leur oxydation, peuvent générer un ou plusieurs oxydes pouvant engendrer la guérison du matériau.

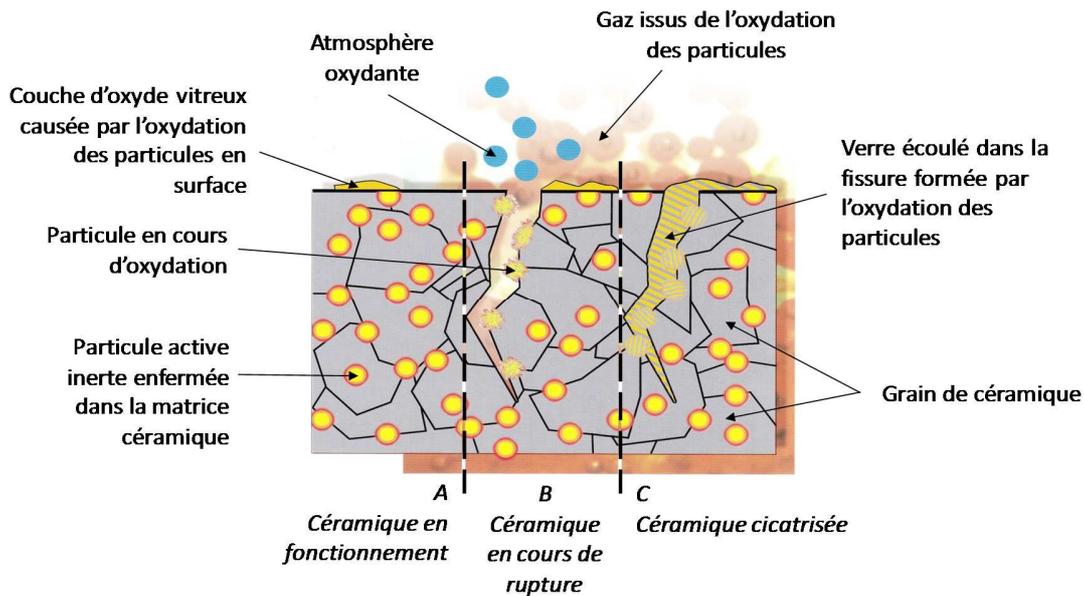


Figure I-9 : Mécanisme d'auto-cicatrisation d'une céramique [Gho-09b]

Des études sur les carbures de silicium [Lan-70] et les nitrures de silicium [Eas-82] ont montré qu'avec un traitement thermique sous air, ces composés sont capables de se réparer par oxydation via la formation d'une couche de silice vitreuse. Historiquement, l'insertion de SiC dans les céramiques, avait pour objectif d'en augmenter la résistance mécanique [Nii-93], mais, rapidement, il a été observé la capacité de cicatrisation lors de traitement thermique sous air [Tho-95] [Cho-98]. Cette découverte a donné lieu au procédé d'auto-cicatrisation autonome des céramiques. Les particules de SiC sont intégrées à la céramique densifiée lors de son élaboration. A haute température 1000-1200 °C (température d'usage), ces particules restent inertes au sein de la matrice céramique car elles sont isolées de l'atmosphère oxydante. Lors de l'endommagement de la matrice et la création de fissures, les particules de SiC s'oxydent pour former de la silice vitreuse qui permet la réparation du matériau. Ce procédé a par la suite été employé dans de multiples Matrices céramiques Auto-Cicatrisante (MAC) : nitrure de silicium [Yao-01], alumine [Tak-03] ou silicate

d'aluminium (mullite) [Chu-95]. Cependant cette stratégie n'est efficace uniquement qu'à partir de 1200°C, température à laquelle la silice vitreuse est suffisamment fluide.

Ce procédé de cicatrisation obtenu par insertion de particules SiC au sein de la matrice céramique a été décliné pour d'autres types de matériaux tels que les composites à matrice et renforts de carbone (composites nommés C/C), qui sont très utilisés dans le domaine de l'aéronautique et le spatial en raison de leur légèreté et de leurs remarquables propriétés mécaniques à haute température. Ces matériaux sont protégés par des revêtements antioxydant, cependant des fissures peuvent apparaître pendant leur utilisation (cycles thermiques) à cause des différences de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement protecteur. C'est pourquoi le procédé d'auto-cicatrisation s'avère ici très intéressant, ainsi plusieurs auteurs ont intégré aux composites C/C des agents cicatrisants tels que B₄C, BN, ZrB₂ ou encore HfB₂ qui génèrent l'oxyde fluide B₂O₃ par oxydation [Nas-04] [Que-07] [Zha-08a] [Osa-09]. La principale différence entre l'utilisation de B₂O₃ à la place de la silice vitreuse se situe au niveau de la gamme de températures. En effet, l'oxyde de bore permet l'auto-cicatrisation à plus basses températures (typiquement dans la gamme 600-800°C) et donc d'envisager son utilisation dans des systèmes où les températures de fonctionnement ne sont pas suffisantes pour atteindre la cicatrisation au travers de la formation de silice vitreuse. On notera que B₂O₃ présente l'inconvénient d'une forte réactivité et volatilité en présence d'eau à haute température.

Par la suite, des dispositifs utilisant des particules de SiBC ou en associant des composés B₄C, BN, ZrB₂ ou HfB₂ avec le SiC ont été élaborés afin de combiner les avantages des deux procédés décrits précédemment [Vir-01] [Li-07] [Yan-08]. Dans ce cas, un verre de borosilicate est formé par réaction entre les oxydes de bore et la silice et permet la réparation du matériau dans une large gamme de températures. Nous pouvons citer l'approche proposée par Viricelle et al. [Vir-01] pour renforcer la protection par processus d'auto-cicatrisation de céramiques. Les auteurs ont réalisé un empilement de différentes couches de céramique par infiltration chimique en phase vapeur. La matrice élaborée se compose de trois phases différentes : une phase contenant du silicium, du bore et du carbone (SiBC, matrice 1), une seconde phase contenant un carbure de bore (B₄C, matrice 2) et une troisième phase contenant un carbure de silicium (SiC, matrice 3). L'architecture de ce composite est illustrée en figure I-10. Cet empilement leur permet d'obtenir une cicatrisation et une protection anti-oxydation efficaces sur une large gamme de températures (650-1200°C). En effet, à basse température (jusqu'à 900°C), la cicatrisation est obtenue par la formation de B₂O₃ issue de l'oxydation de B₄C. Et à haute température, l'oxydation de SiC et SiBC permet la formation de silicates et/ou borosilicates qui assurent la protection du composite. Ainsi les auteurs obtiennent une cicatrisation dans une large gamme de température.

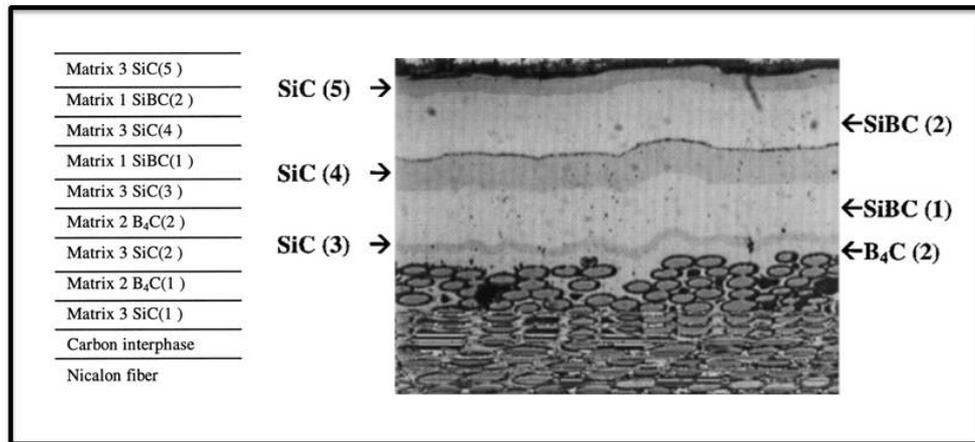


Figure I-10 : Représentation schématique (à gauche) et micrographie optique (à droite) de l'empilement multicouches développé par Viricelle et al. [Vir-01] pour la cicatrisation de céramiques de structure

I.2.5. Dans le domaine des verres

Dans le cas des matériaux vitreux, les mécanismes de cicatrisation peuvent être classés en deux catégories, « autonome » et « non autonome », en fonction de la température d'utilisation (figure I-11). Ainsi, l'auto-cicatrisation « non autonome » est obtenue par traitement thermique (intervention extérieure) au-dessus de la température de ramollissement (T_s) du verre. Le procédé « autonome », par définition, ne nécessite pas d'intervention extérieure, et se produit en dessous de la température de ramollissement du verre par le biais de réactions chimiques avec un agent cicatrisant initialement incorporé à la matrice vitreuse.

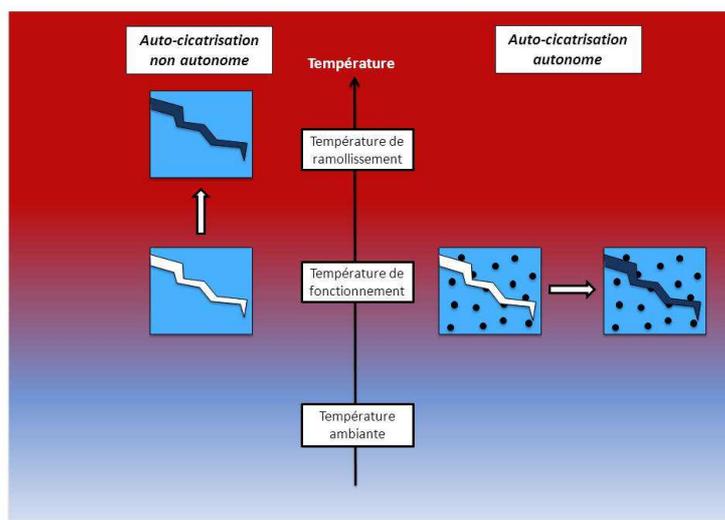


Figure I-11 : Classification des procédés d'auto-cicatrisation des verres en fonction de la température

❖ L'auto-cicatrisation non-autonome

L'auto-cicatrisation non-autonome dans les verres a été abordée depuis de nombreuses années. Les travaux menés par Holden *et al.* ont montré que des verres du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ peuvent se réparer par absorption d'eau au niveau de la fissure, formant ainsi une couche de gel capable de combler la fissure et cela en dessous de la température de ramollissement T_s du verre [Hol-89]. Le gel est ensuite séché par un traitement thermique adapté. Bien qu'efficace, ce phénomène est limité par sa cinétique très lente et freine ainsi d'éventuelles applications industrielles. Afin de permettre une cicatrisation avec une cinétique satisfaisante, les traitements thermiques au-dessus de la T_s sont privilégiés. De nombreux travaux, consacrés notamment aux joints de scellement auto-cicatrisants pour piles à combustibles (SOFC), ont été menés sur le mécanisme de cicatrisation du verre au cours de traitement thermique [Par-06] [Sin-07]. En effet, ces joints vitreux sont sujets à la formation de fissures dans le verre lors de leur utilisation (cycles thermiques) qui peuvent être à l'origine du dysfonctionnement de la pile. Dans ce procédé de cicatrisation, le principe repose sur la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température au-dessus de la T_s (figure I-12), conduisant au fluage du verre et par voie de conséquence, à la réparation du matériau (figure I-13).

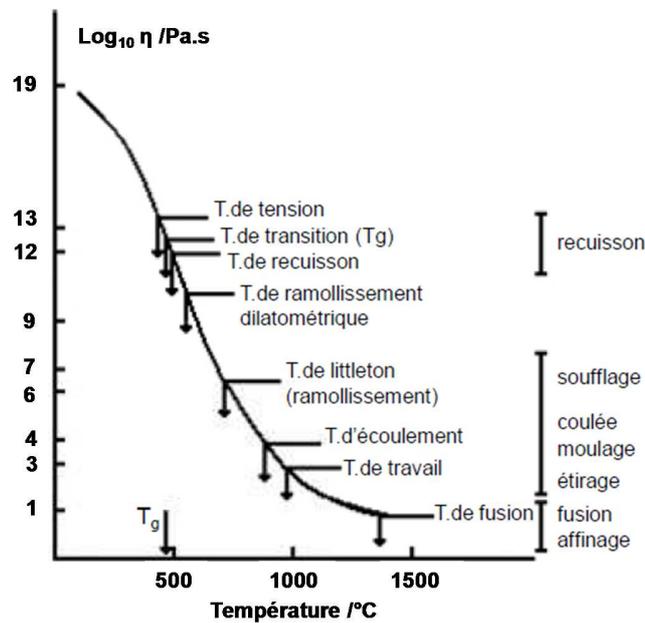


Figure I-12 : Logarithme de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel en fonction de la température [Zar-82]

Dans ce procédé dit « non autonome », il est évident que la cinétique de cicatrisation est fortement liée à la température du traitement thermique mis en œuvre pour l'obtenir. En effet, plus la température sera

élevée, plus la cicatrisation sera rapide. Ce résultat a été mis en évidence dans différents travaux, cependant la température n'est pas le seul facteur affectant le procédé de guérison. Des auteurs ont montré l'influence de la teneur en eau dans l'atmosphère lors du traitement thermique [Gir-11]. Il en résulte que plus l'environnement est humide, plus le processus de cicatrisation est rapide. Ce résultat s'explique par le fait que la viscosité est fortement dépendante du taux d'hydratation : plus l'atmosphère est riche en eau, plus la viscosité diminue et permet ainsi une augmentation de la vitesse de guérison du matériau [Gau-07].

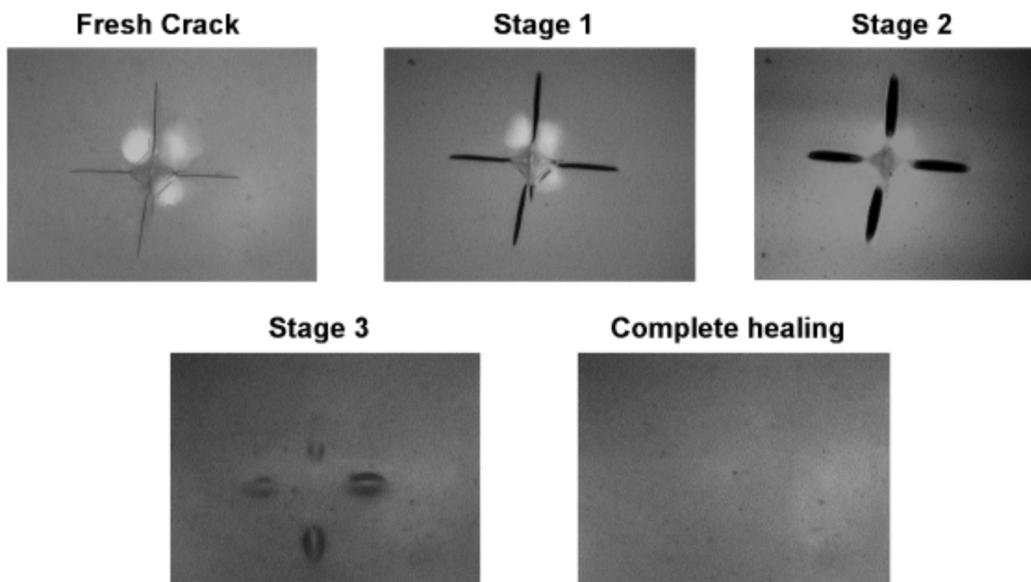


Figure I-13 : Micrographies optiques des différentes étapes de cicatrisation d'un verre en cours de traitement thermique à 570 °C [Sin-07]

Bien qu'il soit montré que le procédé « non-autonome » est efficace, cette stratégie peut parfois être difficile à mettre en œuvre en raison de la difficulté d'accès du dispositif et/ou des conditions environnantes. De plus, le traitement thermique nécessaire à la guérison du verre peut être dommageable pour le reste du dispositif auquel il est intégré, c'est pourquoi d'autres procédés dits « autonomes » ont été développés par la suite.

❖ L'auto-cicatrisation autonome

Les études menées sur le procédé de cicatrisation « autonome » de matériaux vitreux sont récentes. Le concept a été développé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille (UCCS CNRS UMR 8181) par D. Coillot et de S. Castanié pour des applications à hautes températures [Coi-10] [Cas-13]. Il est inspiré de l'auto-cicatrisation « autonome » des céramiques (chapitre I.2.4), et repose sur l'incorporation de

particules actives au sein de la matrice vitreuse. Ainsi, lors de la fissuration du matériau, la cicatrisation est obtenue par l'oxydation des particules actives en contact avec l'atmosphère, qui réagissent avec la matrice vitreuse pour former localement un nouveau verre qui comble la fissure [Coi-11]. Ce mécanisme est illustré en figure I-14.

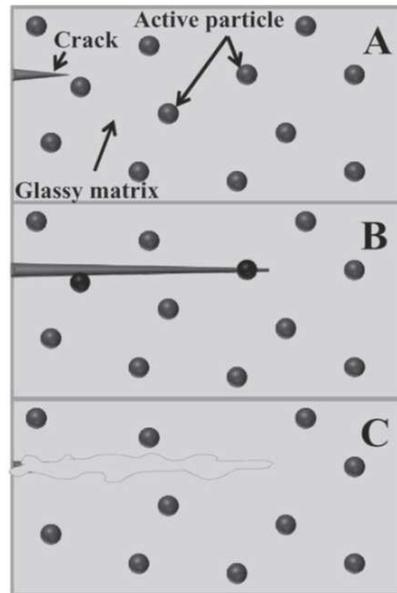


Figure I-14 : Description schématique du procédé d'auto-cicatrisation « autonome » d'un verre : (A) formation d'une fissure, (B) oxydation des particules actives au contact de l'atmosphère, (C) cicatrisation du matériau [Coi-11]

Le choix des particules doit être en adéquation avec les propriétés thermiques de la matrice vitreuse et des conditions environnementales d'usage du dispositif (température, atmosphère,...) lors de l'élaboration des matériaux composites.

Les auteurs se sont intéressés à l'auto-cicatrisation « autonome » de matériaux vitreux dans deux gammes de températures distinctes, à savoir la gamme 500-800°C pour des applications en tant que joints de scellement de piles à combustibles et 1000-1200°C pour des applications dans l'aéronautique notamment. D. Coillot et S. Castanié ont montré l'efficacité de la cicatrisation de différentes particules actives par le suivi *in-situ* de la guérison à l'aide de la microscopie environnementale comme l'illustre la figure I-15. Le tableau I-1 résume les principaux résultats obtenus lors de ces travaux (particules cicatrisantes utilisées, oxydes formés permettant la cicatrisation du matériau et taux de cicatrisation obtenu en fonction de la gamme de température).

Gamme de température	500 - 800°C				1000 - 1200°C		
Particules actives	V	B	VB	VB ₂	SiB ₄	AlB ₂	SiB ₄ / AlB ₂
Oxydes formés	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃	V ₂ O ₅ - B ₂ O ₃	V ₂ O ₅ - B ₂ O ₃	SiO ₂ - B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ - SiO ₂
Taux de cicatrisation (%)	90	30	100	65	40	90	20

Tableau I-1 : Résultats des tests de cicatrisation dans les deux gammes de températures [Coi-10] [Cas-13]

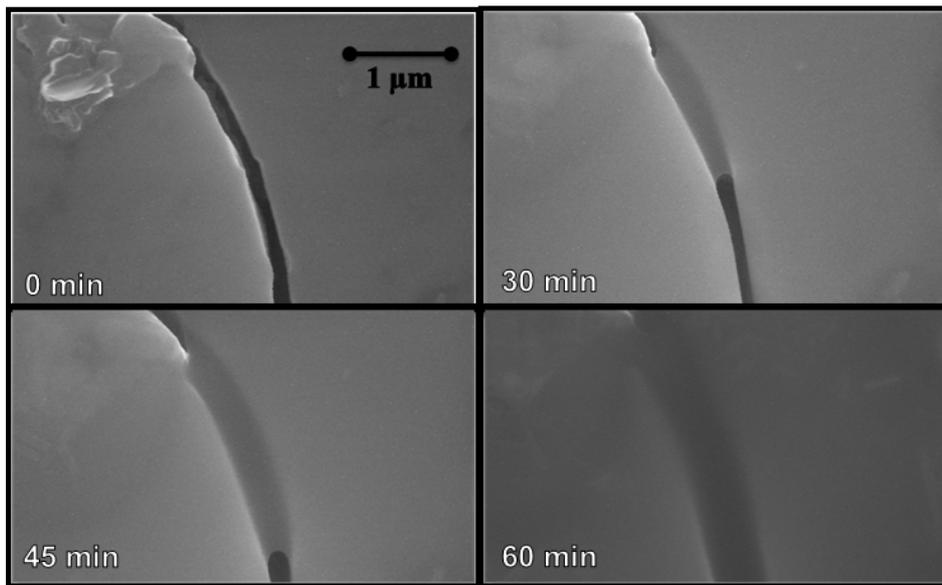


Figure I-15 : Suivi in-situ en microscopie environnementale à 700°C de la cicatrisation d'un composite verre/VB [Coi-10]

Dans la gamme 500-800°C, les particules de VB sont les plus efficaces. En effet, après 30 minutes de traitement thermique (sous air) à 700°C, elles permettent une guérison totale de la matrice vitreuse. Dans la gamme 1000-1200°C, les particules AlB₂ sont les mieux adaptées pour la réparation des matériaux. Les oxydes Al₂O₃ et B₂O₃ formés lors de l'oxydation réagissent ensuite avec la matrice pour former un verre alumino-borosilicate menant à un taux de cicatrisation de 90% après 30 minutes de traitement thermique (sous air) à 1050°C.

D. Coillot et S. Castanié ont, par leurs travaux, mis en évidence la cicatrisation autonome de matériaux vitreux par incorporation de particules actives au sein de la matrice. Des résultats prometteurs ont été obtenus pour différentes compositions de verre en fonction de la gamme de températures visée. Dans ce procédé, la distribution spatiale des particules actives est un facteur très important qui affecte directement l'efficacité de ce type de matériau. En effet, dans le cas d'une répartition non homogène des agents

cicatrisants au sein de la matrice vitreuse, une fissure pourrait ne pas être en contact avec ces agents et ainsi ne permettrait pas la cicatrisation du matériau.

Nos travaux, présentés dans ce manuscrit, s'inscrivent dans la continuité de ces recherches menées au laboratoire. Il s'agit ici d'amorcer une nouvelle stratégie, basée sur des verres déposés en couches minces, alors que jusqu'à présent il s'agissait de verres massifs. Ces revêtements vitreux auto-cicatrisants pourront trouver des applications dans le domaine aéronautique (protection à hautes températures par exemple). Nous envisageons de réaliser des revêtements minces ($< 1 \mu\text{m}$) qui auront l'avantage de ne pas augmenter significativement la masse du matériau protégé. L'objectif de ces recherches est, en se basant sur les compétences déjà acquises dans ce domaine de recherche au laboratoire, de réaliser une approche à la fois scientifique et technologique :

- D'un point de vue conceptuel, très peu de travaux ont été consacrés à l'élaboration de matériaux vitreux en couches minces et un manque d'information persiste quant aux conséquences sur les propriétés de ces matériaux.
- D'un point de vue technologique, l'objectif est l'extension des compétences en auto-cicatrisation à des dispositifs quasi bidimensionnels, qui pourront être intégrés dans des équipements aéronautiques ou encore des dispositifs électrochimiques (électrolyseurs à haute température).

Pour ce faire, nous avons pour objectif d'élaborer des revêtements multicouches auto-cicatrisants en alternant couches de verre et des couches de particules actives. Cette géométrie, inspirée des matrices composites auto-cicatrisantes (MAC), présentera l'avantage, en comparaison au modèle décrit précédemment d'insertion de particules actives au sein de la matrice vitreuse, d'être composée de films continus de particules actives. De ce fait, l'activation de la cicatrisation sera possible quelle que soit la zone endommagée du matériau lors de son cycle de vie. La représentation de ce concept de revêtement vitreux auto-cicatrisant est illustré en figure I-16. En nous appuyant sur les résultats déjà obtenus au laboratoire, nous avons décidé de travailler avec les particules de VB qui montrent les meilleurs résultats de réparation (tableau 1).

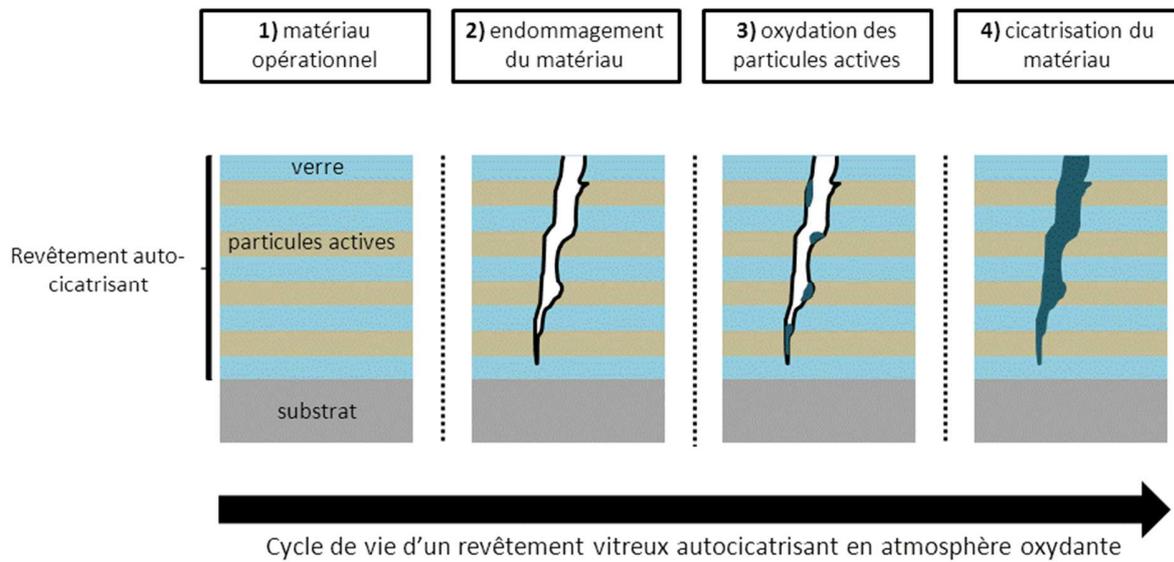


Figure I-16 : Description schématique du fonctionnement d'un revêtement auto-cicatrisant

Dans ce travail, nous souhaitons réaliser des revêtements vitreux auto-cicatrisants à l'échelle nanométrique. C'est pourquoi, nous présenterons dans la deuxième partie de ce chapitre bibliographique un état de l'art sur la synthèse de nanomatériaux en nous focalisant essentiellement sur les films minces qui seront au cœur de ce travail.

II. GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX

Le préfixe « nano » (provenant du grec *nannos* et signifiant « nain ») fût utilisé pour la première fois en 1974 dans le terme de « nanotechnologie » pour illustrer les applications potentielles des matériaux dont au moins l'une des trois dimensions est de l'ordre du nanomètre [Tan-74]. Il existe de nombreuses déterminations du terme nanomatériaux, mais il a fallu attendre 2011 pour que l'Union Européenne dans le cadre d'une recommandation propose une définition [Rec-11]. Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm. Cette recommandation a été ensuite transcrite dans la norme ISO TS 80004-1 [Iso-15], avec la définition suivante : un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm, ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Il existe ainsi deux grandes familles :

- i) Les nano-objets dont une (2D), deux (1D) ou trois (0D) dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique. On peut citer les nanoparticules (0D), les nanofibres et nanotubes (1D) et les films minces et nanofeuillets (2D)
- ii) Les matériaux nanostructurés qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. On peut citer les agglomérats de nano-objets, les nano-composites (composé pour tout ou partie de nano-objets) et matériaux nanoporeux.

Dans notre travail nous nous intéresserons exclusivement à l'élaboration de nano-objets de dimensionnalité 2D c'est-à-dire sous forme de couche ou film mince. En considérant la norme européenne, ce dernier est généralement constitué d'un matériau de quelques couches atomiques à 100 nm d'épaisseur déposé sur un autre matériau massif appelé substrat. Néanmoins dans la littérature, le terme de couche mince est également couramment employé pour des matériaux dont l'une des dimensions est submicronique (au-dessus, on parle de couche épaisse). Cette bi-dimensionnalité peut conférer aux couches minces des propriétés différentes par rapport aux matériaux massifs dont elles sont issues. Ces propriétés dépendent à la fois de la technique de dépôt utilisée mais aussi d'un certain nombre de paramètres interdépendants mis en œuvre lors de l'élaboration des films minces. Ces changements entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces sont liés au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, alors que dans un film mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est facilement compréhensible que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bi-dimensionnalité sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés du matériau massif. Une autre caractéristique importante d'une couche mince est que quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite même si il arrive parfois que l'on sépare la couche de son substrat *post*-déposition. Celui-ci peut influencer fortement les propriétés de la couche qui y est déposée, il est donc impératif de tenir compte de ce fait lors de la conception.

L'élaboration d'une couche mince permet de créer des propriétés particulières à la surface d'un matériau, tout en conservant les propriétés massives du substrat. La technologie des couches minces offre ainsi la possibilité de fonctionnaliser la surface des matériaux avec très peu de matière, ce qui les rend également très intéressantes d'un point de vue économique. De part ces avantages, cette technologie est devenue très attractive et elle trouve des applications dans de nombreux domaines :

- La microélectronique : depuis les années 1960, l'élaboration de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes a permis la miniaturisation des dispositifs. Nous pouvons trouver des films minces sous différentes formes ; couches passivantes [Lel-07], jonction PN, diode, transistor [For-12], matériau piézoélectrique [Des-14], lampe LED [Hye-04], supraconducteur [Jac-94], ...
- L'optique : les applications des couches minces dans ce domaine ont permis le développement de couches antireflet, de guides d'ondes [Weg-91], la conception de nouveaux capteurs de rayonnement pouvant trouver des applications dans la détection multi-spectrale et l'affichage des écrans plats par exemple.
- La Biologie/ médecine : matériaux biocompatibles, micro-capteurs biologiques, bio-puces, médicaments et agents actifs, crème solaire, imagerie médicale, ...
- La décoration : montres, bijoux, lunettes, équipements de maison, ...
- La chimie : couches protectrices anticorrosion [Flo-06], revêtements catalytiques, ...
- La micro/nano technologie : capteurs mécaniques et chimiques, micro-fluidique, actionneurs, détecteurs, nano-photonique ...
- L'aéronautique : matériaux renforcé et plus légers ; peintures de type X-chromes, anti-rayures, additifs de carburants...
- L'énergie : Panneaux photovoltaïques [Kat-07], Fenêtre intelligentes [Par-05], stockage de l'hydrogène, ...
- La défense : Détecteurs d'agent chimiques et biologiques, miniaturisation des systèmes de surveillance, matériaux X-chromes [Cor-14], ...

II.1. METHODE D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX SOUS FORME DE FILMS MINCES

Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les différentes étapes de mise en œuvre pour l'élaboration de films minces dans le cas général, puis nous décrirons plusieurs techniques pour y parvenir en nous limitant volontairement aux plus couramment utilisées et plus particulièrement sur les procédés physiques qui seront mis en œuvre dans notre étude.

II.1.1. Les différentes étapes de mise en œuvre pour l'élaboration d'une couche mince

Nous verrons par la suite qu'il existe de nombreuses techniques pour l'élaboration de films minces (chapitre I.II.1.2), cependant tous les procédés opèrent en suivant quatre étapes successives (figure I-17) :

- le choix de la source, qui constitue le précurseur de la couche mince à élaborer. Elle peut se trouver sous les différents états de la matière (solide, liquide ou gaz) ;
- l'étape de transport de matière vers le substrat qui peut être réalisée par voie gazeuse, liquide ou sous forme de plasma ;
- l'étape de croissance, qui est intimement liée aux conditions environnementales mises en œuvre pour l'élaboration des films minces (température, pression, apport énergétique ...) et de la technique de dépôt utilisée ;
- la phase de caractérisation et d'analyse structurale *in-situ* et/ou *post*-dépôt permettant de vérifier la conformité des propriétés désirées du matériau sous forme de couche mince.

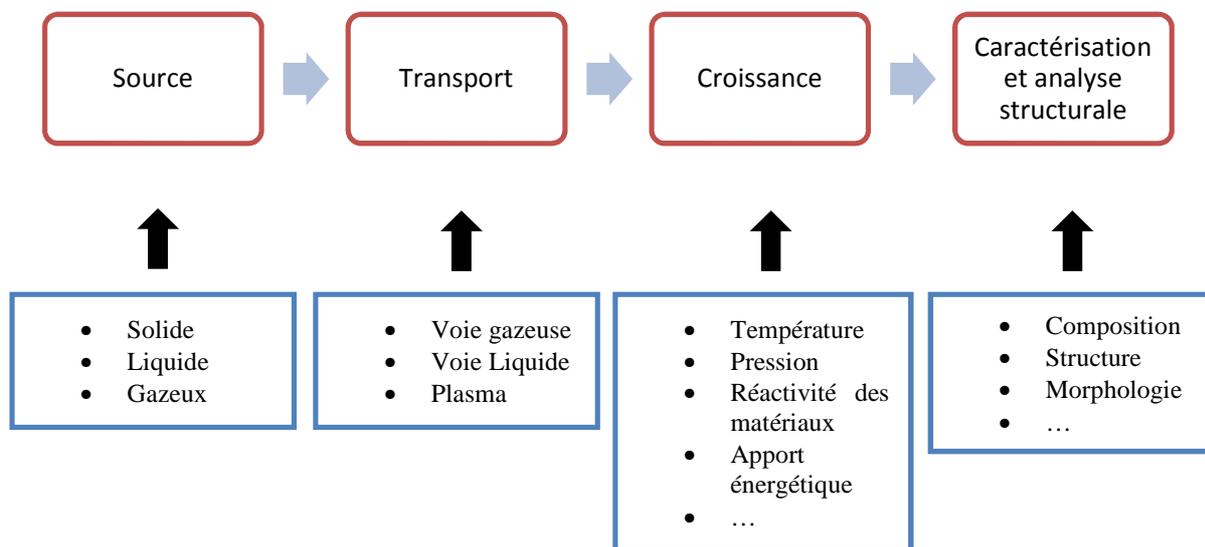


Figure I-17 : Diagramme des étapes d'élaboration de films minces

II.1.2. Les techniques d'élaboration de films minces

De manière conventionnelle, les différentes techniques d'élaboration de films minces sont regroupées en deux familles : les techniques par voie chimique et par voie physique. Celles-ci sont ensuite subdivisées en fonction du mode de transport, on distingue ainsi les procédés physiques en phase vapeur (en anglais Physical Vapor Deposition, PVD), les procédés chimiques en phase vapeur (en anglais Chemical Vapor Deposition, CVD) et en milieu liquide. La figure I-18 résume les principales techniques d'élaboration des films minces pour les différents procédés. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons plusieurs de ces procédés de fabrication, en nous focalisant d'avantage sur les techniques physiques en phase vapeur notamment l'ablation laser pulsée (en anglais Pulsed Laser Deposition, PLD) et l'évaporation qui sont au cœur de notre étude.

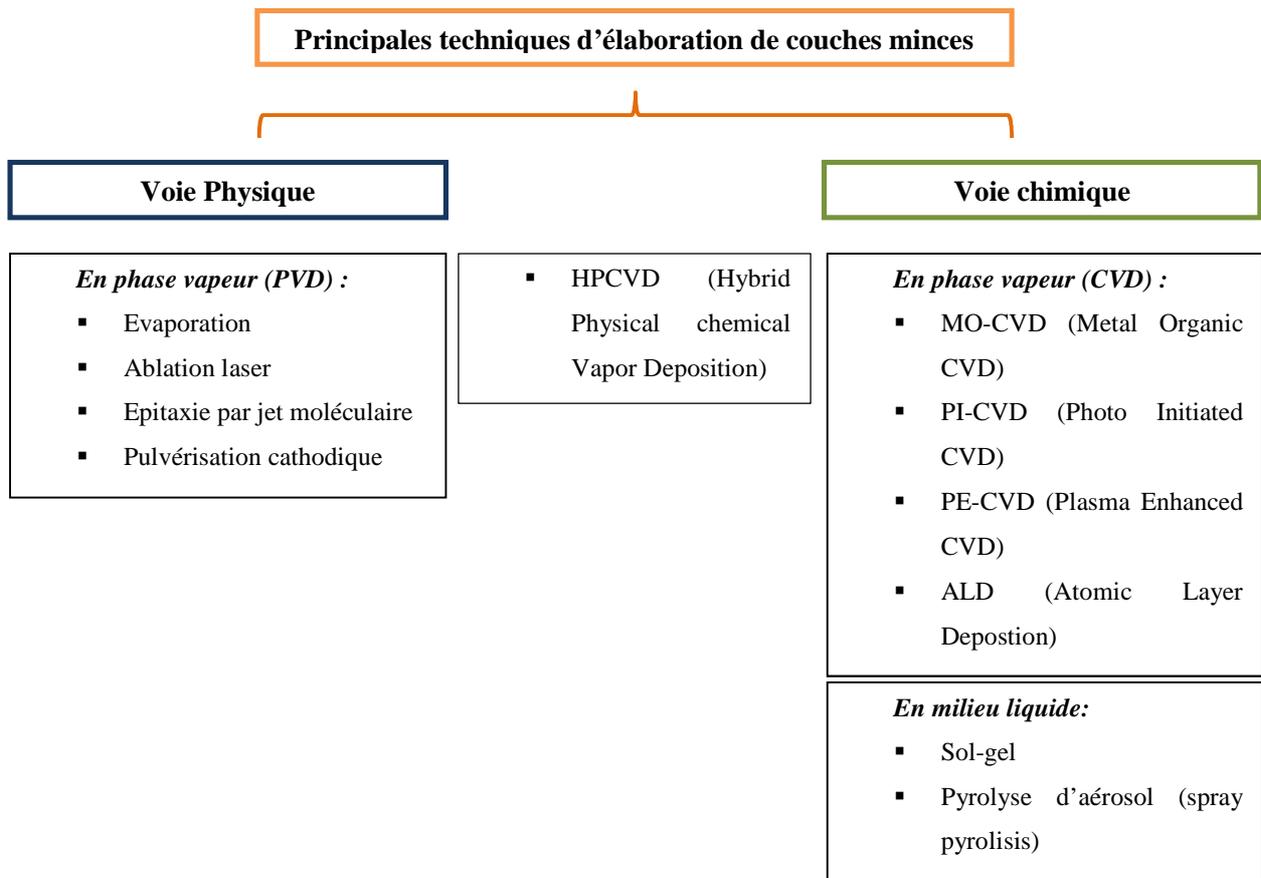


Figure I-18 : Classification des principales techniques d'élaboration de couches minces

II.1.3. Les procédés d'élaboration de films minces par voie physique (PVD, Physical Vapor Deposition)

Le principe général des procédés PVD consiste à vaporiser le matériau à déposer et à donner une énergie cinétique suffisante aux différentes espèces afin de permettre un transfert vers la surface du substrat et ainsi permettre la croissance du film mince. Dans ces procédés, il n'y a pas de réaction chimique, seuls des changements d'états de la matière sont à prendre en considération. Lors de l'élaboration des films minces par PVD, on distingue deux phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux phénomènes, différents types de mécanismes peuvent être observés.

❖ L'étape de germination

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat lors de l'élaboration peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de cette énergie engendrée par l'augmentation du volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe (figure I-19) : d'un point de vue thermodynamique, il existe ainsi un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître.

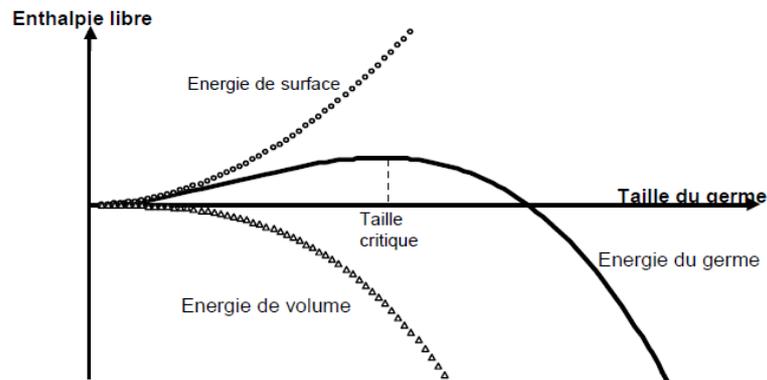


Figure I-19 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille [Hid-03]

❖ Les modes de croissance à l'échelle microscopique

Après l'étape de germination, la croissance des couches minces peut varier en fonction du bilan d'énergie de surface du système substrat-couche. Ainsi, trois types de croissances peuvent être observés à l'échelle microscopique, comme l'illustre la figure I-20 :

- Le mode de croissance Volmer-Weber [Tho-00] (figure I-20-a) :

Ce mode se traduit par une croissance tridimensionnelle du film avec la formation d'îlots. Il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat.

- Le mode de croissance Frank Van der Merwe [Fra-49a] [Fra-49b] (figure I-20-b) :

Dans ce mode, la croissance du film est bidimensionnelle et se fait monocouche par monocouche afin de minimiser l'énergie de surface. Au contraire du mode précédent, ce mode est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés.

- Le mode de croissance Stranski-Krastonov [Str-38] (figure I-20-c) :

Ce mode de croissance combine les deux modèles décrits précédemment avec la formation de monocouches sur lesquelles viennent se former des îlots.

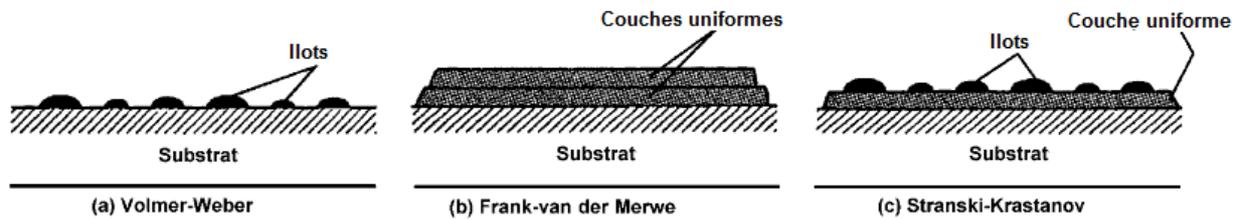


Figure I-20 : Représentations schématiques des différents mécanismes de croissance à l'échelle microscopique

Ces éléments théoriques peuvent permettre d'expliquer, et dans certains cas de prédire, le type de croissance, mais bien souvent la détermination des énergies de surface est complexe.

❖ Les modes de croissance à l'échelle macroscopique : diagramme de Thornton

Les modèles de croissance à l'échelle macroscopique de films minces en fonction de la température de synthèse ont été établis dans le cas de la PVD par Movchan et Demchisin dès 1969 [Mov-69]. Ils ont défini trois types de croissance pour différents dépôts de métaux et d'oxydes réalisés par évaporation, suivant le rapport entre la température du substrat pendant le dépôt (T ou T_s) et la température de fusion du matériau (T_m) (figure I-21-a) :

- zone 1 ($T/T_m < 0,3$) : la croissance se fait en colonnes coniques avec une surface en forme de dôme séparées par des zones de vide intercolonnaires. Ce faible nombre de colonnes est induit par un faible nombre de germes et une diffusion à la surface faible ;
- zone 2 ($0,3 < T/T_m < 0,5$) : les grains colonnaires sont bien définis et séparés par des joints de grains intercrystallins denses. La taille des colonnes est fixée sur toute l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que pour la zone 1 ;
- zone 3 ($T/T_m > 0,5$) : les grains ne sont plus colonnaires mais équiaxes, caractéristiques d'une recristallisation à haute température.

A partir de ces travaux, Thornton [Tho-77] a développé un modèle plus complet qui tient compte non seulement de la température mais aussi de la pression dans l'enceinte (figure I-21-b). Celle-ci influe sur la distribution des espèces qui arrivent à la surface entraînant des modifications de croissance. Il a ainsi ajouté une zone de transition supplémentaire entre les zones 1 et 2 du modèle précédent, la zone T dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

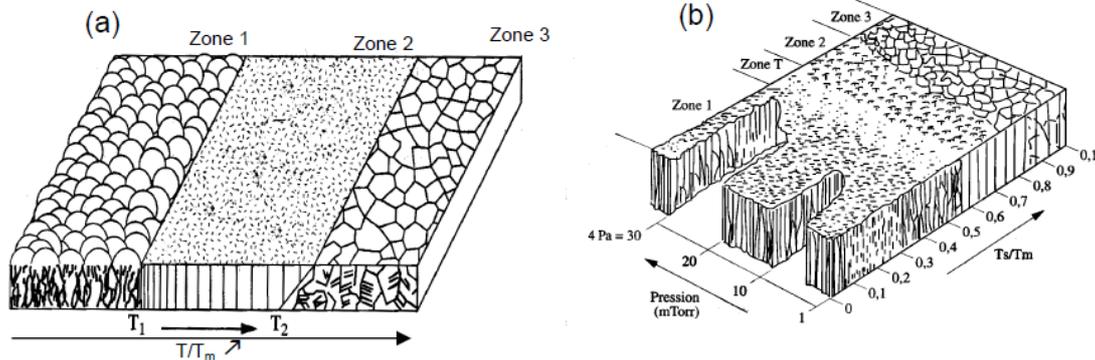


Figure I-21 : Morphologie des dépôts réalisés par PVD suivant la température du substrat et la pression dans l'enceinte d'après (a) Movchan et (b) Thornton [Mov-69] [Tho-77]

❖ La pulvérisation cathodique

D'un point de vue historique, c'est en 1852 que Grove et plus tard Plucker ont pu montrer que la décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte entraîne l'apparition à l'anode d'un dépôt du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène fût exploité dans les années 1950 afin de concevoir le premier système de pulvérisation cathodique.

Le phénomène de pulvérisation cathodique est donc un processus d'éjection d'atomes de la surface d'un matériau lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques (Figure I-22). Ces particules sont le plus généralement des ions argon (Ar^+) accélérés sous un champ électrique.

Le dispositif le plus utilisé est la pulvérisation cathodique à deux électrodes, dit « diode ». Elle comporte deux électrodes placées dans une enceinte sous vide. La cathode constituée du matériau à déposer est soumise à un potentiel négatif de quelques kVolts. Elle est également refroidie par circulation d'eau pour éviter toute surchauffe lors du dépôt. La deuxième électrode est l'anode. Elle est assimilée au substrat. Des dépôts en température peuvent être effectués grâce à un porte échantillon muni d'une résistance chauffante.

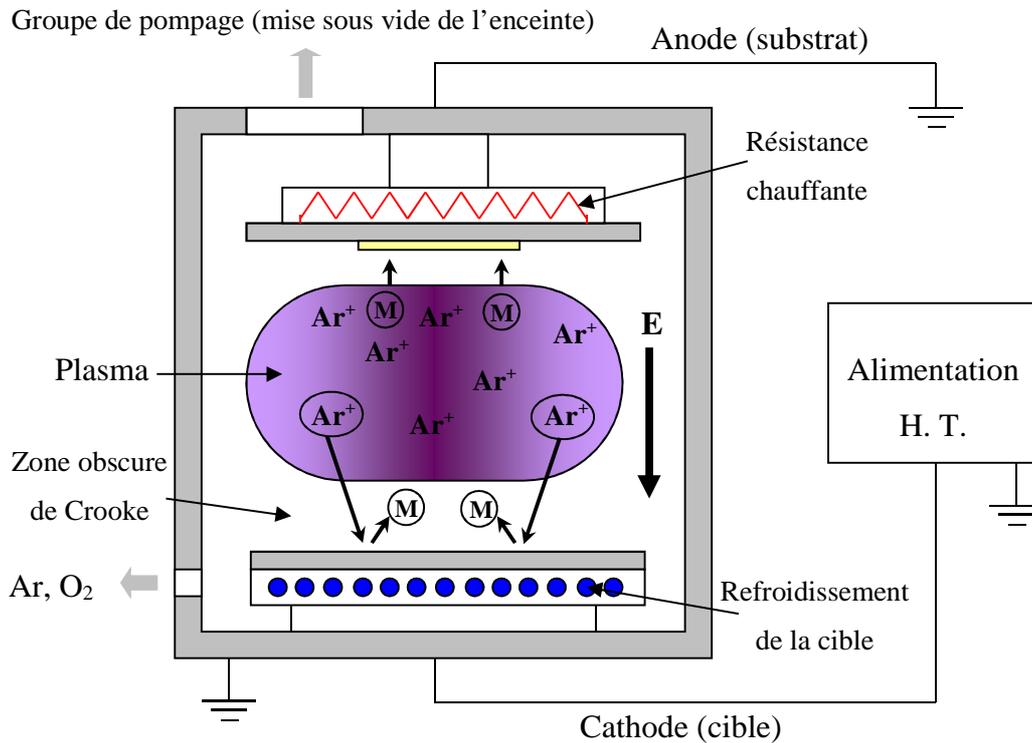


Figure I-22 : Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique à doubles électrodes (diode)

Après avoir réalisé le vide dans l'enceinte ($\sim 10^{-7}$ mbar), on laisse remonter la pression jusqu'à un vide moyen ($\sim 10^{-3}$ mbar) en introduisant un flux contrôlé d'argon et en gardant un pompage dynamique. Grâce à l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes, il apparaît une décharge lumineuse, appelée plasma, constituée d'ions Ar^+ , d'électrons (e^-) et de particules neutres. Sous l'action du champ électrique, les ions Ar^+ attirés par la cathode viennent bombarder la cible. La collision provoque l'éjection d'atomes de la surface de la cible. Ces derniers viennent ensuite se déposer sur le substrat en vis à vis. Entre les deux électrodes, deux zones sont observables. Une zone obscure appelée zone de Crooke et une zone lumineuse nommée plasma. Dans la zone de Crooke, les électrons produits par la cathode vont acquérir l'énergie nécessaire à l'ionisation des atomes d'argon. Elle constitue également la zone d'accélération des ions Ar^+ avant impact sur la cible. Les effets dus à l'interaction ions – cible sont les suivants :

- Emission d'électrons secondaires injectés dans le plasma.
- Réflexion des ions à la surface de la cible.

- Ejection d'atomes de la cible.
- Implantation d'ions argon.
- Changement topographique de la surface de la cathode.

La zone luminescente est le lieu de production des espèces Ar^+ . Les électrons accélérés entrent en collisions inélastiques avec les atomes d'argon. Plusieurs processus y sont induits :

- L'ionisation : l'électron possède assez d'énergie pour ioniser un atome d'argon en Ar^+ et produire un électron supplémentaire qui peut être à son tour accéléré ($\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$).
- L'absorption : l'électron se combine avec un ion Ar^+ pour former à nouveau un atome Ar ($\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}$).
- L'excitation : l'électron ne possède pas l'énergie nécessaire à l'ionisation. Il peut juste exciter l'atome d'argon sur un niveau Auger ($\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$). L'entité Ar^* n'est pas stable et retourne à son état fondamental dans un phénomène de relaxation en émettant un photon ($\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu$). Ce processus est la cause de la luminescence du plasma et constitue le principal processus du point de vue statistique.

Le dispositif de pulvérisation cathodique « diode » est souvent employé pour le dépôt des couches minces. Il a connu des améliorations ces dernières années : d'une part en utilisant une alimentation haute fréquence, on peut utiliser des cibles conductrices et isolantes et d'autre part en utilisant un champ magnétique, le rendement du dépôt peut être augmenté (effet magnétron). En effet, si on superpose au champ électrique un champ magnétique perpendiculaire, les trajectoires électroniques s'enroulent autour de ces lignes de champ magnétique au lieu de se diriger directement vers l'anode (figure I-23). On augmente ainsi considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

D'autres gaz peuvent être introduit dans le milieu comme l'oxygène et permettre ainsi des réactions *in-situ* durant le dépôt. On parle alors de pulvérisation cathodique réactive.

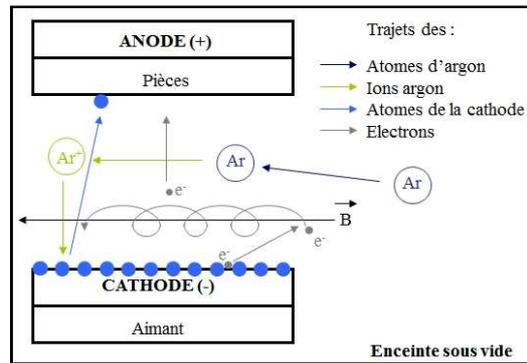


Figure I-23 : Représentation schématique du mécanisme de pulvérisation cathodique magnétron

❖ L'ablation par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD)

Présentée pour la première fois en 1965 par Smith et Turner [Smi-65], la technique d'ablation par laser pulsé est une méthode d'élaboration de films minces par pulvérisation de matière induite par une impulsion laser de forte puissance (la durée d'impulsion est de l'ordre de la nanoseconde) focalisé sur le matériau cible que l'on souhaite déposer (figure I-24-a). De manière générale, le mécanisme de synthèse d'un film mince par ablation laser pulsé se déroule suivant trois étapes. La première d'entre elles consiste en une interaction entre le faisceau laser incident et la surface de la cible. Les radiations émises par le faisceau laser sont absorbées par la cible et l'énergie électromagnétique est successivement transformée en énergie thermique, chimique, puis mécanique. Ces différents transferts d'énergie sont à l'origine de l'éjection des particules de la surface de la cible et de la formation du plasma [Chr-03].

Une fois expulsées, les particules restent confinées à proximité de la surface de la cible et forment ce que l'on appelle la couche de Knudsen. Cette couche présente des dimensions semblables à celles du spot laser (rectangulaire 1 à 2 mm²) et se compose d'un mélange complexe d'ions, d'électrons, d'atomes, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériau en fusion. Relativement dense (10¹⁹- 10²⁰ particules.cm⁻³), la couche de Knudsen constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation importante de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collision, associé à l'absorption du faisceau laser conduit à l'ionisation de la couche de Knudsen et à la formation du plasma. L'expansion de ce plasma se fait ensuite de manière adiabatique et anisotrope, perpendiculairement à la surface de la cible. La désexcitation des espèces du plasma et l'interaction de celui-ci avec les molécules de gaz présentes dans l'enceinte d'ablation, produisent une plume lumineuse qui matérialise le transfert de matière (figure I-24-b). L'utilisation de gaz (oxygène, azote, argon...) lors du dépôt, modifie les propriétés et la répartition spatiale de la plume et influence les caractéristiques du film obtenu.

Enfin, durant la dernière étape, les particules de matière précédemment expulsées sont acheminées par le plasma jusqu'à la surface du substrat, où elles se réarrangent et forment le film mince. Les caractéristiques des films minces obtenus, telles que l'épaisseur, la cristallinité, l'homogénéité en composition, dépendent de l'état des particules dans le plasma avant l'impact sur le substrat (état d'excitation, énergie cinétique, composition spatiale du plasma...) et des caractéristiques du substrat (température, nature et cristallinité du substrat, ...). De nombreux paramètres peuvent donc influencer les dépôts, tels que l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la présence ou non de gaz résiduel au sein de l'enceinte ou encore la distance cible-substrat.

Relativement beaucoup utilisée dans le monde de la recherche, cette méthode de synthèse est particulièrement adaptée à l'élaboration de couches minces aux propriétés remarquables (supraconducteurs, ferroélectriques, ferromagnétiques, multiferroïques...). Outre une vitesse de dépôt relativement importante ($\approx 1 \text{ \AA/s}$, suivant la fréquence appliquée), l'ablation laser pulsé favorise également la réalisation de transferts stœchiométriques de matière entre une cible massive de matériau et le film déposé [Mar-03] [Kre-03]. Cette particularité constitue un avantage non négligeable, permettant l'élaboration de matériaux de compositions complexes.

Néanmoins, la principale limite liée à la technique de l'ablation par laser pulsé réside dans le fait qu'il est particulièrement délicat d'obtenir des dépôts uniformes sur de grandes surfaces. Toutefois, nous pouvons citer les travaux entrepris par Dietsch et al. [Die-98] [Die-02] qui font référence à la réalisation par ablation laser pulsé de films homogènes de grandes tailles. Pour ce faire, ces derniers ont modifié la configuration du dispositif cible – porte-substrat, en utilisant des cibles massives de formes cylindriques, soumises à l'irradiation simultanée de deux faisceaux laser et en autorisant le déplacement du substrat, dans le plan parallèle à la cible. Ces différentes adaptations du système classique, leur permettent de réaliser des dépôts uniformes sur des substrats de 10 à 15 cm de diamètre. Néanmoins, cette configuration prometteuse pour le développement de la technique d'ablation laser pulsé au niveau industriel nécessite encore d'être développée.

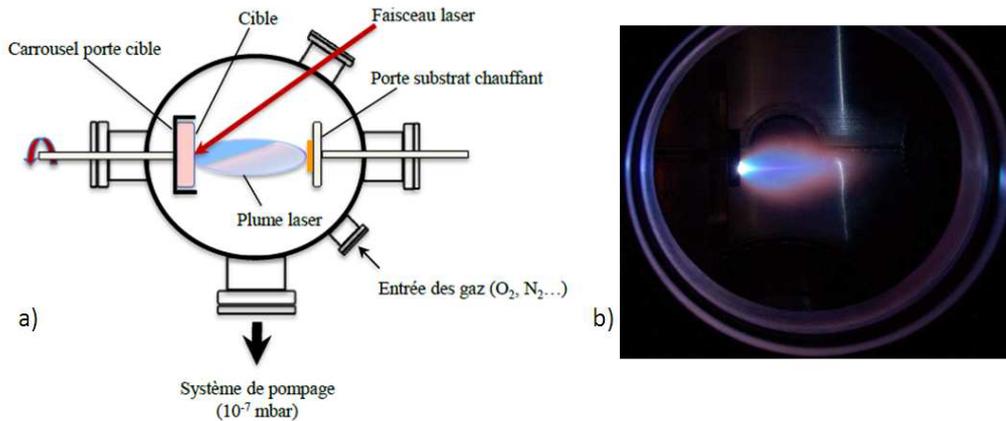


Figure I-24 : Schéma du principe de l'ablation par laser pulsé (a) et photographie d'une plume (b)

❖ L'évaporation thermique sous vide

Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à haute température. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte [Bes-85] [Mou-10]. Dans ces conditions, des atomes du matériau migrent et se propagent jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) ou atome ou molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de la rencontre avec une surface, l'atome séjourne sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome incident, il y a condensation définitive. Le principe d'évaporation sous vide est illustré en figure I-25, le système est ainsi composé des éléments suivants :

- une chambre de dépôt : qui est une enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression et aux variations thermiques ;
- un système de pompage : le vide poussé est obtenu en deux étapes successives, un pompage primaire et secondaire qui permet d'obtenir de très basses pressions dans l'enceinte (10^{-5} jusqu'à 10^{-10} Pa) ;
- un système de chauffage : qui est constitué d'une source de chauffage et d'un creuset qui contient le matériau à déposer.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons, qui seront choisies en adéquation avec la nature du matériau à déposer et les critères de qualité souhaités. La plus commune des méthodes est l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule, cependant ce procédé est limité aux matériaux s'évaporant à des températures relativement basses (inférieure à la température de fusion du creuset). Une seconde technique consiste à utiliser un canon à électrons à déflexion électromagnétique (en

anglais Electron Beam PVD, EB-PVD) permettant en théorie l'évaporation de tout matériau sans risque de pollution par le support.

De manière générale, les techniques d'évaporation permettent de réaliser des films homogènes (sans contamination), d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'au micromètre sur des substrats de grandes tailles (10 à 18 cm de diamètre). Cependant, les couches réalisées sont généralement plus poreuses par rapport à d'autres techniques de dépôt comme l'ablation laser pulsé ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications. Néanmoins, le fait de chauffer le substrat lors de l'élaboration des films et/ou d'effectuer des recuits *post-déposition* peuvent permettre de réduire la porosité de ces matériaux.

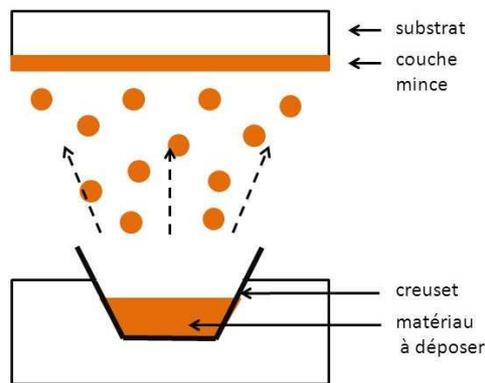


Figure I-25 : Schéma du principe général de l'évaporation sous vide

II.1.4. Les procédés d'élaboration de films minces par voie chimique

❖ En milieu liquide : la méthode sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen [Ebe-45], qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour revêtir des récipients puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [Gef-39].

Le principe du procédé sol-gel, appelé parfois « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. On peut utiliser une grande variété d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, etc. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques pour apporter des fonctions complémentaires. En effet, ces matériaux hybrides offrent toute une gamme de possibilités nouvelles. Ils se situent entre les verres

et les polymères organiques. Ils présentent ainsi la souplesse des polymères associée à la résistance des verres vis-à-vis des rayonnements UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur.

En générale, le dépôt d'une couche mince par voie sol-gel s'effectue en étalant sur un substrat une solution contenant le précurseur de silice hydrolysé, appelée « sol ». Le pH est acide, afin de limiter la formation d'amas denses en solution, et de garantir la stabilité du sol avant le dépôt. Dans cette gamme de pH, la condensation est lente et simultanée à l'évaporation du solvant après dépôt.

Il existe plusieurs procédés pour déposer des couches (typiquement de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur) de matériau sol-gel sur des substrats (figure I-26). Le choix du procédé est souvent dicté par la forme et surtout la taille de l'objet à revêtir. Les principales méthodes utilisées sont les suivantes :

- Les procédés de trempage et de centrifugation (en anglais dip- et spin-coating) sont couramment utilisés en laboratoire sur des échantillons de petite taille. En effet, ces procédés sont simples à mettre en œuvre, mais leur application sur des substrats de grande taille est difficile.
- Le dépôt par pulvérisation (spray) est le procédé le plus utilisé industriellement pour les dépôts de grandes surfaces. Il consiste à pulvériser le sol sous la forme de gouttelettes sur la surface à revêtir.

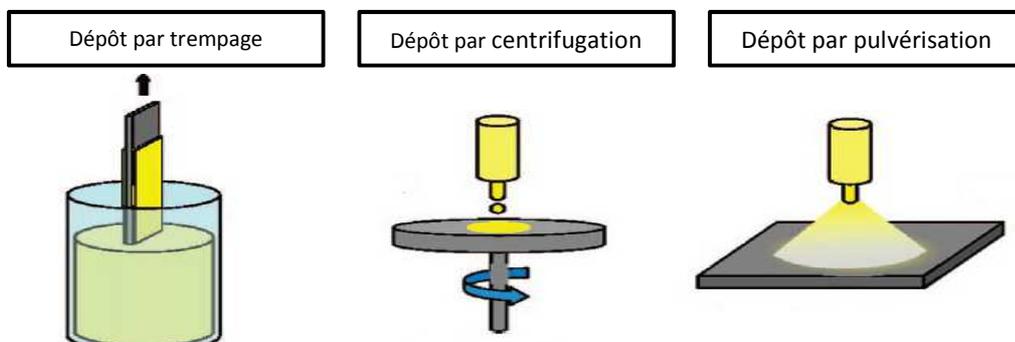


Figure I-26 : Représentation schématique de différents procédés de dépôt de couches minces sol-gel [Gui-10]

❖ En phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition)

La technologie CVD permet de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Elle consiste à mettre un précurseur volatil du matériau à déposer en contact soit d'un gaz au voisinage de la surface à revêtir, soit de la surface elle-même. La couche mince est obtenue par décomposition thermique (pyrolyse), ou par réaction chimique de la phase gazeuse à la surface d'un substrat chauffé. La réaction chimique est parfois initiée par chauffage du substrat (600-1000°C), qui permet de fournir l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction

et favoriser la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Ce phénomène assure généralement une bonne adhérence du revêtement. Le substrat peut être chauffé par deux moyens différents : soit directement par passage d'un courant électrique pour les réacteurs à parois froides, soit par chauffage radiatif (résistance ou induction) dans les réacteurs à parois chaudes. Les principaux avantages de cette technologie sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit après déposition, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant une bonne adhérence. Cependant, elle possède des inconvénients majeurs tels que la contamination des revêtements par les résidus de précurseurs et l'utilisation de hautes températures qui limitent le choix de substrat.

Pour résoudre ces problèmes, il existe plusieurs variantes de procédés par voie chimique. Les plus couramment utilisés sont :

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition), qui utilise des précurseurs organométalliques possédant par des températures de décomposition basses ;
- la photo-CVD (PI-CVD), qui repose sur la décomposition, sous l'effet d'une lumière UV, des précurseurs à déposer.
- le dépôt par couche atomique (ALD, Atomic Layer Deposition) qui consiste à exposer successivement une surface à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces. Le dépôt d'une couche atomique, illustré en figure I-27 se déroule en 4 étapes :
 - i) Injection du premier précurseur gazeux sur la surface du substrat et formation d'une monocouche constituée d'espèces chimisorbées et d'autres physisorbées.
 - ii) Purge de la chambre de réaction par de l'azote ultra pure pour éliminer toutes espèces n'ayant pas réagi mais aussi pour éliminer les sous-produits de réaction,
 - iii) Injection du second précurseur gazeux sur la surface et formation de la couche du matériau souhaité,
 - iv) Purge des sous-produits réaction.

L'avantage de cette technique est évidemment de déposer des couches de très faibles épaisseurs de haute pureté d'un très grand nombre de matériaux.

- le dépôt assisté par plasma (PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), qui utilise une décharge plasma pour initier les réactions chimiques.

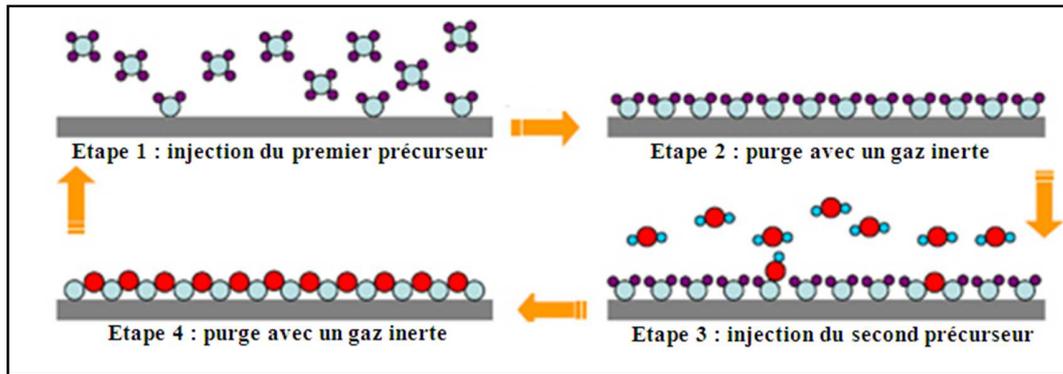


Figure I-27 : Schéma du principe de dépôt par ALD

Le choix de la méthode d'apport énergie dépend de nombreux paramètres comme le type de matériaux à déposer, la composition, le type de réactions mises en jeu, le substrat utilisé, etc.

Les techniques CVD permettent de réaliser des revêtements uniformes de nombreux types de matériaux (métaux, oxydes, carbures, nitrures, borures,...) sur des substrats de grandes tailles et/ou de géométries complexes. Les vitesses de dépôt sont généralement élevées, sauf pour l'ALD, et peuvent atteindre jusqu'au micromètre par minute. Ces méthodes donnent naissance à des couches de bonne qualité, avec un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité au monde industriel. Cependant, la mise en œuvre est relativement lourde et, en plus du risque de contamination des films liés à ces techniques de dépôt, les films obtenus sont peu relativement denses ce qui peut être incompatible avec certaines applications.

II.1.5. Bilan des différentes techniques d'élaboration des films minces

Nous avons pu voir qu'il existe de nombreux procédés pour l'élaboration de films minces. Le choix de la technique de dépôt est fonction de nombreux paramètres dont les principaux sont : la nature du matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limitations imposées par la pièce à revêtir (dimensions, géométrie, compatibilité thermique avec les conditions de dépôt), la qualité et l'adhésion du revêtement. Le tableau I-2 répertorie les principaux avantages et inconvénients des techniques CVD et PVD.

D'une manière générale, la CVD est préférée pour les dépôts sur des pièces de forme complexe et pour l'obtention de couches relativement épaisses et cela avec des vitesses de dépôts élevées. Cependant, l'intervention de réactions chimiques lors du processus de dépôt donne souvent lieu à une pollution des dépôts. Les précurseurs utilisés peuvent également être toxiques et engendrer la dégradation du substrat, du revêtement ou même de l'enceinte de travail. De ce fait, on privilégiera la PVD, qui contrairement à la CVD, n'implique pas de réactions chimiques lors de l'élaboration des revêtements et permet l'obtention de couches généralement de meilleure qualité.

Pour nos travaux, deux techniques de PVD ont été mises en œuvre pour la réalisation des couches minces, à savoir l’ablation laser pulsé (PLD) et l’évaporation par faisceau d’électron (EB-PVD). Ces deux techniques sont complémentaires dans le sens où la PLD nous a permis dans un premier temps de réaliser l’étude de faisabilité sur nos matériaux (verres d’oxydes complexes et borure de vanadium). Cette technique a l’avantage d’être versatile, c’est-à-dire qu’il est aisé de varier les conditions expérimentales en vue de les optimiser. De plus ce procédé permet un bon transfert stœchiométrique de matériaux complexes et nécessite peu de matière ce qui est un avantage non négligeable dans une étude de faisabilité. Néanmoins, la PLD est limitée sur la taille de l’échantillon (environ 1 cm²), c’est pourquoi pour la suite de notre étude l’EB-PVD a été mis en œuvre. Cette technique permet l’obtention de films homogènes sur de grandes surfaces (de 1 à 7 substrats d’environ 7 cm de diamètre par dépôt) cependant elle nécessite des quantités de matière beaucoup plus conséquentes. Nous avons ainsi lors de notre étude, utilisé ces deux techniques de manière complémentaire selon les problématiques rencontrées.

Techniques	CVD	PVD
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ○ Possibilité de dépôt de nombreux types de matériaux ○ Dépôts sur substrats de grande taille et de forme complexe ○ Vitesse de dépôt élevée (sauf l’ALD) ○ Dépôt uniforme sur les grandes surfaces ○ Bonne adhérence de la couche sur le substrat ○ Possibilité de travailler à pression atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Possibilité de dépôt de nombreux types de matériaux ○ N’implique pas de réaction chimique ○ Dépôt à faible température (< 500°C) ○ Dépôt sous vide, réduit les risques de contamination ○ Obtention de couches denses et adhérentes ○ Bon transfert stœchiométrique (particulièrement pour l’Ablation Laser Pulsé)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> ○ Passage par des réactions chimiques ○ Température du substrat élevée (généralement 800-1000°C) ○ Précurseurs parfois toxiques ou corrosifs ○ Décomposition des précurseurs parfois incomplète ○ Risque de contamination de la couche ○ Dépôts parfois non stœchiométriques 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Taille de substrat petite (hormis la pulvérisation cathodique) ○ Faible vitesse de dépôt

Tableau I-2 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de dépôts CVD et PVD [Dur-83] [Bar]

II.2. LES VERRES SOUS FORME DE COUCHES MINCES

II.2.1. Elaboration de films minces vitreux par voie chimique

Historiquement, la méthode sol-gel associée aux techniques de dépôt par enduction centrifuge (spin-coating) ou trempage (dip-coating) a été la première mise en œuvre pour l'élaboration de films minces de verres multi-composants de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur [Dis-82] [Bri-81].

De nombreux travaux existent dans la littérature sur les films minces élaborés par voie chimique en phase vapeur. Ils portent notamment sur les verres de chalcogénures pour des applications dans le domaine de l'optique [Hua-04] [Hew-05] ou sur des verres de silicates pour le domaine électronique [Ker-70]. De nombreuses compositions de verre peuvent être obtenues en modifiant les précurseurs utilisés. Ainsi, des borosilicates sont formés à partir de précurseurs borane et silane ; des phosphosilicates à partir de phosphine et de silane ; des aluminosilicates ou borosilicates de zinc en utilisant des alkyles d'aluminium ou de zinc et de silane. Cependant, l'élaboration de films vitreux par ce procédé CVD est techniquement difficile et nécessite un contrôle rigoureux des gaz dans l'enceinte de travail et l'utilisation de précurseurs souvent toxiques. Le tétraéthoxysilane (TEOS) est largement utilisé comme source de silicium lors de l'élaboration de couches vitreuses, en raison de sa toxicité moindre par rapport à certains précurseurs, mais présente l'inconvénient de nécessiter des températures élevées (600-900°C) ce qui limite le choix du substrat. En effet, dans cette gamme de température, certains substrats pourraient réagir avec les gaz mis en jeu lors du dépôt.

Nous avons vu que des variantes au procédé CVD classique, notamment la CVD assistée par plasma (PECVD) permettent de diminuer les températures de travail. Fort de cet avantage, le procédé par plasma a largement été utilisé pour la mise en œuvre de couches minces vitreuses. Hicks et al. [Hic-05] ont étudié l'influence du précurseur pour la réalisation de revêtement vitreux de silice à 675°C par PECVD. Cinq sources de silicium (Hexamethyldisilazane, HMDSN ; hexamethyldisiloxane, HMDSO ; tetramethyldisiloxane, TMDSO ; tetramethylcyclotetrasiloxane, TMCTS ; et tetraethoxysilane, TEOS) ont été étudiées. Ces auteurs ont montré que le précurseur organosilane utilisé dans le processus affecte fortement le taux de croissance (de 0.075 à 0.91 $\mu\text{m min}^{-1}$), la composition (présence de carbone) et la structure du revêtement obtenu. Ils ont montré qu'une couche mince de SiO_2 peut être réalisée avec un minimum d'impuretés en utilisant le précurseur d'hexamethyldisilazane. Par la suite, Ladwig et al. [Lad-07] ont montré qu'un revêtement vitreux (SiO_2) déposé sur un substrat d'aluminium peut être réalisé par PECVD à des températures modérées (250°C). La bonne adhérence de la couche a également été mise en évidence, cependant ils ont pu observer des problèmes de contamination et d'inhomogénéité du film déposé, générant

des fissures à la surface. D'autres chercheurs ont mis en œuvre la PECVD notamment pour l'élaboration de verres de phosphosilicates dopés pour des applications optiques [Shu-93].

De manière générale, la CVD est utilisée pour la réalisation de couches minces lorsque l'épaisseur est importante (de l'ordre du μm) avec des vitesses de dépôts importantes, sur des substrats de forme et de taille variables et lorsque la tolérance accordée aux écarts (issus de la décomposition des précurseurs) de composition est suffisante.

II.2.2. Elaboration de films minces vitreux par voie physique

De nombreux travaux relatent l'utilisation de procédés physiques en phase vapeur pour l'élaboration de couches minces de verre comme des verres de chalcogénures, d'oxydes complexes ou métalliques qui ont été largement étudiés par la communauté scientifique.

❖ Les verres de chalcogénures

Les propriétés de films minces de verres de chalcogénures ont été étudiées en vue d'application en optique intégrée. Différentes compositions (par exemple : $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$; $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$; $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ ou encore $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$) ont été déposées par le biais de plusieurs procédés PVD (Pulvérisation cathodique magnétron [Pra-04] [Pra-09], évaporation thermique [Kal-09] [Mus-14] et ablation par laser pulsé [Pra-13] [Foc-14]). D'une manière générale, pour les dépôts de verre par pulvérisation cathodique, les auteurs remarquent une différence de composition des films obtenus par rapport au matériau cible avec une perte en élément volatil. Néanmoins, cet écart peut être minimisé ou éliminé en ajustant la composition du matériau cible. Pradel et al. [Pra-13] ont focalisé leur attention sur les systèmes GeSbSe et GeAsSe , ils ont montré que les films obtenus présentent de manière systématique une morphologie colonnaire qui peut être expliquée par le diagramme de Thornton [Tho-74] [Tho-77]. En effet, les conditions de dépôts dans ces travaux (substrat non chauffé, P_{Ar} comprise entre 1 et 10 Pa et les caractéristiques thermique des verres déposés) conduisent à une morphologie décrite en zone 1 par Thornton (chapitre I.II.1.3), la croissance se fait en colonnes coniques avec une surface en forme de dôme séparées par des zones de vide intercolonnaires. Les auteurs [Pra-04] ont observé également que l'épaisseur du film affecte la rugosité et la porosité de celui-ci. En effet, plus le revêtement est épais plus la rugosité et la porosité sont importantes, comme l'illustrent les images AFM présentées en figure I-28. Dans cette étude, l'épaisseur des films varie de 200 nm à 2,18 μm et les analyses de rugosité par AFM mettent en évidence la corrélation entre la rugosité et l'épaisseur du film. Il a été mis également en évidence le rôle prépondérant de l'atmosphère au sein de la chambre de dépôt. En effet, plus la pression en gaz est élevée plus l'épaisseur du film diminue. Ce phénomène s'explique par le

fait que le libre parcours moyen des espèces gazeuses diminue avec l'augmentation de la pression dans l'enceinte de pulvérisation cathodique.

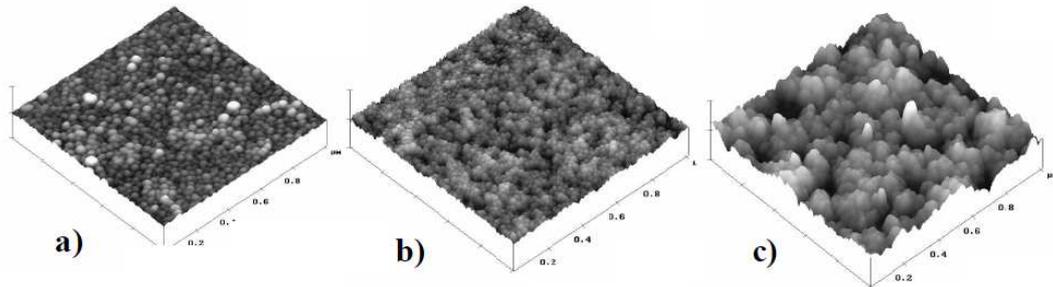


Figure I-28 : Images AFM de trois couches minces de GeSbSe d'épaisseurs différentes : a) $e = 200$ nm, rugosité de 1.1 nm ; b) $e = 1.36$ μm , rugosité de 1.9 nm ; c) $e = 2.18$ μm , rugosité de 6.3 nm [Pra-04]

D'autres groupes de recherche ont étudié des couches minces de chalcogénures réalisées par évaporation thermique [Kal-09] [Mus-14] ou par PLD [Pra-13] [Foc-14]. Nous pouvons citer notamment les travaux de Kalman et al. [Kal-09] dans lesquels le rôle de la composition d'un verre $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 0.5$) sur la morphologie de surface des films a été établi. Ces auteurs concluent que la rugosité de surface augmente lorsque la concentration en As augmente, et cela particulièrement quand: $0 \leq x \leq 0.3$.

❖ Les verres métalliques

Les verres métalliques sont très attractifs en raison de leurs différentes propriétés de résistance à la corrosion, résistance à l'usure,... et sont potentiellement de très bon candidats sous forme de revêtement pour des applications dans divers domaines comme le biomédical, la microélectronique ou encore l'optoélectronique. Les premiers travaux sur les verres métalliques en couches minces datent des années 1980 et concernent des systèmes binaires. Ces études incluent les systèmes Cu-Ta et Cu-W déposés par évaporation thermique, ainsi que les systèmes Cu-Zr, Al-Fe, Bi-Fe et Bi-Ti élaborés par pulvérisation cathodique [Rul-12].

Dans les années 2000, les systèmes Zr-Cu-Al et Pd-Cu-Si ont été largement étudiés en vue d'application dans des microsystèmes électromécaniques (MEMs) en raison de leur bonne résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques, comparés aux films cristallins conventionnels alors utilisés. De nombreuses études ont été ainsi axées sur le développement de couches minces de ce type de verre notamment au moyen de la pulvérisation cathodique [Rul-12]. Un autre domaine d'application où les revêtements de verre métalliques peuvent être d'un grand intérêt s'avère être le biomédical [Raj-15] [Hua-15] [Esa-14]. En effet, des études récentes ont montré qu'un revêtement de 500 nm déposé par pulvérisation cathodique, d'un verre métallique de composition $(\text{Zr}_{42}\text{Cu}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8)_{99.5}\text{Si}_{0.5}$, permet d'augmenter

considérablement les propriétés antimicrobiennes des outils chirurgicaux [Hua-15]. De plus, il a été montré que les verres métalliques déposés sur des outils de découpe chirurgicale réduisent considérablement la rugosité de surface (d'un facteur 3, passant de 1.2 μm pour un scalpel commercial à 0.4 μm pour un scalpel revêtu d'un film de verre métallique à base de zirconium) ce qui engendre des forces de friction beaucoup moins importantes et par voie de conséquence une découpe plus précise lors d'une intervention chirurgicale. La littérature fait donc état de nombreux travaux sur des revêtements de verres métalliques élaborés par pulvérisation, mais il a été également montré que d'autres procédés de PVD comme la PLD peuvent être utilisés [Muk-15] [Raj-11].

❖ Les verres d'oxydes

Depuis le début des années 1990 [Cat-11], les verres d'oxydes complexes ont été largement étudiés particulièrement pour des applications médicales (bio-verres ou verres bioactifs). Plusieurs techniques sont utilisées pour l'élaboration des films minces mais les dépôts de verres d'oxydes complexes par ablation par laser pulsé sont certainement les plus étudiés, ce qui s'explique par le fait que l'ablation par laser pulsé permet un bon transfert stœchiométrique de ces matériaux. En effet, les travaux sur les revêtements réalisés par PLD montrent que la composition de la couche est très proche du matériau de départ. Pour cette raison, le comportement in vitro des revêtements réalisés par PLD est souvent analogue à celui du verre bioactif massif [Ber-09] [Pop-09]. Les films minces de verre bioactifs stimulent la formation d'apatite hydroxycarbonatée (en anglais Hydroxycarbonate Apatite, HCA) lorsqu'ils sont immergés dans un fluide corporel artificiel, ce qui engendre l'adhésion et la prolifération des ostéoblastes. Gyorgy et al. [Gyo-07] ont élaboré des couches minces de verres bioactifs et d'hydroxyapatite dans le but de comparer l'adhésion des cellules osseuses induite par les deux types de revêtements. Les auteurs observent que les revêtements d'hydroxyapatite élaborés par PLD induisent une meilleure croissance cellulaire que les revêtements de verre bioactifs [Cat-11]. Cependant, l'efficacité réelle de ces deux systèmes est encore débattue. En effet, malgré les résultats reportés par Gyorgy et al. [Gyo-07], quand un verre bioactif est immergé dans un fluide corporel artificiel, une couche d'HCA recouvre rapidement sa surface, et celle-ci peut avoir le même comportement que l'hydroxyapatite vis-à-vis de la croissance cellulaire. Floroian et al. [Flo-08] ont notamment montré que des revêtements de verre bioactif élaborés par PLD, après immersion dans un fluide corporel artificiel, sont d'excellents milieux de culture cellulaire pour les ostéoblastes.

De nombreuses études ont été axées sur les paramètres de dépôts pour optimiser les couches minces de verre bioactif élaborées par PLD [Dal-99] [Gyo-07] [Zha-08b]. Etant donné que les verres ont une haute transparence dans le visible, D'Alessio et al. [Dal-99] ont reporté que des sources laser UV, comme les lasers KrF ou ArF, peuvent être utilisées pour vaporiser les cibles de verre. En ce qui concerne la pression

lors de l'élaboration des films minces, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la chambre de dépôt est placée sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-5} mbar. En effet, Zhao et al. [Zha-08b] ont démontré que, si la pression en Ar au sein de l'enceinte est diminuée, le taux de dépôt est significativement amélioré. Ceci s'explique par la diminution des interactions entre le plasma (plume) et l'environnement au sein de la chambre d'ablation lors du dépôt lorsqu'on opère sous vide poussé. Néanmoins, ces conditions impliquent une augmentation du coût et du temps de production. Par conséquent, un compromis entre les propriétés du revêtement et les difficultés d'élaboration doit être obtenu en vue d'application industriel. Comme solution alternative, de bons résultats peuvent être obtenus en travaillant avec une faible pression d'oxygène lors de l'élaboration des revêtements [Gyo-07].

En ce qui concerne la température du substrat pendant la croissance des films, Zhao et al. [Zha-08c] ont reporté que 200°C est la température optimale. En effet une température plus élevée peut induire une réaction entre le revêtement et le substrat métallique (généralement du titane). Une température de l'ordre de 200°C permet de réduire les contraintes thermiques entre le film et le substrat sans pour autant induire des réactions entre eux.

Hormis la PLD, d'autres technologies ont été utilisées pour la production de films minces de verre bioactifs. Par exemple, des revêtements peuvent être réalisés par le biais de la pulvérisation. Par ce procédé, Wang et al. [Wan-02] ont élaboré des couches minces de verre bioactif sur des substrats de titane. D'autres auteurs ont quant à eux mis en œuvre la pulvérisation cathodique magnétron pour la réalisation de revêtements bioactifs [Sta-09] [Sta-10].

Finalement, la littérature fait état de différentes compositions de verres bioactifs déposées sous forme de revêtement, et cela avec des épaisseurs variant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres, par le biais de plusieurs techniques de dépôt physique en phase vapeur. Le tableau I-3 référence les principales études du domaine.

Année	Technique de dépôt	Substrat	Composition massique du verre (%)	épaisseur (µm)	Référence
1999	PLD	Ti4Al	Bioglass 45S5 (45SiO ₂ -24.5CaO-24.5Na ₂ O-6P ₂ O ₅)	3	[Dal-99]
2002	Pulvérisation ionique	Ti4Al	35SiO ₂ -50CaO-15P ₂ O ₅	x	[Wan-02]
2002	PLD	Ti6Al4V	Bioglass 45S5	3.7	[Teg-02]
2004	PLD	Si / Ti	42SiO ₂ -20CaO-20Na ₂ O-3P ₂ O ₅ -10K ₂ O-5MgO	2	[Lis-04a]
2004	PLD	Si / Ti	4 compositions dans le système SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-P ₂ O ₅ -K ₂ O-MgO	2	[Lis-04b]

2007	PLD	Ti	56.5SiO ₂ -15CaO-11Na ₂ O-6P ₂ O ₅ - 3K ₂ O-8.5MgO	x	[Gyo-07]
2008	PLD	Ti	56.5SiO ₂ -15CaO-11Na ₂ O-6P ₂ O ₅ - 3K ₂ O-8.5MgO	0.340-0.370	[Flo-08]
2008	PLD	Ti6Al4V	Bioglass 45S5	x	[Zhao-08b]
2008	PLD	Ti6Al4V	Bioglass 45S5	1	[Zhao-08c]
2009	PLD	Ti	56.5SiO ₂ -15CaO-11Na ₂ O-6P ₂ O ₅ - 3K ₂ O-8.5MgO	x	[Ber-09] [Pop-09]
2009	Pulvérisation magnétron	Ti6Al7Nb	55SiO ₂ -15CaO-5Na ₂ O-10P ₂ O ₅ - 10K ₂ O-5MgO	0.750-0.980	[Sta-09a]
2010	Pulvérisation magnétron	Ti	40SiO ₂ -29CaO-5Na ₂ O-6P ₂ O ₅ - 9MgO-6CaF ₂ -5B ₂ O ₃	0.330-0.510	[Sta-09b]
2013	PLD	Ti6Al4V	58SiO ₂ -28CaO-10MgO-4P ₂ O ₅	2	[Zha-13]
2015	Pulvérisation magnétron	Ti6Al4V	51.5P ₂ O ₅ -14CaO-11Na ₂ O- 5Fe ₂ O ₃ -18.5MgO	1.69-2.69	[Stu-15]

Tableau I-3 : Récapitulatif des principales études sur des films de verre d'oxydes complexes sous forme de couches minces

Nous avons pu voir par cette étude bibliographique, que les verres sous forme de couches minces peuvent être élaborés par le moyen de différentes techniques. Les procédés PVD sont largement utilisés pour la fabrication de revêtements vitreux nano/micrométriques pour diverses applications dans des domaines variés comme la photonique, l'électronique ou encore le médicale. Pour le cas des verres d'oxydes, qui sont proches des matériaux étudiés dans notre étude, la majorité des films minces ont été élaborés par ablation laser pulsé. Ceci peut s'expliquer par le bon transfert stœchiométrique qu'offre cette technique de dépôt et les conditions souples de travail. Dans notre travail, nous mettrons en œuvre cette technologie pour la réalisation des revêtements vitreux auto-cicatrisants. Cependant cette technique de dépôt est limitée par la taille des échantillons et la vitesse de dépôt, c'est pourquoi nous allons également utiliser l'évaporation par bombardement électronique qui permettra ainsi de palier à ce problème.

L'auto-cicatrisation est une solution prometteuse pour augmenter la durée de vie des matériaux. Ce procédé est applicable à de nombreux matériaux tels que les polymères, les bétons, les céramiques ou encore les verres. Les domaines d'applications sont ainsi très nombreux (automobile, bâtiment, énergie,...)

L'auto-cicatrisation des matériaux vitreux est divisée en deux catégories :

- l'auto-cicatrisation « non-autonome » est obtenue par traitement thermique au-dessus de la T_g qui permet par ramollissement du verre la réparation du matériau
- l'auto-cicatrisation « autonome » est obtenue par incorporation d'un agent cicatrisant dans la matrice vitreuse. Le traitement thermique, dans ce cas en-dessous de la T_g , permet l'oxydation de ces particules actives pour former des oxydes fluides à l'origine de la cicatrisation du matériau par réaction avec la matrice environnante.

Les verres sous forme de films minces (micro/nanométrique) trouvent des applications dans de nombreux domaines tels que la photonique, l'électronique ou le médicale en relation avec les propriétés de la matrice vitreuse utilisée. Différents procédés, CVD et PVD, permettent l'élaboration de ces matériaux. Parmi ces techniques, la CVD sera généralement privilégiée pour le dépôt rapide de couches relativement épaisses, sur des substrats à géométries complexes. La PVD, quant à elle, permettra des dépôts généralement de meilleure qualité au détriment de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt.

L'ablation laser pulsé est une technologie largement mise en œuvre pour la réalisation de films vitreux de qualité notamment pour les verres d'oxydes. Cet engouement pour ce procédé est dû au bon transfert stœchiométrique et la flexibilité qu'offre cette technique. C'est pour ces raisons que nous avons choisi d'élaborer nos revêtements minces au moyen de cette technique de dépôt physique. Celle-ci présente néanmoins l'inconvénient d'être limitée quant à la taille de l'échantillon (environ 1 cm^2). C'est pourquoi, lors nos études nous avons également utilisé une autre technique de dépôt, à savoir l'évaporation par bombardement électronique qui permet de réaliser des échantillons de plus grande dimension. Ces deux techniques seront utilisées de façon complémentaire en adéquation avec la problématique rencontrée.

CHAPITRE II: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS MINCES

L'objectif de nos travaux est de réaliser des revêtements minces multicouches auto-cicatrisants. Pour ce faire, ces matériaux ont été élaborés par alternance de couches de verres et d'agent cicatrisant. Avant de concevoir ces matériaux complexes, nous devons nous intéresser à l'étude des systèmes simples (couches minces de verre et d'agent cicatrisant). Ce chapitre est donc axé sur l'étude de ces matériaux sous forme de films minces.

- ❖ Une première partie est consacrée au choix des matériaux utilisés. La composition ainsi que quelques propriétés importantes à notre étude seront présentées.
- ❖ Dans un second temps, les dispositifs mis en œuvre pour l'élaboration des films minces seront décrits (l'ablation par laser pulsé et l'évaporation thermique par bombardement électronique).
- ❖ La troisième partie de ce chapitre sera axée sur le dépôt et la caractérisation des films minces vitreux. Plusieurs techniques de caractérisations seront utilisées pour apporter des informations sur la structure, la composition chimique, l'homogénéité et l'épaisseur de ces matériaux. Les différents résultats permettront de déterminer les conditions optimales à utiliser et celles-ci pourront être mises en œuvre lors de la conception des revêtements multicouches.
- ❖ La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'agent cicatrisant sous forme de film mince. Celle-ci suivra la même démarche d'étude que la partie précédente pour déterminer les conditions d'élaboration optimales.

Pour rappel, nous souhaitons ici présenter une nouvelle stratégie, basée sur des verres déposés en couches minces, alors que jusqu'à présent il s'agissait de verres massifs. Ces revêtements vitreux auto-cicatrisants pourront trouver des applications dans le domaine de l'aéronautique (protection à hautes températures par exemple). Nous envisageons de réaliser des revêtements minces ($< 1 \mu\text{m}$) qui auront l'avantage de ne pas augmenter significativement la masse du matériau protégé. Pour cela, nous avons pour objectif d'élaborer des revêtements multicouches auto-cicatrisants en alternant couches de verre et d'agent cicatrisant. Cette géométrie présentera l'avantage d'être composée de films continus qui permettra l'activation de la cicatrisation quelle que soit la zone endommagée du matériau lors de son cycle de vie.

Avant de pouvoir réaliser ces revêtements complexes et innovants, il est, dans un premier temps, nécessaire de maîtriser l'élaboration des systèmes isolés, c'est-à-dire les couches de verre et d'agent cicatrisant séparément. Ce chapitre sera donc dédié à l'élaboration et la caractérisation de ces systèmes. Premièrement, nous justifierons le choix des matériaux utilisés, puis nous détaillerons les techniques d'élaboration de films minces mises en œuvre dans nos travaux, c'est-à-dire l'ablation par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD) et l'évaporation par bombardement électronique (EB-PVD) qui se veulent complémentaires. Il est bien connu que ces techniques, et plus particulièrement la PLD, nécessitent une optimisation de nombreux paramètres intervenant lors du dépôt afin d'obtenir des films minces de qualité. Ainsi, nous avons menés de nombreuses études pour optimiser les conditions de synthèse. Différentes techniques d'analyses structurales et chimiques ont été mises en œuvre afin de pouvoir discuter de la conformité / qualité des matériaux obtenus. Il est important de souligner qu'en raison de la nature de nos échantillons (peu de quantité de matière et structure amorphe), le choix des techniques expérimentales à notre disposition a été limité.

I. CHOIX DE LA MATRICE VITREUSE ET DE L'AGENT CICATRISANT

La composition des cibles utilisées pour les dépôts par ablation laser pulsé est donnée dans le tableau II-1. Etant donné que notre objectif était de démontrer la faisabilité d'élaborer des couches minces vitreuses auto-cicatrisantes, nous avons décidé d'utiliser des compositions de verre et de particules actives déjà connues pour être efficaces, et issues des travaux de thèse de Daniel Coillot [Coi-10] et Sandra Castanié [Cas-13]. La matrice vitreuse nommée Vsh1, connue comme verre de scellement pour piles SOFC, a été utilisée. Pour l'agent cicatrisant, une poudre commerciale de borure de vanadium (VB) (pureté $> 99\%$) a été choisie. L'efficacité du procédé d'auto-cicatrisation autonome de la matrice vitreuse Vsh1 par incorporation de particules de VB a été mise en évidence dans un contexte de matériau massif [Coi-10] [Cas-13]. En effet, comme mentionné dans le premier chapitre, les particules de VB vont s'oxyder lors de l'apparition de

fissures dans la gamme de température étudiée (500-800°C) et former des oxydes fluides, B_2O_3 et V_2O_5 , permettant ainsi la cicatrisation du matériau.

Cible	Nature	Composition % mol.	Densité	T_g (°C)	T_f (°C)
Vsh1	Verre de synthèse	47,6 SiO_2 – 28,6 BaO – 14,3 CaO – 9,6 Al_2O_3	3,69	754	1150
VB	Poudre commerciale	VB	4,59	-	V_2O_5 / 690 B_2O_3 / 450

Tableau II-1 : Matériaux utilisés pour réaliser les couches minces auto-cicatrisantes

Avant l'élaboration des films minces à partir de ces matériaux massifs, chaque technique de dépôt nécessite une préparation spécifique. Pour la PLD, le matériau de base doit être sous forme de pastille sphérique dense nommée « cible ». Pour l'évaporation, le matériau de base peut se trouver sous différentes formes solides (poudre, fritte,...) et nécessite un traitement spécifique avant le dépôt. Cette étape est couramment nommée « préparation de charge ».

II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES POUR L'ELABORATION DES FILMS MINCES

Lors de nos études, nous avons utilisé deux techniques complémentaires de dépôts par voie physique. Dans cette partie, nous allons décrire les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration des films minces ainsi que la préparation des matériaux massifs avant l'étape de dépôt.

II.1. L'ABLATION PAR LASER PULSE (PLD)

II.1.1. Description de l'appareillage

Le système d'ablation laser pulsé, utilisé lors de nos travaux, est situé au laboratoire UCCS Artois de Lens. Il est présenté en figure II-1 et est équipé :

- d'un laser Excimer KrF (Krypton Fluor) Compex Pro 102, fonctionnant à une longueur d'onde de 248 nm ;
- d'une enceinte de dépôt équipée :
 - de quatre porte-cibles rotatifs et indépendants de 2.54 cm de diamètre (1 pouce) ;

- d'un porte-substrat chauffant pour lequel le système de chauffage par lampe halogène peut atteindre la température de 1000°C ;
- d'un débitmètre massique avec une gamme variable allant de 1 à 5 sccm ; de 1 à 50 sccm et de 1 à 500 sccm permettant l'introduction de différents gaz (O₂, N₂,...) ;
- d'un capteur de pression de type Pfeiffer Compact FullRange PKR 251 (jauge à cathode froide/pirani) qui permet des mesures de pression de 200mbar à 10⁻⁷ mbar.

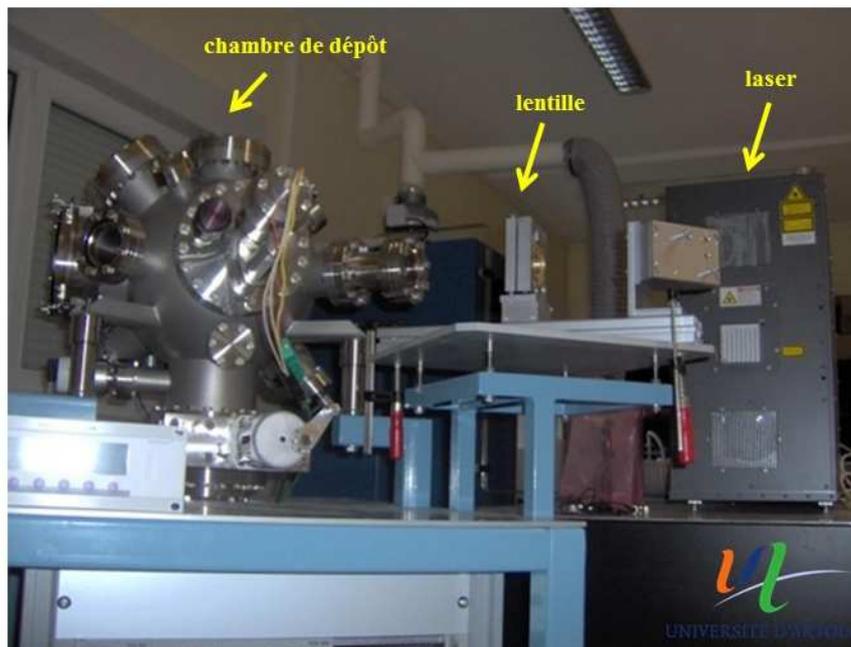


Figure II-1 : Dispositif d'ablation par laser pulsé du laboratoire UCCS Artois

II.1.2. Paramètres expérimentaux

L'ablation laser pulsé est une technique d'élaboration de films minces qui fait intervenir un grand nombre de paramètres expérimentaux (la pression dans la chambre d'ablation, la température du substrat lors du dépôt, la distance entre la cible et le substrat, l'énergie du faisceau laser, et le nombre d'impulsions laser). Cette technique est connue pour son bon transfert stœchiométrique permettant l'élaboration de films d'oxydes complexes. En outre, dans les conditions favorables (c'est-à-dire lors d'une bonne adéquation des structures du substrat et la couche), elle permet également de réaliser une croissance épitaxiale des films minces et ainsi d'exacerber des propriétés spécifiques à un axe cristallographique donné comme la ferroélectricité, la piézoélectricité, le ferromagnétisme, etc. Dans le cas présent, nous avons utilisé cette technique afin d'élaborer des matériaux vitreux. Il est donc nécessaire d'optimiser l'ensemble des

paramètres afin de favoriser cette structure amorphe. Les principaux paramètres qui régissent la croissance des couches minces sont les suivants :

- La pression au sein de l'enceinte pendant l'élaboration : l'introduction de gaz (oxygène, azote, argon) pendant le dépôt, provoque une modification de la forme et des propriétés du plasma (plume) ainsi que la nature de la phase déposée.
- La température du substrat : c'est un paramètre déterminant qui influence la vitesse de déplacement des particules adsorbées à la surface du substrat lors du dépôt et qui peut ainsi affecter la structure du dépôt [Tho-77].
- La distance entre la cible et le substrat : la modification de cette distance influe directement sur le flux de particules qui arrivent à la surface du substrat, ce qui peut modifier la vitesse de dépôt et le mode de croissance.
- La fréquence du laser : celle-ci permet le contrôle de la quantité de particules qui arrivent à la surface du substrat, elle influence donc la vitesse de dépôt.
- La fluence du laser : c'est le rapport entre l'énergie d'une impulsion laser et la surface sur laquelle elle s'applique. Liée à la taille du spot laser, la fluence régit principalement la façon dont est ablatée la cible. Elle influe ainsi sur le flux de particules, la stœchiométrie du film et la vitesse de dépôt.

II.1.3. Synthèse des cibles d'ablation

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, l'élaboration de couches minces par PLD nécessite la préparation d'une cible du matériau à déposer. Dans le cas de matériau transparent, comme le verre, il est préférable d'utiliser une cible broyée puis reconstituée plutôt que du verre massif. En effet, la cible reconstituée favorise l'absorption de l'excitation laser et permet ainsi une meilleure interaction laser/matière comparée au matériau massif transparent. Pour cela, le verre Vsh1 de composition $47,6 \text{ SiO}_2 - 28,6 \text{ BaO} - 14,3 \text{ CaO} - 9,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (% mol) a été synthétisé à partir des précurseurs BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCO_3 et SiO_2 . Les différents précurseurs ont été pesés en proportion stœchiométrique puis mélangés intimement. Le mélange (*batch*) a été ensuite calciné à 1100°C pendant 10h puis a été mis en fusion dans un creuset 90Pt-10Rh à 1600°C pendant 2h. Au cours de cette étape de fusion, une agitation manuelle par intervalle de 20 minutes a été réalisée pour homogénéiser le liquide en fusion. Après cela, une trempe thermique sur plaque de laiton refroidie a été réalisée afin de prévenir toute cristallisation. Le verre obtenu a été broyé pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à $63 \mu\text{m}$. Ensuite, celle-ci a été mise en forme par pastillage à l'aide d'une presse uniaxiale, puis d'une presse isostatique sous 1800 bars pendant 10 minutes. Les pastilles réalisées ont alors été densifiées par traitement thermique dans un four à moufle sous air à

750°C pendant 5h permettant d'obtenir des cibles denses d'environ un pouce de diamètre et 0.5 cm d'épaisseur. La cible de borure de vanadium (VB) a été densifiée par frittage flash, à la plateforme Nationale de Frittage Flash, de l'Institut Carnot CIRIMAT, sous vide à 700°C, pour prévenir l'oxydation du bore et du vanadium. La figure II-2 schématise les différentes étapes de synthèse des cibles d'ablation.

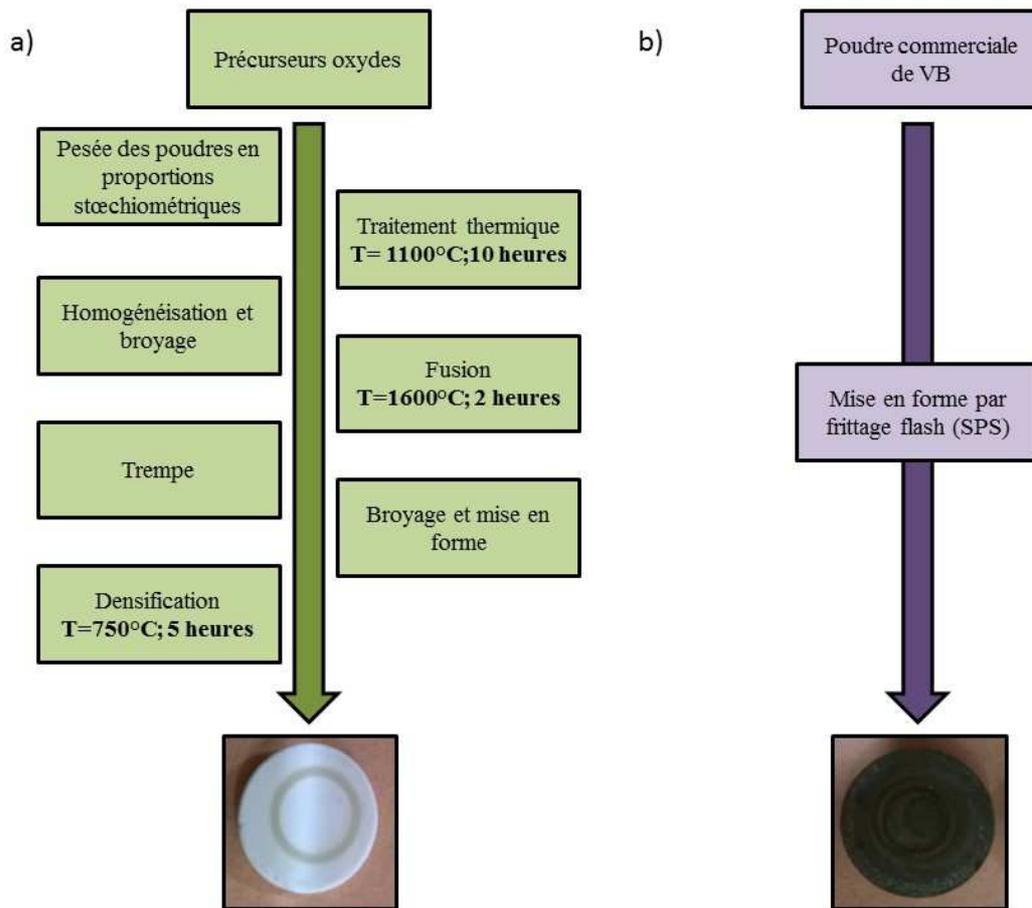


Figure II-2 : Synoptique de la synthèse des différentes cibles d'ablation : a) pour le verre Vsh1 ; b) pour l'agent cicatrisant VB

II.2. L'ÉVAPORATION PAR BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE (EB-PVD)

II.2.1. Description de l'appareillage

Le système d'évaporation par bombardement électronique, utilisé lors de mes travaux, est situé au laboratoire FEMTO-ST de Besançon. Il s'agit d'un Evaporateur EVA450 construit par Alliance Concept. Celui-ci est présenté en figure II-3 et est équipé :

- d'un système de pompage permettant d'obtenir une pression dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-6} mbar ;
- d'un système de contrôle de pression (jauge Pirani pour le contrôle du vite primaire et d'une jauge à cathode froide type Penning pour le contrôle du vide poussé) ;
- d'un porte-substrats rotatif pouvant contenir 7 wafers de 3 pouces ou 5 wafers de 4 pouces ;
- d'un système de chauffage des substrats (jusqu'à 250°C) ;
- d'une balance à quartz permettant le contrôle de la quantité de matière déposée ;
- d'un système de pilotage permettant le transfert des consignes de dépôt (tension d'accélération, intensité du courant, épaisseur désirée).



Figure II-3 : Photographie du dispositif d'évaporation disponible au laboratoire FEMTO-ST

II.2.2. Préparation des creusets

Avant l'élaboration de films minces par évaporation par faisceau d'électrons, une étape préliminaire de préparation du matériau à déposer doit être réalisée : c'est l'étape de la « préparation de charge ». Celle-ci a pour but d'obtenir un système homogène permettant d'obtenir une vitesse de dépôt constante lors du

dépôt. Cette étape consiste à mettre en fusion le matériau, par l'énergie apportée du faisceau d'électrons dirigé sur celui-ci, et de le refroidir pour obtenir une surface solide la plus plane possible.

Lors de l'élaboration de nos films minces, nous avons utilisé des creusets en graphite de 15 cm³. Dans le cas du verre, des morceaux de dimension millimétrique sont disposés dans le creuset. Le faisceau d'électrons est alors dirigé à la surface permettant la fusion du verre. La charge est alors prête pour l'élaboration des films minces. La même procédure a été suivie avec l'agent cicatrisant VB. On notera cependant, une précaution à prendre dans le cas d'une poudre. En effet, lorsque le faisceau d'électrons est focalisé sur la poudre, il peut y avoir des projections mettant en court-circuit tout le système par contact avec le filament générateur d'électrons. Il faut alors reprendre la procédure de préparation de charge jusqu'à l'obtention d'un système homogène. Les photographies des charges utilisées sont présentées en figure II-4.

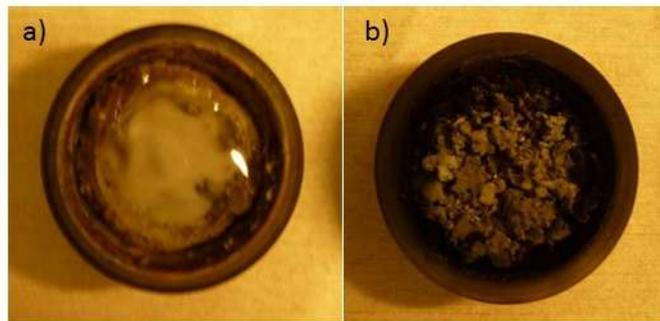


Figure II-4 : Photographies des charges : a) charge de verre ; b) charge de VB

III. ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS MINCES VITREUX

Cette partie sera consacré à déterminer l'influence des différents paramètres de dépôts en vue d'optimiser la synthèse des films minces vitreux. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées en fonction des informations recherchées :

- la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie InfraRouge (IR) et la Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour la caractérisation structurale ;
- la microscopie à champ proche (AFM, Atomic Force Microscopy) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour la caractérisation de surface ;
- la spectrométrie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS) et la spectroscopie photoélectronique X (XPS) pour la caractérisation chimique ;
- l'ellipsométrie spectroscopique pour la détermination de l'épaisseur.

L'organigramme en figure II-5 résume la démarche d'étude adoptée lors de nos travaux.

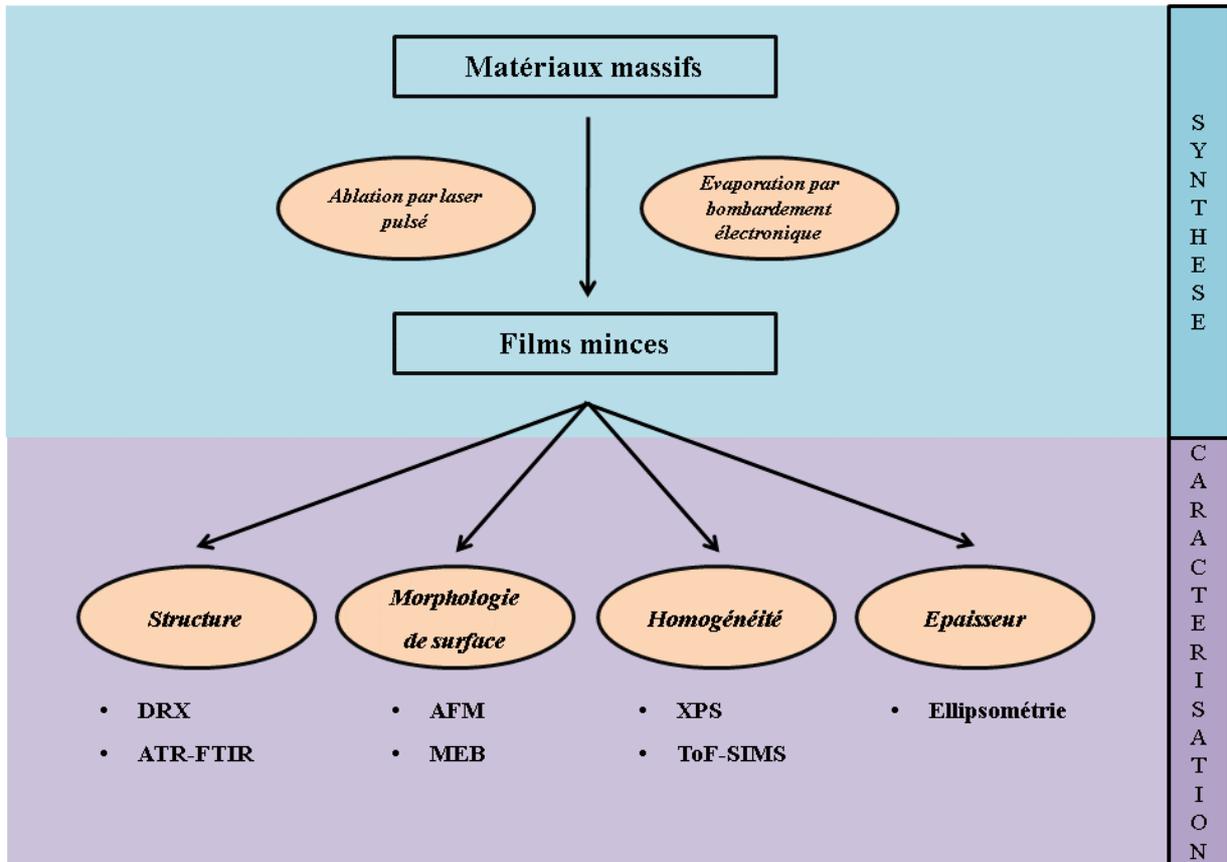


Figure II-5 : organigramme schématique de notre démarche d'étude

III.1. CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES VITREUSES

III.1.1. Au moyen de l'ablation laser pulsé

Pour la synthèse des films minces vitreux, les paramètres de dépôts sont les suivants :

- la fréquence à 5 Hz. Cette valeur de fréquence permet un bon compromis entre vitesse de dépôt et ne risque pas d'être dommageable pour le dispositif à long terme.
- la fluence du laser (quantité d'énergie reçue par cm^2) à 2 J.cm^{-2}

Afin d'optimiser la qualité des dépôts, nous avons fait varier indépendamment les paramètres suivants :

- la pression P dans l'enceinte d'ablation durant le dépôt ;
- la température du substrat (T_{substrat}) ;
- la distance cible-substrat (D) ;
- le nombre d'impulsions (N).

Nous verrons par la suite comment ces différents paramètres influencent les propriétés (structure, morphologie de surface, épaisseur, composition, homogénéité) des couches déposées.

III.1.2. Au moyen de l'évaporation par bombardement électronique

Pour l'élaboration des films minces par évaporation, les conditions sont les suivantes :

- la pression dans la chambre est de l'ordre de $10^{-5}/10^{-6}$ mbar ;
- la tension d'accélération des électrons est fixée à 7 kV ;
- le courant électrique est compris entre 0.1 et 0.3 A, celui-ci est régulé automatiquement via le contrôle de la masse de matériau déposée suivie par la balance à quartz, ceci permet d'atteindre et de maintenir la consigne de vitesse de dépôt désirée. Ici, la vitesse de dépôt choisie est de 5 Å/s ;
- la température est fixée à 20°C (ambiante) ou 250°C (température limite du système).

III.2. ETUDE STRUCTURALE

III.2.1. Par diffraction des rayons X (DRX)

Nous nous sommes d'abord focalisés sur le suivi de l'évolution des propriétés structurales des films de verre en fonction de la température et de la technique de dépôt. Pour cela, des couches minces ont été élaborées, sur des substrats de silicium orientés (100) à différentes températures :

- de l'ambiante (25°C) à 600°C en ce qui concerne les dépôts par PLD,
- de l'ambiante (25°C) et 250°C en ce qui concerne les dépôts par évaporation.

Les différents échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X pour observer le caractère amorphe attendu des revêtements vitreux et/ou une éventuelle cristallisation pour les dépôts en température. Pour ce faire, les mesures sont réalisées au moyen d'un diffractomètre RX haute résolution SmartLab® [Sha-10] disponible au laboratoire. Ce diffractomètre, commercialisé par la société Rigaku est équipé d'un générateur de rayons X à anode tournante de 9 kW en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54059 \text{ \AA}$). Pour l'étude des couches minces, nous avons utilisé la configuration en incidence rasante qui semble être la plus appropriée dans notre cas. En effet, ce mode d'analyse permet de diminuer la profondeur de pénétration du faisceau incident et de fait l'information obtenue sur les diffractogrammes concernera majoritairement voire essentiellement la couche mince déposée. Après optimisation, l'angle d'incidence est fixé à 2°. Les diffractogrammes, présentés en figure II-6, ont été enregistrés dans une gamme de 20°-60° avec un pas de 0.02° et une vitesse de 1°/min. Dans le cas du verre massif, nous pouvons observer deux halos à 24/32° et 38/46° et aucun pic de diffraction, mettant ainsi en évidence le caractère amorphe du verre. Pour deux des

films minces, l'un élaboré par PLD à 25°C et l'autre par EB-PVD à 250°C (N.B. le diffractogramme du film mince élaboré par EB-PVD à l'ambiante n'est pas représenté sur cette figure car identique à celui obtenu à 250°C) la même observation peut être faite. L'absence d'halo pour les autres films élaborés par PLD peut s'expliquer par une épaisseur plus faible des couches. Pour les films élaborés par PLD, nous pouvons aussi observer deux pics localisés à 38.1° et 43.8° (indexé par une étoile sur le diffractogramme) qui correspondent respectivement aux réflexions (111) et (002) de l'argent. La présence de ces réflexions n'est pas surprenante car, lors de la synthèse des films minces, une laque d'argent est utilisée pour maintenir le substrat de silicium sur le porte-substrat. A ce stade de notre étude, aucun signe d'une éventuelle cristallisation des films minces n'est visible et cela même pour les dépôts réalisés à haute température. Néanmoins, il n'est pas exclu que les couches présentent des nano-cristallites dans une matrice amorphe.

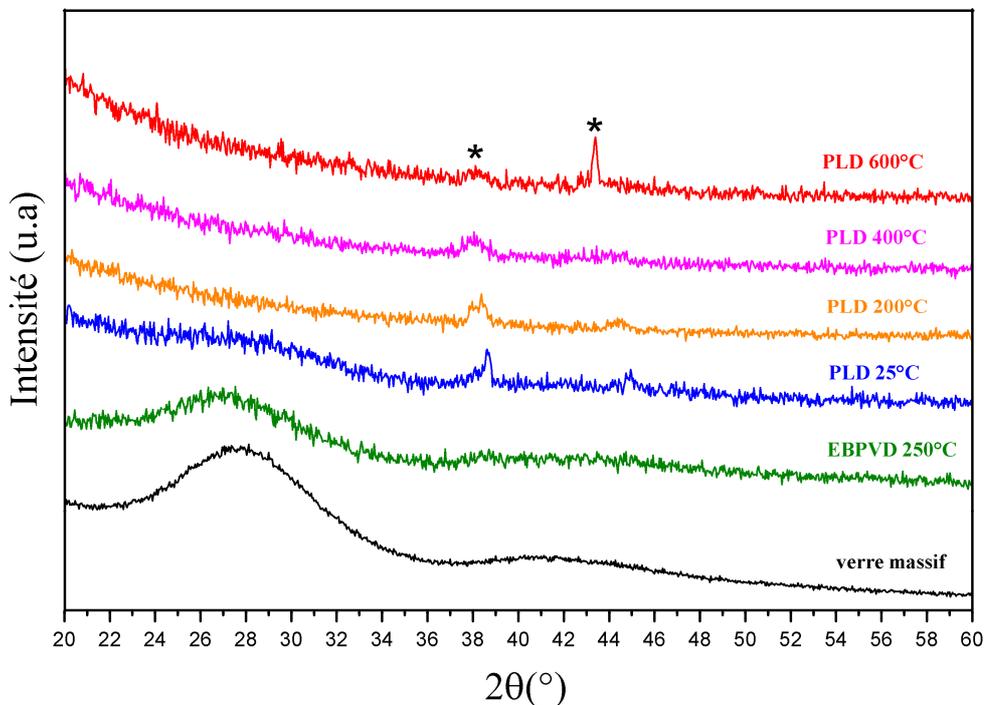


Figure II-6 : Diagrammes de diffraction de rayons X du verre Vsh1 massif et de films minces de verre Vsh1 déposés sur des substrats de silicium orientés (100) par PLD et EB-PVD à différentes températures

III.2.2. Par microscopie électronique à transmission (MET)

Dans le but de poursuivre nos investigations, nous avons réalisé des découpes transverses par faisceaux d'ions focalisés (en anglais Focused Ions Beam, FIB) au sein de la plateforme de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). Cette technique permet d'obtenir des lames très minces (quelques nanomètres d'épaisseur) de matériaux qui peuvent, par la suite, être observés par microscopie électronique en transmission (MET). Ici, nous avons choisi de réaliser les découpes sur

deux échantillons : le film élaboré à 600°C par PLD et celui élaboré à 250°C par EB-PVD. De par les conditions de synthèses en température, on peut s'attendre à ce qu'ils présentent des nano-cristallites. Les études par microscopie électronique à transmission ont été effectuées au sein de la plateforme « microscopie électronique » de l'Institut Chevreul sur un microscope électronique à transmission FEI Technai G220®. Les images et figures de diffraction, présentées en figure II-7, sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD. Les résultats montrent des interfaces bien définies, entre la structure cristalline correspondante au substrat de silicium et une structure amorphe correspondante au film de verre. Pour toutes les zones observées, nous n'avons pas constaté la présence de nano-cristallites dans la matrice vitreuse. De plus, la figure de diffraction obtenue sur la partie vitreuse pour les deux films montre la présence de deux halos de diffusion. Ces résultats confirment ainsi l'obtention de films minces amorphes pour les deux techniques de dépôt mis en œuvre dans notre étude quelle que soient les conditions de température utilisées lors de la synthèse.

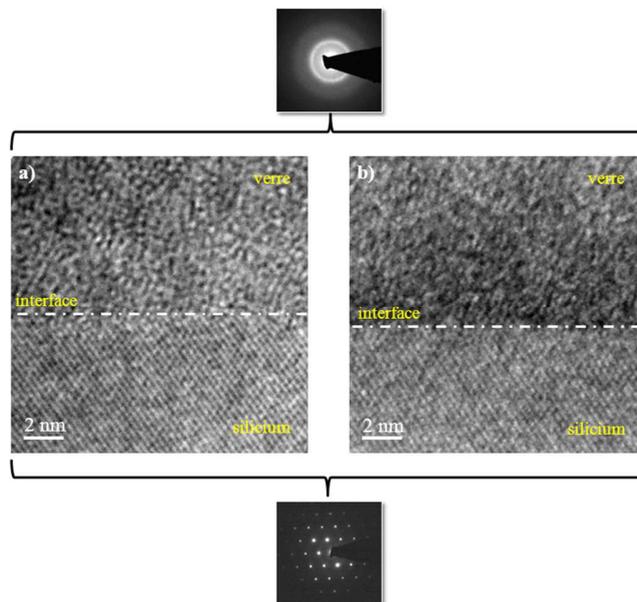


Figure II-7 : Photographies par Microscopie Electronique à Transmission (MET) réalisée sur des sections transversales de films minces de verre Vsh1 déposés sur des substrats de Si orienté (100). La section transversale a été obtenue par faisceau d'ions focalisés (FIB) ; a) film mince élaboré par PLD à 600°C, b) film mince élaboré par EB-PVD à 250°C. Les figures de diffraction obtenues pour la phase vitreuse amorphe et pour le silicium monocristallin sont présentées

III.2.3. Par spectroscopie infrarouge

Nous avons vu que les films vitreux élaborés par PLD et EBPVB sont amorphes et ne présentent pas de nano-cristallites. Mais, à ce stade, nous n'avons pas encore d'informations sur la structure du réseau vitreux de ces matériaux minces. Pour y répondre, nous avons étudié ces films par spectroscopie infrarouge.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR). Cette configuration a été choisie pour palier la faible quantité de matière de nos films minces rendant difficile l'acquisition de signaux infrarouges avec des configurations plus classiques. Les spectres des différents échantillons ont été enregistrés dans la gamme 1200-700 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre IR Shimadzu® équipé d'un prisme de germanium. Il est important de souligner que les couches minces de verre sont déposées sur des substrats de MgO (100). En effet, le but ici est d'observer la structure du réseau vitreux et par conséquent la nature des liaisons Si-O. Il est donc préférable de travailler avec un autre substrat que le silicium qui pourrait venir contrarier les mesures du fait de la couche d'oxyde (SiO_2) native à sa surface et de son éventuelle oxydation lors des dépôts en température. La figure II-8 présente les résultats obtenus pour l'étude des couches minces de verre Vsh1 déposées par PLD à différentes températures ainsi que le spectre obtenu pour le verre Vsh1 massif.

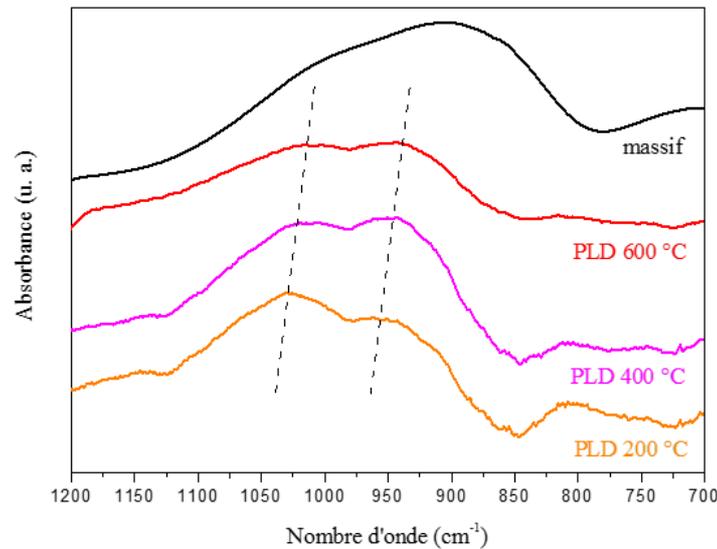


Figure II-8 : Spectres InfraRouges en absorbance des différents films de verre Vsh1 élaborés par PLD à différentes températures (200°C, 400°C, 600°C) et du verre massif Vsh1

Dans un premier temps, nous pouvons observer que tous les spectres obtenus présentent des similitudes. En effet, les signatures spectrales montrent trois régions d'absorbance pour les différents échantillons étudiés. Ces trois modes de vibrations observés sont attribués aux groupes Si-O et sont bien référencés dans la littérature [Lan-89] [Lis-04a]. L'assignement des différentes bandes d'absorbance est le suivant :

- la bande d'absorbance située entre 1000 et 1200 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation Si-O-Si (s)

- la bande d'absorbance située aux environs de $900-950\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations d'élongation Si-O-NBO (s).
- la bande d'absorbance située entre 800 et 850 cm^{-1} atteste des vibrations de cisaillement Si-O-Si (b)

On constate que la largeur des bandes de vibration est importante, ce qui est attribuable à la dispersion des caractéristiques de liaisons (longueur, angle) inhérente à l'état vitreux. Les spectres obtenus nous renseignent également sur l'évolution de la structure de ce réseau en fonction de la température de dépôt. En effet, dans un premier temps, nous pouvons observer, sur la figure II-8, un déplacement des modes de vibrations vers les bas nombres d'ondes lorsque la température de dépôt augmente. Ce phénomène s'explique par la présence d'un réseau moins contraint ce qui conduit à des fréquences de vibration moins élevées. L'augmentation de la température lors de l'élaboration des films permet ainsi de réduire les contraintes induites dans le réseau et permet de se rapprocher de la signature spectrale du verre massif. Dans un second temps, sans être quantitatif, il est possible d'observer une évolution dans l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si (s) et Si-O-NBO (s) en fonction de la température. En effet, une augmentation du rapport Si-O-NBO (s) / Si-O-Si (s) est observée lorsque la température augmente. Ce résultat a déjà été mis en avant par S. Liste et *al.* [Lis-04a], ces auteurs ont observé une polymérisation moins élevée du réseau vitreux des films minces avec l'augmentation de la température. Ils attribuent ce résultat au réarrangement du réseau vitreux initié par l'augmentation de la température qui est à l'origine de modifications de la mobilité de surface des espèces ablatées pendant le dépôt. La température est donc un facteur important à prendre en compte lors de l'élaboration des films minces car elle influe directement sur leurs propriétés structurales. Ainsi pour se rapprocher au mieux de la structure du verre massif, il est préconisé de déposer les films minces à haute température. Il aurait été intéressant de poursuivre cette étude avec des films élaborés à des plus hautes températures afin de confirmer cette tendance, mais cela n'a pu être réalisé durant cette thèse en raison de limitation technique des équipements.

Les couches minces élaborées par EB-PVD ont également été analysées par spectroscopie infrarouge. Les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment ont été utilisées. Les spectres obtenus pour ces films élaborés à température ambiante (25°C) et à 250°C sont présentés en figure II-9. Nous observons la présence des mêmes bandes d'absorbance que dans le cas des verres élaborés par PLD. La signature spectrale des films est similaire à celle des films PLD. Nous n'observons pas de déplacement des bandes entre les films élaborés à 25°C et 250°C . Ceci peut s'expliquer par la température trop faible pour engendrer des modifications structurales.

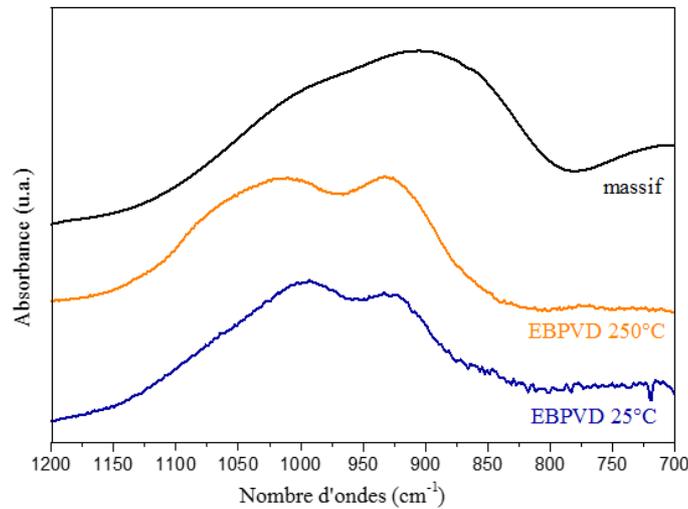


Figure II-9 : Spectres infrarouges en absorbance des différents films de verre Vsh1 élaborés par EB-PVD à différentes températures (25°C, 250°C) et du verre massif Vsh1.

D'un point de vue structural, nous avons pu observer, que les films minces vitreux réalisés par PLD et par EB-PVD, présentent bien une structure amorphe et sans présence de nano-cristallite pour des températures de dépôt pouvant atteindre 600°C. Nous avons pu également constater que la structure du réseau vitreux des couches minces élaborées par ces deux techniques est similaire. En ce qui concerne les dépôts par PLD, une augmentation de la température est bénéfique dans l'optique de se rapprocher de la structure du verre massif.

III.3. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE

Dans cette partie, nous aborderons la réalisation de revêtements multicouches auto-cicatrisants. Lors de l'élaboration de ces matériaux complexes une attention particulière sera portée sur l'état de surface des dépôts et plus particulièrement en termes de porosité. En effet, le procédé d'auto-cicatrisation des revêtements est basé sur l'oxydation des agents cicatrisants au contact d'oxygène présent dans l'atmosphère lors de la fissuration du matériau. Il est donc indispensable que le matériau non endommagé soit suffisamment dense (non poreux) afin d'éviter toute oxydation de la couche d'agent cicatrisant avant fissuration. Dans cette optique, nous avons mené une étude sur la morphologie de surface de nos films minces aux moyens de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie à force atomique (AFM).

III.3.1. Par microscopie à balayage (MEB)

Les images MEB présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide d'un microscope HITACHI S-3400N, sous une tension d'accélération de 15 kV et un grossissement de 10000. La figure II-10 présente les micrographies MEB de surface des différents dépôts réalisés par PLD en fonction de différents paramètres expérimentaux. Nous avons étudié l'influence de la distance cible-substrat (figure II-10-a), du nombre d'impulsions laser (figure II-10-b), de la pression dans l'enceinte d'ablation (figure II-10-c) et de la température du substrat (figure II-10-d) sur la morphologie de surface. Pour l'élaboration de ces films minces les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- distance cible-substrat fixée à 5,5 cm ;
- pression dans l'enceinte de travail fixée 10^{-5} mbar ;
- température ambiante ;
- énergie laser réglée à 225 mJ ;
- nombre d'impulsions laser ajusté à 20 000.

Nous pouvons observer que la morphologie de surface des différentes couches minces de verre Vsh1 élaborées par PLD présente certaines similitudes. En effet, la surface des différents échantillons est composée d'une couche homogène surmontée de gouttelettes en proportions plus ou moins importantes, dont la formation est connue sous le nom « d'effet de gouttes » (*en anglais, droplets effect*). Ce phénomène bien connu est directement lié à la technique d'ablation laser [Pat-07]. Ces gouttes contribuent à augmenter la rugosité et l'hétérogénéité de composition du film mince, ce que nous cherchons à éviter pour ne pas induire de porosité entre les différentes couches lors de la conception des revêtements auto-cicatrisants.

La figure II-10-a montre l'évolution morphologique des dépôts de verre Vsh1 en fonction de la distance cible-substrat. Nous pouvons observer que l'aspect granuleux de la couche est fortement accentué lorsque cette distance diminue de 5,5 cm à 3,5 cm. Ceci s'explique par l'augmentation du flux de matière qui arrive sur le substrat lorsque la distance cible-substrat diminue [Ver-12]. Dans cette configuration, une plus grande quantité de matière se recondense sur le substrat, ce qui conduit à la formation d'agrégats plus volumineux. A l'inverse, l'augmentation de la distance de travail implique la diminution du flux de matière qui arrive sur le substrat, et de ce fait, la coalescence des agrégats est plus faible. Il en résulte que l'éloignement du substrat par rapport à la cible conduit à réduire la taille des agrégats et permet d'obtenir des films minces plus homogènes.

L'influence du nombre d'impulsions laser (ou nombre de coups) est présentée en figure II-10-b. Les surfaces des dépôts, réalisés avec un nombre d'impulsions de 10.000 et 40.000, semblent similaires pour les deux échantillons. Elles se présentent sous la forme d'une couche homogène surmontée de gouttes en

proportions équivalentes. Le nombre d'impulsions laser semble donc ne pas influencer la qualité de la surface ce qui est un bon point dans l'optique de réaliser des films plus ou moins minces.

Pour étudier l'influence de la pression de l'enceinte lors de l'élaboration des films minces vitreux, nous avons réalisé des dépôts à des pressions de 10^{-2} et 10^{-5} mbar. Les images en figure II-10-c correspondent à ces conditions de synthèse. Les micrographies mettent en évidence que l'augmentation de la pression dans la chambre d'ablation favorise la présence de gouttes en surface. Ceci s'explique par la condensation des espèces gazeuses sous l'effet la pression de l'enceinte [Zha-08b]. Ainsi, pour obtenir une surface de qualité il est préconisé de travailler avec le meilleur vide possible.

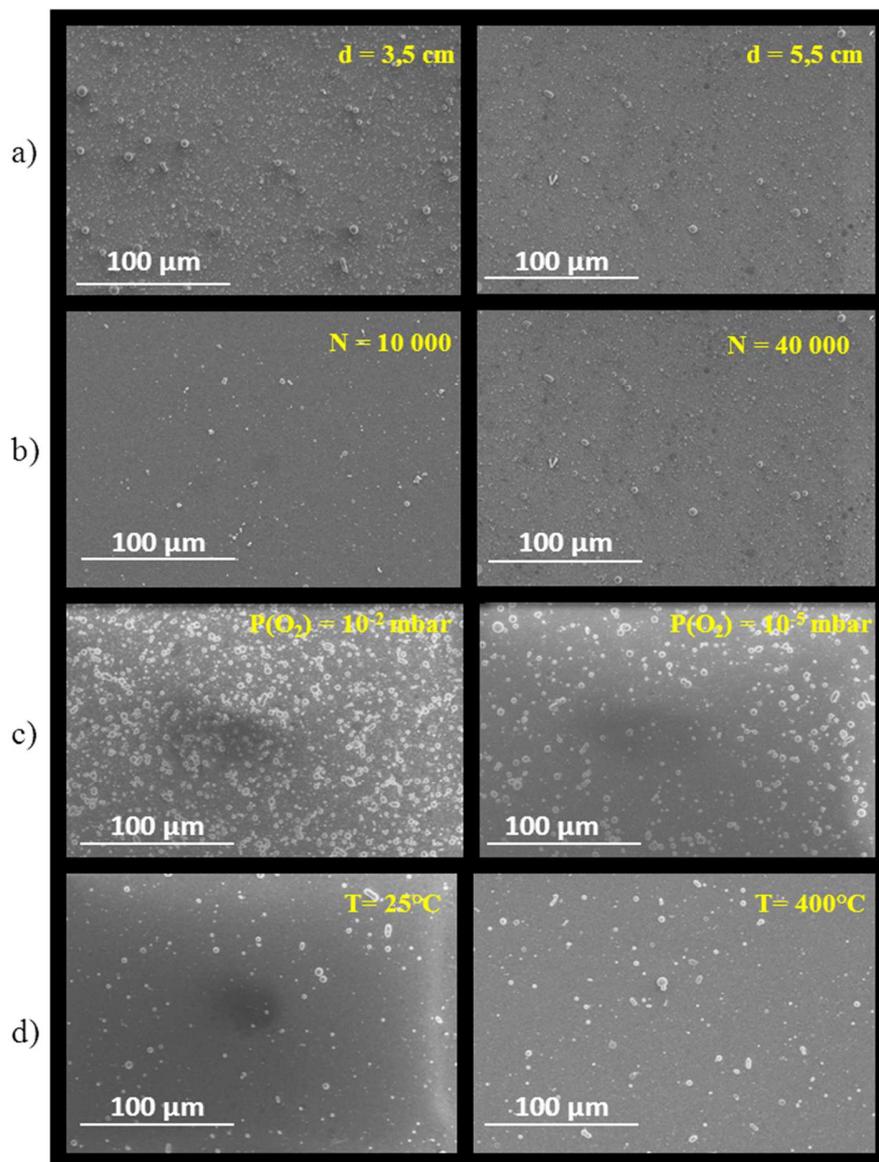


Figure II-10 : Micrographies MEB de dépôts de verre Vsh1 élaborés par PLD en fonction de différents paramètres

La figure II-10-d met en évidence l'influence de la température sur la morphologie des films. Tout comme le nombre d'impulsions, la température semble ne pas influencer significativement sur l'état de surface des dépôts. En effet, les échantillons réalisés à température ambiante et à 400°C présentent une morphologie similaire.

Au travers de cette étude paramétrique, nous avons montré que la distance cible-substrat et la pression dans l'enceinte influent significativement sur l'état de surface des films minces vitreux élaborés par PLD. Pour la suite de notre étude, nous fixerons la distance cible-substrat à 5,5 cm et une pression de travail à 10^{-5} mbar afin de minimiser l'effet de goutte pouvant être préjudiciable lors de l'élaboration des revêtements multicouches.

Pour les dépôts de verre Vsh1 par EB-PVD, nous avons étudié l'influence de la température, les autres paramètres étant maintenus constants (chapitre II.III.1.2). Pour les deux températures étudiées, 25°C et 250°C, aucune influence n'a été observée par MEB (figure II-11). L'état de surface des échantillons est parfaitement homogène quelles que soient les conditions de température. Par comparaison avec les études précédentes sur des échantillons élaborés par PLD, l'EB-PVD permet l'obtention de films minces présentant des états de surface plus homogènes à cette échelle d'observation. Pour poursuivre la caractérisation des surfaces à l'échelle nanométrique, la microscopie à force atomique a été mise en œuvre. Cette technique d'analyse nous permet de sonder localement avec une meilleure résolution les états de surface des différents échantillons.

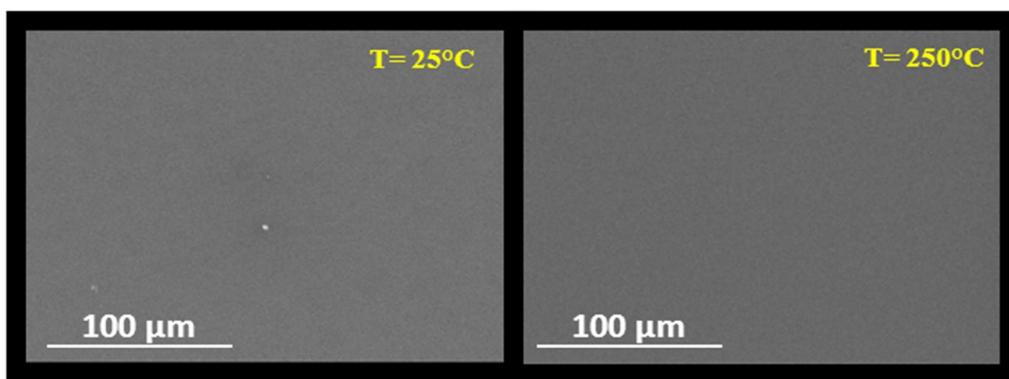


Figure II-11 : Micrographies MEB de dépôts de verre Vsh1 élaborés par EB-PVD à 25°C et 250°C

III.3.2. Par microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures de microscopie à force atomique ont été réalisées à l'UCCS sur le site de l'Université d'Artois à l'aide d'un AFM multimode Nanoscope IIIa de la société Digital Instruments. Les images sont réalisées en mode contact avec une pointe en nitrure de silicium (Si_3N_4) dans les conditions ambiantes.

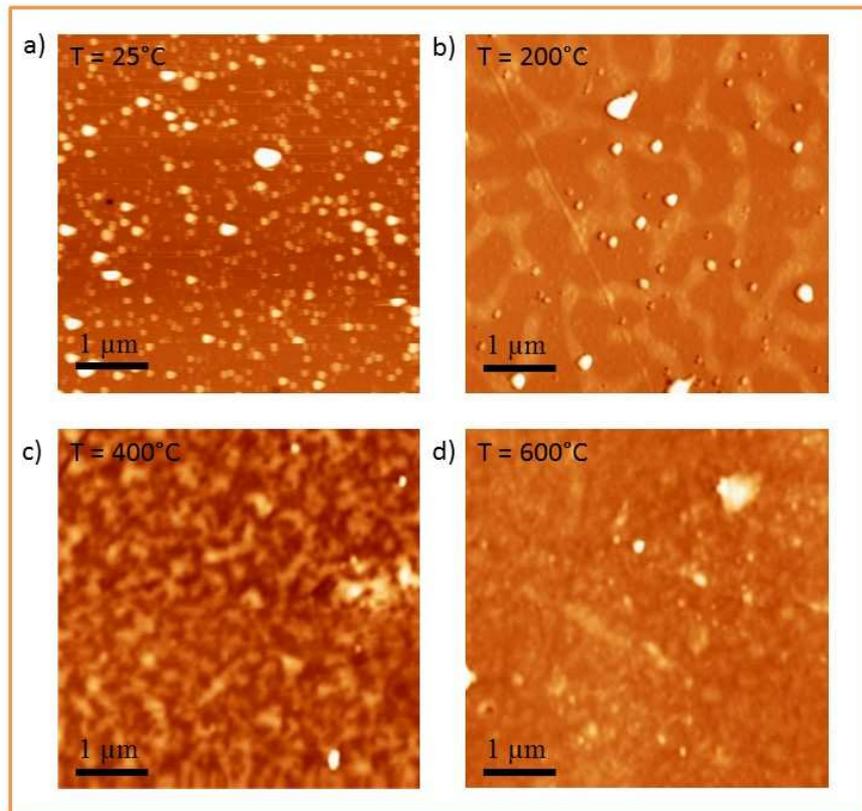


Figure II-12 : Images AFM (5 x 5 µm) enregistrées sur des films de verre Vsh1 élaborés par PLD à (a) 25°C ; (b) 200°C ; (c) 400°C ; (d) 600°C

La figure II-12 présente les micrographies AFM de la surface d'un dépôt de verre Vsh1 élaboré à différentes températures. Les autres paramètres de synthèse sont constants et optimisés afin de minimiser l'effet de gouttes ($P_{O_2} = 10^{-5}$ mbar ; $D = 5,5$ cm ; $N = 30\,000$ impulsions ; $E = 225$ mJ). L'épaisseur des films est de l'ordre de 40 nm, ces mesures sont réalisées par ellipsométrie. L'échantillon élaboré à plus basse température présente un aspect granuleux sur une couche dense de matière due à la formation d'agrégats interconnectés mais ne laisse pas apparaître de porosité de surface. Cette morphologie est reportée dans la littérature dans le cas de dépôts de verre bioactifs par PLD [Lis-04a]. Lors de l'augmentation de la température de dépôt, on observe une diminution de la rugosité de surface. En effet, des mesures de rugosité moyenne (R_{rms}) sur ces échantillons effectuées sur une zone de 15×15 µm donnent une R_{rms} de l'ordre de 6 nm pour les films élaborés à 25°C et 200°C et de 2 nm pour les films élaborés à 400°C et 600°C. Cette évolution morphologique s'explique par une augmentation de la mobilité des espèces ablatées pendant le dépôt avec la température. Cependant, quelle que soient les températures utilisées, les couches ne semblent pas présenter de porosité de surface, ce qui nous permet d'envisager la réalisation des revêtements multicouches auto-cicatrisants à température ambiante.

Les micrographies AFM enregistrées pour les films déposés par EB-PVD sont présentées figure II-13. Les conditions de synthèse sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre II.III.1.2. Ici, Il s'agit d'étudier l'influence de la température de dépôt sur la morphologie de surface. Lorsque le dépôt est réalisé à 25°C, nous pouvons observer une structure granulaire d'agrégats interconnectés. Comme pour les films élaborés par PLD, l'augmentation de la température permet de diminuer la rugosité la surface. Les mesures de R_{rms} indiquent une rugosité de l'ordre de 8 nm et de 3 nm respectivement pour des températures de dépôts de 25°C et 250°C. L'échantillon synthétisé à température ambiante semble présenter une porosité de surface, laquelle tend à disparaître lorsqu'on augmente la température de dépôt. Lors de l'élaboration des revêtements auto-cicatrisants par EB-PVD, la température sera donc fixée à 250°C (maximum permis par cette technique).

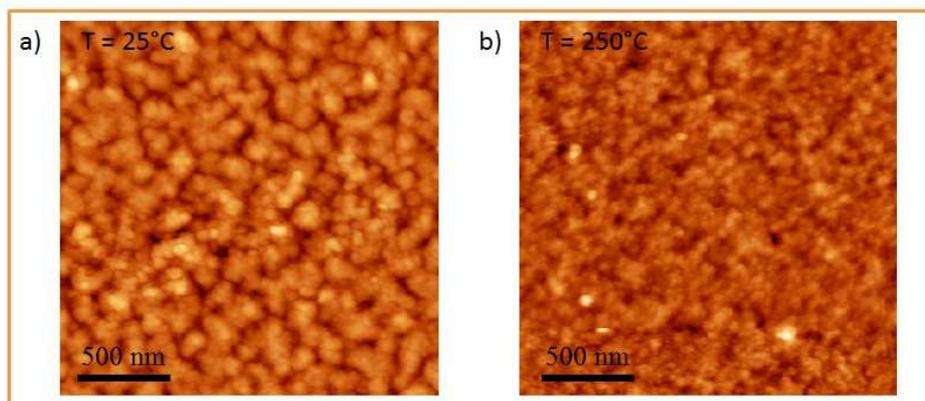


Figure II-13 : Images AFM (2 x 2 µm) enregistrées sur des films de verre Vsh1 élaborés par EB-PVD à (a) 25°C ; (b) 250°C

Au travers de cette étude sur la morphologie des films minces vitreux, nous avons pu mettre en évidence la nécessité d'optimiser les paramètres de dépôt en vue d'élaborer nos revêtements auto-cicatrisants. Pour la PLD, une pression dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} mbar et une distance cible-substrat de 5,5 cm sont nécessaires pour l'obtention de films homogènes et denses. La température présente également une influence sur la rugosité de surface, mais nous n'avons pas observé de porosité quelle que soit la température utilisée. Pour l'EBPVB, la porosité semble être gouvernée par la température de dépôt il est donc indispensable pour la conception future de nos revêtements auto-cicatrisants, de travailler à 250°C pour minimiser ce phénomène.

III.4. ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Dans ce paragraphe, nous allons à présent nous focaliser sur l'influence des conditions de synthèse sur la composition chimique des films vitreux. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie photoélectronique X (XPS) et par spectrométrie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS).

La première technique d'analyse permet d'obtenir des informations chimiques qualitatives et quantitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm et la seconde permet d'acquérir des informations qualitatives sur la composition chimique en profondeur des films.

III.4.1. Par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre XPS KRATOS AXIS Ultra^{DLD} (Kratos Analytical, UK) qui utilise une source Al K α monochromatique (1486,69 eV). Ce dispositif est situé sur la Plateforme Régionale d'Analyses de Surfaces (PRAS) de l'Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL, Fédération Chevreul). La pression de la chambre d'analyse est maintenue à 10⁻⁹ mbar. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 1 eV. Nous avons utilisé la raie Ba3d_{5/2} comme référence à 780,5 eV, pour calibrer chaque spectre en énergie de liaison.

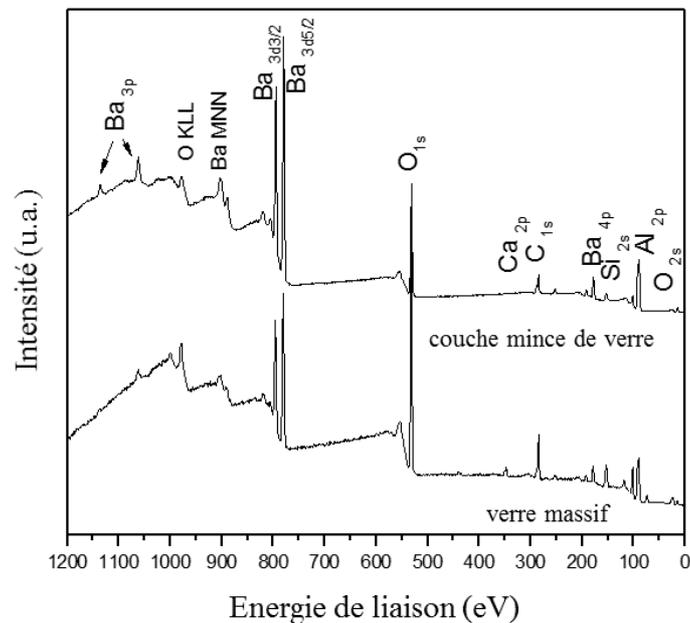


Figure II-14 : Spectres XPS du verre Vsh1 sous forme massive et en couche mince

La figure II-14 présente les spectres XPS d'une couche mince vitreuse élaborée par PLD (les conditions de synthèse sont les suivantes : N = 30000 impulsions ; d = 5,5 cm ; f = 5 Hz ; P_{O2} = 10⁻⁵ mbar et T = 25°C), en comparaison avec le spectre du verre massif. D'autres analyses XPS similaires à ceux de la figure II-14 ont été réalisées dans d'autres conditions de synthèse et ne sont pas présentées ici. Les attributions des pics les plus intenses sont les suivantes : Al 2p (74.5 eV), Al 2s (117.8 eV), Ba 4d (89.7 eV), Ba 4p (178.8 eV), Ba 3d 5/2 (780.2 eV), Ba 3d 3/2 (795.8 eV), Ca 2p (347.2 eV), C 1s (285.0 eV), O 1s (529.5 eV), O 2s (41.6 eV), Si 2p (99.4 eV) et Si 2s (149.7 eV) [Lid-03]. De plus, des pics de type Auger

sont observés pour l'oxygène O (KLL) (990.3 eV) et le baryum Ba (MNN) (902.7 eV) [Li-14]. La signature du carbone, attribuée à des contaminations [Smi-05], est également détectée dans les spectres XPS. Dans un premier temps, nous pouvons observer que les spectres XPS obtenus pour les films minces vitreux et le matériau massif sont similaires et attestent ainsi du transfert de tous les éléments lors de la synthèse.

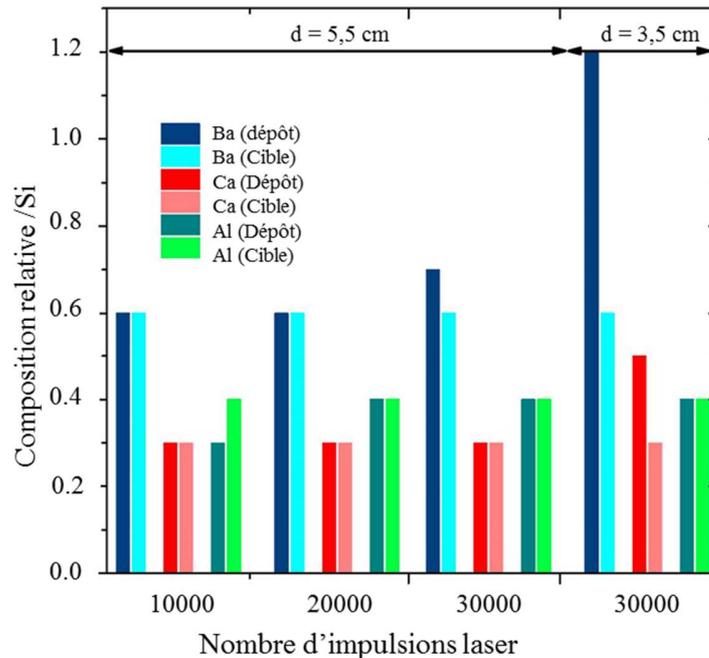


Figure II-15 : Compositions relatives des films de verre Vsh1 élaborés par PLD en fonction du nombre d'impulsions laser et la distance cible-substrat comparées avec la composition du verre massif (cible)

Dans un second temps, à l'aide du logiciel Casa XPS, la quantification des éléments a pu être effectuée pour différentes conditions de synthèse. La figure II-15 présente les résultats de quantification élémentaire des différents échantillons en fonction du nombre d'impulsions et de la distance entre la cible et le substrat. La comparaison avec la composition élémentaire de la cible est également présentée. Les résultats pour chaque élément sont donnés en quantité relative par rapport au silicium. Nous pouvons remarquer que la stœchiométrie du dépôt par rapport au matériau cible est respectée lorsque la distance de travail est fixée à 5,5 cm. Seule une légère augmentation du taux de baryum est observée lorsque le nombre d'impulsions atteint les 30.000. Les résultats indiquent que lorsque la distance entre la cible et le substrat est plus faible (3,5 cm), le transfert n'est plus stœchiométrique. En effet, nous observons une augmentation significative du taux de baryum et, dans une moindre mesure, du taux de calcium. Ces deux tendances peuvent s'expliquer par l'augmentation de gouttelettes en surface riches en ces deux éléments comme l'illustre la répartition élémentaire obtenue par microsonde de Castaing sur la figure II-16.

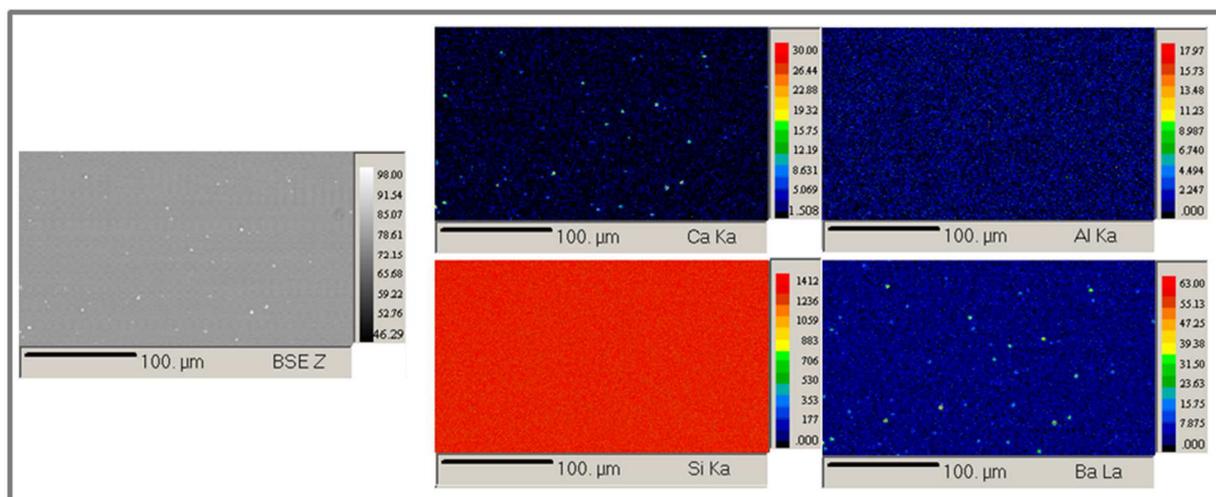


Figure II-16 : Cartographie de répartition élémentaire d'un dépôt de verre Vsh1 à $d = 5,5$ cm et $N = 30\ 000$ impulsions

En ce qui concerne les dépôts réalisés par EB-PVD, les spectres XPS obtenus sont similaires aux films élaborés par PLD. La quantification des spectres des couches minces vitreuses élaborées à 25°C et 250°C est illustrée en figure II-17. Comme précédemment, nous pouvons observer que tous les éléments sont présents au sein des matériaux minces. Nous n'observons aucune différence liée à la température de dépôt. Les analyses XPS indiquent un bon transfert des différents éléments entre la charge massive de départ et les couches minces obtenues. On notera toutefois une légère sous-stœchiométrie en aluminium.

Par ces analyses, nous avons pu montrer qu'il est possible d'obtenir des films minces vitreux de composition proche de celle du verre massif de départ par PLD et EB-PVD, dans des conditions de dépôts optimisées au préalable. Cependant, cette technique nous donne uniquement des informations en surface de l'ordre de 10 à 15 nm de profondeur. C'est pourquoi, nous avons ensuite caractérisé ces échantillons par spectroscopie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS), permettant d'acquérir des informations qualitatives sur la composition élémentaire en épaisseur.

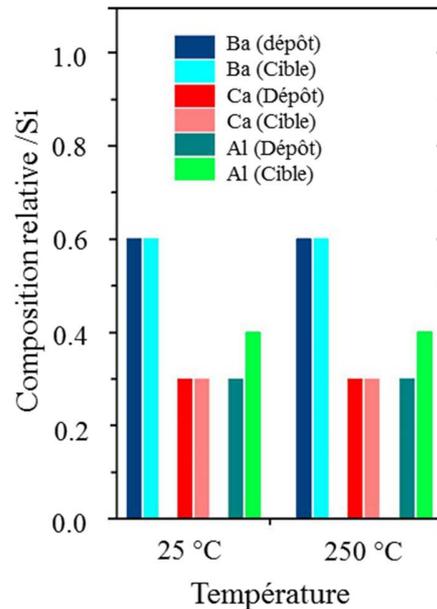


Figure II-17 : Compositions relatives des films de verre Vsh1 élaborés par EB-PVD à différentes température comparées avec la composition du verre massif (cible)

III.4.2. Par spectroscopie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS)

Les analyses par ToF-SIMS ont été réalisées sur un équipement de la Plateforme Régionale d'Analyses de Surfaces (PRAS) de l'Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL, Fédération Chevreul). Les mesures ont été réalisées en mode dynamique sur un dispositif ToF-SIMS 5 à deux sources conçu par la société Ion-ToF. L'échantillon solide analysé est placé dans l'enceinte de détection, sous vide poussé (10^{-10} mbar). La zone érodée par un faisceau d'ions O^{2+} (énergie 5,5 keV) est de $300 \times 300 \mu m^2$. En cours d'érosion, un second faisceau d'ions bismuth Bi^+ de 25keV est utilisé pour l'analyse sur une zone de $100 \times 100 \mu m^2$.

Les figures II-18 et II-19 présentent les analyses élémentaires des dépôts élaborés respectivement par PLD et EB-PVD. Nous pouvons y voir des analyses dans un plan parallèle à la surface de l'échantillon (à gauche) et dans un plan perpendiculaire à la surface (à droite) de l'échantillon, ce qui permet d'évaluer la répartition élémentaire sur une tranche de la surface au substrat. Pour rappel, le substrat utilisé est du silicium (100). Les conditions de synthèse des films étudiés étaient les suivantes :

- N = 30000 impulsions ; d = 5,5 cm ; f = 5 Hz ; $P_{O_2} = 10^{-5}$ mbar ; E = 225 mJ et T = 25°C pour l'échantillon élaboré par PLD

- $T = 250^{\circ}\text{C}$ pour l'échantillon élaboré par EB-PVD (les autres paramètres sont donnés au chapitre II.III.1.2).

L'épaisseur des couches vitreuses étudiées par ToF-SIMS a été mesurée par ellipsométrie (paragraphe III-5) et est de l'ordre de 40 nm et 150 nm, respectivement pour les échantillons élaborés par PLD et EB-PVD.

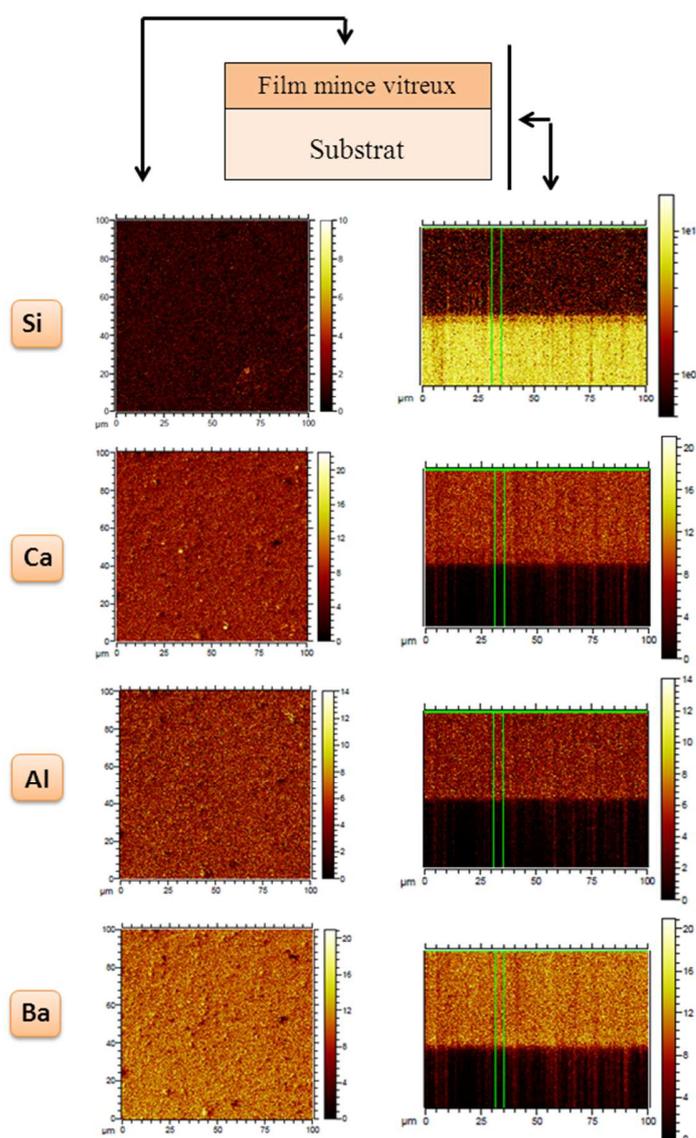


Figure II-18 : Cartographies élémentaires haute résolution en surface (à gauche) et dans un plan perpendiculaire (à droite) d'un film mince vitreux élaboré par PLD

La résolution spatiale de ces cartographies élémentaires est nanométrique. A cette échelle, nous pouvons observer sur les cartographies de surface une répartition homogène des différents éléments présents (Si, Al, Ca et Ba) pour les deux techniques de dépôt utilisées. Les cartographies en coupe présentent également une bonne répartition élémentaire sur toute l'épaisseur des couches. De plus, nous pouvons constater des interfaces propres et bien définies entre les dépôts et le substrat de silicium, ce qui laisse présager une bonne adhésion des films minces.

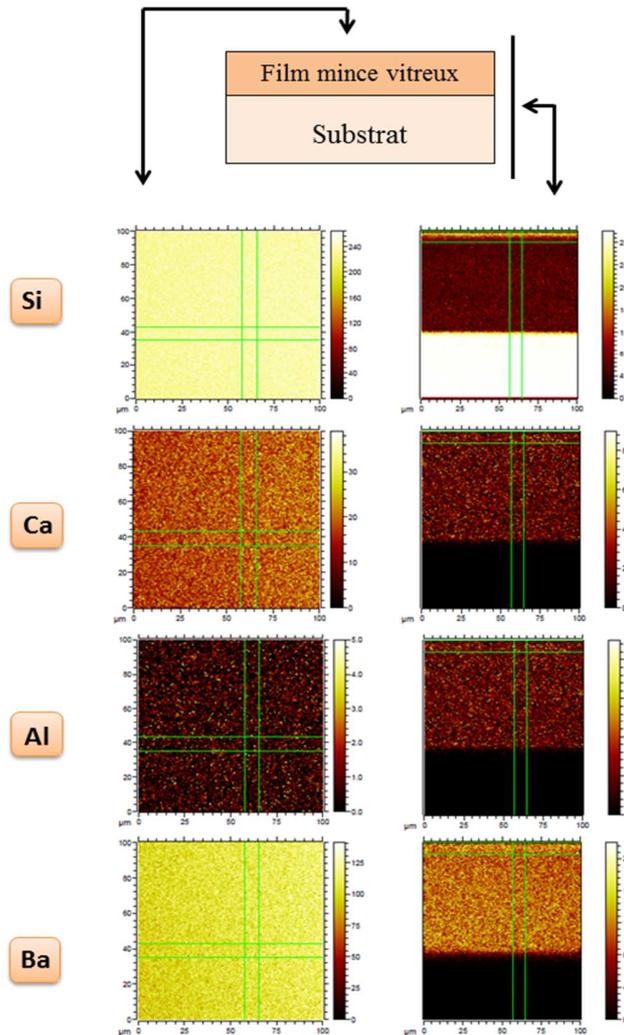


Figure II-19 : Cartographies élémentaires haute résolution en surface (à gauche) et dans un plan perpendiculaire (à droite) d'un film mince vitreux élaboré par EB-PVD

Les analyses complémentaires réalisées par XPS et ToF-SIMS montrent ainsi un bon transfert du verre massif et l'obtention de couches minces vitreuses homogènes sur toute l'épaisseur pour les deux méthodes de synthèses utilisées au cours de nos travaux.

III.5. CARACTERISATION DES EPAISSEURS PAR ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE

Les épaisseurs des couches ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique (ES) à température ambiante en utilisant un ellipsomètre à modulation de phase (UVISEL HR460 de Horiba scientifique) à des longueurs d'ondes allant de 300-1500 nm, avec des intervalles de 1 nm. Les spectres ellipsométriques (Δ et Ψ) ont été enregistrés dans les domaines du visible et du proche infrarouge en mode réflexion avec une incidence de 70° . Les données ellipsométriques ont été ajustées à l'aide d'un modèle à quatre couches constitué :

- du substrat de silicium orienté (100) ;
- de la couche de silice native, issue de l'oxydation du substrat de silicium ;
- de la couche de verre déposée ;
- d'une couche de rugosité de surface (pour représenter les propriétés de cette couche, l'épaisseur est modélisée par un mélange d'air et de verre).

La modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel DeltaPsi² développé par Horiba. Les spectres expérimentaux sont alors ajustés aux données théoriques en modifiant l'épaisseur de verre et l'épaisseur de la couche de rugosité (par ajustement du pourcentage d'air dans la couche de rugosité). Le meilleur ajustement est obtenu pour la valeur minimale d'un coefficient χ^2 donné par un algorithme de minimisation. La même démarche sera adoptée pour la mesure des films de l'agent cicatrisant (paragraphe IV). Dans notre cas, les fonctions optiques choisies sont le modèle de Cauchy pour les dépôts de verres (i), et celui de l'oscillateur de Lorentz (ii) pour les dépôts de borure de vanadium (agent cicatrisant).

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{i})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} \quad (\text{ii})$$

Les différents coefficients de ces relations ont été obtenus à partir de mesures des échantillons massifs et sont répertoriés dans le tableau II-2. Les fonctions optiques pour le substrat de silicium et de la couche de SiO₂ native sont trouvées dans la base de données du logiciel DeltaPsi².

A	B (nm ²)	C (nm ⁴)	ε_∞	ε_s	ω_t (eV)	Γ_0 (eV)
1.57	6400	0	1	5.27	6.98	1.63

Tableau II-2 : Paramètres optiques de la loi de Cauchy (pour la détermination des propriétés optiques de la couche de verre) et de l'oscillateur de Lorentz (pour la détermination des propriétés optiques de la couche VB)

L'objectif de cette étude n'est pas tant de mesurer avec une extrême précision l'épaisseur des films minces, que de pouvoir observer l'influence de certains paramètres de dépôts sur celle-ci et ainsi réaliser une calibration permettant par la suite de réaliser des dépôts d'épaisseur contrôlée. Pour les couches minces élaborées par EB-PVD, l'épaisseur est calculée à partir de la masse déposée mesurée *in-situ* à l'aide d'une microbalance. Des mesures ellipsométriques ont été réalisées sur ces échantillons afin de valider les valeurs obtenues par microbalance. Les mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium native, de l'ordre du nanomètre, ont été réalisées sur les substrats de silicium vierge (cette valeur sera utilisée ensuite dans le modèle).

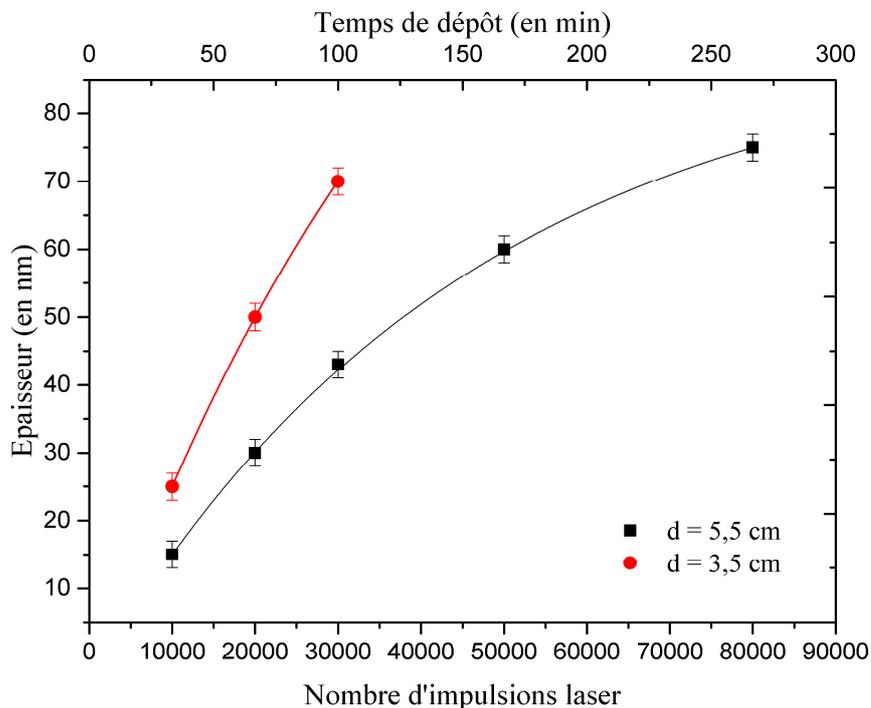


Figure II-20 : Evolution de l'épaisseur de la couche vitreuse déposée en fonction du nombre d'impulsions et la distance cible-substrat (d)

Ainsi, nous avons étudié l'influence du nombre d'impulsions laser et de la distance (entre la cible du matériau à déposer et le substrat) sur l'épaisseur des films obtenus. Ces résultats sont présentés sur la figure II-20. Les mesures montrent que pour les deux distances de travail l'épaisseur du revêtement augmente, de manière quasi-linéaire, pour un nombre d'impulsions pouvant atteindre 30.000 (100 minutes de temps de dépôt). Au-delà de ce nombre d'impulsions, une diminution du taux de dépôt est observée pour $d = 5,5$ cm. Ce phénomène s'explique par des modifications chimiques et/ou physiques de la cible ablatée. En effet, nous pouvons constater une modification morphologique au niveau des zones ablatées, pouvant induire un effet de déviation du plasma à l'origine de la diminution du taux de dépôt [Sap-13] [Per-02].

Nous pouvons également observer une augmentation de l'épaisseur de la couche lorsqu'on diminue la distance entre la cible et le substrat. Ce résultat s'explique par une augmentation du flux de matière qui arrive sur le substrat lorsque la distance de travail diminue. Pour un nombre d'impulsions fixé à 20.000, l'épaisseur de la couche de verre obtenue est de l'ordre de 30 nm et de 50 nm pour des distances cible-substrat fixées respectivement à 5,5 et 3,5 cm. Par la suite, nous avons décidé de travailler à une distance de 5,5 cm afin de préserver la stœchiométrie du verre déposé comme l'indiquent les mesures XPS (chapitre II.III-4).

Pour les films élaborés par EB-PVD, les résultats obtenus sont en accord avec les données collectées par la microbalance. En effet, pour un film d'épaisseur mesurée à 150 nm avec une incertitude de 10%, les mesures éllipsométriques nous indiquent une épaisseur de 142 nm.

Au-delà de la mesure qualitative des différentes épaisseurs, nous avons pu observer, lors des différentes simulations, un très bon ajustement entre les valeurs expérimentales et théoriques (basées sur les propriétés du verre massif). Ce résultat est illustré en figure II-21 par un exemple représentatif des différentes mesures effectuées. Nous pouvons observer un parfait ajustement entre les valeurs I_s et I_c (qui correspondent aux signaux bruts mesurés expérimentalement et permettant d'obtenir les angles ellipsométriques Δ et Ψ) mesurées et calculées pour un échantillon élaboré par PLD. Cette concordance, qui corrobore les résultats obtenus par XPS et ToF-SIMS, traduit le bon transfert du matériau massif de la cible en couche mince.

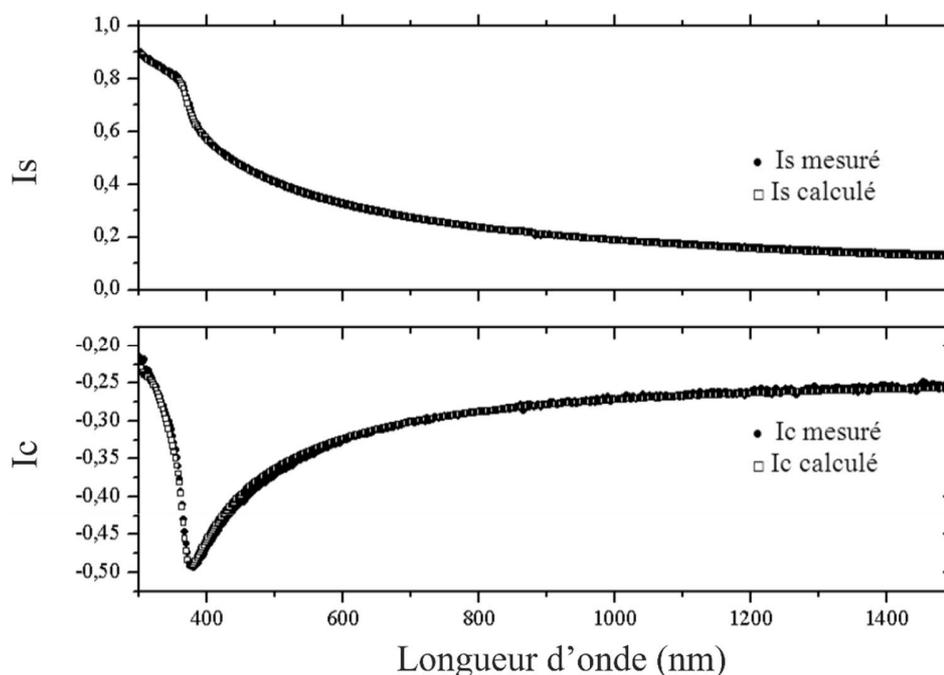


Figure II-21 : Exemple d'un ajustement réalisé sur le film mince de verre déposé par PLD. Les cercles et les carrés correspondent respectivement aux mesures (I_s et I_c) et à la simulation (I_s et I_c)

Au travers des différentes techniques de caractérisation, nous avons pu montrer (i) que l'élaboration de films minces vitreux, avec conservation de la stoechiométrie par rapport au matériau massif de départ, est possible à condition de maîtriser les paramètres expérimentaux, (ii) la possibilité de réaliser de films vitreux de compositions désirées, homogènes tant en surface qu'en profondeur et d'épaisseur contrôlée. Pour l'élaboration future de nos revêtements multicouches auto-cicatrisants, nous devons à présent nous intéresser au dépôt de l'agent cicatrisant, à savoir le borure de vanadium.

IV. ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS MINCES D'AGENT CICATRISANT

Dans cette partie, les caractérisations sont volontairement moins développées que précédemment concernant le dépôt de couches minces vitreuses. En effet, l'objectif est ici de vérifier la faisabilité de déposer du borure de vanadium au moyen de la PLD et de l'EB-PVD avec un transfert homogène entre le matériau massif et les films minces dans l'optique d'élaborer des revêtements multicouches. Une attention particulière sera également portée sur la mesure des épaisseurs déposées.

Pour le dépôt de VB par PLD, il a été montré [Cas-13] qu'il était nécessaire d'augmenter, par comparaison au verre massif, l'énergie du faisceau laser et de réduire la distance cible-substrat à 3,5 cm afin de permettre la croissance du film mince sur le substrat. Cette différence s'explique par la nature des matériaux qui présentent des propriétés optiques et thermiques très différentes [She-04]. Lors de l'interaction du laser avec la matière, l'énergie électromagnétique est convertie en excitations électroniques sous la forme de plasmons et d'électrons libres. L'énergie des électrons excités est ensuite transférée au sein du matériau par diffusion thermique. Les métaux et composés intermétalliques (cas du VB) possèdent généralement un coefficient de diffusion thermique près de dix fois supérieur à celui d'un matériau oxyde [Doe-04]. De ce fait, une grande partie de l'énergie du laser est perdue par diffusion au sein du matériau. De plus, la densité de puissance laser reçue décroît avec le coefficient de réflexion du matériau [Ric-91]. Ainsi, un certain seuil énergétique (seuil d'ablation) doit nécessairement être dépassé pour permettre l'évaporation de la matière et former le plasma [Koo-94].

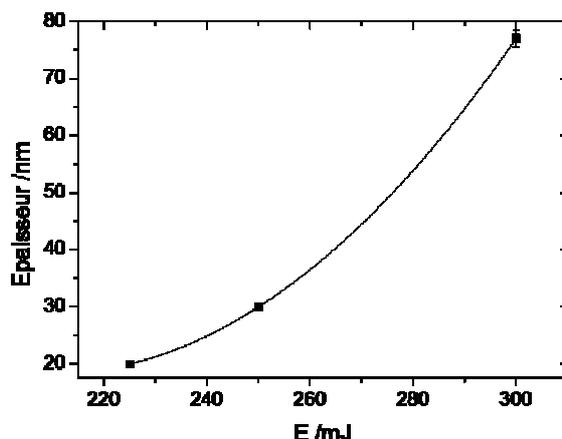


Figure II-22 : Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction de l'énergie du laser. Les autres paramètres de synthèse sont : $N = 20000$; $f = 5$ Hz ; $D = 3,5$ cm ; $P_{O_2} = 10^{-5}$ mbar et $T = 25^\circ\text{C}$

Dans le cas du VB, ce seuil énergétique a été étudié par S. Castanié [Cas-13] durant ces travaux de thèse. Au moyen de mesure d'épaisseur des couches de VB, elle a pu mettre en évidence l'influence de l'énergie laser sur la croissance de ces films. Une énergie supérieure à 225 mJ est nécessaire à l'apparition de la plume et donc au dépôt du film de VB. Ces résultats, illustrés en figure II-22, montrent ce phénomène de seuil d'ablation via l'allure exponentielle de la courbe représentant l'épaisseur des films obtenus en fonction de l'énergie laser utilisée. Dans les mêmes conditions de dépôts ($P_{O_2} = 10^{-5}$ mbar ; $D = 3,5$ cm ; $E = 225$ mJ ; $T = 25^\circ\text{C}$ et $N = 20.000$ impulsions), une épaisseur de l'ordre de 20 nm est obtenue pour le film de VB contre 50 nm pour le verre Vsh1. Cependant, au regard de l'épaisseur des couches d'agent cicatrisant que l'on souhaite déposer par la suite pour l'élaboration des revêtements auto-cicatrisants, ce faible taux de dépôt du VB n'est pas préjudiciable. Par souci de ne pas endommager le dispositif d'ablation laser, nous nous sommes fixés de travailler à une énergie laser de 250 mJ. Les conditions de synthèse optimales pour le VB sont les suivantes :

- la fréquence à 5 Hz
- l'énergie du laser est fixée à 250 mJ
- la pression P dans l'enceinte d'ablation durant le dépôt est de l'ordre de 10^{-5} mbar;
- la température du substrat T_{substrat} est de 25°C (ambiante);
- la distance cible-substrat D est fixée à 3,5 cm.

En nous appuyant sur ces paramètres, nous avons étudié l'influence du nombre d'impulsions laser (ou du temps de dépôt) sur l'épaisseur des films obtenus. De la même manière que pour les films vitreux, nous avons eu recours à l'ellipsométrie. La démarche adoptée, similaire à celle utilisée pour les couches minces de verre, est décrite au chapitre III-5.

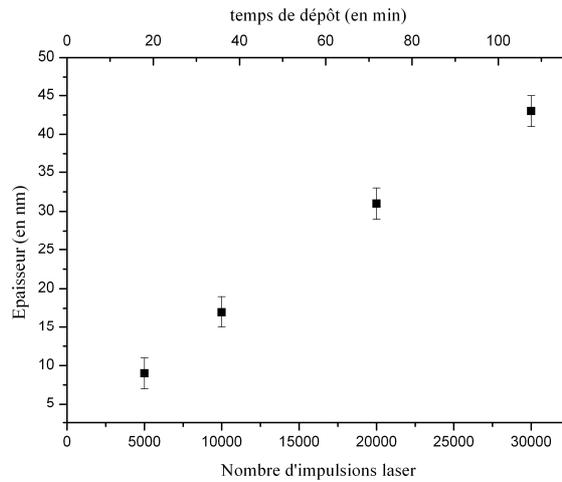


Figure II-23 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre d'impulsions ou du temps de dépôt d'un film mince de VB élaboré par PLD

Les résultats obtenus sont illustrés en figure II-23. Nous pouvons observer que dans le cas de ce matériau, l'augmentation de l'épaisseur en fonction du nombre d'impulsions est quasi-linéaire, facilitant ainsi le contrôle de l'épaisseur. Cette allure linéaire diffère de ce que nous avons pu observer pour la matrice vitreuse, cette différence peut s'expliquer par la nature des matériaux et par le mode de préparation des cibles.

En ce qui concerne les dépôts par EB-PVD (en utilisant les paramètres décrits au chapitre II.III.1.2), pour une couche estimée à 60 nm par la microbalance, les mesures ellipsométriques indiquent une épaisseur de l'ordre de 56 nm, ce qui est cohérent.

Dans le but de contrôler la qualité des dépôts au moyen de ces deux techniques d'élaboration, la répartition des éléments a été sondée par ToF-SIMS. La figure II-24 présente les cartographies élémentaires en surface et en profondeur obtenus sur des échantillons élaborés respectivement par PLD (a) et EB-PVD (b). Les couches d'agent cicatrisant ont une épaisseur de 31 nm (PLD) et 56 nm (EB-PVD). En première observation et dans la limite de la résolution, nous pouvons constater que les deux films étudiés sont homogènes à la fois en surface et en profondeur, à l'exception de l'extrême surface de l'échantillon élaboré par PLD qui présente un déficit en bore. Ainsi, ces résultats attestent de la bonne répartition du bore et du vanadium au sein de la couche ce qui nous permet de prévoir une efficacité uniforme quel que soit l'endroit de l'endommagement de nos revêtements auto-cicatrisants.

Toutefois, on notera ici que dans le cas des films de VB élaboré par EB-PVD, une pollution à l'aluminium est observée. Le profil élémentaire par ToF-SIMS (figure II-25) nous indique la présence de cet élément dans toute la couche de VB. Cette présence est malheureusement inhérente à l'appareillage de dépôt utilisé lors de nos travaux dont l'enceinte de dépôt est calfeutrée avec du papier en aluminium et qui

est source de pollution dans le cas où la préparation de charge de départ est laborieuse comme pour le borure de vanadium. Cette pollution n'a pu être résorbée malgré plusieurs tentatives de nouvelles préparations de charge.

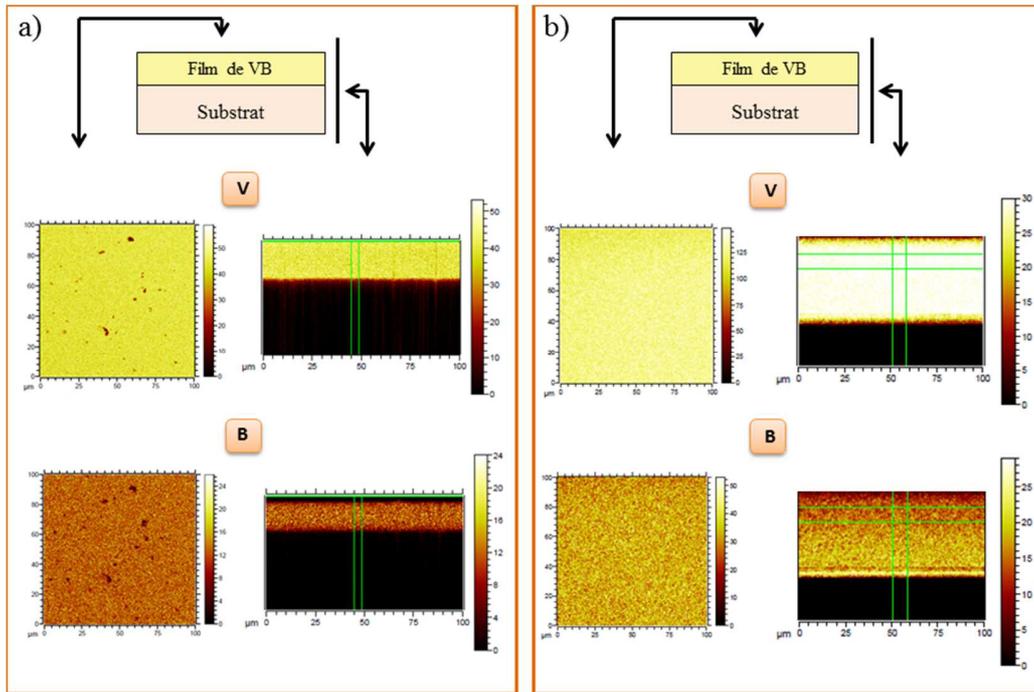


Figure II-24 : Cartographies élémentaires ToF-SIMS de surface et selon le plan yz de films minces d'agent cicatrisant élaborés par (a) PLD et par (b) EB-PVD

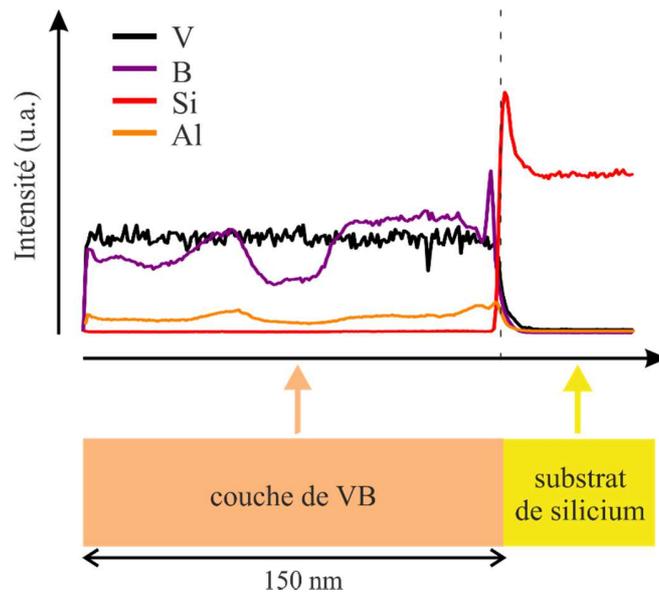


Figure II-25 : Profil élémentaire ToF-SIMS en profondeur d'un film mince de VB élaboré par EB-PVD

Dans ce chapitre, après avoir justifié le choix de la matrice vitreuse et de l'agent cicatrisant, nous avons montré l'influence des différents paramètres qui influent sur les propriétés des films minces pour les deux techniques de dépôts utilisées.

Les dépôts de films minces vitreux, réalisés par PLD avec une distance cible-substrat fixée à 5,5 cm, une pression au sein de l'enceinte aux alentours de 10^{-5} mbar, une énergie laser de 225 mJ, ont montré une très bonne conservation de la stœchiométrie de la cible ainsi qu'une bonne homogénéité de la couche. De plus, les caractérisations morphologiques indiquent que les films ne présentent pas de porosité de surface, paramètre indispensable pour l'élaboration future des revêtements multicouches auto-cicatrisants. Nous avons pu également observer que l'augmentation de la température permet de se rapprocher structurellement au matériau massif.

En ce qui concerne les dépôts des couches minces vitreuses par EB-PVD, il a été montré qu'il était possible d'obtenir des matériaux minces homogènes et de composition similaire au matériau massif de départ. Cette technique présente l'avantage de concevoir des films plus épais sur de plus grande surface. Cependant, les analyses morphologiques par AFM semblent montrer une légère porosité de surface pouvant s'avérer être un obstacle pour la suite de nos travaux. Néanmoins, cette porosité semble diminuer fortement avec l'augmentation de la température (250°C) pendant l'élaboration des films minces.

Les études menées sur la caractérisation des dépôts du borure de vanadium (agent cicatrisant) ont montré une bonne homogénéité des couches obtenues au moyen des techniques d'élaboration PLD et EB-PVD. Les deux éléments, bore et vanadium, sont répartis de façon homogène en surface et en profondeur. Ce résultat nous permet d'entrevoir une capacité de cicatrisation optimale de nos revêtements induite par l'oxydation du bore et du vanadium.

Au travers de ce chapitre nous avons donc pu déterminer les paramètres nécessaires pour l'élaboration de films minces de verre et d'agent cicatrisant qui constitueront les revêtements multicouches auto-cicatrisants.

Les paramètres optimisés et retenus pour la réalisation des revêtements multicouches auto-cicatrisants, qui sera présentée dans la suite de ce manuscrit, sont résumés dans le tableau suivant :

Techniques de dépôt	PLD					EBPVD
Paramètre	P _{O2} (mbar)	Distance cible-substrat (cm)	Energie laser (mJ)	Nombre d'impulsions	Température (°C)	Température (°C)
Matériau						
matrice vitreuse (Vsh1)	10 ⁻⁵	5,5	225	Selon l'épaisseur désirée	Ambiante	250°C
agent cicatrisant (VB)	10 ⁻⁵	3,5	250	Selon l'épaisseur désirée	Ambiante	250°C

CHAPITRE III: REVETEMENTS MULTICOUCHES AUTO-CICATRISANTS

Ce troisième chapitre est axé sur l'élaboration et la mise en évidence du procédé d'auto-cicatrisation des revêtements multicouches élaborés par PLD et EB-PVD. Il sera articulé en trois parties :

- ❖ Dans la première partie de ce chapitre, nous nous attacherons à décrire le mécanisme de cicatrisation des revêtements à l'aide de diverses techniques de caractérisation (DRX, RMN).
- ❖ La seconde partie sera consacrée à la synthèse de revêtements par PLD et la mise en évidence de leur cicatrisation *in situ* par microscopie environnementale.
- ❖ La dernière partie sera dédiée à la synthèse de revêtements par EB-PVD et la mise en évidence de leur cicatrisation *in situ* à l'aide de la microscopie environnementale. Une approche innovante pour la réalisation de fissures de dimensions contrôlées sera mise en œuvre dans l'objectif de quantifier l'efficacité du procédé de cicatrisation des revêtements.

I. DESCRIPTION DU MECANISME DE CICATRISATION DES REVETEMENTS

Le principe de cicatrisation, utilisé dans nos travaux, est basé sur l'oxydation de l'agent cicatrisant VB à haute température. Nous allons ici reprendre les données bibliographiques pour décrire l'évolution structurale de cet agent lors de traitements thermiques afin de donner une description du mécanisme de cicatrisation des revêtements multicouches.

Rappelons que le mécanisme de cicatrisation par VB dans des échantillons massifs a été mis en évidence par D. Coillot et S. Castanié [Coi-10] [Cas-13]. Des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées sur de la poudre de VB traitées à 700°C en fonction du temps d'oxydation. Il a été montré que les composés V et B conduisent, de façon rapide par oxydation sous air, à la formation des oxydes V_2O_5 et B_2O_3 [Coi-10] [Cas-13]. Les analyses par RMN du ^{11}B et du ^{51}V sont reportées sur les figures III-1 et III-2. Elles montrent la formation progressive des oxydes B_2O_3 ($\delta_{iso} = 14,6$ ppm) et V_2O_5 ($\delta_{iso} = -609$ ppm) dès 10 minutes de traitement thermique à 700°C. Nous pouvons observer que les signaux correspondant au précurseur VB (^{11}B : $\delta_{iso} = 57,9$ ppm, ^{51}V : $\delta_{iso} = 2836$ ppm) s'atténuent mais restent encore présents après 45 minutes de traitement thermique, ce qui montre que la réaction d'oxydation n'est pas totale à ce stade du traitement.

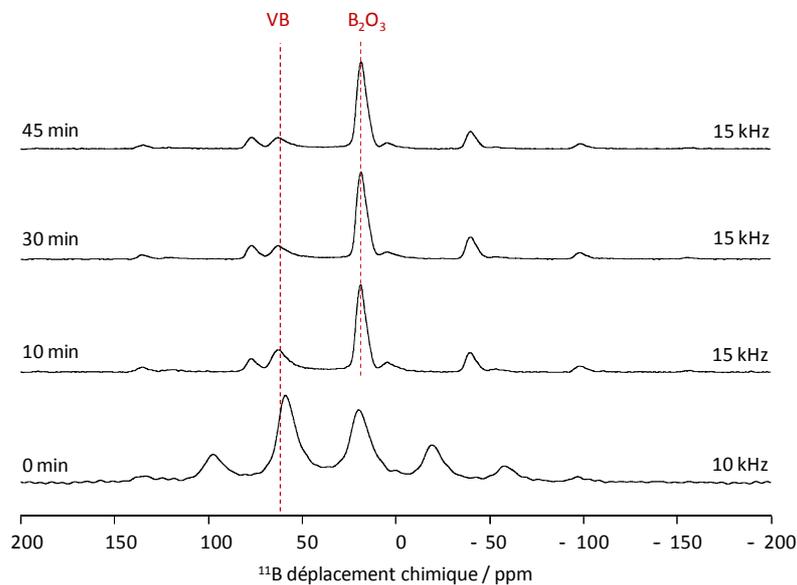


Figure III-1 : Analyse par RMN ^{11}B de l'oxydation des particules de borure de vanadium VB à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C [Coi-10]

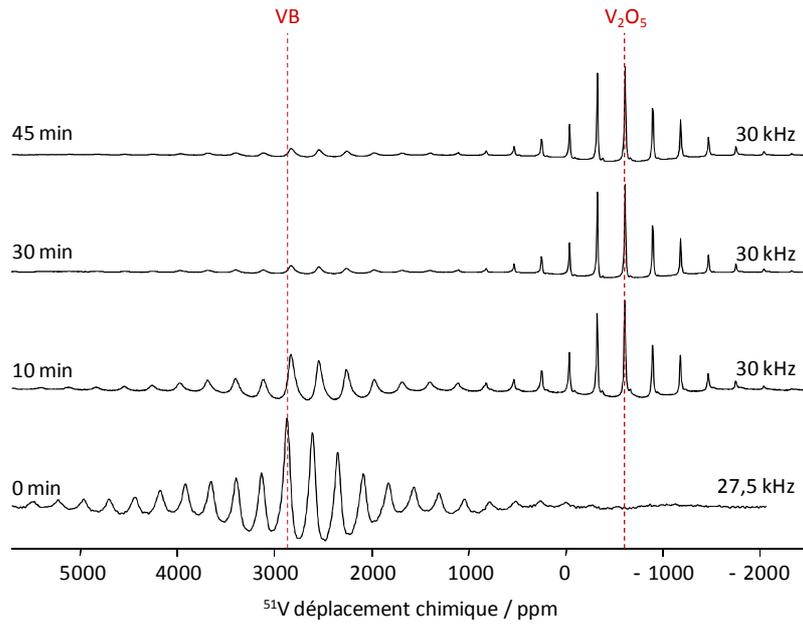


Figure III-2 : Analyse par RMN ^{51}V de l'oxydation des particules de borure de vanadium VB à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C [Coi-10]

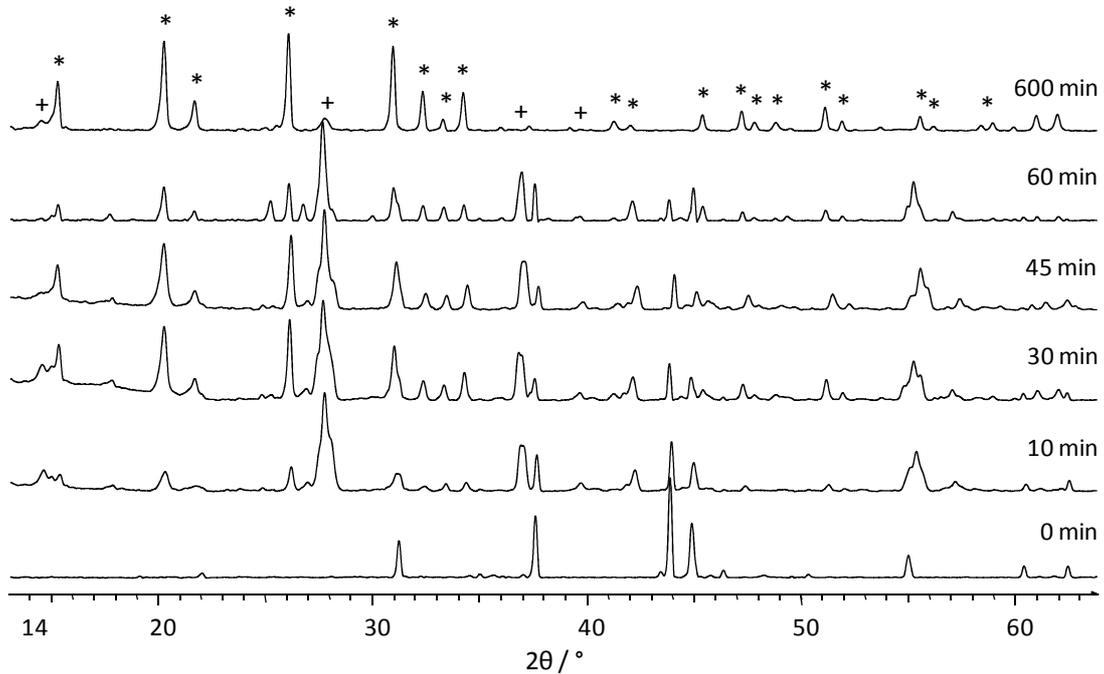


Figure III-3 : Analyse par DRX de l'oxydation du borure de vanadium traité à 700°C (* : V_2O_5 , + : VO_2) [Coi-10]

Des analyses DRX complémentaires, présentées en figure III-3, ont permis à D. Coillot de mettre en évidence la formation intermédiaire de VO_2 après dix minutes de traitement thermique. Cette phase tend ensuite à disparaître pour laisser place à la formation de V_2O_5 plus stable à haute température. Néanmoins, la phase VO_2 est toujours présente au-delà d'une heure à 700°C , ce qui indique ici que le vanadium n'est que partiellement oxydé. Les auteurs [Coi-10] [Guo-98] expliquent que la formation de l'oxyde B_2O_3 au cours de l'oxydation du VB induit une passivation en surface de l'échantillon qui contribue à réduire le chemin d'accès de l'oxygène vers le précurseur et limite ainsi la réaction d'oxydation. Toutefois, cette limitation à l'oxydation ne devrait pas avoir lieu dans un contexte de cicatrisation de matériaux fissurés. En effet, la fracture du matériau va induire la formation de chemins d'accès en oxygène et faciliter la réaction avec les particules cicatrisantes.

A partir de ces résultats, la figure III-4 illustre le mécanisme d'auto-cicatrisation que nous pouvons transposer pour des composites vitreux en couches minces. Après fissuration du matériau, l'atmosphère oxydante au contact des couches de VB (particules actives) va conduire à la formation des oxydes V_2O_5 et B_2O_3 (formateur de verre), qui sont fluides à la température envisagée pour l'application ($\geq 700^\circ\text{C}$). Ils vont ensuite s'écouler dans la fissure et permettre la cicatrisation du revêtement.

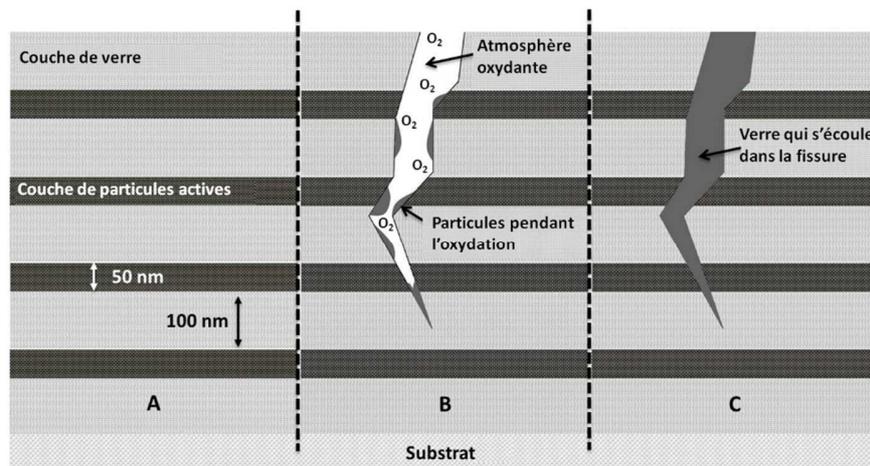


Figure III-4 : Schéma du mécanisme d'auto-cicatrisation d'un revêtement composite verre/particules actives : A- revêtement sain élaboré par alternance de couches de verre et de particules actives ; B- oxydation des particules actives au contact de l'oxygène après fissuration du revêtement; C- cicatrisation du revêtement obtenue par écoulement des oxydes fluides

II. REVETEMENTS AUTO-CICATRISANTS ELABORES PAR PLD

II.1. SYNTHÈSE DES REVETEMENTS MULTICOUCHES

En nous appuyant sur les conditions de synthèse optimales définies pour les films de verre et de VB (chapitre II), nous avons élaboré un revêtement composé de 7 couches (4 couches de verre et 3 couches de VB). Les conditions de synthèse utilisées pour l'élaboration du revêtement par PLD sont reportées dans le tableau III-1.

Cible	Pression /mbar	T _{substrat} /°C	Nb d'impulsions	Distance cible- substrat /cm	Energie /mJ
Verre (Vsh1)	10 ⁻⁵	amb	20 000	5,5	225
Agent cicatrisant (VB)	10 ⁻⁵	amb	20 000	3,5	250

Tableau III-1 : Paramètres de dépôts utilisés pour l'élaboration des revêtements auto-cicatrisants

Par la suite, une coupe transversale du revêtement a été réalisée par amincissement par faisceau d'ions focalisés (Focused Ions Beam, FIB) pour permettre l'observation en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Cette technique d'amincissement permet de garder l'intégrité structurale, chimique et morphologique de l'échantillon. L'obtention de la coupe transversale se fait par abrasion du matériau par le balayage d'un faisceau d'ions en creusant deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone à étudier. Au préalable, il est nécessaire de déposer une couche de l'ordre de 1 µm de platine à la surface de la zone d'intérêt pour la protéger de l'attaque ionique. Les échantillons ont été découpés avec un microscope Fei Strata DB 235, doté d'un canon à ions Ga⁺ et d'un injecteur de Pt. Dans les bonnes conditions, ce dispositif permet d'obtenir des coupes d'épaisseur constante sur une profondeur qui peut atteindre quelques µm. Les micrographies MEB obtenues après la découpe transversale par FIB d'un revêtement multicouches sont présentées en figure III-5, sur laquelle nous pouvons observer :

- la couche protectrice de platine qui recouvre le revêtement ;
- le revêtement auto-cicatrisant composé de 4 couches de verre (en gris clair) et de 3 couches de VB (en gris foncé) ;
- le substrat de silicium situé en dessous du revêtement (zone noire).

Les micrographies permettent également d'estimer une épaisseur globale du revêtement de l'ordre de 250 nm avec une épaisseur pour chaque couche comprise entre 30 et 40 nm. On notera l'excellente qualité

des interfaces entre les couches. Ces observations attestent de la faisabilité d'élaborer des systèmes multicouches de grande qualité au moyen de la PLD.

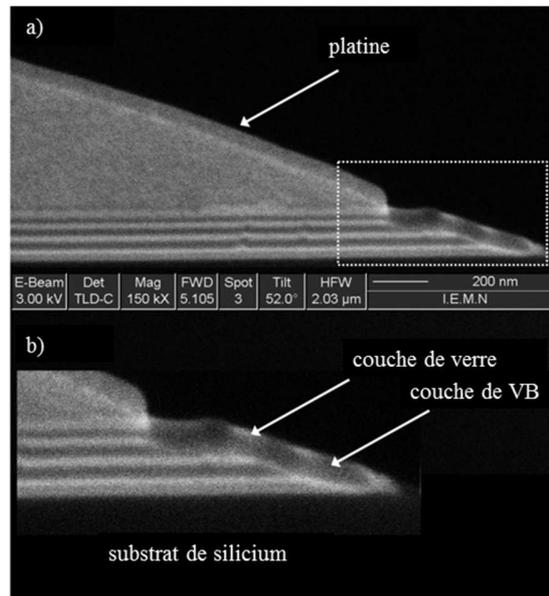


Figure III-5 : Micrographies MEB d'un revêtement auto-cicatrisant, composé de 4 couches de verre et 3 couches de VB, élaboré par PLD sur un substrat de silicium

II.2. MISE EN EVIDENCE *IN-SITU* DU PROCESSUS D'AUTO-CICATRISATION DES REVETEMENTS

II.2.1. Protocole d'étude du procédé d'auto-cicatrisation *in-situ*

Le procédé de cicatrisation autonome a été observé *in situ* par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental Haute Température (MEBE-HT). Le microscope utilisé est un MEB FEI QUANTA 200 ESEM FEG (Figure III-6) situé à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Il peut être, selon les besoins, équipé d'une platine chauffante (25-1500°C), d'un système d'observation en transmission en mode haut-vide (STEM) et environnemental (Wet-STEM), d'une platine Peltier ($-20^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{amb}}$ et P_{sat} maximale de 4.000 Pa) et d'un système d'analyse élémentaire BRUKER XFlash 5010 SDD. Il est également muni d'un dispositif de lecture de température breveté par le Laboratoire de Microscopies Electroniques et Environnementales de l'ICSM [Pod-13].

Le protocole expérimental d'étude du procédé d'auto-cicatrisation *in situ* est présenté sur la figure III-7.

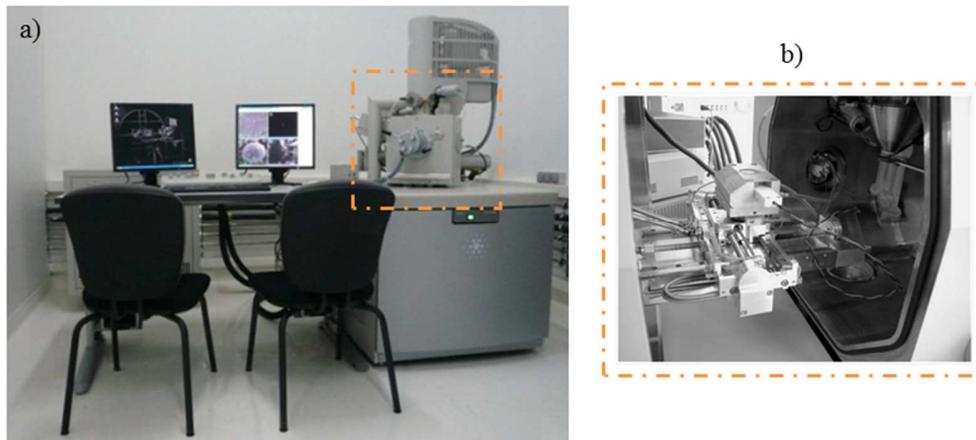


Figure III-6 : (a) photographie globale du dispositif MEBE-HT de l'ICSM ; (b) photographie de la chambre haute température

Pour simuler une fissuration, nous avons indenté les échantillons (de dimensions $2 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$) à l'aide d'un micro-indenteur Vickers équipé d'un microscope optique avec une force de 500 mN. Nous pouvons observer, dans le cas de revêtements élaborés par PLD, sur la micrographie présentée figure III-8 que l'indentation conduit à la formation de fissures de taille micrométrique aux angles de la marque de l'indent. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'une d'elles pour suivre, *in situ* par MEBE-HT, la cicatrisation autonome de ces matériaux. Une fois les échantillons indentés, ils sont ensuite placés dans un creuset en platine à l'intérieur du four dans la chambre d'analyse. Les zones d'intérêt sont repérées à basse température. L'échantillon est ensuite chauffé sous atmosphère humide pour ne pas initier l'oxydation des couches de VB. La faible pression d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 120\text{Pa}$) permet de maintenir une atmosphère inerte voire réductrice. Le début de l'expérience ($t = 0 \text{ min}$) correspond au moment où l'on remplace la vapeur d'eau par l'atmosphère réactive choisie (air ou O_2) dans la cellule du microscope. La cicatrisation est alors suivie en fonction du temps. Ce protocole, qui sera mis en œuvre pour le suivi *in situ* du procédé d'auto-cicatrisation, permet d'obtenir des informations concernant la cinétique et le mécanisme de cicatrisation.

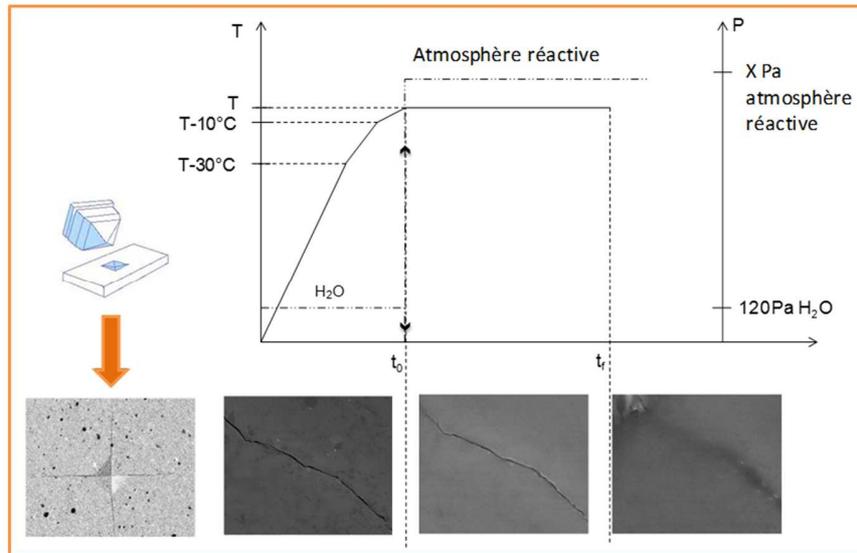


Figure III-7 : Protocole expérimental utilisé pour le suivi in situ du procédé d'auto-cicatrisation

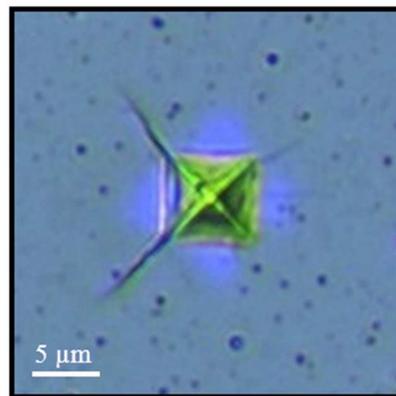


Figure III-8 : Micrographie optique d'un revêtement multicouches élaboré par PLD après indentation Vickers

II.2.2. Mise en évidence *in situ* de l'auto-cicatrisation des revêtements multicouches par MEBE-HT

La cicatrisation à la surface du film est observée par MEBE-HT en suivant le protocole d'analyse décrit précédemment. Pour simuler les conditions d'utilisation du revêtement, la température est fixée à 700°C sous 200 Pa d'O₂. La figure III-9 fait état d'une série de micrographies montrant le processus qui se produit au cours de la cicatrisation du matériau en fonction du temps.

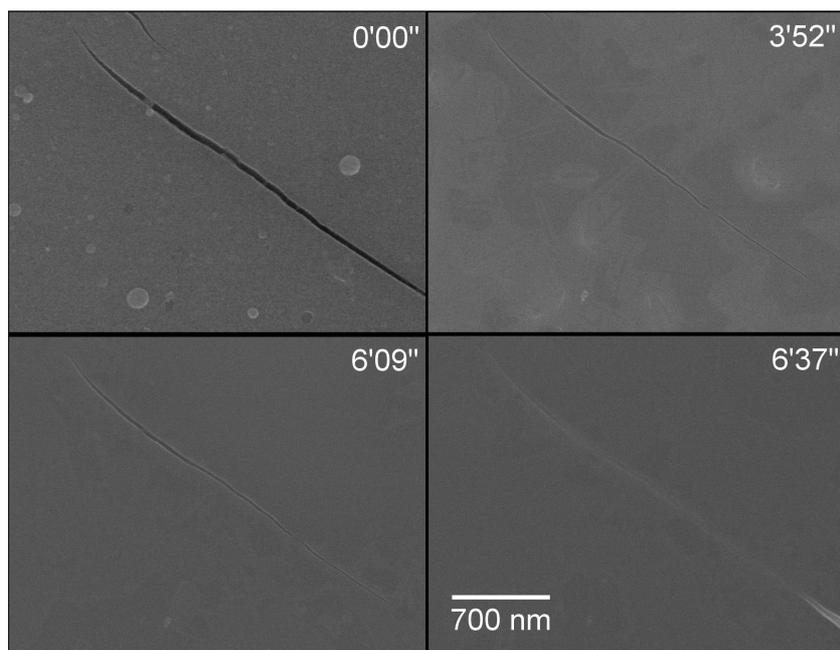


Figure III-9 : Micrographies obtenues par MEBE-HT à différents temps de traitement thermique à 700°C sous 200 Pa d'O₂ d'un revêtement auto-cicatrisant élaboré par PLD préalablement indté

La largeur initiale, à $t = 0$ min, de la fissure est d'environ 40 nm. Nous pouvons observer qu'au cours des six premières minutes aucune guérison de la fissure n'est visible. Après cette période de latence probablement liée au temps nécessaire à l'oxydation de VB, la fissure est rapidement cicatrisée par la formation d'un fluide que l'on peut penser être V_2O_5 et B_2O_3 suite aux travaux de D. Coillot présentés en début de ce chapitre. Il a de plus observé que les oxydes réagissent avec la matrice vitreuse pour former un verre d'aluminosilicate de baryum et de calcium enrichi en B_2O_3 et V_2O_5 [Coi-10]. Il est à noter que ces observations ont été réalisées sur un matériau composite verre/VB massif composé d'une matrice vitreuse dans laquelle les particules actives de VB sont incorporées alors que dans notre cas il s'agit de couches de VB qui possèdent donc une interface plus limitée avec le verre environnant. Des analyses à l'échelle nanométriques pourraient être ici envisagées, par exemple par sonde atomique, pour permettre de vérifier si cette interaction entre les oxydes formés et la matrice vitreuse est aussi présente pour les dispositifs à base de couches alternées de verres et de VB.

A partir des micrographies obtenues par MEBE-HT, nous avons pu étudier la cinétique de cicatrisation. La figure III-10 montre l'évolution du « taux de cicatrisation » en fonction du temps de traitement thermique pour le matériau composite verre/VB massif et le revêtement multicouche mince verre/VB. Le taux de cicatrisation est défini comme le ratio entre la longueur de la fissure comblée par les produits d'oxydation et la longueur initiale de la fissure. Nous pouvons observer une cicatrisation totale de

la fissure après 60 min et 6 min respectivement pour le matériau massif et le revêtement mince. La différence de temps de cicatrisation s'explique par la différence de taille des fissures, d'échelle micrométrique pour le massif et nanométrique pour le revêtement mince. Une seconde explication possible à cette différence de vitesse de cicatrisation est la distribution plus homogène de l'agent cicatrisant dans le cas des couches minces. Nous pouvons également observer une inflexion des courbes relatives à la cicatrisation du verre lorsque le taux de cicatrisation est aux alentours de 40%. Ce phénomène peut être attribué à l'écoulement successif des oxydes fluides V_2O_5 et B_2O_3 induit par la différence de viscosité à 700°C de ces derniers ($\eta_{(V_2O_5)} \approx 0.06 \text{ Pa.s}$ et $\eta_{(B_2O_3)} \approx 0.3 \text{ Pa.s}$) [Dan-06] [Ber-04].

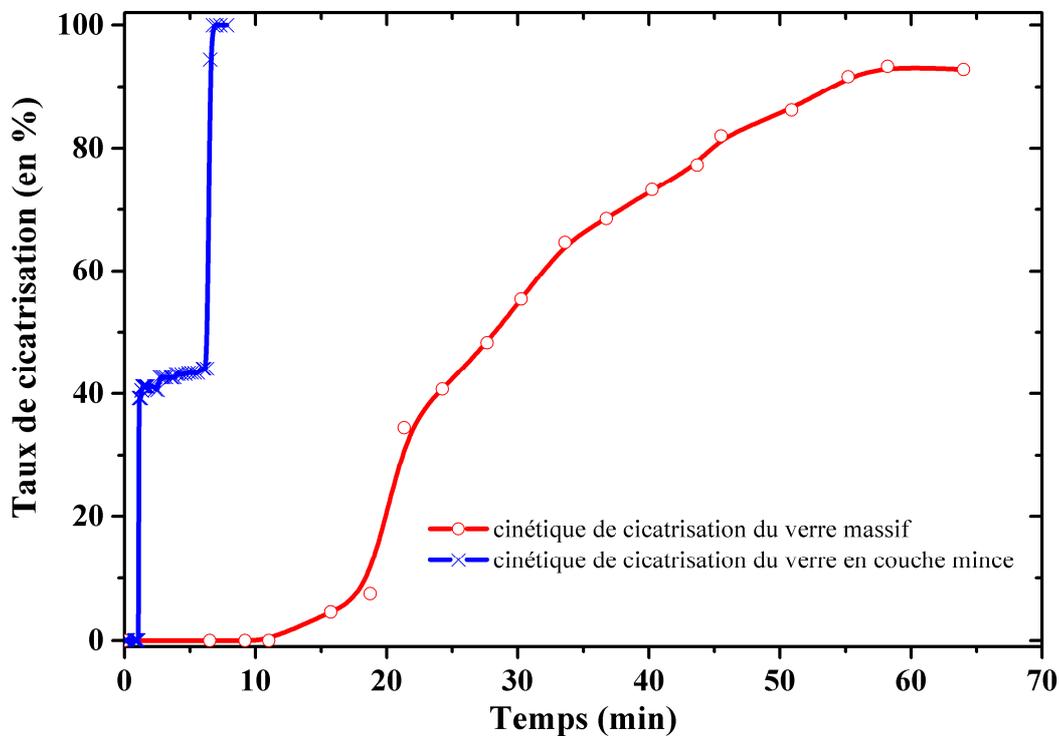


Figure III-10 : Taux de cicatrisation représenté en fonction du temps de traitement thermique à 700°C sous 200 Pa d' O_2 pour un composite massif et un revêtement mince multicouche

Ainsi, par l'étude *in situ* du procédé de cicatrisation, nous avons pu valider le concept de revêtements minces vitreux auto-cicatrisants élaborés par PLD. De plus, en dépit de la faible quantité de matière curative présente dans le revêtement (l'épaisseur des couches de borure de vanadium est d'environ 40 nm), la cicatrisation complète et rapide peut être obtenue ce qui nous laisse entrevoir d'éventuelles applications.

III. REVETEMENTS AUTO-CICATRISANTS ELABORES PAR EB-PVD

III.1. SYNTHÈSE DES REVETEMENTS MULTICOUCHES

Avec les conditions de synthèse optimisées décrites précédemment (chapitre II paragraphe III.1.2), nous avons réalisé des revêtements auto-cicatrisants composés de trois et cinq couches par alternance de couches minces de verre et de couches minces de VB. Les micrographies MEB obtenues après la découpe transversale par FIB de revêtements composés de trois et cinq couches sont présentées en figure III-11.

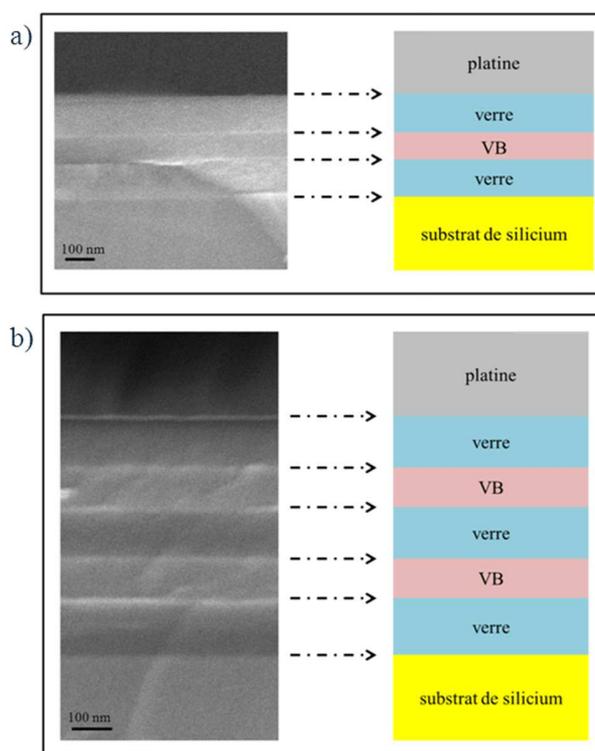


Figure III-11 : Micrographies MEB de revêtements auto-cicatrisants, composés de (a) 3 couches et de (b) 5 couches élaborés par EB-PVD sur un substrat de silicium. Une couche protectrice de Pt est déposée sur l'échantillon avant la coupe transversale par FIB

Les micrographies montrent pour cette méthode aussi des couches minces de verre et d'agent cicatrisant bien définies sans défaut aux différentes interfaces substrat/verre et verre/VB. Pour ces échantillons, l'épaisseur du revêtement est de l'ordre de 350 nm et 600 nm respectivement pour 3 et 5 couches. Pour valider le processus d'auto-cicatrisation de ces revêtements le même protocole de suivi *in situ* par MEBE-HT est mis en œuvre.

III.2. MISE EN EVIDENCE *IN SITU* DU PROCESSUS D'AUTO-CICATRISATION DES REVETEMENTS

Dans cette partie, afin de mettre en évidence le procédé d'auto-cicatrisation des revêtements élaborés par EB-PVD nous avons dans un premier temps eu recours à la micro-indentation pour simuler la fissuration du matériau. Cependant cette technique ne permet pas le contrôle de la dimension des fissures alors générées, c'est pourquoi nous avons décidé de réaliser des fissures à l'aide de la technique de découpe par faisceaux d'ions focalisés (FIB) qui nous permet d'avoir la maîtrise des dimensions des fissures. Notre objectif, par cette approche innovante, est d'évaluer l'efficacité du procédé d'auto-cicatrisation à la fois en fonction de la taille de la fissure et du nombre de couches d'agent cicatrisant.

III.2.1. Après fissuration par micro-indentation

Comme pour les échantillons élaborés par PLD, nous avons simulé la fissuration du matériau par indentation Vickers avec une force appliquée de 500 mN. Nous pouvons observer sur la micrographie optique (figure III-12-a), que le comportement du revêtement composé de trois couches élaboré par EB-PVD diffère de ce que nous avons pu observer pour les échantillons élaborés par PLD. Cette différence de comportement mécanique semble indiquer que la technique PLD permet d'obtenir des films plus denses que l'EB-PVD. Ce constat avait déjà pu être remarqué lors des analyses par AFM des films minces vitreux (chapitre II paragraphe III.2). Les revêtements élaborés par EB-PVD, lorsqu'ils sont indentés, révèlent une accumulation de matière sur les bords de l'empreinte (bourrelets). Ce phénomène, visible sur la micrographie MEB en figure III-12-b, est connu sous le nom de « pile-up » et est particulièrement observé pour les matériaux « mous » [Mce-98]. Cependant, ici, nous ne pouvons tirer de conclusion définitive sur le comportement mécanique des revêtements en fonction de la technique de dépôt utilisée. Malgré la conservation de la même force de travail lors de l'indentation, la contribution du substrat sur la réponse mécanique ainsi que les différences d'épaisseurs entre les différents revêtements sont inévitablement à prendre en compte. Ici, des mesures plus complètes pourraient être intéressantes afin de déterminer les propriétés mécaniques de ces matériaux, notamment en fonction de la technique de dépôt.

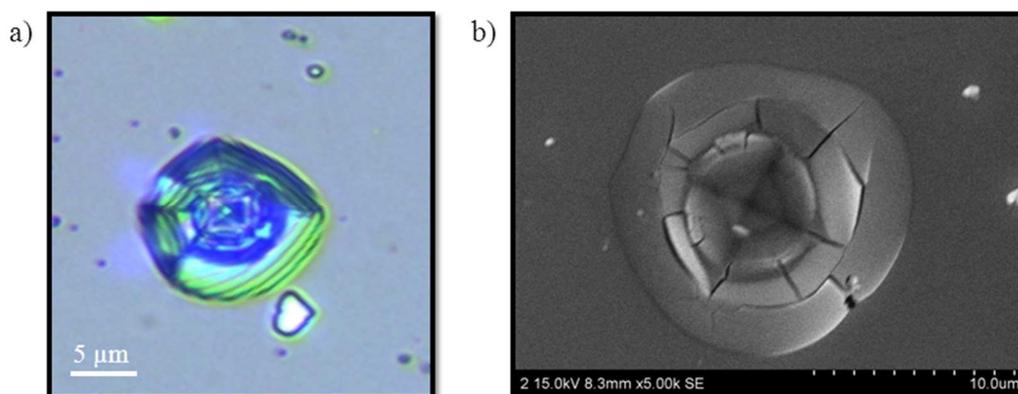


Figure III-12 : Micrographies(a) optiques et (b) MEB d'un revêtement multi-couches élaboré par EB-PVD après indentation Vickers

Nous avons ensuite démontré la faisabilité du procédé d'auto-cicatrisation de ces revêtements *in situ* par microscopie environnementale sous atmosphère oxydante (200 Pa de O₂) à haute température (700°C). Sous ces conditions, l'oxydation de l'agent cicatrisant VB se produit, conduisant à la formation d'oxydes fluides V₂O₅ et B₂O₃ qui s'écoulent pour venir combler le manque de matière dans la zone fissurée. Cet écoulement est illustré sur la figure III-13-a, où nous pouvons visualiser, à différents temps du traitement thermique, le fluage et l'écoulement des oxydes formés. Nous avons également pu observer que l'écoulement des fluides se fait uniquement au niveau des parties endommagées. Cela atteste de la bonne densité des couches de verres qui ne laissent pas diffuser l'oxygène. Nous avons donc bien un comportement auto-cicatrisant du revêtement, avec une réparation qui s'effectue en 1h environ, ce qui est compatible avec le fonctionnement de dispositifs tels que les piles à combustible SOFC. De plus, nous avons observé une cicatrisation quasi-totale, sur d'autres zones endommagées du revêtement, comme le montrent les micrographies en figure III-13-b. En effet, avant traitement thermique, le revêtement présente une fissure importante (de l'ordre de 60-90 nm de largeur sur quelques micromètres de longueur), et après 60 min dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, la fissure est quasiment comblée dans son intégralité par les oxydes fluides formant un nouveau verre à partir de B₂O₃ et V₂O₅.

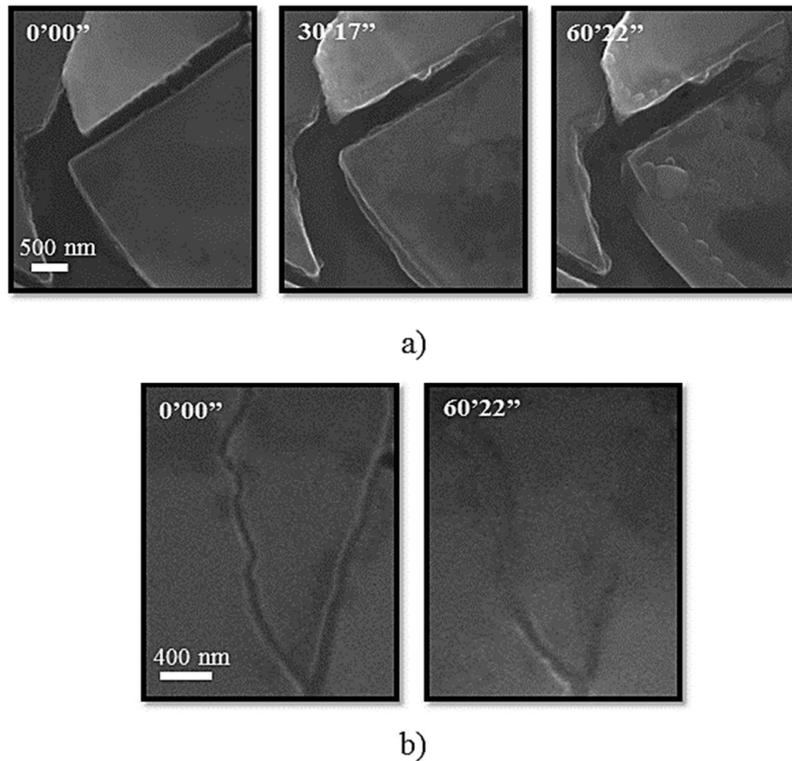


Figure III-13 : Micrographies obtenues par microscopie environnementale (MEBE-HT) à 700°C sur deux zones distinctes d'un revêtement préalablement endommagé mettant en évidence le mécanisme (a) et l'efficacité (b) du procédé d'auto-cicatrisation

Tout comme pour les revêtements élaborés par PLD, nous avons pu ici mettre en évidence le phénomène de cicatrisation par MEBE-HT des revêtements élaborés par EB-PVD. Afin de quantifier l'efficacité de ce procédé, nous avons réalisé des fissures de dimension contrôlée et croissante au moyen de la technique FIB.

III.2.2. Après fissuration par faisceaux d'ions focalisés (FIB)

A l'inverse de la micro-indentation où le contrôle des dimensions des fissures est difficile, la technique FIB nous offre la possibilité de réaliser des fissures de tailles contrôlées. Pour la réalisation de ces fissures, un faisceau d'ions Ga^+ est focalisé à la surface de l'échantillon permettant ainsi d'arracher la matière sur son passage. Le temps d'irradiation du faisceau est fixé afin de réaliser des fissures qui atteignent la première couche de verre en contact du substrat de silicium. La taille du faisceau est modulable, ce qui permet d'obtenir des fissures de dimensions variables. La figure III.14 illustre le procédé utilisé.

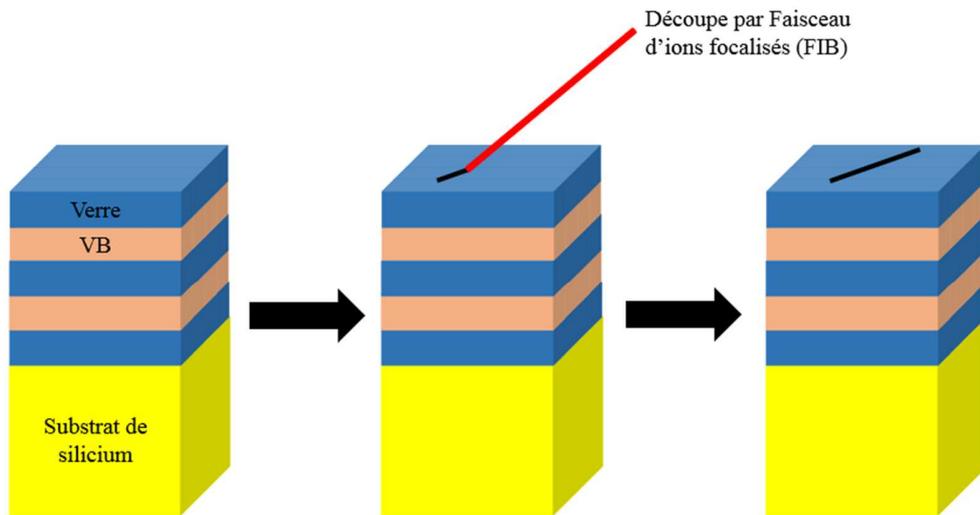


Figure III-14 : Description de la mise œuvre de la technique FIB pour la réalisation de fissures de dimension contrôlée

Par cette méthode, nous avons réalisé des fissures de l'ordre de 100 et 250 nm de largeur sur des revêtements composés de 3 et 5 couches élaborés par EB-PVD. Ici, notre objectif est dans un premier temps de tester l'efficacité de ces matériaux minces auto-cicatrisants en fonction de la dimension de la fissure et de comparer les vitesses de cicatrisation en fonction du nombre de foyers d'agent cicatrisant. Afin d'essayer de maintenir constant le ratio agent cicatrisant/verre de ces différents revêtements, nous les avons réalisés avec les épaisseurs suivantes :

- pour le revêtement composé de trois couches, les couches de verre et de VB sont de l'ordre de 150 nm ;
- pour le revêtement composé de cinq couches, les couches de verre et de VB sont de l'ordre de 75 nm sauf pour la première couche de verre (celle en contact avec le substrat) qui est d'environ 150 nm.

Ainsi, la dimension totale de tous ces revêtements est de l'ordre de 450 nm avec un ratio agent cicatrisant / verre de 0,5. La figure III-15 illustre les différents échantillons réalisés (a) ainsi qu'une micrographie MEB (b) d'un revêtement composé de 5 couches fissuré par FIB.

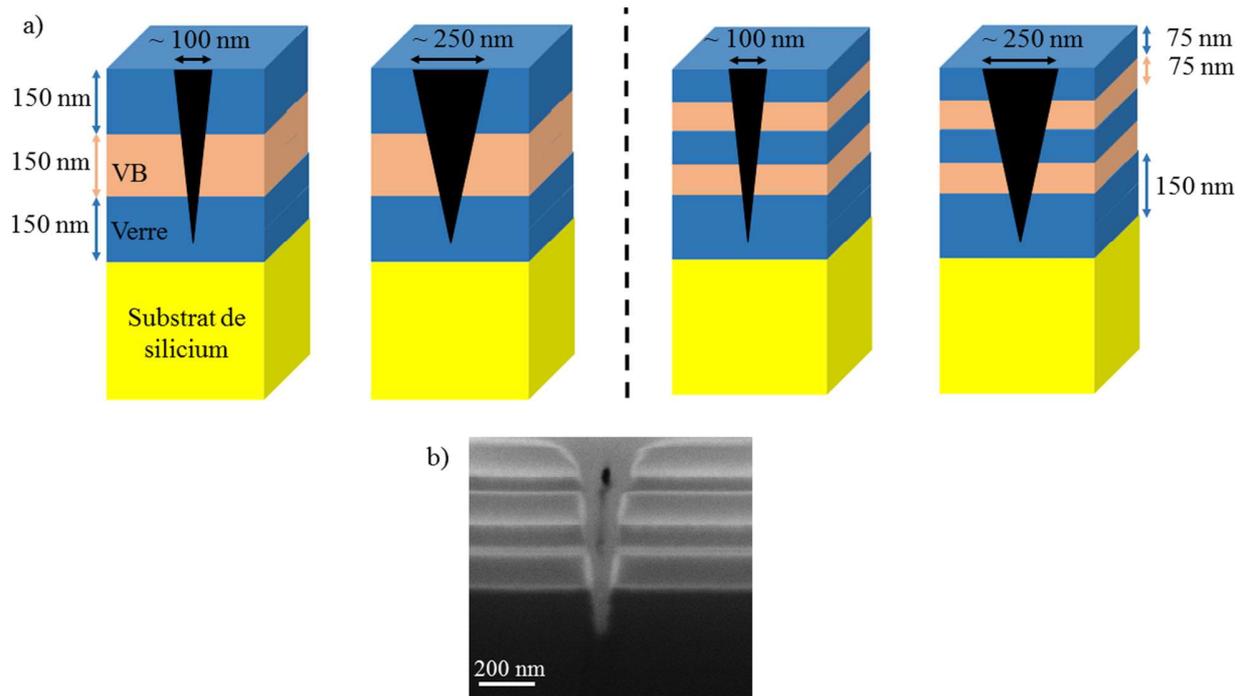


Figure III-15 : (a) Descriptif des revêtements élaborés par EB-PVD et fissurés par FIB.
(b) Micrographie MEB d'une fissure réalisée par FIB sur un revêtement multicouches élaboré par EB-PVD
(grossissement x200 000)

Après la réalisation des fissures, le suivi *in situ* de la cicatrisation des différents échantillons a été observé par MEBE-HT dans les mêmes conditions de température et de pression décrites précédemment (700°C sous 200 Pa d'O₂).

❖ Observations préliminaires

Lors de la montée en température des échantillons dans la chambre MEB, nous avons pu constater la délamination du revêtement à certains endroits (Figure III-16). Ce phénomène, non visible lors de l'étude des échantillons élaborés par PLD, peut être induit par des tensions du réseau vitreux plus importantes. Cependant, dans les zones où se situent les fissures, le revêtement n'a pas été endommagé. Une explication pourrait être que les fissures ont permis une relaxation du matériau. La différence de coefficient d'expansion thermique entre le verre ($9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le substrat de silicium ($2,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) peut également être la cause de la délamination. Un recuit sous atmosphère contrôlée de ces revêtements après leur déposition pourrait être mis en œuvre afin de palier à ce problème.

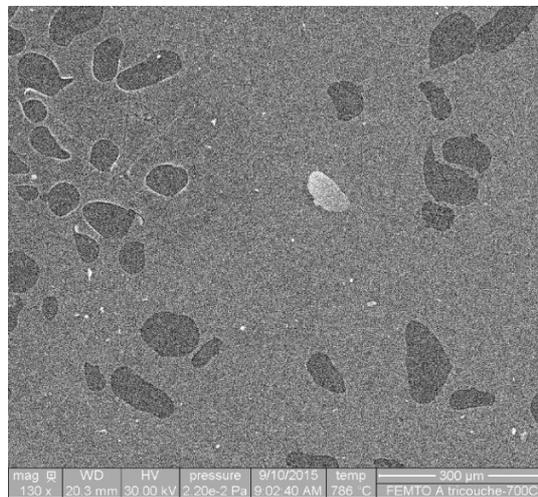


Figure III-16 : Micrographie MEB présentant la délamination d'un revêtement élaboré par EB-PVD lors de la montée à 700°C (grossissement x130)

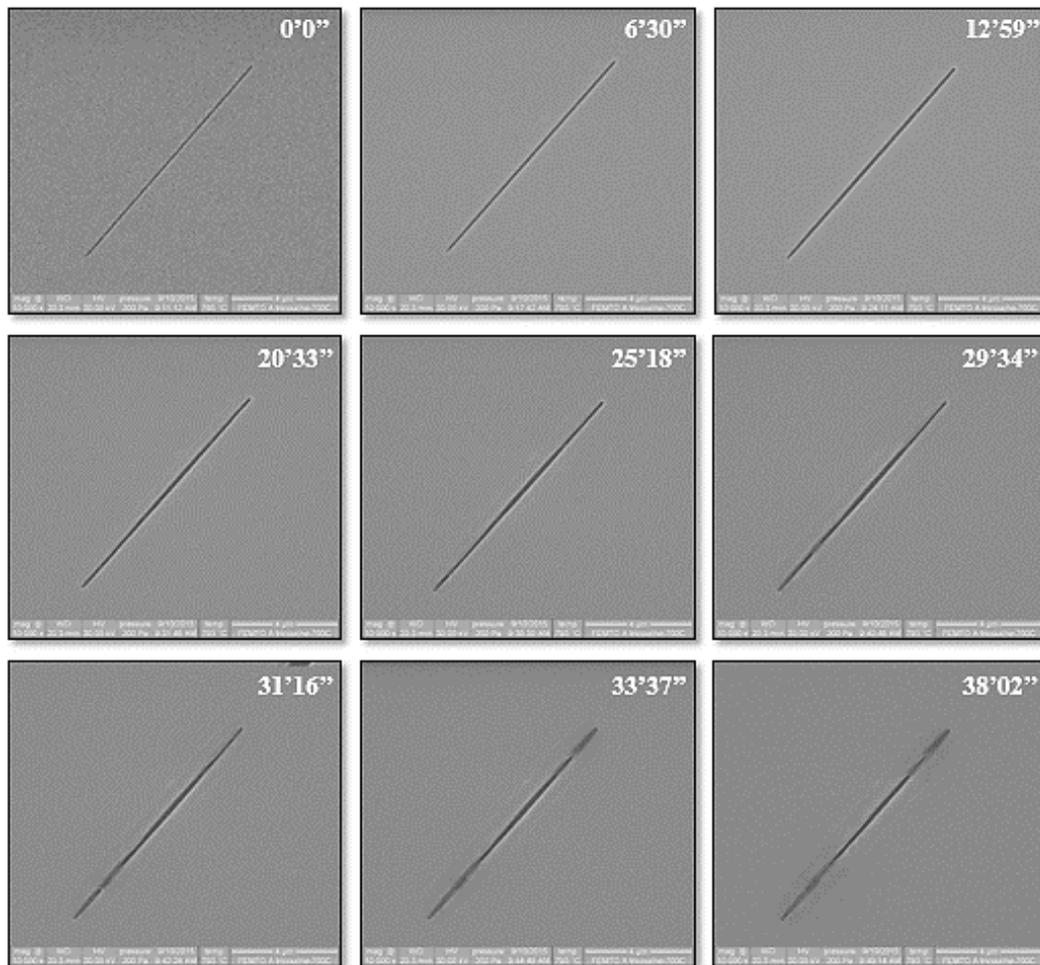


Figure III-17 : Micrographies MEBE-HT (grossissement x 10 000) de la cicatrisation à 700°C d'une fissure de largeur d'environ 100 nm d'un revêtement auto-cicatrisant composé de trois couches élaboré par EB-PVD

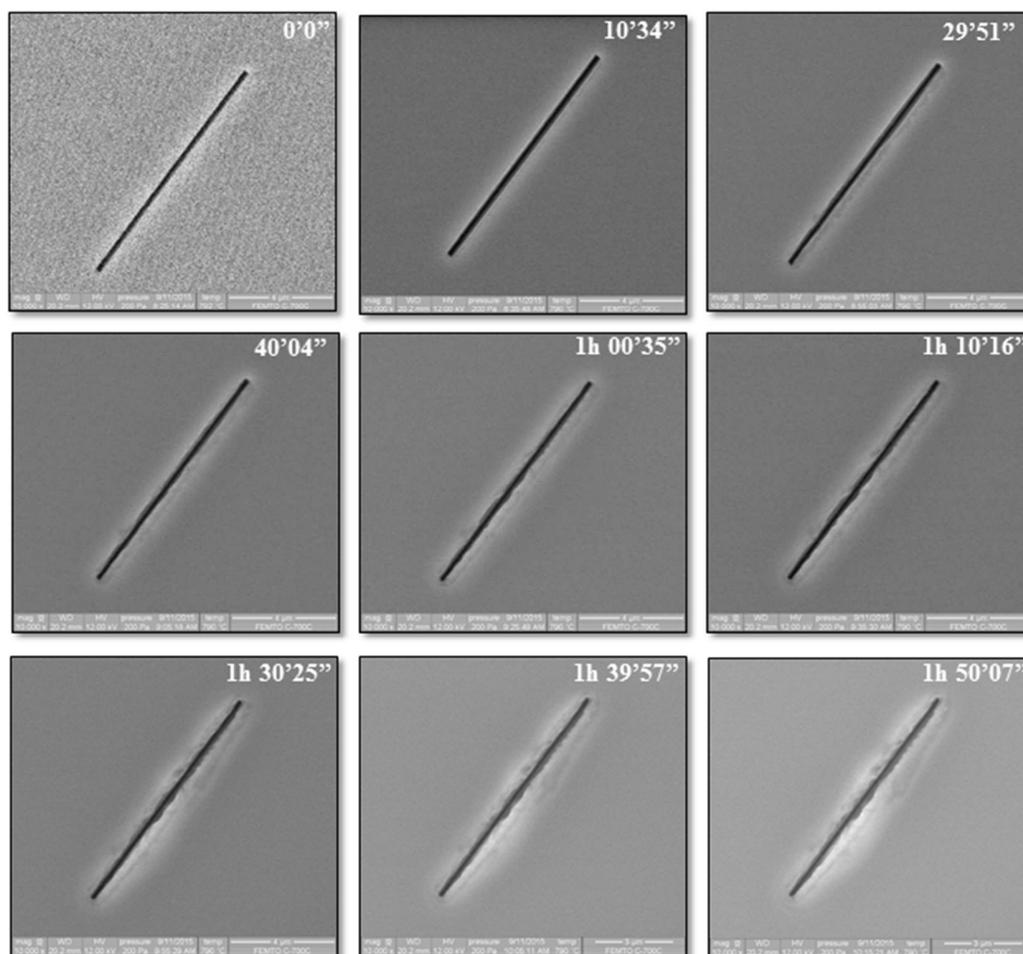


Figure III-18 : Micrographies MEBE-HT (grossissement x 10 000) de la cicatrisation à 700°C d’une fissure de largeur d’environ 250 nm d’un revêtement auto-cicatrisant composé de trois couches élaboré par EB-PVD

❖ Discussion sur la cicatrisation des revêtements « tri-couches »

Les micrographies MEBE-HT du suivi *in situ* à 700°C de la cicatrisation d’une fissure de 100 et 250 nm des revêtements composés de trois couches sont présentées respectivement sur les figures III-17 et III-18. Dans le cas d’une fissure de 100 nm, nous pouvons observer un début de cicatrisation vers 30 min de traitement thermique. L’oxydation de la couche de particules actives conduit à un écoulement des oxydes fluides au fond de la fissure. La phase liquide formée remonte ensuite jusqu’à la surface pour combler la quasi-totalité de la fissure après 38 min. Un élargissement de la fissure pendant la cicatrisation est également observable sur les micrographies. Cela peut s’expliquer par la formation de tensions lors de la réaction entre la matrice vitreuse et les oxydes fluides. Pour la fissure de 250 nm (Figure III-18), nous avons pu constater une cicatrisation incomplète de la fissure après 1h50 de traitement thermique. En effet, le comportement

observé est similaire à celui du cas précédent pour une fissure de 100 nm. Nous observons également une remontée de fluide avec élargissement de la fissure dans la première heure de traitement thermique, puis le système semble se figer à cet état d'avancement. La quantité de matière cicatrisante est peut être insuffisante dans ce cas où l'oxydation de la couche active est rendu difficile et ne permet plus la formation et l'écoulement de fluide.

Le procédé de cicatrisation pour des revêtements « tri- couches » élaboré par EB-PVD a donc montré son efficacité dans le cas de fissure de l'ordre de 100 nm avec une guérison après une trentaine de minutes à 700°C. Cependant, une limite repose dans la dimension de la fissure pour que ces revêtements « trois couches » soient efficaces. Cette dimension limite semble être de l'ordre de la centaine de nanomètres en ce qui concerne la largeur de la fissure.

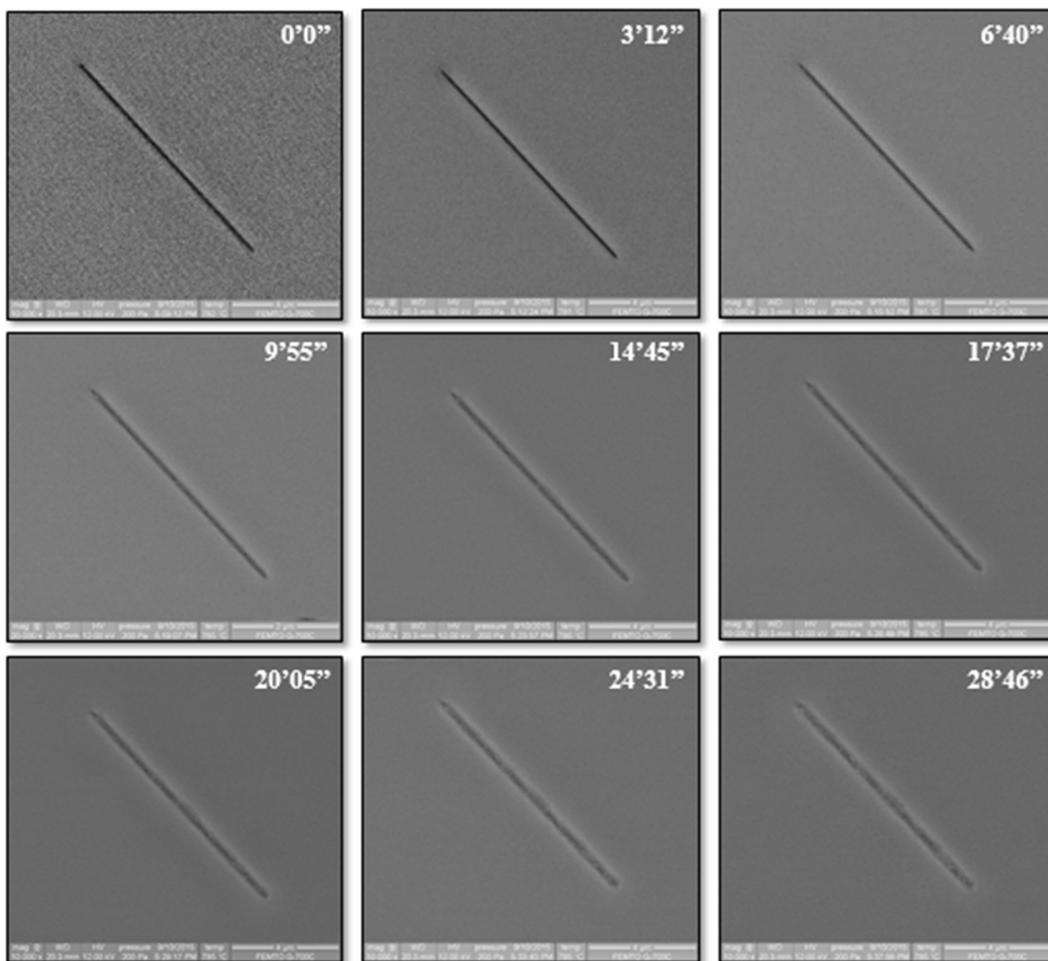


Figure III-19 : Micrographies MEBE-HT (grossissement x 10 000) de la cicatrisation à 700°C d'une fissure de largeur d'environ 100 nm d'un revêtement auto-cicatrisant composé de cinq couches élaboré par EB-PVD

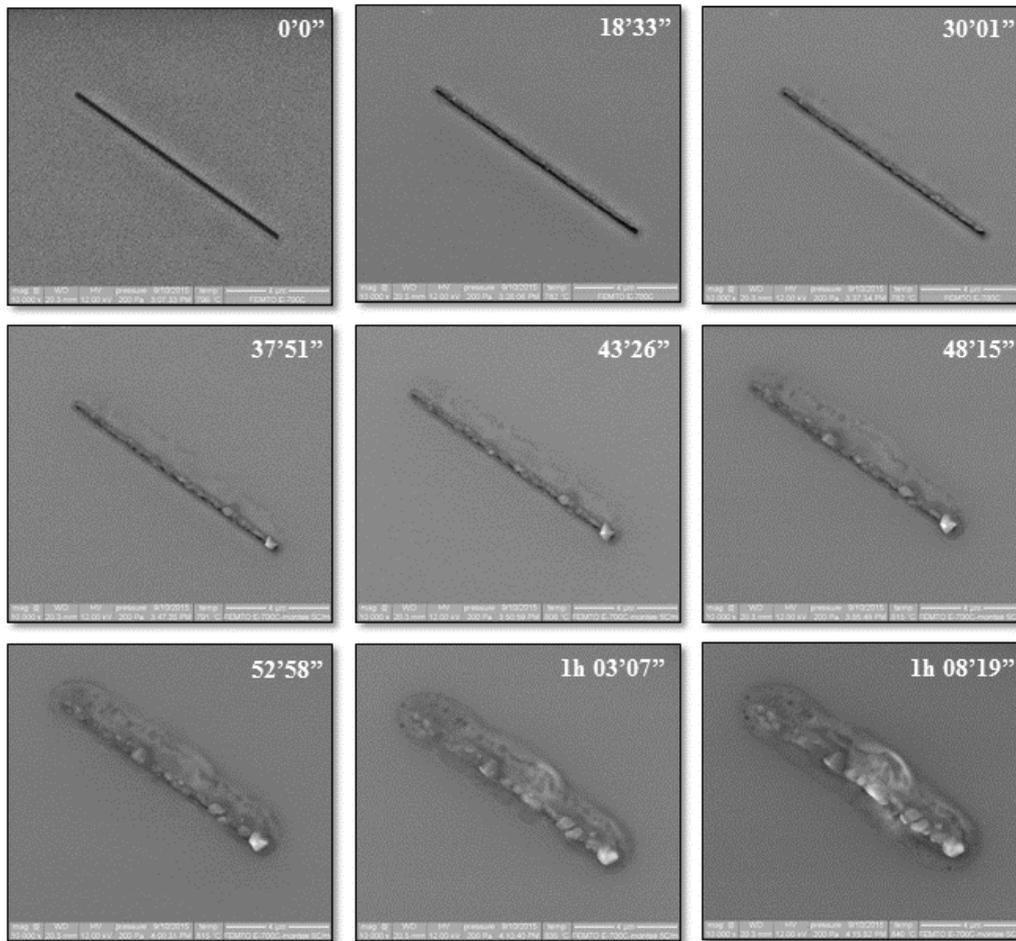


Figure III-20 : Micrographies MEBE-HT (grossissement x 10 000) de la cicatrisation à 700°C d'une fissure de largeur d'environ 250 nm d'un revêtement auto-cicatrisant composé de cinq couches élaboré par EB-PVD

❖ Discussion sur la cicatrisation des revêtements « cinq couches »

Les micrographies MEBE-HT du suivi *in situ* à 700°C de la cicatrisation d'une fissure de 100 et 250 nm des revêtements composés de cinq couches sont présentées respectivement sur les figures III-19 et III-20. Dans le cas d'une fissure de 100 nm, nous pouvons observer un début de cicatrisation vers 10 min de traitement thermique. L'oxydation de la couche de particules actives conduit à la formation des oxydes fluides en fond de fissure. La phase liquide formée remonte ensuite jusqu'à la surface pour combler la totalité de la fissure après 28 min. Ainsi, dans ce cas, pour une fissure de même largeur, la cicatrisation obtenue est plus rapide et plus complète que dans le cas des revêtements composés de trois couches. L'augmentation du nombre de foyers d'agent cicatrisant, sans pour autant augmenter la quantité de matière, semble être favorable à la vitesse et à l'efficacité du procédé de cicatrisation. Ceci peut s'expliquer par une

plus grande facilité de diffusion de l'oxygène au sein de ces couches et d'écoulement des oxydes fluides formés. Dans le cas d'une fissure plus importante de l'ordre de 250 nm d'épaisseur, la cicatrisation n'est visible qu'à partir de 30 min (Figure III-20). Au vu de la plus grande taille de la fissure, il est logique que la cicatrisation ne soit observable qu'après un temps de traitement thermique plus long. Les micrographies indiquent ensuite une cicatrisation totale de la fissure après un peu plus de 50 min. Au-delà, nous pouvons observer une sur-guérison du matériau. En effet, après cicatrisation du revêtement, l'oxydation des couches cicatrisantes est restée active conduisant à l'écoulement de fluides au-dessus de la cicatrice. Ce qui conduit, après que le système soit figé, à une surépaisseur au niveau de la zone cicatrisée. En comparaison avec le revêtement « trois couches », l'efficacité et la vitesse de cicatrisation sont significativement améliorées dans ce cas.

Le procédé de cicatrisation pour des revêtements composés de cinq couches élaborés par EB-PVD a donc montré son efficacité dans le cas de fissure de l'ordre de 100 nm et de 250 nm avec un temps de guérison inférieur à une heure. Ces résultats indiquent qu'une augmentation du nombre de couches d'agent cicatrisants, tout en gardant la même quantité de matière, est favorable à l'efficacité du procédé de cicatrisation des revêtements. Ici, il serait particulièrement intéressant de poursuivre cette étude en augmentant encore le nombre de couches des revêtements auto-cicatrisants pour voir si cela permettrait d'augmenter leur efficacité.

- ❖ Récapitulatifs des principales observations des micrographies obtenues par MEBE-HT au cours du suivi *in situ* de la cicatrisation des revêtements élaborés par EB-PVD avec des fissures de dimension contrôlée

Le tableau III-2 résume les principaux résultats obtenus au cours de cette étude de cicatrisation de fissures de taille contrôlée.

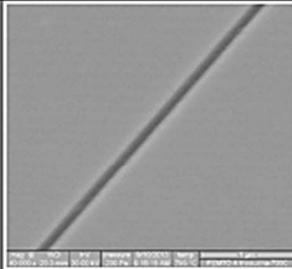
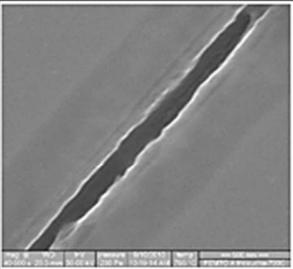
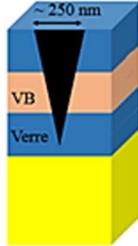
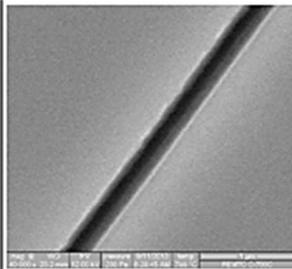
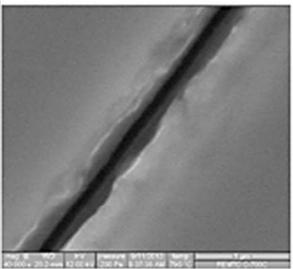
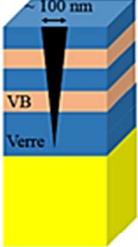
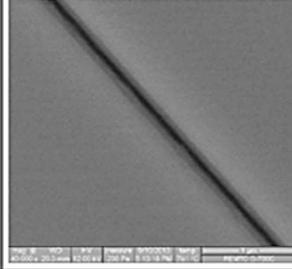
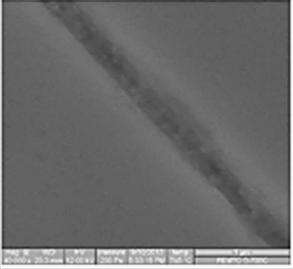
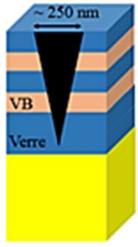
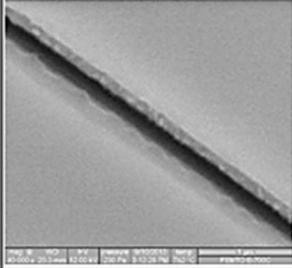
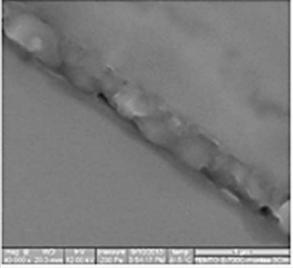
Description des échantillons	Micrographies MEBE-HT avant cicatrisation (x 40 000)	Micrographies MEBE-HT après cicatrisation (x 40 000)	Observations
			<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cicatrisation quasi-totale de la fissure après 38 minutes de traitement thermique
			<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cicatrisation incomplète de la fissure après plus d'une heure de traitement thermique
			<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cicatrisation totale de la fissure après 28 minutes de traitement thermique
			<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cicatrisation totale de la fissure après moins d'une heure de traitement thermique

Tableau III-2 : Récapitulatif des principaux résultats du suivi *in situ* par MEBE-HT de la cicatrisation de fissures de tailles variables de différents revêtements élaborés par EB-PVD

En conclusion de ce chapitre, après avoir décrit le mécanisme de cicatrisation des revêtements mis en jeu, nous avons pu mettre en évidence par microscopie environnementale l'efficacité de ces matériaux auto-cicatrisants.

Il a été montré au préalable, en nous appuyant sur les paramètres de synthèses optimums définis dans le chapitre II, de la faisabilité de réaliser des revêtements multicouches de qualité pour les deux techniques de dépôts utilisées (PLD & EB-PVD).

Au moyen de la microscopie environnementale, nous avons mis en évidence l'efficacité du procédé d'auto-cicatrisation de nos revêtements par oxydation des couches d'agent cicatrisant. Les oxydes fluides formés lors de cette étape s'écoulent dans la fissure ce qui conduit à la guérison du matériau. Au moyen d'une méthode originale qui a constitué à creuser des sillons de tailles contrôlées, nous avons montré que le procédé était efficace pour des fissures de largeur de l'ordre de la centaine de nanomètre et même jusqu'à 250 nm de large sous certaines conditions (revêtements composés de 5 couches).

Nous avons également constaté que l'augmentation du nombre de couches d'agent cicatrisant, sans augmenter la quantité de matière, permet d'améliorer significativement l'efficacité et la vitesse de guérison.

CHAPITRE IV: COMPORTEMENT DES FILMS MINCES A HAUTES TEMPERATURES

Ce quatrième chapitre est axé sur l'étude en température des films minces vitreux et des revêtements auto-cicatrisants. Il est divisé en deux parties :

Dans la première partie, nous nous focaliserons sur l'étude de la cristallisation du verre étudié. Pour cela, nous utiliserons notamment la DRX-HT qui nous permettra de suivre *in situ* la cristallisation du verre sous ces deux formes : massive et en couche mince.

La seconde partie sera consacrée à l'étude du comportement des revêtements auto-cicatrisants élaborés par EB-PVD lors de cycles thermiques entre l'ambiante et 700°C. L'influence de la température lors des dépôts ainsi que du substrat utilisé sera également mis en avant.

I. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU VERRE VSH1 SOUS FORME MASSIVE ET EN COUCHE MINCE

Un verre soumis à un traitement thermique peut subir un phénomène de dévitrification. Ceci conduit à une modification des propriétés (CET, apparence, ...) qui peut être néfaste pour le matériau, qu'il soit utilisé sous forme massive ou de revêtement. Bien entendu, le risque de dévitrification est très variable selon la plage de température ou la durée du traitement thermique. Dans le cas des revêtements vitreux auto-cicatrisants qui nous intéressent, nous sommes supposés les utiliser en-deçà de leur T_g pour que le matériau soit sous une forme rigide ; le risque de dévitrification est donc très limité voire inexistant. Néanmoins, en raison de leur très faible épaisseur, nos revêtements présentent un très haut rapport surface/volume, ils pourraient donc être sujets à un processus de dévitrification hétérogène induit par les défauts de surface et interface. C'est la raison pour laquelle nous avons initié une étude de la cristallisation de nos revêtements. Dans ce contexte, il nous a semblé intéressant de comparer le comportement en cristallisation du verre Vsh1 (pour rappel la composition est donnée au tableau II-1) sous une forme massive (à l'échelle de grains de quelques microns de diamètre) et sous une forme de revêtement de quelques dizaines de nm d'épaisseur. Précisons que pour avoir des temps d'expérience raisonnables, nous avons été amenés à augmenter la température jusqu'à la zone de cristallisation, donc bien au-delà des températures envisagées pour une utilisation en revêtement auto-cicatrisant.

I.1. DESCRIPTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR LE SUIVI *IN SITU* PAR DIFFRACTION DES RAYONS X A HAUTE TEMPERATURE (DRX-HT) DE LA CRISTALLISATION

Afin de pouvoir ajuster le traitement thermique pour suivre la cristallisation du verre, nous nous sommes appuyés sur l'analyse thermique différentielle (ATD) du verre. Ces mesures sont réalisées sur un modèle Setsys Evolution (SETARAM TG-ATD 92-16.18) équipé d'un contrôleur de température d'une précision de 0,01°C. Les analyses sont effectuées sur une poudre de granulométrie comprise entre 20 et 63 μm sous air avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les résultats ATD obtenus pour le verre Vsh1 sont illustrés figure IV-1. Nous pouvons observer un phénomène endothermique qui débute à $T = 754^\circ\text{C}$, imputable à la transition vitreuse (T_g). Lors de la montée en température, un phénomène exothermique de cristallisation débute à $T_x = 952^\circ\text{C}$ et est au maximum à $T_c = 1045^\circ\text{C}$. On peut noter une dérive du signal entre 850 et 930°C, qui est dû au fluage de la poudre de verre dans le creuset [Coi-10]. La température de fusion, caractérisée par un phénomène endothermique, est observée aux alentours de 1150°C.

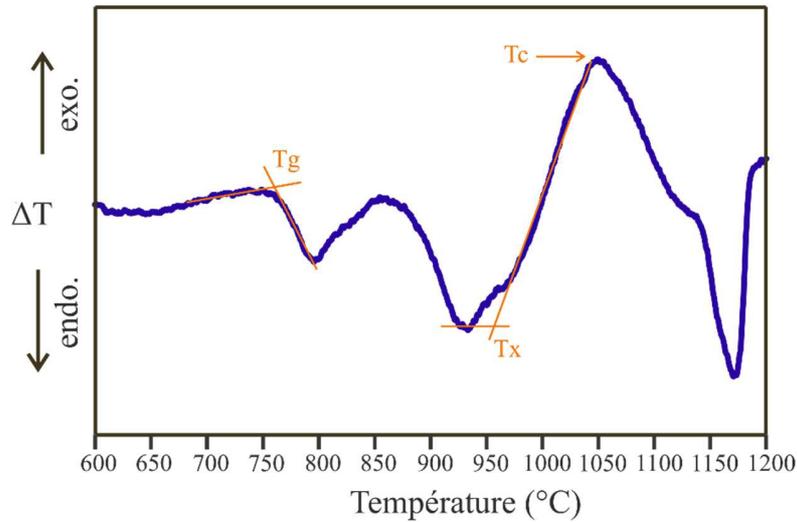


Figure IV-1 : Thermogramme ATD d'une poudre de verre Vsh1

Pour étudier la cristallisation du verre à l'état massif et sous forme de couche mince, nous avons utilisé un diffractomètre SmartLab[®] commercialisé par la société Rigaku. Ce dispositif permet de réaliser des mesures *in situ* en température jusqu'à 1100°C à l'aide d'une platine chauffante Anton Paar DHS 1100. En nous appuyant sur les données ATD, nous avons décidé de réaliser le traitement thermique présenté en figure IV-2 pour le suivi *in situ* de la cristallisation par diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT). Le traitement thermique est composé de quatre étapes :

- une montée rapide (figure IV-2 (a)) de l'ambiante jusqu'à 770°C avec une rampe de température de 10°C/min, dans cette phase de traitement aucun phénomène de cristallisation n'est attendu ;
- une deuxième montée plus lente de 770°C à 960°C (figure IV-2 (b)) avec une rampe de température de 1°C/min, à ce stade on a atteint la température de début de cristallisation T_x ;
- un palier à 960°C de 10h (figure IV-2 (c)) pendant lequel la croissance des cristaux pourra être observée ;
- une descente contrôlée en température de 2°C/min jusqu'à l'ambiante (figure IV-2 (d)) afin d'observer s'il y a des changements structuraux lors du refroidissement.

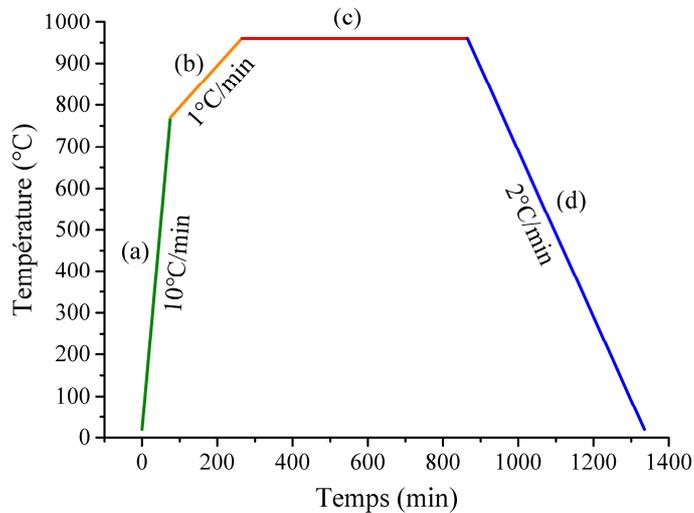


Figure IV-2 : Descriptif du traitement thermique réalisé lors du suivi *in situ* de la cristallisation par diffraction des rayons X

Dans un premier temps, pour le verre massif, nous avons réalisé une pastille plane très fine de poudre de verre par pressage uniaxial. Nous espérons avec cette géométrie maximiser la quantité de matière à analyser tout en assurant un bon contact entre la platine et l'échantillon, favorable au bon transfert thermique. Cependant cette première tentative a été infructueuse. En effet la pastille s'est déformée en son centre, ce qui a induit la formation d'un espace entre la platine et l'échantillon et par voie de conséquence un mauvais transfert de chaleur. Pour résoudre ce problème, nous avons réalisé par la suite une couche homogène plane de poudre non pressée de granulométrie comprise entre 20 et 63 μm déposée sur une fine feuille de platine. L'ensemble est ensuite installé sur la platine chauffante. La couche mince de verre (150 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium) est quant à elle directement posée sur la platine chauffante. Cette configuration s'est avérée être adaptée à notre étude.

Les mesures DRX sont réalisées en configuration Bragg-Brentano θ/θ de 10 à 50° avec un pas de 0,02° et avec un décalage de 2° de l'échantillon pour ne pas observer la contribution du substrat de silicium (monocristal orienté 100) qui est extrêmement intense et pourrait endommager le détecteur et/ou masquer les autres pics de diffraction. Ces conditions nous permettent l'obtention d'un diffractogramme toutes les cinq minutes lors du traitement thermique. Dans un souci de clarté, nous avons choisi de ne pas représenter tous les diffractogrammes obtenus lors de ces mesures.

I.2. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU VERRE MASSIF PAR DRX-HT

Les diffractogrammes obtenus lors des analyses DRX-HT pour le matériau massif sont reportés sur la figure IV-3. Le code couleur utilisé, qui sera le même pour le matériau sous forme de couche mince, est identique à celui donné pour le traitement thermique (figure IV-2). L'indexation des différentes phases cristallines est effectuée à l'aide du logiciel EVA et est présentée en figure IV-4.

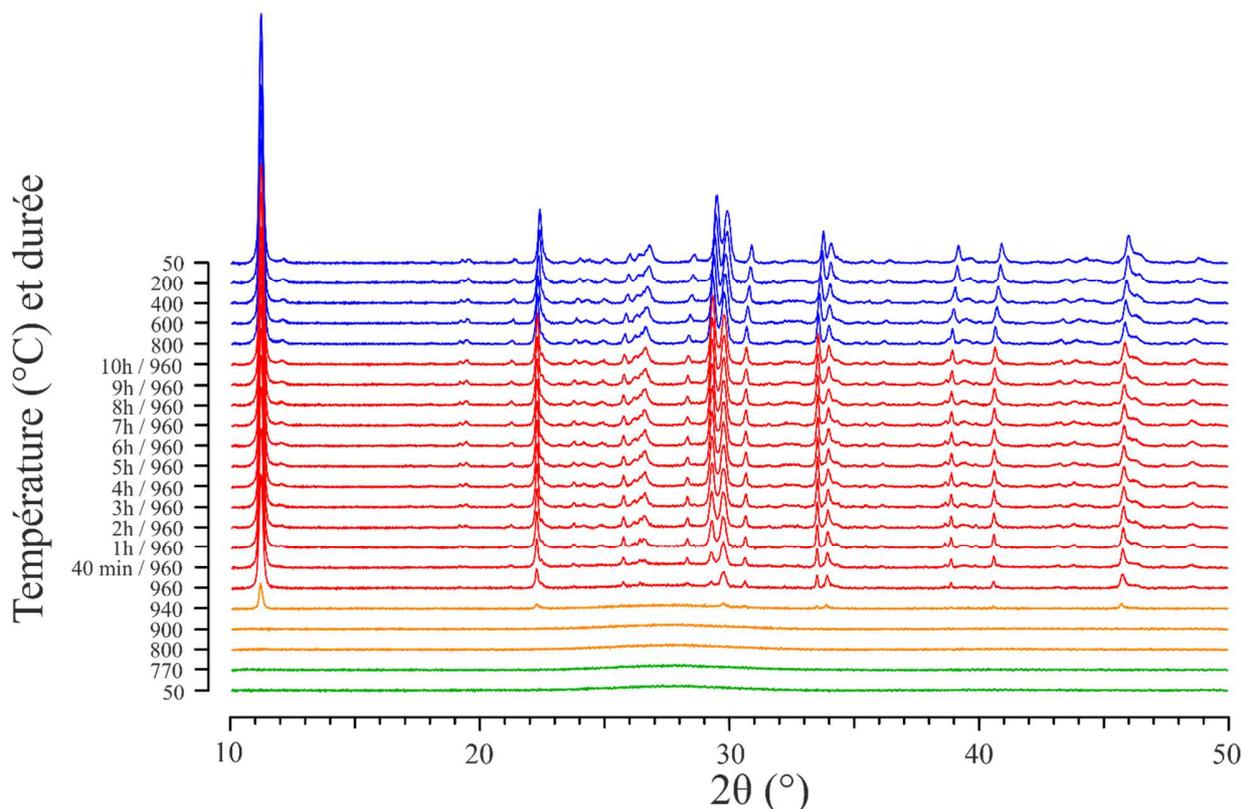


Figure IV-3 : Diffractogrammes présentant la cristallisation de poudre de verre Vsh1 sous air à différents temps de traitement thermique

Dans le cas du verre massif, nous pouvons observer en début de traitement thermique que notre matériau est bien amorphe et qu'il le reste jusqu'à 940°C. A partir de cette température, nous pouvons alors observer l'apparition de plusieurs pics dont le plus intense est situé à 11,2°. Ils sont attribués à une phase hexacelsian $BaAl_2Si_2O_8$ bien connue dans la littérature [Nam-10] [Fer-05]. Ensuite, dès que la température atteint 960°C, de nouveaux pics sont visibles et indiquent la formation de plusieurs phases cristallines. En effet, les pics situés à 24,9° ; 25,8° et 26,6° sont la signature du métasilicate de baryum ($BaSiO_3$) [Fer-05]. Les autres pics visibles à 29,9° et 30,6° caractérisent, quant à eux, la présence respective de métasilicate de calcium ($CaSiO_3$) et de orthosilicate mixte de baryum et de calcium ($Ba_xCa_{2-x}SiO_4$). Durant le palier à 960°C, nous n'observons pas de formation de nouvelle phase, mais seulement la cristallisation des phases en

présence qui se poursuit. Après 10h de traitement à 960°C, dans le cas du verre Vsh1 massif, la phase majoritaire observée reste l'hexacelsian $BaAl_2Si_2O_8$. Ce résultat est cohérent avec ce qui peut être décrit dans la littérature sur l'étude de la cristallisation de verre d'aluminosilicate de baryum et de calcium [Nam-10]. Nous pouvons également ajouter que lors du refroidissement aucune modification notable n'a été observée.

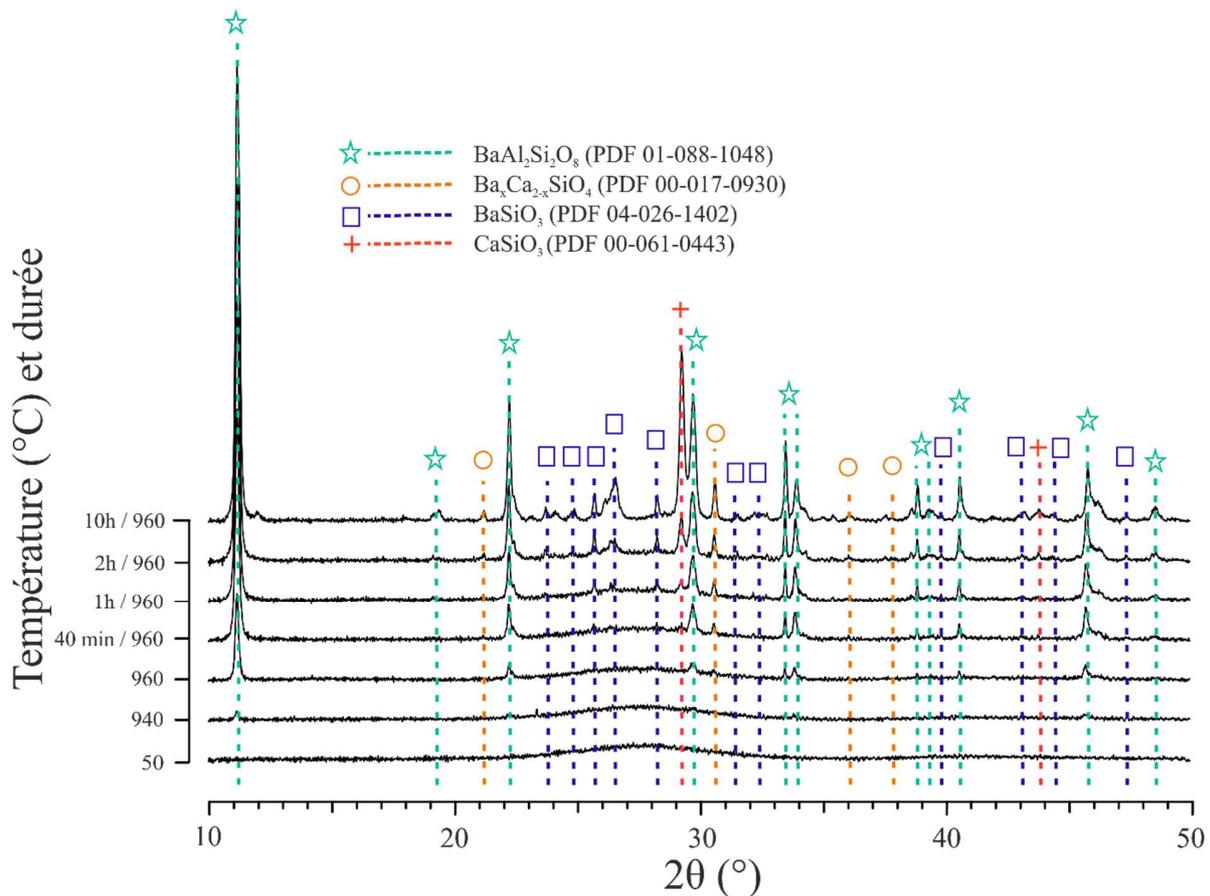


Figure IV-4 : Indexation à l'aide du logiciel EVA des différentes phases cristallines formées à différents temps de traitement thermique sous air de poudre de verre Vsh1

I.3. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU VERRE EN COUCHE MINCE PAR DRX-HT

Les diffractogrammes obtenus lors des analyses DRX-HT pour le matériau vitreux en couche mince sont reportés sur la figure IV-5. De même que précédemment, l'indexation des différentes phases cristallines est effectuée à l'aide du logiciel EVA et est présentée en figure IV-6.

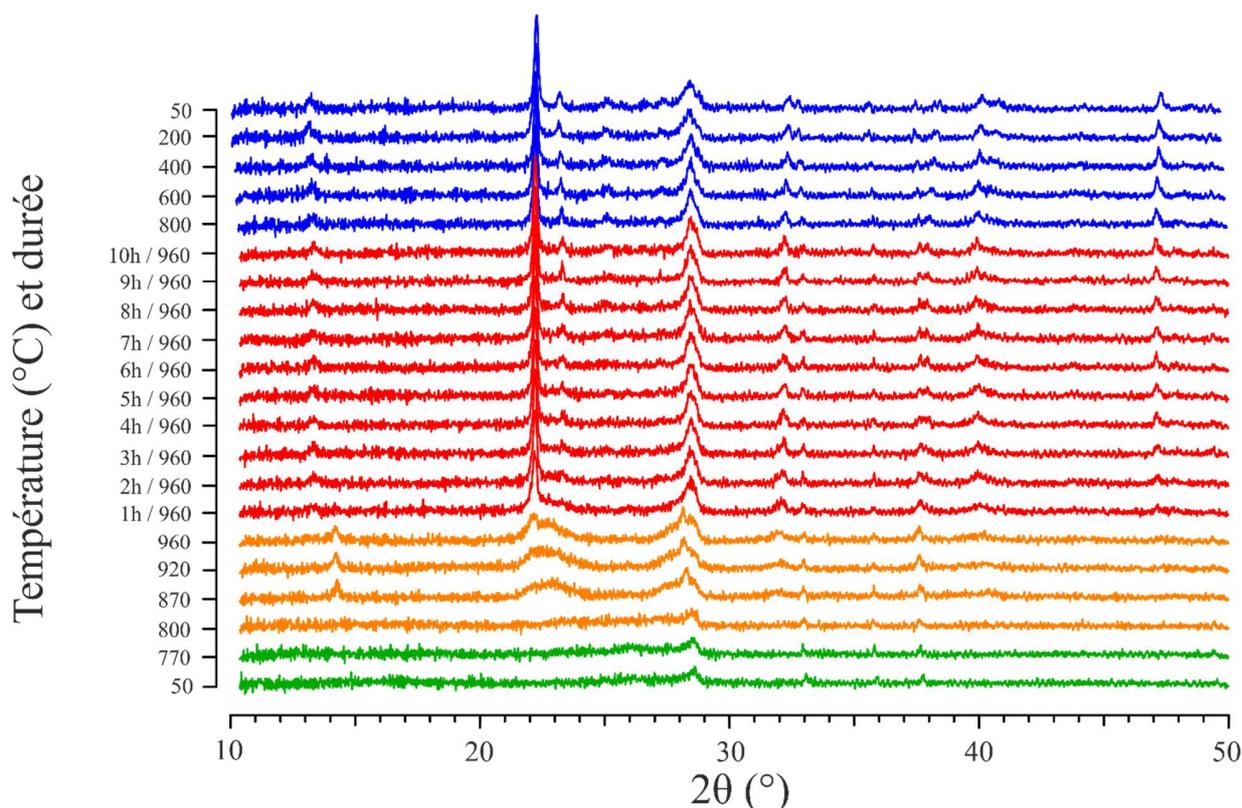


Figure IV-5 : Diffractogrammes présentant la cristallisation d'une couche mince de verre Vsh1 (150 nm d'épaisseur) sous air à différents temps de traitement thermique

Dans le cas du matériau mince, nous pouvons observer que les diffractogrammes sont beaucoup plus bruités que pour le matériau massif, ce qui s'explique par la faible quantité de matière en présence. Les pics situés à $28,3^\circ$; $32,9^\circ$; $35,8^\circ$ et $37,8^\circ$ sont dus à la diffraction du porte échantillon. Les diffractogrammes nous indiquent que le matériau mince présente une structure amorphe jusqu'à 870°C . A partir de cette température, nous pouvons observer la croissance de plusieurs pics qui attestent de la dévitrification du matériau par la formation de deux phases cristallines : $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ et $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$. Ensuite, à 960°C nous pouvons remarquer la formation de nouveaux pics à $21,9^\circ$ et $39,9^\circ$ qui indiquent la formation de BaSi_2O_5 . Cette phase semble être formée à partir de la première phase de silicate de baryum observée ($\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$). En effet, l'évolution des diffractogrammes montre la disparition de cette première phase après 1h à 960°C accompagnée d'une augmentation de l'intensité des pics attribués au BaSi_2O_5 . Cette évolution structurale des silicates de baryum a déjà pu être mise en évidence par Hamnabard *et al.* [Ham-13]. En effet, dans leurs travaux sur le comportement en température de vitrocéramiques du système $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, ils ont pu observer dans un premier temps la formation du composé $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ (après 20 min à 820°C) puis un réarrangement structural progressif jusqu'à disparition totale de cette phase, qui laisse place au composé BaSi_2O_5 (après plus de 30 min à 910°C). Ainsi après 10h de notre traitement thermique à 960°C , deux phases

crystallines sont présentes : BaSi_2O_5 comme phase majoritaire et $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ comme phase minoritaire. Tout comme pour le verre massif, aucune modification structurale n'a été observée lors du refroidissement.

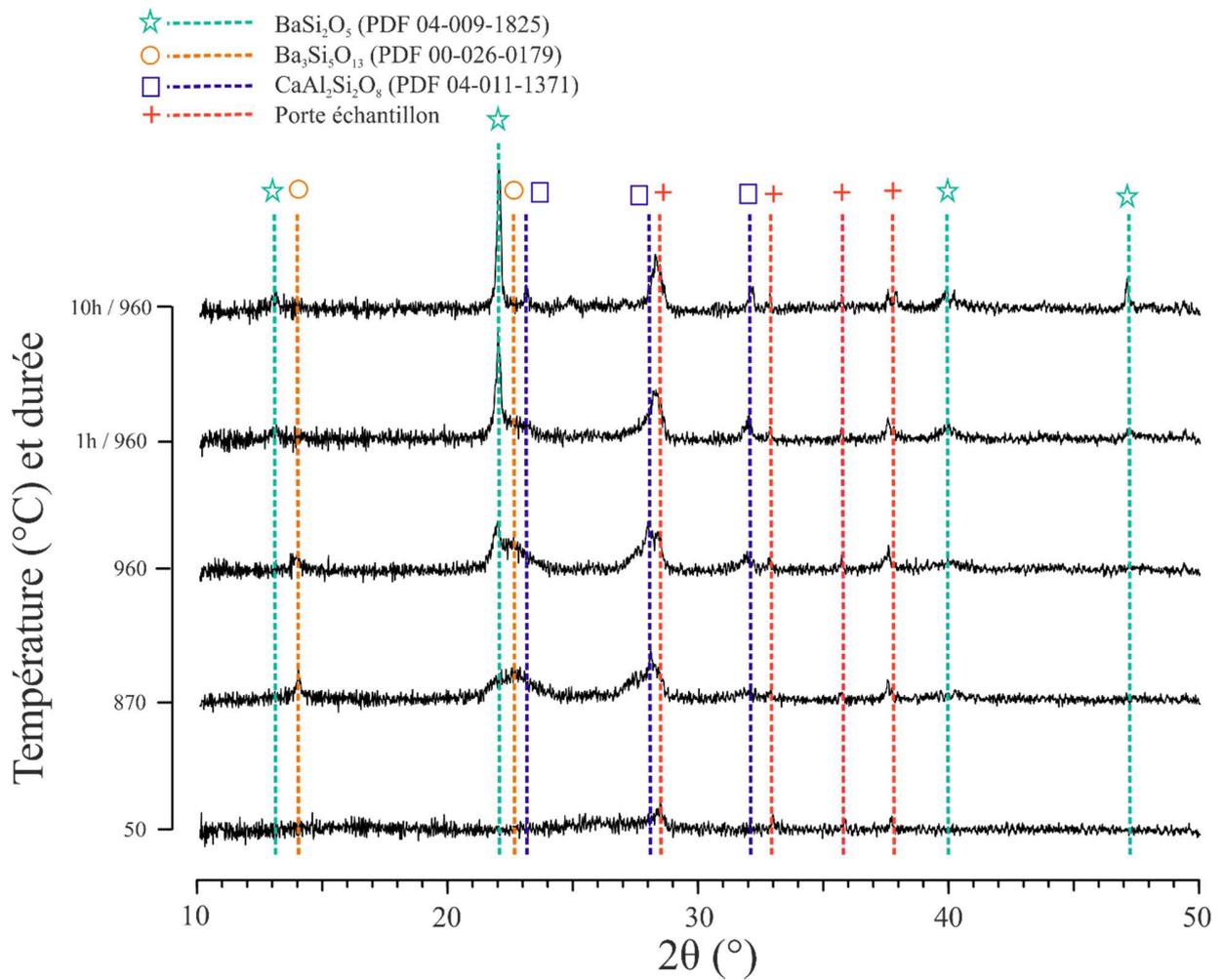


Figure IV-6 : Indexation à l'aide du logiciel EVA des différentes phases cristallines formées à différents temps de traitement thermique sous air d'une couche mince de verre Vsh1

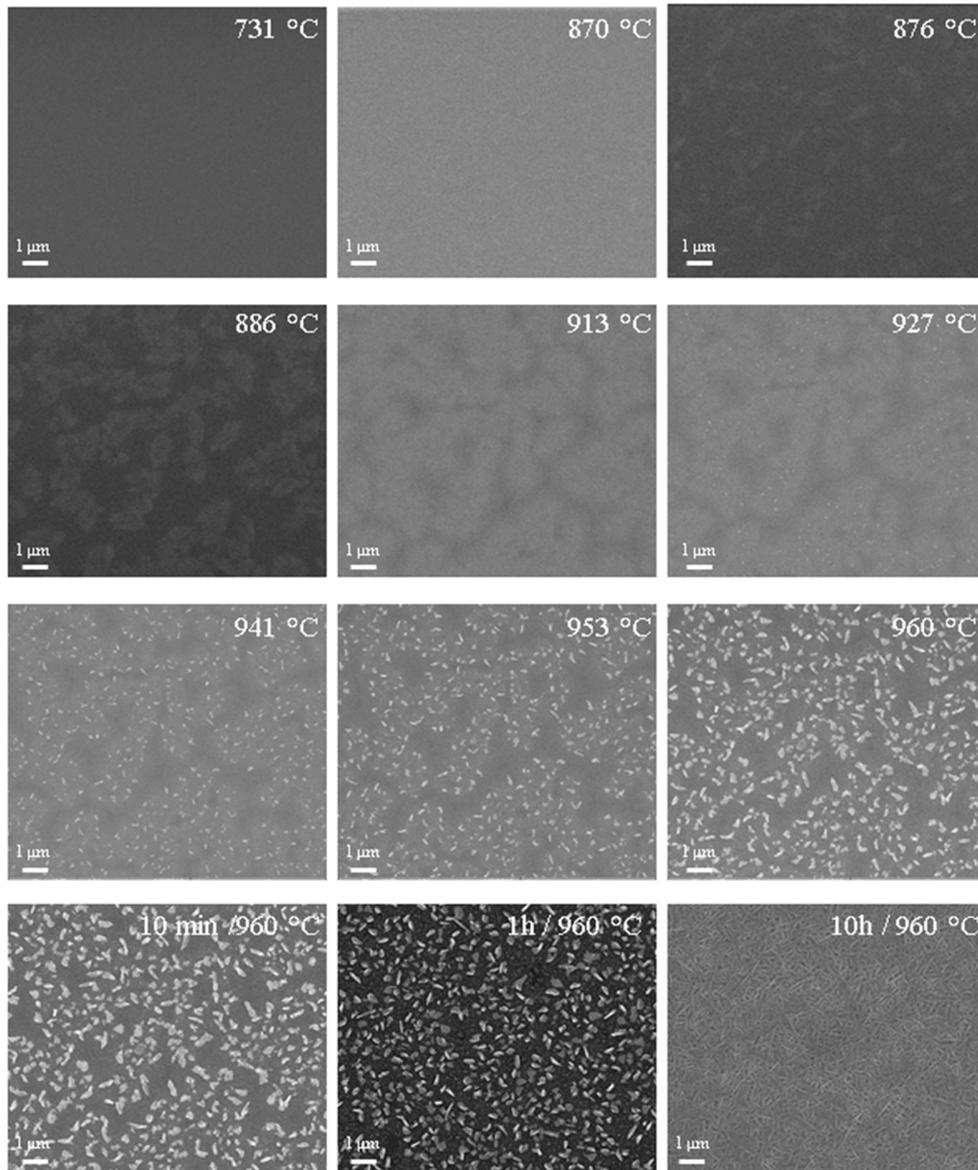


Figure IV-8 : Micrographies suivant la cristallisation d'une couche mince vitreuse de 150 nm par MEBE-HT sous air à différents temps de traitement thermique

Pour compléter ces analyses structurales sur la cristallisation de couches minces vitreuses, nous avons observé la cristallisation *in situ* par MEBE-HT. Le traitement thermique utilisé ici est le même que celui décrit précédemment (figure IV-2), hormis le palier à 960°C qui a été réduit à 1h pour des raisons pratiques. La poursuite du traitement thermique a été réalisée dans un four à moufle *ex situ* sur le même échantillon. Les micrographies obtenues sont présentées en figure IV-7, où le grossissement utilisé est de x 10.000. Nous pouvons observer sur les micrographies la croissance de cristaux à partir de 876°C, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par DRX et attribués aux cristaux d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et de silicate

de baryum ($Ba_3Si_5O_{13}$) dont la croissance se poursuit au-delà de $900^\circ C$. A partir de $927^\circ C$, la micrographie de la figure IV-8 indique l'apparition de nouveaux cristaux, visibles en plus clair, qui croissent à partir de la phase cristalline existante qui semble agir comme site de nucléation [Ham-13]. Ces observations confirment les changements structuraux constatés lors des analyses par DRX, c'est-à-dire un réarrangement de la phase $Ba_3Si_5O_{13}$ vers une phase $BaSi_2O_5$ qui a lieu à $960^\circ C$. Ces silicates de baryum, de structure en aiguille [Gam-05], continuent ensuite de croître jusqu'à recouvrir la quasi-totalité de la surface après 10h à $960^\circ C$. Ces différentes observations semblent confirmer le processus de cristallisation déduit des analyses par DRX-HT.

I.4. DISCUSSION SUR L'EVOLUTION STRUCTURALE EN CRISTALLISATION DU VERRE MASSIF ET SOUS FORME DE COUCHE MINCE

Les analyses en DRX-HT nous ont permis de mettre en avant des différences de comportement en cristallisation entre le verre massif et celui sous forme de couche mince. Afin de discuter de ces changements structuraux, nous avons quantifié le degré de polymérisation des différentes espèces rencontrées.

Plusieurs auteurs, en particulier Mysen *et al.* [Mys-82], ont défini le degré de polymérisation d'un réseau vitreux comme le nombre d'oxygènes non-pontant portés par les cations tétraédriques du réseau vitreux, noté NBO/T (en anglais, Non-Bridging Oxygens per Tetrahedron). Le calcul du rapport NBO/T s'effectue de la façon suivante : la composition du verre est exprimée en pourcentage molaire et on considère alors l'ensemble des cations modificateurs qui ne sont pas des compensateurs de charges des tétraèdres $[AlO_4]^-$. Dans le cas d'aluminosilicate de baryum et de calcium, en considérant l'Al en coordinance 4 exclusivement, cela nous donne l'équation (i) suivante :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2(CaO + BaO) - 2Al_2O_3}{SiO_2 + 2Al_2O_3} \quad (i)$$

A partir de ce rapport NBO/T, il est possible d'appliquer un système de nomenclature connu sous la notation Q_n , qui exprime le nombre d'oxygène pontant par tétraèdre par la valeur de n. Un tétraèdre entièrement relié au réseau par 4 oxygènes pontants sera alors désigné comme une unité Q_4 et à l'inverse, un tétraèdre isolé sans oxygène pontant sera noté Q_0 . Le calcul de l'indice n se fait selon l'équation (ii) suivante :

$$n = 4 - \frac{NBO}{T} \quad (ii)$$

Cette notation Q_n est généralement préférée au rapport NBO/T car elle permet une visualisation plus directe de la connectivité du réseau. La valeur de n , comprise entre 0 et 4, indique que le réseau est totalement polymérisé lorsque celle-ci est maximale. Au contraire une valeur nulle de n exprime un réseau totalement dépolymérisé. La représentation schématique de la nomenclature est présentée en figure IV-9 dans le cas d'un verre d'aluminosilicate de calcium et de baryum.

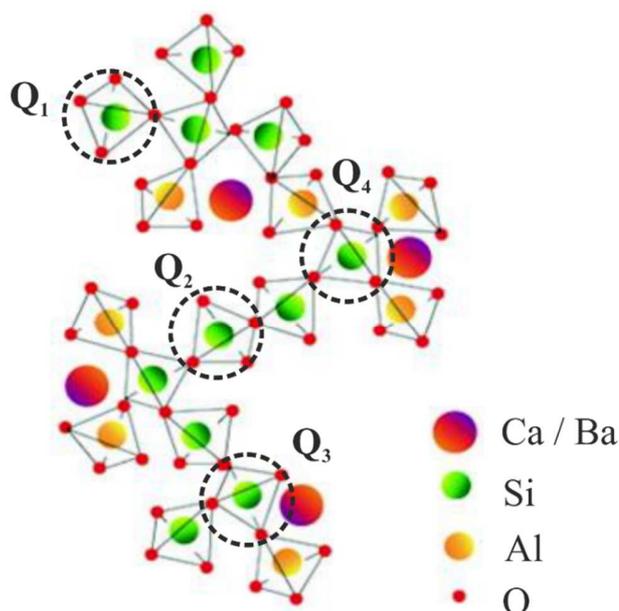


Figure IV-9 : Représentation schématique des différentes espèces Q_n présentes dans un verre d'aluminosilicate de calcium et de baryum

Le tableau IV-1 répertorie les différentes structures rencontrées lors de la cristallisation du verre sous forme massive et en couche mince, le calcul du rapport NBO/T pour chacune d'elles, ainsi que la nomenclature Q_n associée.

Massif				couche mince			
Unité structurale	Equivalence	NBO/T	Q_n	Unité structurale	Equivalence	NBO/T	Q_n
verre Vsh1	47,6 SiO ₂ - 14,3 CaO - 28,6 BaO - 9,5 Al ₂ O ₃	1,0	Q ₃	verre Vsh1	47,6 SiO ₂ - 14,3 CaO - 28,6 BaO - 9,5 Al ₂ O ₃	1,0	Q ₃
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	BaO - Al ₂ O ₃ - 2 SiO ₂	0	Q ₄	Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	3 BaO - 5 SiO ₂	1,2	0,8 Q ₃ + 0,2 Q ₂
CaSiO ₃	CaO - SiO ₂	2	Q ₂	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaO - Al ₂ O ₃ - 2 SiO ₂	0	Q ₄
BaSiO ₃	BaO - SiO ₂	2	Q ₂	BaSi ₂ O ₅	BaO - 2 SiO ₂	1	Q ₃
Ba _x Ca _{2-x} SiO ₄	2 Ba/CaO - SiO ₂	4	Q ₀				

Tableau IV-1 : Récapitulatif des différentes structures rencontrées lors de la cristallisation du verre massif et sous forme de couche mince

Dans le cas du verre massif, nous avons pu observer que la première phase qui apparaît à 940°C est l'hexacelsian. On peut supposer raisonnablement qu'il s'agit de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques et cinétiques utilisées. De motif structural Q_4 , cette phase est donc plus polymérisée que le réseau vitreux initial, la phase vitreuse résiduelle devient donc moins polymérisée. Par la suite lorsque la température atteint 960°C, la formation des silicates de calcium (Q_2) et de baryum (Q_2), ainsi que, dans une moindre mesure, de silicate mixte de baryum et de calcium (Q_0), est donc cohérente avec la structure du verre résiduel. Dans la suite du traitement thermique (palier à 960°C), les phases présentes continuent de croître et aucune autre phase cristalline n'est observée. Ainsi, en fin de traitement thermique, la phase majoritaire d'hexacelsian totalement polymérisée (Q_4) est compensée par les structures en Q_2 , et dans une moindre mesure en Q_0 , des silicates de calcium et/ou de baryum. Il faut noter que nous n'avons pas pu quantifier la quantité de verre résiduel après le traitement thermique, mais il semble que la cristallisation soit assez avancée. Ceci a pu être également observé par des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide. La figure IV-10 présente les résultats des études RMN réalisées sur une poudre de verre de granulométrie comprise entre 20 et 63 μm avant et après cristallisation (le traitement thermique ici utilisé est quasi-similaire à celui précédemment fixé lors de l'étude par DRX-HT). Afin d'apporter des éléments de réponse complémentaires aux analyses par DRX, nous avons ici décidé d'observer les noyaux de Si et d'Al.

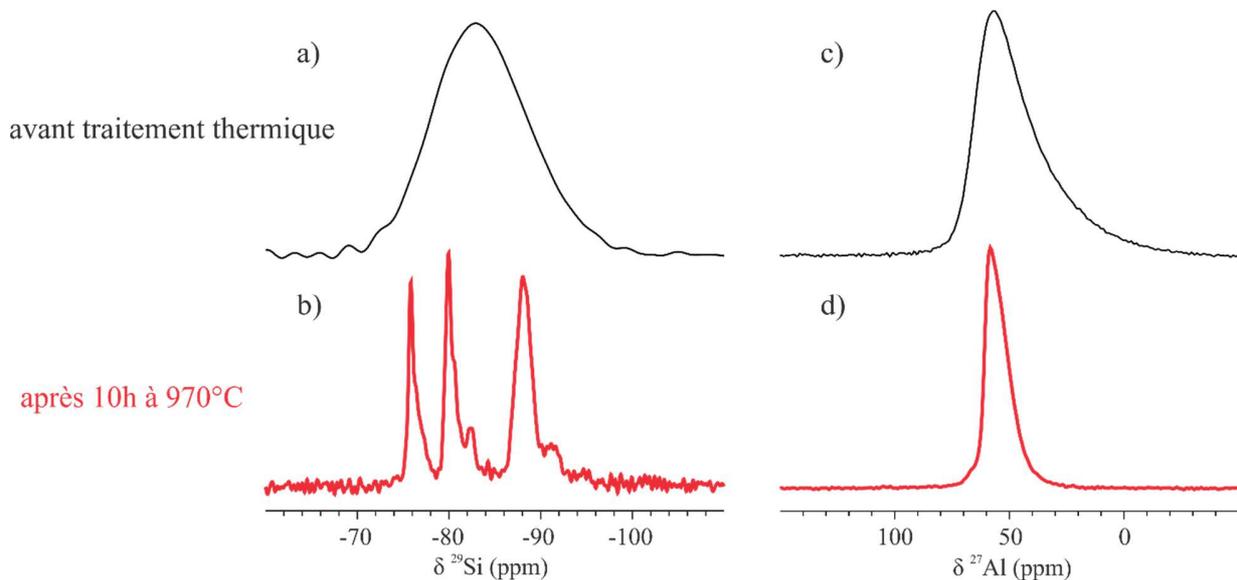


Figure IV-10 : Spectres RMN ^{29}Si et ^{27}Al du verre Vsh1 avant et après traitement thermique (10h à 970°C)

Les spectres RMN du ^{29}Si ont été réalisés à 19,9 MHz sur un spectromètre 2,35 T équipé d'une sonde de 7 mm avec une fréquence de rotation de 5 kHz. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit

acceptable, nous avons utilisé les paramètres suivants : 64 acquisitions avec un temps de relaxation de 150 s. La référence utilisée est une solution de tétraméthoxysilane (TMS). Pour le noyau ^{27}Al , les spectres RMN ont été enregistrés à 208,5 MHz sur un spectromètre 18,8 T équipé d'une sonde de 3,2 mm avec une fréquence de rotation de 20 kHz. Ici, pour obtenir un rapport signal sur bruit convenable, nous avons utilisé les paramètres suivants : 1024 acquisitions avec un temps de relaxation de 2 s. La référence utilisée pour ce noyau est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Le spectre RMN du ^{29}Si du verre avant cristallisation présente une résonance centrée sur - 85 ppm. Cette allure caractéristique d'un matériau désordonné est induite ici par la multiplicité des caractéristiques des liaisons chimiques autour du silicium (longueurs et angles de liaison Si-O), qui génèrent différents environnements. Après traitement thermique, la disparition de ce pic accompagnée par l'apparition de pics plus fins atteste d'une réorganisation du réseau : le verre est cristallisé. D'après la littérature, les pics intenses situés à -88,1 et - 80,0 ppm peuvent être attribués respectivement à l'hexacelsiane ($\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_8$) [Kre-01] et aux métasilicates de baryum (BaSiO_3) [Mon-12] et de calcium (CaSiO_3) [Lib-92]. Le dernier pic intense situé vers - 75,9 ppm peut raisonnablement être attribué à la dernière phase observée par DRX dans l'étude précédente c'est-à-dire l'orthosilicate $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_4$. Nous pouvons également noter la présence systématique d'autres pics moins intenses (-82,3 et -91,0 ppm) ainsi que d'épaulements aux pieds des trois bandes de résonances les plus intenses. Nous pouvons émettre l'hypothèse que pendant le traitement thermique il y a formation de solutions solides (avec des échanges Ba/Ca dans les structures cristallines) mais que celles-ci se sont avérées être en trop faible quantité pour être observées avec les limites de détection de la DRX.

En ce qui concerne le noyau ^{27}Al , le spectre RMN avant cristallisation présente une bande large asymétrique (typique d'un noyau quadripolaire) dont le maximum est situé aux alentours de 55,0 ppm induite par le désordre chimique et géométrique du réseau vitreux. Après traitement thermique, nous pouvons observer un affinement de cette bande qui atteste de la réorganisation du réseau. Cette bande de résonance centrée vers - 56,3 est attribué aux Al en coordinence 4 de l'hexacelsiane.

Cette étude RMN confirme les observations de la DRX et est même complémentaire en ce qui concerne l'observation de phases mineures. On notera également que les spectres RMN des échantillons cristallisés indiquent qu'il reste très peu de phase amorphe. En ce qui concerne les couches minces, il n'est malheureusement pas possible actuellement de réaliser des mesures car la quantité d'échantillon est trop faible. Une autre thèse est en cours pour développer des méthodes RMN plus sensibles adaptées à des revêtements en couches minces.

Dans le cas du verre en couche mince, l'analyse par diffraction X montre que l'évolution structurale, lors de la cristallisation, diffère fortement de ce qui a pu être observé pour le verre massif. En effet, dans un

premier temps nous observons la formation d'une structure métastable de silicate de baryum ($Ba_3Si_5O_{13}$) de motif $0,8 Q_3 / 0,2 Q_2$ ainsi que la formation de Ca-hexalcelsian de motif Q_4 . La formation simultanée de ces phases permet globalement de garder une unité structurale en Q_3 . Par la suite, lorsque la température atteint $960^\circ C$, la phase métastable disparaît et semble agir comme germe de cristallisation (figure IV-8) pour la formation d'une phase plus stable de silicate de baryum ($BaSi_2O_5$). Celle-ci, de structure Q_3 , est largement majoritaire à la fin du traitement thermique. Nous pouvons également constater la croissance de l'hexacelsian de calcium jusqu'à une heure de traitement à $960^\circ C$. Il semble donc que les motifs structuraux des phases cristallines restent plus proches de ceux du verre initial (Q_3). Au regard du nombre important de paramètres qui peuvent influencer sur le processus de cristallisation, il n'est pas facile d'expliquer les différences observées lors de la cristallisation du verre sous forme massive et de couche mince. Si on se limite à des arguments structuraux, on peut suggérer que le réseau vitreux en couche mince a plus de difficulté à se réorganiser, ce qui induit une évolution vers des phases de structure similaire au réseau initial en Q_3 , alors que le verre massif se réorganise en Q_4 puis en Q_2 selon une séquence plus proche des phases stables selon des critères thermodynamique ou cinétique. Par ailleurs, on ne peut pas exclure qu'il se produise une réaction avec le substrat de silicium à haute température (diffusion du silicium et/ou oxydation par voie sèche) qui favoriserai l'apparition de phases plus riche en élément silicium comme observé.

La figure IV-11 résume les principaux résultats obtenus lors de cette étude. De manière non quantitative, la largeur des cases exprime la proportion d'une phase cristalline par rapport aux autres.

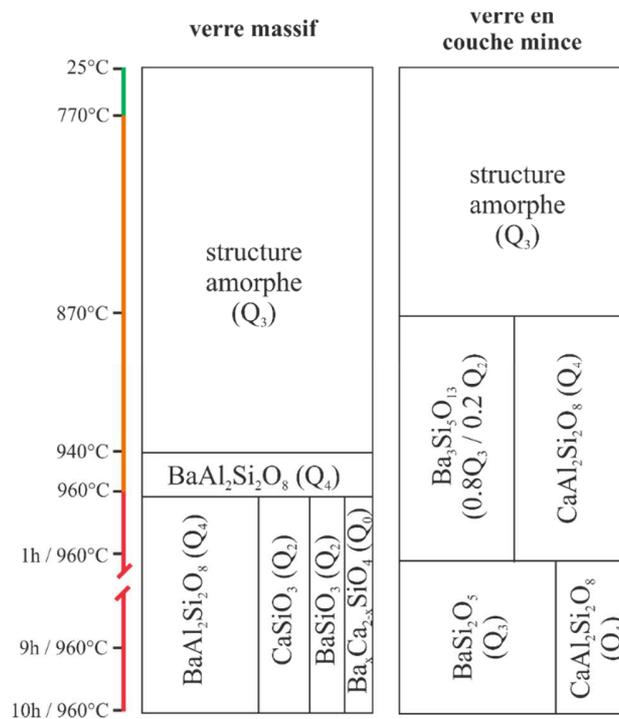


Figure IV-11 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus lors l'étude de la cristallisation du verre Vsh1 sous forme massive et en couche mince

II. COMPORTEMENT DES REVÊTEMENTS AUTO-CICATRISANTS EN TEMPERATURE

En première estimation, en nous basant sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les verres d'alumino-silicate [Lep-13] (de l'ordre de 10^{-19} m²/s) et l'épaisseur de la couche vitreuse de nos revêtements (de l'ordre de 150 nm), ces derniers pourraient être fonctionnels pendant quelques centaines d'heures. Néanmoins, ces matériaux sont régulièrement sujets à des problèmes de délaminage, induits généralement par la différence de Coefficients d'Expansion Thermique (CET) entre le substrat et la couche déposée, lorsqu'ils subissent des cycles thermiques. Dans cette partie, nous nous proposons donc d'apporter quelques éléments de réponse sur la tenue de nos revêtements soumis à des cycles entre l'ambiante et 700°C. Pour cela, des observations par microscopie optique et des analyses par ToF-SIMS ont été réalisées sur des revêtements élaborés par EB-PVD avant et après traitement thermique. Afin d'avoir des temps de manipulations raisonnables, nous avons fixé le nombre de cycles thermiques à cinq. L'influence de la température de dépôt et la nature du substrat sera également étudiée.

II.1. CAS DES REVÊTEMENTS DEPOSES SUR SUBSTRAT DE SILICIUM

Dans cette partie, les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium à température ambiante et à 250°C. Les revêtements sont composés de deux couches de verre et d'une couche de VB de l'ordre de 150 nm chacune.

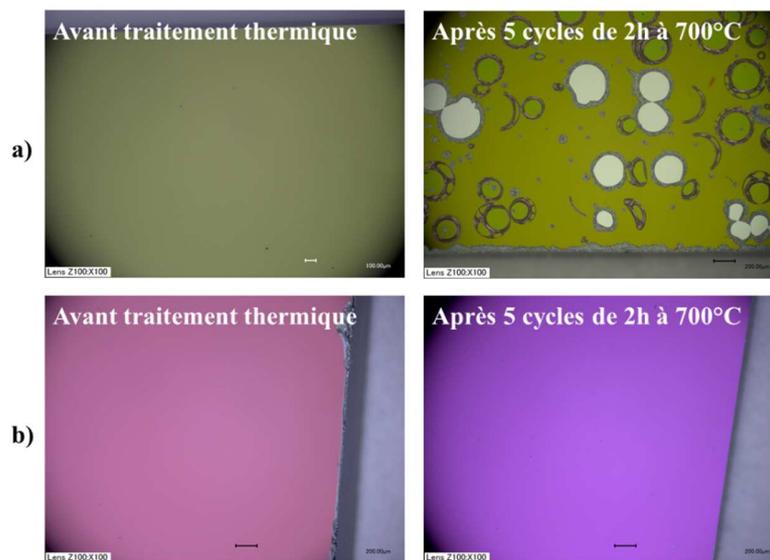


Figure IV-12 : Micrographies optiques (x 200) de revêtements auto-cicatrisants élaborés par EB-PVD à (a) température ambiante et (b) 250°C avant et après cinq cycles thermiques entre l'ambiante et 700°C (avec maintien à 700°C pendant 2h lors de chaque cycle thermique)

Nous pouvons observer sur les micrographies présentées figure IV-12 que les dépôts avant traitement thermique sont uniformes pour les deux températures utilisées. La différence de couleur entre ces deux échantillons peut s'expliquer par une légère variation d'épaisseur de ces revêtements. Pour l'échantillon élaboré à température ambiante (figure IV-10-a), nous pouvons constater qu'après cinq cycles thermiques le revêtement a subi de nombreux dommages. Les bourrelets de couleur grisâtre sont attribués à l'oxydation de l'agent cicatrisant qui a dû survenir après fissuration du matériau et remonter en surface. Les cercles blancs/jaunes sont le résultat de l'éclatement du revêtement. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les coefficients d'expansion thermique du silicium et du verre sont éloignés (de l'ordre de $9,1$ et $2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivement pour le verre et le silicium). Pour les revêtements déposés à 250°C (figure IV-10-b), contrairement au cas précédent, les micrographies ne montrent pas de détérioration du matériau. Seul un changement de coloration est observé et peut être engendré par un changement de luminosité lors de l'observation ou une modification de la rugosité de surface. L'augmentation de la température lors de l'élaboration semble, ici, être un paramètre très important qui influe grandement sur la tenue des revêtements. Ce premier résultat par observations optiques est très encourageant et atteste d'une certaine cohésion de nos couches, du moins dans le cas où elles sont déposées à 250°C . Cependant, cette technique d'observation peut ne pas rendre compte d'éventuels phénomènes de diffusion et ainsi garantir que l'intégrité de nos revêtements soit conservée. C'est pourquoi nous avons poursuivi notre étude par des analyses par ToF-SIMS avant et après les cycles thermiques pour l'échantillon élaboré à 250°C . Ces résultats sont présentés en figure IV- 13 : les profils en profondeur des différents éléments sont représentés. Les lignes horizontales en pointillés représentent les lignes de bases (au niveau de cette ligne, la quantité de matière de l'élément considérée est nulle). Nous pouvons constater qu'avant traitement thermique, les éléments sont globalement répartis de façon homogène dans les différentes couches avec des interfaces nettes. Aux niveaux des interfaces, des fluctuations sont liées à des aspects instrumentaux. On relate aussi la pollution de la couche de VB par l'aluminium (voir chapitre II-IV). Après avoir subi les cycles thermiques, nous pouvons noter que le revêtement est quasiment inaltéré : la structure en trois couches est toujours observée. Nous pouvons toutefois noter une diffusion du calcium et du baryum dans la couche de VB.

Ces résultats sont très encourageants et peuvent attester de la bonne tenue des revêtements qui conservent leur structure trois couches cela après cinq cycles thermiques de l'ambiante à 700°C (avec maintien à 700°C lors de chaque cycle thermique). Cependant, les études présentées ici sont limitées en temps et nécessitent d'être poursuivies sur un nombre de cycles plus importants pour savoir si la diffusion observée entre les couches se poursuit.

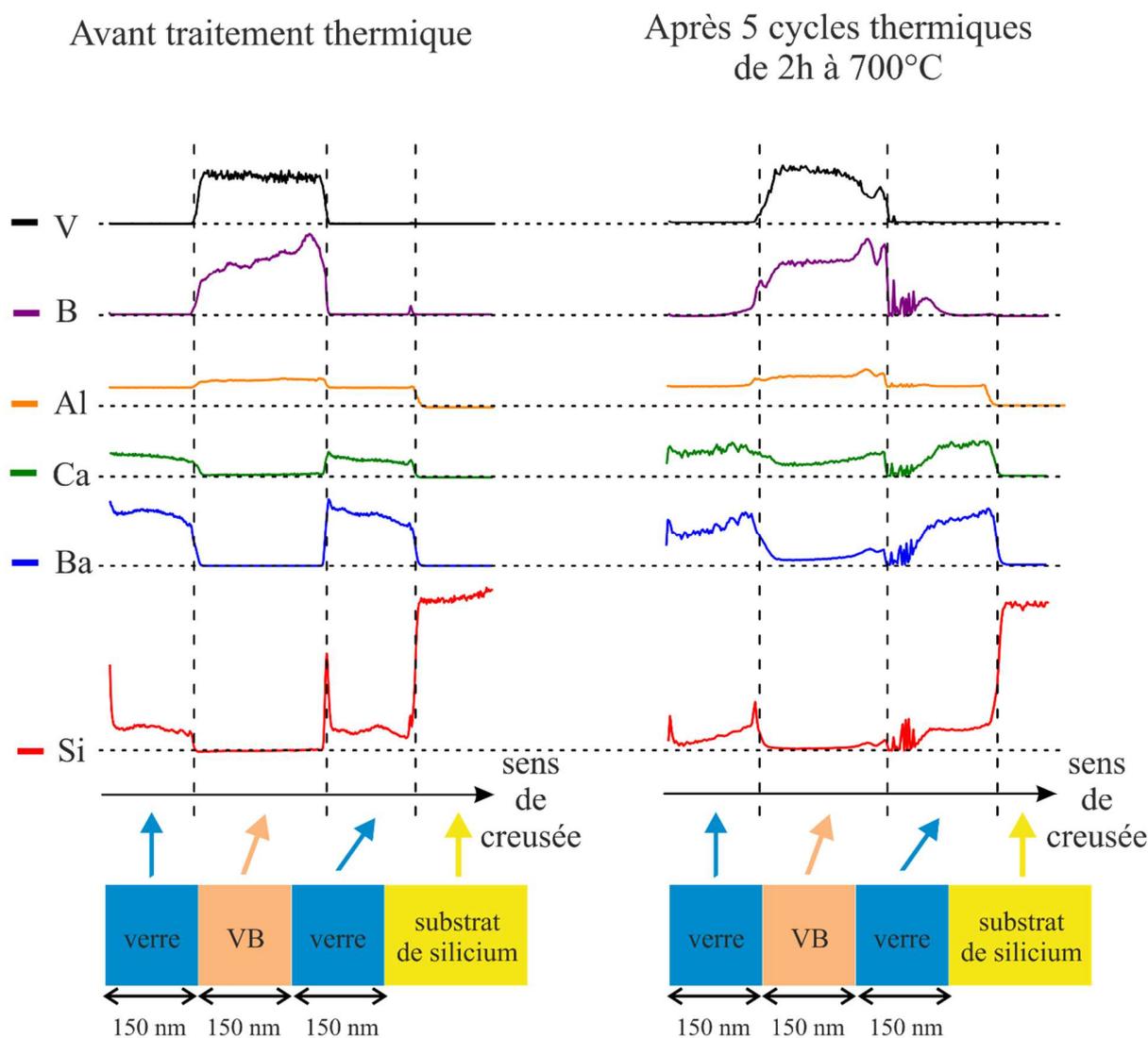


Figure IV-13 : Profils ToF-SIMS d'un revêtement auto-cicatrisant élaboré par EB-PVD à 250°C sur un substrat de silicium avant et après cinq cycles thermiques

II.2. CAS DES REVETEMENTS DEPOSES SUR SUBSTRAT DE CROFER®

Afin de se rapprocher du côté applicatif de nos travaux, nous avons élaboré des revêtements sur des substrats de Crofer®. Cet alliage est un acier réfractaire couramment utilisé pour les dispositifs de type pile à combustible SOFC. Il s'auto-protège par la formation d'une couche d'oxyde de chrome. Notre verre Vsh1 avait été développé initialement pour des scellements utilisant le Crofer®, le verre avait donc été formulé avec un CET proche de celui de cet acier. Ainsi, dans ce cas, le risque de décollement de la couche lors de contraintes thermiques devrait être diminué. Ici, la même démarche d'étude a été mise en œuvre pour évaluer

le comportement en température de ces revêtements. Pour ces derniers, les conditions de synthèse sont maintenues identiques au cas présenté précédemment et cela avec une température de dépôt de 250°C. Sur la micrographie avant traitement thermique (figure IV-14), nous pouvons observer que le revêtement semble se déposer de façon moins homogène sur cet alliage en comparaison avec le silicium. Ceci peut s'expliquer par une différence de rugosité entre ces deux matériaux qui est de l'ordre du nanomètre pour le silicium et du micromètre pour le Crofer®. Des stries peuvent être observées et reflètent la morphologie de surface du substrat. Après les cinq cycles thermiques, la micrographie indique une détérioration significative du revêtement. En effet, nous pouvons observer une oxydation du revêtement largement accentuée suivant les stries. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le substrat n'a pas été totalement recouvert du revêtement au niveau de ces zones les plus accidentées, permettant l'oxydation de l'alliage. Néanmoins, des zones moins affectées par ce phénomène attestent du maintien du revêtement. Par la suite, nous avons donc analysé ces zones par ToF-SIMS afin de pouvoir évaluer la qualité des revêtements non affectés par la rugosité du substrat. Ces résultats sont reportés en figure IV-15. De même que dans le cas précédent, les lignes horizontales en pointillés représentent les lignes de bases des éléments (au niveau de cette ligne, la quantité de matière de l'élément considérée est nulle).

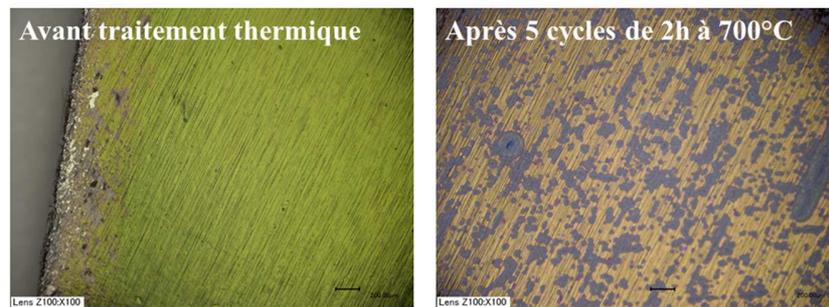


Figure IV-14 : Micrographies optiques (x 200) d'un revêtement auto-cicatrisant élaborés par EB-PVD à 250°C avant et après cinq cycles thermiques entre l'ambiante et 700°C (avec maintien à 700°C pendant 2h lors de chaque cycle thermique)

Avant traitement thermique, nous pouvons observer que les différents éléments sont globalement bien répartis. Toutefois, une présence anormale de fer et de chrome est à signaler au sein de la couche de VB, pouvant venir d'un problème lié à la méthode de dépôt. Après les cinq cycles thermiques, et cela malgré la détérioration du revêtement observée par microscopie, celui-ci semble garder une certaine intégrité. En effet, nous pouvons toujours distinguer les trois couches avec une répartition des éléments globalement homogène. Nous pouvons noter également une diffusion du bore vers le substrat. Malgré une détérioration à l'échelle macroscopique du revêtement lors de cycles thermiques, celui-ci semble localement plutôt bien répondre aux contraintes thermiques appliquées. La rugosité du substrat semble donc être ici un frein

technologique pour l'application de revêtement de cette dimension. La même démarche d'étude mériterait d'être reprise mais cette fois sur un substrat « applicatif » avec une rugosité plus faible pour évaluer l'efficacité de nos revêtements ou de trouver une autre méthode de dépôt.

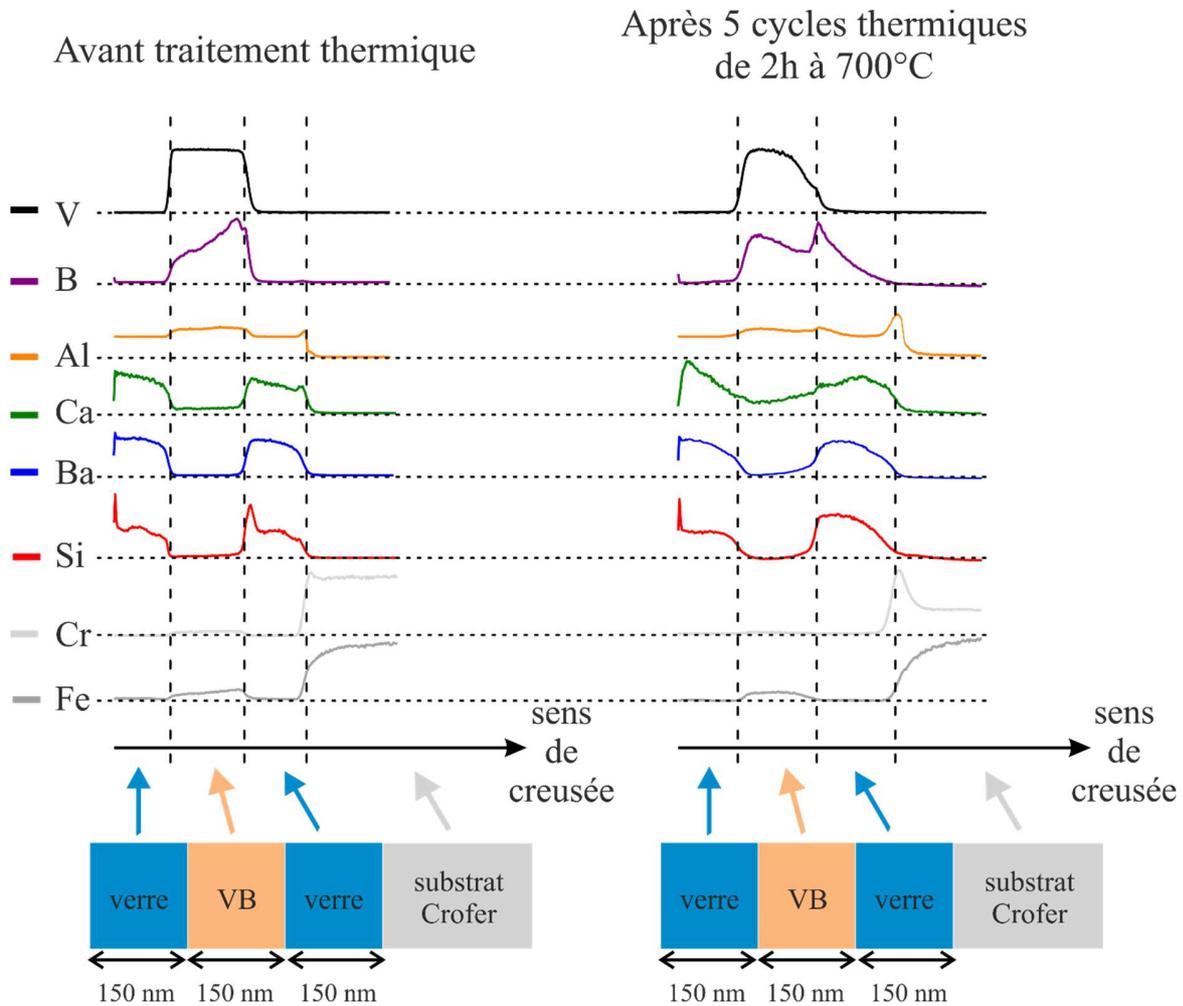


Figure IV-15 : Profils ToF-SIMS d'un revêtement auto-cicatrisant élaboré par EB-PVD à 250°C sur un substrat de Crofer® avant et après cinq cycles thermiques

Dans ce chapitre, au moyen de la diffraction des rayons X, nous avons pu mettre en évidence des différences de comportement lors de la cristallisation du verre selon sa forme (massive ou couche mince). Une explication à ces observations, si on se limite à des arguments structuraux, pourrait être que le réseau vitreux en couche mince a plus de difficulté à se réorganiser, ce qui induit une évolution vers des phases de structure similaire au réseau original en Q₃, alors que le verre massif se réorganise en Q₄ puis en Q₂ selon une séquence plus proche des phases stables selon des critères thermodynamique ou cinétique. Néanmoins, au regard du nombre important de paramètres qui peuvent influencer sur le processus de cristallisation, il n'est pas facile d'expliquer les différences observées lors de la cristallisation du verre sous forme massive et de couche mince.

Nous avons également évalué la tenue en température des revêtements auto-cicatrisants élaborés par EB-PVD en fonction de la température de dépôt et de la nature du substrat. Dans le cas où le matériau est déposé sur du silicium, nous avons pu constater que l'augmentation de la température lors du dépôt est bénéfique à l'adhésion entre la couche et le substrat et permet de stabiliser l'intégrité du revêtement après cinq cycles thermiques de l'ambiante à 700°C. Pour les revêtements déposés sur un substrat d'alliage (Crofer[®]), nous avons pu observer que sa rugosité trop importante vis-à-vis de l'épaisseur du revêtement ne permet pas un recouvrement total de la surface, ce qui laisse apparaître des sites d'oxydation préférentiels. Toutefois, dans les zones saines après les cycles thermiques, nous avons pu observer que l'intégrité du revêtement est globalement maintenue.

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de ce travail de thèse étaient : (i) étendre les compétences en auto-cicatrisation de matériaux vitreux à des dispositifs en couches minces (revêtements) ; (ii) aborder l'étude de l'organisation structurale du réseau vitreux en couches minces, sur laquelle très peu de travaux sont reportés dans la littérature.

Afin de répondre à ces objectifs, des revêtements auto-cicatrisants élaborés par alternance de couches minces vitreuses et d'agents cicatrisants ont été synthétisés puis étudiés. Ce travail de thèse s'est articulé en trois parties.

Dans une première partie nous avons étudié séparément les conditions de dépôt d'une part de couches minces vitreuses et d'autre part d'agent cicatrisant (VB), Nous avons pour cela mis en œuvre deux techniques, à savoir l'ablation par laser pulsé (PLD) et l'évaporation par bombardement électronique (EB-PVD). Ici, l'objectif était d'optimiser les conditions de synthèse lors du dépôt pour garantir la qualité de nos films minces afin de pouvoir élaborer ensuite nos revêtements auto-cicatrisants composites. Pour les dépôts PLD, nous avons montré qu'avec (i) une distance cible-substrat fixée à 5,5 cm ; (ii) une pression au sein de l'enceinte aux alentours de 10^{-5} mbar et (iii) une énergie laser de 225 mJ, les films minces vitreux présentent une très bonne conservation de la stœchiométrie du matériau de départ ainsi qu'une bonne homogénéité de la couche. Au moyen d'une étude structurale préliminaire par spectroscopie InfraRouge, nous avons pu également observer que l'augmentation de la température permet de se rapprocher de la structure du matériau massif. Pour les dépôts des couches minces vitreuses par EBPVD, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des matériaux minces homogènes et de composition similaire au matériau massif de départ. Nous avons également pu observer que la température de dépôt semble influencer sur la porosité des films minces. Les études menées sur la caractérisation des dépôts de borure de vanadium (agent cicatrisant) ont montré une bonne homogénéité des couches obtenues au moyen des techniques d'élaboration PLD et EB-PVD. Les deux éléments, bore et vanadium, sont répartis globalement de façon homogène en surface et en épaisseur.

Dans une seconde partie, en nous appuyant sur les paramètres de synthèse optimaux définis dans notre première partie, nous avons élaboré des revêtements multicouches de très bonne qualité, et cela par les deux techniques de dépôts. Les couches présentent en effet une très bonne homogénéité et une parfaite continuité avec les substrats. Par la suite, au moyen de la microscopie électronique environnementale à haute

Conclusion générale

température (MEBE-HT), nous avons mis en évidence l'efficacité du procédé d'auto-cicatrisation de nos revêtements par oxydation des couches d'agent cicatrisant. Les oxydes fluides formés lors de cette étape s'écoulent dans la fissure ce qui conduit à la guérison du matériau. Au moyen d'une méthode originale (FIB) qui a constitué à creuser des fissures de taille contrôlée, nous avons montré que le procédé était efficace pour des fissures jusqu'à 250 nm de largeur. Nous avons également constaté que l'augmentation du nombre de couches d'agent cicatrisant, sans augmenter la quantité de matière, permet d'augmenter significativement la vitesse de guérison de ces matériaux.

Dans une troisième partie, nous nous sommes consacrés au comportement en température des films minces. Dans un premier temps, par diffraction des rayons X en température (DRX-HT), nous avons pu mettre en évidence des différences d'évolution structurale lors de la cristallisation du verre selon qu'il soit sous forme massive ou en couche mince. Cependant, au regard du nombre important de paramètres qui peuvent influencer le processus de cristallisation, il est difficile de conclure sur ces différences observées lors de la cristallisation. Néanmoins, en se limitant à des arguments structuraux, nous avons suggéré que le réseau vitreux en couche mince a plus de difficulté à se réorganiser, ce qui induit une évolution vers des phases de structure similaire au réseau original en Q₃, alors que le verre massif se réorganise en Q₄ puis en Q₂ selon une séquence plus proche des phases stables selon des critères thermodynamiques ou cinétiques. Dans un second temps, nous avons étudié la tenue des revêtements auto-cicatrisants soumis à des cycles thermiques entre l'ambiante et 700°C. Dans le cas où le dépôt est réalisé sur un substrat de silicium, nous avons pu observer qu'une augmentation de la température de dépôt améliore significativement l'adhésion entre la couche et le substrat. Ainsi après dix cycles thermiques, l'intégrité du revêtement auto-cicatrisant était conservée. Lorsque le revêtement est déposé sur un substrat d'acier de type Crofer[®], nous avons pu observer une forte oxydation de celui-ci. Celle-ci s'explique par une rugosité du substrat trop importante vis-à-vis de l'épaisseur de notre revêtement, qui se manifeste par la présence de zones « nues » après le dépôt. Celles-ci sont alors des sites préférentiels pour les phénomènes d'oxydation.

A l'issue de nos travaux, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des revêtements auto-cicatrisants efficaces dans la mesure où les paramètres de synthèse sont optimisés. Nous avons mis en évidence toutefois que des revêtements ultraminces ne pourront être réalisés que si le substrat est adapté, et en particulier que s'il présente une rugosité très faible. C'est une limitation pour une application de nos matériaux, néanmoins cela ne remet pas en cause l'efficacité du procédé d'auto-cicatrisation en lui-même. D'autres méthodes de dépôt moins dépendantes de la rugosité du substrat pourraient être étudiées, comme par exemple des voies sol-gel.

Même si en accord avec la DGA nos travaux ne visaient pas d'application particulière (de manière à pouvoir nous focaliser sur le concept d'auto-cicatrisation), il serait intéressant de confronter maintenant ces revêtements innovants à des conditions environnementales proches d'une application. Ainsi, nous pourrions obtenir notamment des informations en termes de durabilité chimique, de stabilité thermique et de tenue mécanique de ces matériaux.

Un deuxième point réside dans l'intérêt de travailler avec du verre, qui offre la possibilité d'en moduler la composition de manière quasi-infinie. Ainsi, en fonction de l'application visée, il sera possible de formuler des verres en adéquation avec les propriétés recherchées comme le coefficient d'expansion thermique (CET), les propriétés optiques, ou même la coloration. De plus, la technique de dépôt par couches successives permet de réaliser des gradients de composition du verre entre les différentes couches du revêtement, voire même de réaliser un revêtement multifonctionnel avec des propriétés variables selon les couches déposées. Ces potentialités mériteraient d'être explorées.

Ensuite, il nous semble aussi que l'aspect cristallisation mériterait d'être approfondi. Nos résultats montrent un comportement particulier des couches en comparaison au verre massif, il serait intéressant de comprendre pourquoi. De plus, en contrôlant cette cristallisation, on pourrait réaliser des revêtements de type vitrocéramique dont les propriétés mécaniques seraient probablement meilleures que celles des verres.

Enfin, sur un plan plus fondamental, la caractérisation de verres en couches minces reste un challenge. Nous avons pu obtenir quelques résultats, qu'il serait intéressant d'approfondir. Nous sommes toutefois confrontés à une difficulté expérimentale car très peu de techniques permettent de sonder la structure des réseaux vitreux sur des échantillons de taille nanométrique. On peut mentionner qu'une autre thèse est en cours au laboratoire pour développer des méthodes de RMN plus sensibles afin de pouvoir exploiter les énormes possibilités sur des revêtements en couches de taille nanométrique, voire pourquoi pas approcher la structure de réseaux vitreux quasiment bidimensionnels.

A l'issue de nos travaux, on peut aussi se poser la question du devenir du concept des verres auto-cicatrisants. Après des verres massifs dans lesquels sont dispersés des particules cicatrisantes, puis des verres en couches minces alternées avec des couches cicatrisantes, peut-on imaginer une autre configuration ? Au regard de ce qui est développé pour les matériaux polymériques, il serait intéressant de proposer une solution auto-cicatrisante basée sur un réseau de vaisseaux, à l'instar des vaisseaux sanguins qui amènent les agents cicatrisants à l'endroit d'une coupure. Il nous semble qu'il y a là encore du potentiel de développement d'idées originales pour les verres auto-cicatrisants.

REFERENCES:

- [Ald-00] Aldea C.M., Song W.J., Popovics J.S., Shah S.P., *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12, (2000) 92-96
- [Bar] <http://cnx.org/content/m25495/latest/>
- [Bes-85] Bessot J.J., *Techniques de l'Ingénieur*, M1655, (1985)
- [Ber-04] Bermatz K., Thèse de doctorat, Université de Pittsburg (2004)
- [Ber-09] Berbecaru C., Alexandru H.U., Ianculescu A., Popescu A., Socol G., Sima F., Mihailescu I., *Applied Surface Science*, 255, (2009) 5476–5479
- [Bri-81] Brinker C.J., Mukherjee S.P., *Thin Solid Films*, 77, (1981) 141-148
- [Bon-07] Bond I.P., Trask R.S., Williams G.J., *Composites Part A*, 38, (2007) 1525-1532
- [Cas-13] Castanié S., *Matériaux auto-cicatrisants pour applications hautes températures*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2013)
- [Che-02] Chen X., Dam A., Ono K., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., Wuld F., *Science*, 295 (2002) 1698-1701
- [Che-03] Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R., *Macromolecules*, 36 (2003) 1802-1807
- [Cho-98] Chou I.A., Chan H.M., Harmer M.P., *Journal of the American Society*, 78, (1998) 567-571
- [Chr-03] Chrisey, D.B., G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (2003)
- [Chu-04] Chung C.M., Roh Y.S., Cho S.Y., Kim J.G., *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 3982-3984
- [Chu-95] Chu M.C., Sato S., Kobayashi Y., Ando K., *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 18 (1995) 1019-1029
- [Coi-10] Coillot D., *Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2010)
- [Coi-11] Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., *Advanced Engineering Materials*, 13 (2011) 426-435
- [Cor-14] Cornu L., *Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2014)
- [Cui-15] Cui H., Kardani O., Waiching T., *Construction and Building Materials*, 81, (2015) 233-247
- [Dal-99] D'Alessio L., Teghil R., Zaccagnino M., Zaccardo I., Ferro D., Marotta V., *Applied Surface Science*, (1999) 138–139, 527–532
- [Dan-06] Danek V., *Physico-chemical analysis of molten electrolytes*, Ed. Elsevier B.V. (2006)
- [Des-14] Desfeux R., Roussel P., Chambrier M.H., Pouhet R., Ferri A., Saitzek S., Bayart A., *Thin Solid Films*, volume 553, (2014) 71-75

Références

- [Die-98] Dietsch, R., T. Holz, H. Mai, C.F. Meyer, R. Scholz, B. Wehner, *Applied Surface Science*, 127-129, (1998) 451-456
- [Die-02] Dietsch, R., T. Holz, D. Weißbach, R. Scholz, *Applied Surface Science*, 197-198, (2002) 169-174
- [Dis-82] Dislich H., Hinz P., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, (1982) 11-16
- [Doe-04] Doeswijk L.M., Rijnders G., Blank D.H.A., *Applied Physics*, 78 (2004) 263-268
- [Dur-83] Duret C., Pichoir R. *Protective Coatings for High Temperature Materials: Chemical Vapour Deposition and Pack Cementation Processes*, In: *Coatings for high temperature applications*, Ed Lang E (1983)
- [Eas-82] Easler T.E., Bradt R.C., Tressler R.E., *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (1982) 317-320
- [Ebe-45] Ebelmen J.J., Sur une production artificielle de silice diaphane, *Comptes Rendus Académie des Sciences Française*, 19 (1844) 398
- [Edv-99] Edvardsen C., *American Concrete Institute Materials Journal J*, 96, (1999) 448-454
- [Esa-14] Esashi M. and *al.*, *Journal of Biomedical Materials Research*, 120B, (2014)
- [Fer-05] Fergus J.W., *Journal of Power Sources*, 147, (2005) 46-57
- [Flo-08] Floroian L., Savu B., Stanciu G., Popescu A.C., Sima F., Mihailescu I.N., Mustata R., Sima L.E., Petrescu S.M., Tanaskovic D. Janackovic D., *Applied Surface Science*, 255, (2008), 3056–3062.
- [Foc-14] Focsa C., Cimpoesu N., Nazabal V., Nemeč P, Olivier M., Gurli S., Mihaila I., Dascalu G., Pompilian O.G., *Applied Physics A*, 117, (2014) 197-205
- [For-12] Fortunato E., Barquinha P., Martins R., *Advanced materials*, 24, (2012) 2945-2986
- [Fra-49a] Franck, F.C., Van der Merwe, *One-dimensional dislocation; I. Static theory*. Proceedings of the Royal Society, 1949. A(198): p. 205-215
- [Fra-49b] Franck, F.C., Van der Merwe, *One dimensional dislocation; II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth*. Proceedings of the Royal Society, 1949. A(198): p. 216-225
- [Flo-06] Flores J., Valdez S., Schorr M., Olaya J., *Anti-corrosion Methods and Materials*, 53, (2006), 88-94
- [Gam-05] Gambel E., Bansal N., *Journal of Power Sources*, 147, (2005) 107-115
- [Gau-07] Del Gaudio P., Behrens H., Deubener J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 223-236
- [Gef-39] Geffcken W., Berger E., Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser, Deutsches Reichspatent, assigned to Jeanaer Glaswerk Schott & Gen. Jeana 736 411
- [Gei-12] Geiker M., Wu M., Johannesson B., *Construction and Building Materials*, 28, (2012) 571-583
- [Gho-09a] Ghosh B., Urban M., *Science*, 323 (2009) 1458-1460
- [Gho-09b] Ghosh S.K., *Self Healing Materials: Fundamentals, design Strategies and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2009)

- [**Gir-11**] Girard R., Faivre A., Despetis F., *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 2402-2407
- [**Gui-10**] Guillemot F., *couches poreuses de silice structures par des latex: structure, propriétés mécaniques et applications optiques*, Thèse de doctorat, Saint-Gobain Recherche (2010)
- [**Gyo-07**] Gyorgy E., Grigorescu S., Socol G., Mihailescu I.N., Janackovic D., Dindune A., Kanepe Z., Palcevskis E., Zdrentu E.L., Petrescu S.M., *Applied Surface Science*, 253, (2007), 7981–7986.
- [**Ham-13**] Hamnabard Z., Rezazadeh L., Baghshahi S., Nozad Golikand A., *Ionics*, (2013)
- [**Han-09**] Hansen C.J., Wu W., Toohey K.S., Sottos N.R., White S.R., Lewis J.A., *Advanced Functional Materials*, 21 (2009) 4143-4147
- [**Hay-07a**] Hayes S., Zhang W., Branthwaite M., Jones F., *Macromolecules*, 41, (2007) 5203-5209
- [**Hay-07b**] Hayes S., Jones F., Marshiya K., Zhang W., *Composites A*, 38, (2007) 1116-1120
- [**Hew-05**] Hewak W., Mairaj A., Huang C., Eason W., Grivas C., *Journal of American Ceramic Society*, 88, (2005) 2451-2455
- [**Hic-05**] Hicks R.F., Nowling G.R., Yajima M., Babayan S.E., Moravej M., Yang X., Hoffman W., *Plasma Sources Science and Technology*, 14 (2005) 477-484
- [**Hid-03**] Hidalgo H., *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumines dans une post-décharge micro-onde*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003)
- [**Hol-89**] Holden M.K.C., Frechette V., *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 11 (1989) 2189-2193
- [**Hua-04**] Huang C., Hewak D., *Optical Society of America*, 12, (2004) 2501-2506
- [**Hua-15**] Huang W-C., Chang S-H., Chen M-J., Duh J-G., Chu J.P., Chen C-Y., Li T-H., Shiao A-S., Tsai P.H., Jang J.S-C., *Intermetallics*, 65, (2015) 56-60
- [**Hye-04**] Hyeong Tag Jeon, *Thin film LED*, US 6744196 B1, (2004)
- [**Iso-15**] http://www.iso.org/iso/fr/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=51240
- [**Jac-94**] Jackson T., Palmer S., *Journal of Physics D : Applied Physics*, 27, (1994) 1581-1594
- [**Kal-07a**] Kalista S., Ward T., Oyetunji Z., *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 14, (2007) 391-397
- [**Kal-07b**] Kalista S., Ward T., *Journal of The Royal Society Interface*, 4, (2007) 405-411
- [**Kal-09**] Kalman E., Kokenyesi S., Lytvyn P.M., Takats V., Nagy P.M., Trunov M.L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, (2009) 1993-1997
- [**Kat-07**] Katsuhiko M., Kunihiro T., Hisao U., *Japanese Journal of Applied Physics*, 43, (2007), 5780-5781
- [**Ker-70**] Kern W., Heim R., *Journal of Electrochemical Society*, 117, (1970) 564-568
- [**Koo-94**] Kools J.C.S., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, (1994)
- [**Kre-01**] Kremenovic A., Djordjevic J., Dondur V., Dimitrijevic R., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, (2001) 1560-1565

Références

- [**Kre-03**] Krebs, H.U., M. Weisheit, J.Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback, *Advances in Solid State Physics*, 43, (2003) 505-518
- [**Lad-07**] Ladwig A., Babayan S., Smith M., Hester M., Highland W., Koch R, Hicks R., *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6460-6464
- [**Lan-70**] Lange F.F., *Journal of the American Ceramic Society*, 53, (1970) 290
- [**Lan-89**] Lange P., *Journal of Applied Physics*, 66, (1989) 201–204
- [**Lel-07**] Lelievre J.F., *Elaboration de SiNx:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007)
- [**Lep-13**] Lepke M., Fielitz P., Borchardt G., *Physics Chemistry Glasses*, 54, (2013) 15-19
- [**Li-07**] Li J., Luo R., Lin C., Bi Y., Xiang Q., *Carbon*, 45, (2007) 2471-2478
- [**Li-98**] Li V.C., Lim Y.M., Chan Y.W., *Composites Part B-Engineering*, 29 (1998) 819-827
- [**Li-14**] Li Y., Wang C., Yao Z., Kim H.K., Kim N.Y., *Nanoscale Research Letters* 9 (2014) 530-537
- [**Lib-92**] Libourel G., Geiger C.A., Merwin L., Sebald A., *Chemical Geology*, 96, (1992) 387-397
- [**Lid-03**] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, CRC Press, 2003
- [**Lis-04a**] Liste S., Serra J., Gonzalez P., Serra C., Borrajo J.P., Chiussi S., Leon B., Perez-Amor M., *Applied Physics A*, 79, (2004), 983-986
- [**Lis-04b**] Liste S., Serra J., Gonzalez P., Borrajo J.P., Chiussi S., Leon B., Perez-Amor M., Garcia Lopez J., Ferrer F.J. Respalda M.A., *Thin Solid Films*, 453-454, (2004), 219-223
- [**Liu-06**] Liu Y.L., Hsieh C.Y., *Journal of Polymer Science, Part A-1, Polymer Chemistry*, 44 (2006) 905-913
- [**Luo-09**] Luo X., Ou R., Eberly D, Singhal A, Viratyaporn W., Mather P., *Applied Materials and Interfaces*, 1, (2009) 612-620
- [**Mar-03**] Martino, M., A.P. Caricato, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Jha, M. Ferrari, M. Mattarelli, *Thin Solid Films*, 433, (2003) 39-44.
- [**Mce-98**] McElhanev KW, Vlassak JJ, Nix WD, *Journal of Material Researchs*, 13 (1998)
- [**Mon-12**] Montagne L., Kothiyal G.P., Madhumita G., Babita T., Kuldeep S., Ananthanarayanan A., *Journal of Advanced Ceramics*, 2, (2012) 110-129
- [**Mou-10**] Moualkia H., *Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium*, Thèse de doctorat, Université de Mentouri (2010)
- [**Mov-69**] Movchan B.A., Demchisin A.V., *Physics of Metals and Metallography*, 28, (1969) 83-85
- [**Muk-15**] Mukherjee S., Shepherd N.D., Mridha S., Arora H.S., Santos-Ortiz R., Das S., *Physica Status Solidi*, (2015) 1-6

- [Mus-14] Musgraves J.D., Watchtel P., McKinley J., Proceeding Sensors and Systems for Space Applications, vol. 9085 (2014)
- [Mys-82] Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A., The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma, reviews of Geophysics and Space Physics, 20, (1982) 353-383
- [Nam-10] Namwong P., Laorodphan N., Thiemsorn W., Jaimasith M., Wannakon A., Chairuangri T., Chiang Mai Journal Science, 37, (2010) 231-242
- [Nas-04] Naslain R., Guette A., Rebillat F., Paillet R., Langlais F., Bourrat X., Journal of Solid State Chemistry, 177, (2004) 449-456
- [Nii-93] Niihara K., Nakahira A., Sekino T., Materials Research Society Symposium Proceedings, 286, (1993) 405-412
- [Osa-09] Osada T., Nakao W., Takahashi K., Ando K., Journal of the American Ceramic Society, 92, (2009) 864-899
- [Par-05] Parkin I., Palgrave R., Journal of Materials Chemistry, 15, (2005), 1689-1695
- [Par-06] Parihar S.S., *High temperature seals for solid oxide fuel cells*. PhD dissertation, Cincinnati University, Cincinnati, OH (2006)
- [Pat-07] Patel N., Guella G., Kale A., Miotello A., Patton B., Zanchetta C., Mirengi L., Rotolo P., Applied Catalysis A: General 323 (2007) 18-24
- [Per-02] Perrone A., Zocco A., Cultrera L., Guido D., Journal of Applied Surface Sciences, (2002) 197-198, 251-256
- [Pod-13] Podor R., Pailhon D., Brau H.P., Ravaux J., Sample holder with integrated thermocouple, Patent WO2013011022 (2013)
- [Pop-09] Popescu A.C., Sima F., Duta L., Popescu C., Mihailescu I.N., Capitanu D., Mustata R., Sima L.E., Petrescu S.M., Janackovic D., Applied Surface Science, 255 (2009), 5486-5490
- [Pra-04] Pradel A., Vigreux C., Balan V., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 6, (2004) 875-882
- [Pra-09] Pradel A., Piarristeguy A., Frolet N., Ribes M., Journal of Non-Crystalline Solids, 355, (2009) 1969-1972
- [Pra-13] Pradel A., Arcondo B., Fontana M., Urena M.A., Piarristeguy A., Conde Garrido J.M., Journal of Non-Crystalline Solids, 377, (2013) 186-190
- [Que-07] Quemard L., Rebillat F., Guette A., Tawil H., Louchet-Pouillier C., Journal of the European Ceramic Society, 27, (2007) 2085-2094
- [Raj-11] Raj B., Krishnan R., Mudali K., Ningshen S., Surface and Coating technology, 205, (2011) 3961-3966

Références

- [**Raj-15**] Rajan S.T., Maruthamuthu S., Subramanian B., *International Journal of Nanomedicine*, 10, (2015) 17-29
- [**Rec-11**] Recommandation n° 2011/696/UE du 18/10/11 relative à la définition des nanomatériaux, http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/1639
- [**Ric-91**] Rice R.J., McCreery R.L., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 310 (1991) 127-138
- [**Rul-12**] Rullyani C. and *al.*, critical review on thin film metallic glasses, *Thin Solid Films*, 520, (2012) 5097-5122
- [**Sap-13**] Saporiti F., Juarez R.E., Audebert F., Boudard M., *Journal of Materials Research*, 16 (2013) 655-660
- [**Sch-10**] Schubert U.S., Hager M.D., Greil P., Leyens C., V.D. Zwaag S., *Advanced Materials*, volume 22 (2010) 5424-5430
- [**Sha-10**] Shao Z., S. Saitzek, P. Roussel, O. Mentré, F.P. Gheorghui, L. Mitoseriu, R. Desfeux, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 1652-1662
- [**She-04**] Shen J., Zheng Gai, Kirschner J., *Surface Science Reports*, 52 (2004) 163-218
- [**Shu-93**] Shuto K., Hattori K., Kitagawa T., Ohmori Y., Horiguchi M., *Electronics Letters*, 21, (1993) 139-141
- [**Sin-07**] Singh R.N., *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (2007) 134-144
- [**Sin-99**] Singer A.J., Clarck R.A.F., *New England Journal of Medicine*, 341 (1999), 738
- [**Slo-12**] Sloof W.G., Shibo L., Guiming S., Kees K., Sybrand V.D.Z., *Journal of the European Ceramic Society*, 32, (2012) 1813-1820
- [**Smi-65**] Smith H.M., A.F.T., *Journal Applied Optics*, 4, (1965) 147-148
- [**Smi-05**] Smith G.C., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 148 (2005) 21-28
- [**Sta-09**] Stan G.E., Morosanu C.O., Marcov D.A., I. Pasuk, Miculescu F., Reumont G., *Applied Surface Science*, 255 (2009), 9132-9138
- [**Sta-10**] Stan G.E., Pina S., Tulyaganov D.U., Ferreira J., Pasuk I., C.O. Morosanu, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21 (2010), 1047-1055
- [**Str-38**] Stranski, I.N., L. Krastanov, Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 146, (1938) p. 797-810.
- [**Tak-03**] Takahashi K., Yokouchi M., Lee S.K, Ando K., *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (2003) 2143-2147
- [**Tan-74**] N. Taniguchi, On the Basic Concept of Nano-Technology, Japan Society of Precision Engineering (1974)

- [**Teg-02**] Teghil R., D'Alessio L., Ferro D., Barinov S.M., *Journal of Materials Science Letters*, 21, (2002), 379–382
- [**Ter-07**] Ter Heide N., Schanlgen E., *Proceeding of 1st international conference of self-healing materials* (2007)
- [**The-03**] Therriault D., White S.R., Lewis J.A., *Nature Materials*, 2 (2003) 265-271
- [**Tho-74**] Thornton J.A., *Journal of Vacuum Science*, 11 (1974) 666
- [**Tho-77**] Thornton J.A., *Annual Review of Materials Science*, 7 (1977) 239-260
- [**Tho-95**] Thompson A.M., Chan H.M., Harmer M.P., *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 567-571
- [**Tho-00**] Thompson, C.V., *Annual Review of Materials Science*, 30, (2000) p. 159-190.
- [**Too-07**] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., *Nature Materials*, 6 (2007) 581-585
- [**Tit-13**] Tittelboom K.V., De Belie N., *Materials*, 6, (2013) 2182-2217
- [**Usi-05**] <http://www.usinenouvelle.com/article/la-matrice-ceramique-devient-autocicatrisante.N46486>
- [**You-08**] Youngblood J.P., Sottos N.R., *MRS Bulletin*, volume 33 (2008)
- [**Var-08a**] Varley R., Van Der Zwaag S., *Acta Materiala*, 56, (2008) 5737-5750
- [**Var-08b**] Varley R., Van Der Zwaag S., *Polymer Testing*, 27, (2008) 11-19
- [**Ver-12**] Shweta Verma S., Tirumala Rao B., Rai S., Ganesan V., Kukreja L.M., *Applied Surface Science*, 258, 11 (2012) 4898-4905
- [**Vir-01**] Viricelle J.P., Goursat P., Bahloul-Hourlier D., *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 607-614
- [**Wan-02**] Wang C.X., Chen Z.Q., Wang M., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13, (2002), 247–251
- [**Wan-14**] Wang J.Y., Soens H., Verstraete W., De Belie N., *Cement Concrete Research*, 56 (2014) 139-152
- [**Weg-91**] Wegner A., Brueck S., Wu A., *Ferroelectrics*, 116, (1991)
- [**Whi-01**] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S., *nature*, volume 409 (2001)
- [**Whi-07**] White S.R., Sottos N.R., Rule J.D., *Polymer*, volume 48, (2007) 3520-3529
- [**Whi-08**] White S.R., Sottos N.R., Blaiszik B.J., *Composites Science and Technology*, volume 68, (2008) 978-986
- [**Whi-10**] White S.R., Sottos N.R., Moore J.S., Olugebefola S.C., Kramer S.L.B, Blaiszik B.J., *Annual Review of Materials Research*, volume 40 (2010) 179-211

Références

- [**Yan-08**] Yang Z.H., Jia D.C., Zhou Y., Shi P.Y., Song C.B., Lin L., *Ceramics International*, 34, (2008) 317-321
- [**Yao-01**] Yao F., Ando K., Chu M.C., Sato S., *Journal of European Ceramic Society*, 21, (2001) 991-997
- [**Zar-82**] Zarzycki J., *Les verres et l'état vitreux*, Ed. Masson (1982)
- [**Zha-08a**] Zhang X., Xu L., Du S., Han W., Han J., *Journal of the American Ceramic Society*, 91, (2008) 4068-4073
- [**Zha-08b**] Zhao Y., Song M., Chen C., Liu J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008), 4000–4004
- [**Zha-08c**] Zhao Y., Song M., Chen C., Liu J., *Applied Surface Science*, 254, (2008), 6897–6901.
- [**Zha-13**] Zhang H.M., Ma J., Chen C.Z., Wang D.G., Wang C.Z., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 382, (2013) 5-10
- [**Zho-15**] Zhong N., Post W., *Composites Part A : Applied Science and manufacturing*, volume 62 (2015) 226-239