

N° d'ordre: 3286

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

THESE
présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Lille
en Structure et dynamique des systèmes réactifs

par
Mario TULUI

**PROPRIETES OPTIQUES
D'OXYDES ET DE BORURES
OBTENUS PAR PROJECTION PLASMA
SOUS DIFFERENTES PRESSIONS**

Date de soutenance: 13 juin 2003

Directeur de la Thèse : Prof. Lech Pawlowski, ENSCL, Villeneuve d'Ascq

Rapporteurs : Prof. Christopher C. Berndt, SUNY, New York, USA

Prof. Pierre Fauchais, Université de Limoges

Prof. Anne Leriche, Université de Valenciennes

Examineurs : Dr. Franco Arezzo, CSM, Rome, Italie

Prof. Jean-Claude Boivin, ENSCL, Villeneuve d'Ascq

Prof. Rose-Noëlle Vannier, ENSCL, Villeneuve d'Ascq

Dr. Zbigniew Znamirovski, Wroclaw University of Technology, Pologne

Lille, Mai 2003

INDEX

Acknowledgements	iii
List of symbols and acronyms	
a. List of symbols	iv
b. List of acronyms	v
1. INTRODUCTION	
1.1 Motivation du travail	1
1.2 Objectif	3
2. PARTIE EXPÉRIMENTALE	
2.1 Subdivision du travail	5
2.2 Considérations théoriques	5
2.3 Sélections des matériaux	15
2.4 Préparation des poudres	17
2.5 Optimisation calorimétrique des paramètres de projection	18
2.6 Dépôt de ZrB_2	24
2.7 Dépôt d' <i>ITO</i>	26
2.8 Dépôt d' <i>AZO</i>	27
2.9 Caractérisations optique et <i>IR</i>	29
2.10 Techniques expérimentales	29
3. RÉSULTATS	
3.1 Caractérisation des poudres	34
3.2 Optimisation calorimétrique des paramètres de projection	45
3.3 Dépôt de ZrB_2	47
3.4 Dépôt d' <i>ITO</i>	54
3.5 Dépôt d' <i>AZO</i>	58
3.6 Caractérisations optique et <i>IR</i>	69
4. DISCUSSION	
4.1 ZrB_2	74
4.2 <i>ITO</i>	75
4.3 <i>AZO</i>	77
5. CONCLUSIONS	79
ANNEX 1 – M.Tului et al. “ <i>Some properties of atmospheric air and inert gas high pressure plasma sprayed ZrB_2 coatings</i> ” Surface & Coating Technologies, Vol. 151-152 (2002)	
ANNEX 2 – M. Tului et al. “ <i>Optical properties of plasma sprayed $ZnO+Al_2O_3$ coatings</i> ” Accepted by Surface & Coating Technologies	

ACKNOWLEDGMENTS

First of all I wish to thank Centro Sviluppo Materiali, the company where I work, to have given me the opportunity to have my doctorate; in particular, I wish to grateful thank Dr. Franco Arezzo, who proposed the doctorate to the CSM internal Scientific Committee and sustained and helped me with his suggestions during the last three years. Without him, to arrive at the end of this adventure would be much more difficult for me.

Moreover, I wish to thank the colleagues of my group: Roberta Valle, Fabrizio Casadei, Edoardo Severini, Federico Ruffini, Rosanna Pileggi.

My thanks also to Prof. Teodoro Valente, from Rome University, for the useful discussions, and to Prof. Sergio Fonti, from Lecce University, for the optical measurements.

LIST OF SYMBOLS AND ACRONYMS

a. List of symbols

	\vec{X}	Vecteur
	$ \vec{X} $	Module d'un vecteur \vec{X}
X	\hat{X}	Vecteur unitaire de la même direction que celle du vecteur \vec{X} Nombre imaginaire
B		Induction électriques
	\vec{E}	Champ électrique
	\vec{H}	Champ magnétique
	\vec{P}	Polarisation diélectriques
	A	Absorbtion
	c	Vitesse de lumière en vide
	C_D	Coefficient de résistance aérodynamique
	c_p	Chaleur spécifique
	d	Constante diélectrique
	e	Charge d'électron
	H	Enthalpie
	h	Constante de Planck
	h_e	Coeficcient du transfert thermique
	i	Unité imaginaire: $\sqrt{-1}$
	K	Constante de Boltzmann
	k	Vecteur d'onde
	l	Longueur
	M	Fraction molaire
	m	Masse
	mol	Nombre de moles
	N	Concentration de porteurs de charge
	n	Indice de réfraction
	Nu	Nombre de Nusselt
	p	Pression
	q	Charge électrique
	R	Réfectivité
	R_A	Rugosité moyenne
	Re	Nombre de Reynolds
	S	Déplacement
	t	Temps
	v	Vitesse
	W	Puissance
	ε	Emissivité

Θ	Coefficient de transmission
η	Viscosité
ξ	Conductivité thermique
λ	Longueur d'onde
μ	Perméabilité
ν	Fréquence
χ_e	Susceptibilité diélectrique
Φ	Flux
ϕ	Diamètre
ρ	Densité
τ	Temps de la relaxation
ω	Fréquence angulaire

b. List of acronyms

AHF	Facteur de capacité de chauffage (Ability of Heating Factor),
<i>APS</i>	Projection par plasma à l'air (Air Plasma Spray)
<i>AZO</i>	Oxyde d'aluminium et du zinc (Aluminium Zinc Oxide)
<i>CTO</i>	Oxyde du cadmium et d'étain (Cadmium Tin Oxide)
<i>DC</i>	Courant continu (Direct Current)
<i>DMF</i>	Facteur de difficulté de fusion (Difficulty of Melting Factor)
<i>EDS</i>	Spectromètre d'énergie (Energy Dispersion Spectroscopy)
<i>EM</i>	électro-magnétique
<i>EMPA</i>	Microsonde de Castaigne (Electron Micro-Probe Analysis)
<i>ICO</i>	Oxyde du Cadmium et d'indium (Indium Cadmium Oxide)
<i>IPS</i>	Projection par plasma dans atmosphère inerte (Inert Gas Plasma Spray)
<i>IR</i>	Infrarouge
<i>ITO</i>	Oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide)
<i>IZO</i>	Oxyde d'indium et du zinc (Indium Zinc Oxide)
<i>PVD</i>	Dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapour Deposition)
<i>SEM</i>	Microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy)
<i>UV</i>	Ultraviolet
<i>XPS</i>	Spectromètre de photo-électrons (X-ray Photo-emission Spectroscopy)
<i>XRD</i>	Diffraction par rayons X (X - ray Diffraction)
<i>ZTO</i>	Oxyde du zinc et d'étain (Zinc Tin Oxide)

1. INTRODUCTION

1.1 MOTIVATION DU TRAVAIL

Nous vivons dans un monde sans cesse irradié par la lumière solaire où la température de surface varie généralement de quelques degrés au-dessous à quelques dixièmes de degrés Celsius au-dessus du zéro. D'un point de vue électromagnétique, ceci signifie que nous sommes sans cesse plongés dans ce rayonnement. Il s'agit, en vérité, d'un océan de photons, certains provenant directement du soleil, avec des longueurs d'onde de 0.2 à 2.0 μm , certains autres générés par la chaleur rayonnante de la matière environnante, avec une gamme de longueurs d'onde s'étalant d'une limite supérieure égale à celle du spectre solaire (environ 2 μm) jusqu'à quelques dixièmes de μm . Ce n'est pas une grande surprise, dès lors, que l'interaction de la matière et d'un tel rayonnement s'avère d'une extrême importance pour notre vie de tous les jours. Même notre physiologie en a été affectée; en fait l'œil humain a évolué de manière à percevoir le rayonnement compris dans la gamme de 0.3-0.7 μm qui correspond à la plus forte portion du spectre solaire, comme montré figure 1.1^[1.1].

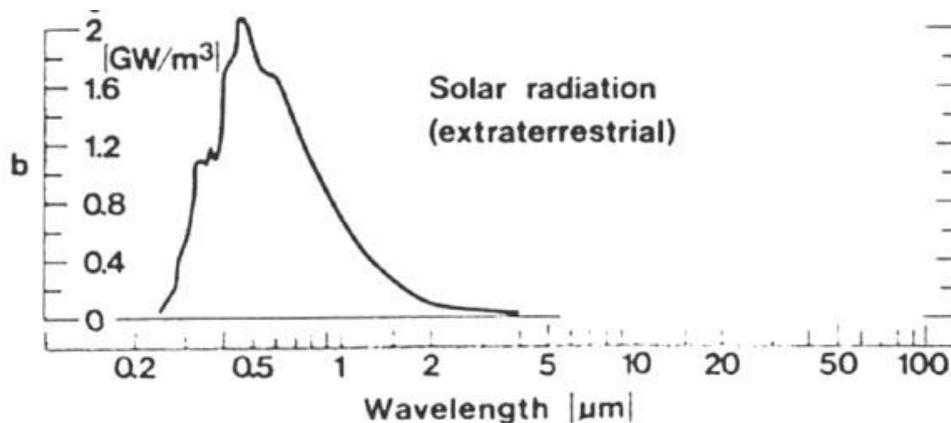


Figure 1.1 – Spectre de la radiation solaire dans l'atmosphère terrestre

Il y a aussi d'importantes applications industrielles qui exploitent les interactions du rayonnement électromagnétique (solaire et thermique) et des surfaces solides:

- Cellules solaires. Dispositifs de conversion de la lumière solaire en énergie électrique, qui doivent absorber la lumière solaire sans émettre, dans toute la mesure du possible, de rayonnement thermique.
- Fenêtres intelligentes. C'est le concept de la serre, où la lumière solaire pénètre et d'où le rayonnement thermique ne sort pas, qui a été récupéré au cours de ces toutes dernières années. Il en est résulté la réalisation de vitres spéciales présentant des surfaces modifiables en fonction des conditions climatiques.

- Détecteurs IR militaires. L'une des conditions requises pour les véhicules militaires, dans le but de les rendre invisibles aux détecteurs IR, consiste dans une émittance égale à celle de l'environnement ambiant.
- Satellites de télécommunications. Les surfaces extérieures des satellites, qui sont atteintes par la lumière solaire sans l'écran de l'atmosphère, doivent absorber moins de chaleur que celle émise.

En dépit de leurs diversités, toutes ces applications possèdent un dénominateur commun qui consiste dans des surfaces qui adaptent leurs caractéristiques optiques en fonction des longueurs d'onde de certains rayonnements électromagnétiques. En d'autres termes, de telles surfaces agissent comme des filtres: certains photons, à des longueurs d'onde données, doivent être en mesure d'entrer et de sortir librement, alors que d'autres, à des longueurs d'onde différentes, doivent être repoussés ou piégés. Cette capacité "filtrante" est une particularité de ce qu'on appelle les "surfaces sélectives".

Un examen de la littérature^[1.2] et les applications déjà commercialisées révèlent qu'on peut construire certains solides en les dotant de surfaces sélectives sur lesquelles on a enduit des couches spéciales d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres (du même ordre que la longueur d'onde de la lumière solaire) ou bien on a appliqué des peintures spéciales, d'une épaisseur de plusieurs microns.

Les surfaces modifiées exploitent deux mécanismes d'action, à savoir l'interférence et la sélectivité intrinsèque. Dans le premier cas, l'action filtrante est obtenue par des couches de revêtement, chacune avec une épaisseur et un indice de réfraction donnés, de manière à avoir une interférence destructive ou constructive au milieu des ondes réfléchies; on supprime ou on augmente ainsi des longueurs d'onde données.

Les activités expérimentales décrites dans le présent mémoire sont fondées sur le phénomène de la sélectivité intrinsèque et, par-là, méritent une discussion plus approfondie. Il y a des matériaux avec une structure cristalline et électronique telle qu'elle empêche la propagation de certaines longueurs d'onde. Par conséquent, si ces matériaux sont déposés sur une surface solide, ils sont en mesure d'agir comme des filtres sélectifs.

La pulvérisation cathodique *PVD* et le sol-gel sont les technologies les plus utilisées^[1.3] pour déposer de minces couches de surface desdits matériaux. L'épaisseur de ces couches est de quelques centaines de nanomètres et elle dépend des applications à réaliser, telles que les vitres sélectives pour les industries du bâtiment, de l'automobile et de l'optique, qui doivent être transparentes dans le domaine de la visibilité.

S'agissant d'applications différentes, lorsque la transparence n'est plus requise, on pourrait utiliser les couches de surface modifiées, de plusieurs microns d'épaisseur. En sont un exemple les peintures spéciales constituées généralement d'un matériau inorganique (possédant les propriétés optiques prescrites) dispersées sous forme de très fine poudre dans une matrice polymère. Naturellement, cette dernière doit être transparente au rayonnement dans le spectre d'intérêt de l'application et ne doit pas perturber le matériau dispersé.

L'une et l'autre de ces solutions (couches minces et peintures) présentent des avantages mais aussi des inconvénients. Les couches minces peuvent être souvent endommagées à cause de chocs, d'abrasions, ou même par le contact avec l'humidité de l'air. Les peintures sont économiques et faciles à appliquer et à restaurer; toutefois, leur matrice organique peut se détériorer au fil du temps, en en modifiant les caractéristiques optiques. De surcroît, les peintures sont faiblement résistantes à l'abrasion.

L'on peut parer aux problèmes cités ci-dessus par une approche novatrice qui consiste à déposer des couches épaisses de matériaux inorganiques, possédant les propriétés optiques prescrites. Outre à résoudre le problème de la détérioration lié à la matrice organique, la plus grande épaisseur d'un matériau de revêtement relativement dur offrirait une bien meilleure résistance aux dommages mécaniques.

Cette approche introduit d'importantes perspectives pour la mise en œuvre des technologies qui n'ont pas été utilisées jusqu'à présent pour modifier les caractéristiques optiques des surfaces solides. À cet égard, une technologie très prometteuse est celle de la projection thermique à chaud et, en particulier, la variante de la projection par plasma.

Toutefois, l'utilisation de technologies alternatives peut vraisemblablement introduire des problèmes tout à fait nouveaux. Dans le cas particulier de la projection de plasma, par exemple, même si le revêtement maintient inaltérée sa composition chimique, sa phase peut varier. Cette situation causerait des altérations des caractéristiques optiques. Par conséquent, il s'avère nécessaire de comprendre en profondeur les mécanismes fondamentaux qui régulent la sélectivité optique intrinsèque et, en particulier, sa corrélation avec les structures cristallines et électroniques. En même temps, il est également nécessaire d'être conscients des interactions du matériau qui est déposé et du plasma, pour anticiper un changement possible de phase au cours du procédé de dépôt.

1.2 OBJECTIF

Dans le présent mémoire l'attention a été focalisée sur les absorbeurs d'énergie solaire dotés d'une faible émittance de chaleur à la température ambiante. Cette situation peut sembler un paradoxe du moment qu'une haute absorption et une faible émittance, comme il sera abordé dans le détail au deuxième chapitre, généralement ne coexistent pas. Toutefois, un compromis acceptable entre l'absorption et l'émittance, pour obtenir des surfaces sélectives pour l'application à absorption solaire, est possible, du moment que la lumière solaire et le rayonnement thermique, à la température ambiante ou au-delà de quelques centièmes de degrés, concernent des gammes de longueur d'onde plutôt différentes, comme on peut le constater en comparant le spectre solaire de figure 1.1 et le rayonnement thermique émis par un corps noir, montré figure 1.2^[1.1].

L'objectif du présent mémoire est, dès lors, d'obtenir, par la projection par plasma, des revêtements possédant une haute absorption de la lumière (supérieure à 0.8) dans la gamme de longueur d'onde 0.3–2.0 μm , et une faible émittance (inférieure à 0.5, pour le moins) dans la zone 2-25 μm , comme montré figure 1.3.

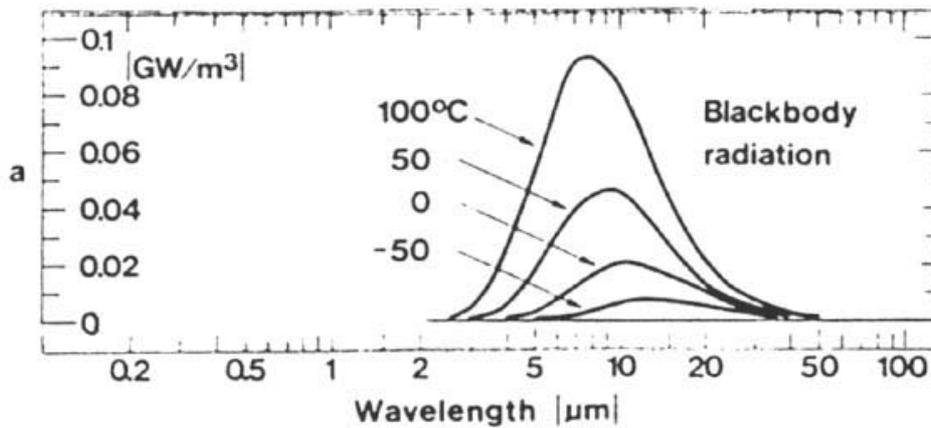


Figure 1.2 – Radiation émise par un corps noir en fonction de la température.

Les résultats obtenus ont démontré que la projection par plasma est capable de produire des surfaces sélectives. En fait, on a obtenu des surfaces absorbant dans le domaine de la visibilité qui présentaient une émittance aussi faible que 0.4 en milieu *IR*.

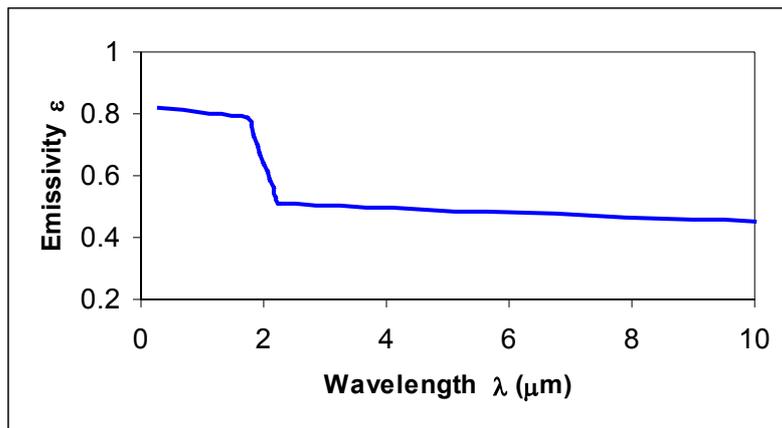


Figure 1.3 – Profile requis de la courbe de l'émissivité de dépôt en fonction de longueur d'onde

Références

- [1.1] C. G. Granqvist; *Spectrally selective surfaces for heating and cooling applications*; SPIE Press (1989)
- [1.2] Voir références citées au chapitre deux, de [2.6] jusqu'à [2.22]
- [1.3] Z.M. Jarzebski; *Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films*; Phys. Stat. Sol. 71, 13 (1982)

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 SUBDIVISION DU TRAVAIL

Le travail peut être réparti de la manière suivante: d'abord, sont énoncées quelques considérations théoriques concernant les interactions du rayonnement et de la matière. Un modèle est dérivé afin d'obtenir l'équation fondamentale (à savoir l'expression de la fréquence du plasma) responsable des propriétés optiques. Sur la base d'une telle équation, on sélectionne les matériaux possédant les caractéristiques optiques prescrites. Est alors présenté un modèle simplifié relatif à l'interaction, en cours de dépôt, du matériau de revêtement et de la source thermique. Finalement, sont présentés les activités et les résultats relatifs aux essais de dépôt ainsi que les caractérisations des matériaux sélectionnés.

Une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans le présent mémoire est proposée au paragraphe 2.10, à la fin du deuxième chapitre.

2.2 CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

2.2.1 Définitions de base

La connaissance des interactions du rayonnement électromagnétique (*EM*) et des surfaces solides est très importante pour mettre au point des matériaux avec des propriétés optiques prédéterminées. Par "propriété optique" on entend une réponse du matériau à l'exposition au rayonnement *EM* et, en particulier, à la lumière infrarouge et visible. Pour indiquer les gammes de rayonnement sont utilisées les expressions *UV*, visible, proche d'*IR*, milieu *IR*. La correspondance entre de telles dénominations et la longueur d'onde est montrée figure 2.1.

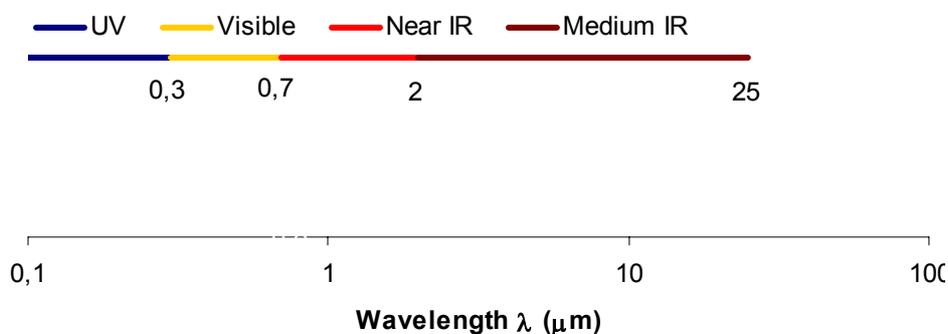


Figure 2.1 – Classification de régions de différente radiation

En décrivant des phénomènes optiques qui impliquent les interactions du rayonnement et de la matière, la lumière peut être traitée en termes de photons. Dans d'autres circonstances, un traitement en termes d'onde s'avère plus approprié. À un moment ou à un autre, l'une et l'autre approche sont utilisées dans cette discussion.

Lorsque la lumière se heurte à une substance solide, une partie du rayonnement peut être transmise, une autre partie sera absorbée, et une troisième partie sera réfléchie^[3.1]. La somme des énergies de réflexion, de transmission et d'absorption doit être égale à l'énergie du rayon de lumière incident. Par conséquent, on peut énoncer l'équation suivante:

$$R + \Theta + A = 1 \quad (1)$$

où R , Θ , et A représentent, respectivement, les fractions de lumière incidente qui sont réfléchies, transmises, et absorbées. De surcroît, ce sont des fonctions de la longueur d'onde du rayonnement incident et dépendent du matériau qui est heurté par un tel rayonnement. Leur somme doit être égale à l'unité, du moment que toute la lumière incidente est dans son ensemble réfléchie, transmise ou absorbée.

Les rayonnements EM sont émis également par des solides et leur longueur d'onde et leur puissance dépendent de la température de la surface émissive. La puissance émise à une fréquence donnée ν par un émetteur idéal (appelé également corps parfaitement noir) est donnée par l'équation de Planck^[2.2]:

$$W(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2)$$

comme montré figure 1.2.

Tout solide n'émettra qu'une fraction de la puissance du corps noir. Le rapport entre absorption et émission est donné par l'équation ci-après, connue comme loi de Kirchoff:

$$\varepsilon(\nu) = A(\nu) \quad (3)$$

où ε est l'émittance, qui est le rapport entre l'énergie effectivement rayonnée par seconde par un solide à la température T , et l'énergie rayonnée, conformément à l'équation (2), par un corps noir de surface égale à la même température T . L'équation (3) peut être intégrée sur toutes les fréquences et elle devient:

$$\varepsilon = A \quad (3a)$$

Les quantités A , Θ , R , et ε dépendent du matériau spécifique qui recouvre les surface. En fait, chaque matériau contient des charges électriques, à savoir des ions, des électrons, des molécules dipolaires, qui, si d'un côté ont tendance à se déplacer sous l'effet d'ondes EM , d'un autre côté ils en seront empêchés, étant liés les uns aux autres à l'intérieur d'une structure cristalline. Ce n'est pas une surprise, dès lors, que, par

exemple, de bons conducteurs électriques fassent apparaître un comportement optique complètement différent de celui des matériaux isolants.

Sera ultérieurement présenté un modèle^[2.3, 2.4] qui permet d'envisager le comportement optique de différentes classes de matériaux (par exemple des isolants, des conducteurs, des semi-conducteurs) à partir de leurs caractéristiques électroniques et microstructurales. En particulier, grâce à ce modèle, est dérivée l'équation fondamentale relative à la fréquence du plasma^[2.5], qui est responsable des propriétés optiques. Une telle capacité de prédiction sera utilisée pour sélectionner les matériaux à étudier.

2.2.2. Ondes électromagnétiques dans le vide

Dans le vide, puisque les charges libres et les courants sont absents, le champ électromagnétique est complètement décrit par les quatre équations de Maxwell dans la forme suivante:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{E} = 0 \\ \nabla \cdot \vec{H} = 0 \\ \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} = d_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases} \quad (4)$$

En calculant le rotor de la troisième équation, il s'ensuit:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \vec{H} \Rightarrow \nabla^2 \vec{E} - \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) = -\mu_0 d_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \Rightarrow \\ \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 d_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (5)$$

et compte tenu de l'équation similaire du champ magnétique (dérivée du rotor de la quatrième équation), cela peut s'écrire:

$$\begin{cases} \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 d_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{H} = -\mu_0 d_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \end{cases} \quad (6)$$

Les équations (6) sont analogues aux équations D'Alembert et acceptent, comme solutions, les fonctions d'onde suivantes:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad ; \quad \vec{H} = \vec{H}_0 \exp[-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (7)$$

où ω est la fréquence angulaire (égale à 2π fois la fréquence) et k le vecteur d'onde.

La différenciation des équations (8) par rapport au temps et la substitution dans les équations (7) aboutit à:

$$c = \frac{\omega}{k} \quad ; \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 d_0}} \quad ; \quad k = \frac{\omega}{c} = \omega \sqrt{\mu_0 d_0} \quad (8)$$

qui donnent les rapports entre fréquence angulaire, vecteur d'onde et vitesse (dans ce cas au point c on a la vitesse à laquelle la lumière traverse un vide). Cette vitesse, c , est apparentée à la constante diélectrique ou permittivité électrique, d_0 , d'un vide. Les propriétés des ondes sont repérées en substituant les équations (8) dans les deux premières équations de Maxwell.

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = ik \cdot \vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{E} \perp \vec{k} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = ik \cdot \vec{H} = 0 \Rightarrow \vec{H} \perp \vec{k} \end{cases} \quad (9)$$

ce qui confirme que les ondes EM sont perpendiculaires à la direction de propagation. Pour calculer à présent le rotor de l'équation (7), en substituant par exemple dans la troisième l'équation de Maxwell, cela donne:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = ik \times \vec{H} = i\omega d_0 \vec{E} = ik \sqrt{\frac{d_0}{\mu_0}} \vec{E} \Rightarrow \vec{H} \perp \vec{E} ; \quad \frac{|\vec{H}|}{|\vec{E}|} = \sqrt{\frac{d_0}{\mu_0}} \quad (10)$$

En récapitulant:

- le rayonnement électromagnétique traverse un vide à la vitesse $c = 1/\sqrt{\mu_0 d_0}$ et à une fréquence angulaire, ω , dans la direction du vecteur \vec{k} , qui a un facteur de conversion égal à ω/c ;
- les vecteurs \vec{E} , \vec{H} , et \vec{k} forment un groupe orthogonal de trois et ainsi les composantes de champ respectives oscillent sur un plan perpendiculaire à la direction de propagation
- le rapport du facteur de conversion du vecteur \vec{H} à celui de \vec{E} est égal à $(d_0/\mu_0)^{1/2}$.

2.2.3. Ondes électromagnétiques dans des solides

Les interactions du rayonnement électromagnétique et des atomes, ions, et/ou électrons donnent lieu à la polarisation et à la magnétisation. Ce dernier phénomène n'est pas abordé ici, du moment qu'il n'est intéressant que dans le cas de matériaux ferromagnétiques. Les phénomènes de polarisation peuvent être décrits par l'intermédiaire du vecteur de polarisation \vec{P} , qui est défini par les équations suivantes:

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E}^p; \quad \vec{D} = d\vec{E} = d_0\vec{E} + \vec{P} = d_0\vec{E} \left(1 + \frac{\chi_e}{d_0}\right) = d_0 d_r \vec{E}^p; \quad d_r = 1 + \frac{\chi_e}{d_0} \quad (11)$$

où \vec{D} est le champ électrique interne du milieu, χ_e la susceptibilité diélectrique, d_0 la constante diélectrique de vide, d et d_r , respectivement, les constantes diélectriques absolue et relative du milieu. Cette dernière est une constante pour un milieu isotrope ou un milieu à symétrie cubique (autrement ce serait un tenseur). En supposant, par souci de simplicité, une telle situation, les équations de Maxwell sont modifiées de la manière suivante:

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot d\vec{E} = d\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}; \quad \left(\vec{\nabla} \times \vec{D} = -\mu_0 d \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = d_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = d \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases} \quad (12)$$

Par conséquent, les équations des ondes *EM* seront:

$$\begin{cases} \nabla^2 \vec{E} = -\frac{d_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{H} = -\frac{d_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \end{cases} \quad (13)$$

qui acceptent toujours, comme solutions, des fonctions du type défini par les équations (8); avec, toutefois, les rapports suivants:

$$c' = \frac{\omega}{k}; \quad c' = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 d_0 d_r}} = \frac{c}{\sqrt{d_r}}; \quad k = \frac{\omega}{c'} = \omega \sqrt{\mu_0 d_0 d_r} = \frac{\omega}{c} \sqrt{d_r} \quad (15)$$

où c' est la vitesse à laquelle l'onde traverse le milieu. Comme on le sait bien, une telle vitesse est liée à l'indice de réfraction par le rapport $c' = c/n$, duquel on dérive $n = \sqrt{d_r}$.

2.2.4. Modélisation d'une polarisation de milieu

Sous l'effet d'un champ électrique, les charges électriques, présentes à l'intérieur d'un milieu, se décalent. La dissymétrie qui s'ensuit entre les charges positives et les négatives cause l'accroissement des forces de rappel. De surcroît, le décalage peut causer des collisions inélastiques avec d'autres charges électriques. Une telle situation peut être modélisée en supposant des charges électriques se déplaçant dans un fluide visqueux, sous les effets d'un champ électrique et d'une force de rappel ressemblant à un

oscillateur harmonique. Par conséquent, le décalage \vec{S} d'une charge électrique, q , ayant une masse, m , sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} peut être dérivé en résolvant l'équation suivante:

$$m \frac{d^2 \vec{S}}{dt^2} = -\frac{m}{\tau} \frac{d\vec{S}}{dt} - m\omega_0^2 \vec{S} + q\vec{E} \quad (16)$$

où le premier et le deuxième termes d'équation à droite de l'équation ci-dessus constituent, respectivement, la résistance visqueuse du milieu ayant un temps de relaxation τ et la force de rappel comme oscillateur harmonique de sa propre oscillation ω_0 .

Milieu non dispersif

Sans aborder dans un premier temps la résistance visqueuse, dans le cas d'un champ électrique oscillant avec une fréquence angulaire ω , l'équation (16) devient:

$$m \frac{d^2 \vec{S}}{dt^2} + m\omega_0^2 \vec{S} = q\vec{E}e^{i\omega t} \quad (17)$$

et elle accepte des solutions du type:

$$\vec{S}(t) = \vec{S} e^{i\omega t} \quad (18)$$

En substituant l'équation (18) dans l'équation (17), on obtient:

$$(-\omega^2 + \omega_0^2)\vec{S} = \frac{q}{m}\vec{E} \Rightarrow \vec{S} = \frac{q}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}\vec{E} \quad (19)$$

Pour la polarisation \vec{P} générée par les charges N , on trouve:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E} = Nq\vec{S} \Rightarrow \alpha = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (20)$$

et en substituant dans l'équation (11), on aboutit à:

$$\vec{D} = d_0 d_r \vec{E} = d_0 \vec{E} + \vec{P} = d_0 \left(1 + \frac{N\alpha}{d_0}\right) \vec{E} \Rightarrow d_r = 1 + \frac{N\alpha}{d_0} = 1 + \frac{Nq^2}{md_0(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (21)$$

La vitesse c' , à laquelle l'onde EM est propagée à l'intérieur du milieu, conformément aux équations (14) et (15), et en supposant la perméabilité magnétique du milieu égale à l'unité, sera:

$$c' = \frac{c}{n}; \quad n = \sqrt{d_r} \Rightarrow n^2 - 1 = \frac{Nq^2}{md_0(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (22)$$

En résolvant l'équation (23) par rapport au ω , on aura:

- pour $\omega \ll \omega_0$, n^2 tend à une valeur asymptotique égale à $\frac{1 + Nq^2}{md_0\omega_0^2}$
- pour $\omega \gg \omega_0$, n^2 tend à l'unité asymptotiquement, ce qui signifie que l'inertie du système est telle que les charges ne sont pas en mesure de suivre les changements du champ électrique
- pour $\omega \longrightarrow \omega_0$, avec ω moindre que ω_0 , la fonction diverge en supposant toujours des valeurs positives croissantes
- pour $\omega \longrightarrow \omega_0$, avec ω plus grand que ω_0 , la fonction diverge en supposant toujours des valeurs négatives croissantes, passant par zéro en correspondance de la valeur $\omega_z^2 = \omega_0^2 + \frac{Nq^2}{md_0}$. Pour des fréquences angulaires de ω_0 à ω_z , n prend des valeurs imaginaires, sans signification physique.

En d'autres termes, le matériau interagit avec une onde incidente EM , en l'absorbant, si l'onde a une fréquence proche de la fréquence de vibration propre du système ω_0 . Les rayonnements à de plus basses fréquences sont faiblement absorbés, alors que le matériau est transparent pour des fréquences supérieures à ω_0 .

En général, un milieu présente plusieurs trajectoires siennes propres de vibration. En schématisant ces trajectoires avec autant d'oscillateurs, on obtient l'expression suivante:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{1}{d_0} \sum_i \frac{N_i q_i^2}{m_i (\omega_i^2 - \omega^2)} \quad (23)$$

où ω_i , m_i , q_i et N_i représentent la fréquence, la masse, la charge électrique et le nombre d'oscillateurs.

Milieu dispersif

Prenons en considération à présent les effets dispersifs qui ont été négligés dans l'équation (17). En substituant l'équation (18) dans l'équation (16), on obtient:

$$\left(-\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau} + \omega_0^2 \right) \mathcal{P} = \frac{q}{m} E \Rightarrow \mathcal{P} = \frac{q}{m \left(\omega_0^2 + i\frac{\omega}{\tau} - \omega^2 \right)} E \quad (24)$$

dont, en procédant comme dans le cas des équations (20), (21), et (22), on dérive:

$$\alpha = \frac{q^2}{m \left(\omega_0^2 + i \frac{\omega}{\tau} - \omega^2 \right)} \quad (25)$$

$$d_r = 1 + \frac{Nq^2}{md_0 \left(\omega_0^2 + i \frac{\omega}{\tau} - \omega^2 \right)} \quad (26)$$

$$\mathbf{n} = n + jk = \sqrt{1 + \frac{Nq^2}{md_0 \left(\omega_0^2 + i \frac{\omega}{\tau} - \omega^2 \right)}} \quad (27)$$

La polarisation, la constante diélectrique, et l'indice de réfraction deviennent, ainsi, des nombres complexes. La présence du facteur dispersif, de surcroît, fait que les fonctions mentionnées ci-dessus ne divergent pas pour $\omega = \omega_0$, mais elles font apparaître deux pointes, l'une supérieure pour ω moindre que ω_0 et les autres inférieures, pour ω dépassant ω_0 .

2.2.5. Ondes électromagnétiques dans un diélectrique

Un milieu conducteur peut être schématisé en fonction du modèle décrit au paragraphe 2.2.4. Le milieu subit une polarisation à cause de différents phénomènes, chacun desquels présentant de bien définies fréquences de vibration. En particulier, il est possible de constater une augmentation des phénomènes suivants:

- orientation de molécules, si celles-ci sont polaires (P_d est une polarisation dipolaire)
- génération de moments de dipôles induits par le décalage d'atomes ou d'ions de leurs positions d'équilibre à l'intérieur des molécules (P_a est une polarisation atomique)
- modifications des électrons orbitaux de valence (P_e est une polarisation électronique).

En utilisant l'équation (17), l'équation (19) peut être écrite de la manière suivante:

$$d_r = 1 + \frac{P}{d_0 E} = 1 + \frac{P_d}{d_0 E} + \frac{P_a}{d_0 E} + \frac{P_e}{d_0 E} \quad (28)$$

À de basses fréquences les trois phénomènes sont possibles. À de plus hautes fréquences, les dipôles molaires ne peuvent pas suivre longtemps les changements du

champ électrique, et leur apport, égal à $\frac{P_d}{d_o E}$, est effacé (un tel apport est toutefois toujours nul pour des milieux composés de molécules non polaires).

De manière similaire, une ultérieure augmentation de la fréquence annulera d'abord la polarisation atomique P_a et ensuite la polarisation électronique, P_e .

Les valeurs de fréquence de résonance pour chacun des trois apports dépendent naturellement de chaque matériau; toutefois, typiquement, les atomes et les molécules (P_a) vibrent à des fréquences dans l'IR moyen et élevé, les électrons (P_e) dans l'UV. Un matériau isolant est dès lors généralement caractérisé par de faibles valeurs de coefficient d'absorption A et, à cause de la loi de Kirchhoff, son émittance ε sera faible aussi, excepté en correspondance des valeurs de fréquence spécifiques pour lesquelles l'onde incidente EM est capable de se mettre en résonance selon les modes de vibration caractéristiques du matériau.

2.2.6. Ondes électromagnétiques dans un milieu conducteur

En complément de ce qui a été dit précédemment à l'égard des matériaux isolants, un milieu conducteur peut interagir avec un rayonnement incident par l'intermédiaire des électrons de bande conductrice. Ceux-ci peuvent être décrits comme des particules libres de se déplacer à l'intérieur du solide (électrons libres ou modèle de gaz de Fermi). En dépit de son approximation, l'équation (16) peut être encore utilisée. Puisqu'il n'y a pas de forces de rappel agissant sur l'électron libre, le terme d'équation d'oscillateur harmonique sera nul. Au contraire, la résistance visqueuse du milieu sera encore présente, avec τ représentant le temps moyen de deux collisions entre l'électron, accéléré par le champ électrique, et les défauts du réseau cristallin. Ainsi, on aura:

$$m \frac{d^2 \mathcal{P}}{dt^2} = -\frac{m d\mathcal{P}}{\tau dt} - e\mathcal{E} e^{-i\omega t} \quad (29)$$

En substituant dans l'équation (29), la solution sous forme d'une onde de planar du type de l'équation (18), donne:

$$\mathcal{P} = \frac{e}{m \left(\omega^2 - i \frac{\omega}{\tau} \right)} \mathcal{E} \quad (30)$$

Ainsi, la polarisation induite dans le milieu sera:

$$\mathcal{P} = -Ne\mathcal{P} = -\frac{N e^2}{m \left(\omega^2 - i \frac{\omega}{\tau} \right)} \mathcal{E} \quad (31)$$

d'où dérive:

$$P = \chi_e \overset{p}{E}; \quad d_r = 1 + \frac{\chi_e}{d_0} \Rightarrow \varepsilon_r = 1 - \frac{Ne^2}{md_0 \left(\omega^2 - \frac{\omega}{\tau} \right)} \quad (32)$$

Pour des ondes de fréquence optique, ω est d'environ 10^{15} s^{-1} , alors que τ , pour un bon conducteur, peut être d'environ 10^{13} s .

Par conséquent, en négligeant le terme d'équation $\frac{\omega}{\tau}$, il s'ensuit:

$$d_r \approx 1 - \frac{Ne^2}{md_0 \omega^2} \quad (33)$$

On peut constater que la constante diélectrique est un nombre réel, et il est positif pour ω supérieur à une fréquence caractéristique, posée comme fréquence du plasma, ω_p , qui est définie par l'expression suivante:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{md_0}} \quad (34)$$

Une onde avec une constante diélectrique négative ne peut pas se propager dans un milieu. En fait, de l'équation (15) il s'ensuit que le vecteur d'onde k serait imaginaire et l'équation d'onde (7) deviendrait:

$$\overset{p}{E} \propto \exp(-|k| \hat{k} r) \quad (35)$$

qui est typique d'une onde atténuée. Le gaz d'électrons, ainsi, agit comme un filtre: des fréquences supérieures à ω_p peuvent se propager à l'intérieur du milieu, alors que des fréquences inférieures à ω_p sont réfléchies. De manière similaire, en ce qui concerne l'émission: des photons à fréquence inférieure à ω_p ne peuvent pas être émis par le matériau.

Comme on peut le constater dans l'équation (34), valable pour les conducteurs, la fréquence du plasma, ω_p , dépend essentiellement de la concentration d'électrons, N , qui, pour un métal, prend des valeurs supérieures à 10^{22} cm^{-3} . En utilisant une telle valeur de N , une fréquence du plasma 10^{16} s^{-1} (ω_p) est obtenue, qui correspond à une longueur d'onde de $0.2 \text{ }\mu\text{m}$, proche de la limite inférieure du spectre solaire. En fait, les métaux réfléchissent la lumière visible et les rayonnements *IR*, alors qu'ils transmettent ou absorbent les *UV*.

Dans un métal, N est uniquement déterminée par ses caractéristiques chimiques telles que les types d'atomes et de cellule élémentaire, la densité. Par conséquent, la fréquence du plasma, pour des métaux, est une propriété qui ne peut pas être modifiée dans le but de l'adapter spécialement aux propriétés optiques prescrites.

2.2.7. Fréquence du plasma dans un semi-conducteur

Dans le cas d'un semi-conducteur, l'équation (34) doit être modifiée dans le but de prendre en compte la présence de deux types de porteurs de charge: les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence. Les règles probabilistes de Fermi sont valables pour l'un et pour l'autre des porteurs et, à une première approximation, elles peuvent être considérées comme des gaz formés de charges libres, qui au cours de leur mouvement peuvent subir la dispersion due aux collisions avec les impuretés du réseau cristallin seulement.

Conformément à la loi de masse, dans un semi-conducteur dopé il n'y a qu'un seul type de porteurs de charge (à savoir soit par les électrons soit par les trous). L'équation (34) sera modifiée de la manière suivante:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* d_0}} \quad (36)$$

où N est à présent la concentration des porteurs de charge dans le matériau, qu'il s'agisse d'électrons ou de trous, et m^* est leur masse effective, qui n'est significativement différente de la masse réelle que pour de faibles valeurs de N .

Par conséquent, contrairement à ce qui se vérifie pour les métaux, la fréquence de plasma peut être modifiée pour les semi-conducteurs en agissant sur le dopage qui règle la concentration des porteurs de charge.

2.3. SÉLECTION DES MATÉRIAUX

L'équation (34) de fréquence de plasma a été utilisée pour choisir des matériaux qui absorbent dans la gamme des fréquences optiques et proches d'IR et présentent une faible absorbance dans l'IR moyen et élevé. En tant que critère de tamisage des matériaux testés, on a choisi une fréquence de plasma correspondant à une gamme de longueur d'onde de 1,5 – 3,0 μm . Dans un tel cas, la densité des porteurs de charge, N , est supérieure à 10^{20} cm^{-3} .

Deux procédés pour obtenir des matériaux possédant les caractéristiques énoncées ci-dessus sont possibles: l'un et l'autre par simple choix de matériaux présentant déjà une valeur de densité des porteurs de charge, N , convenable ou de semi-conducteurs de dopage permettant d'atteindre la valeur de N souhaitée.

Dans le premier cas, aucun métal ne pourrait être utilisé du moment que ceux-ci possèdent des valeurs de N presque 100 fois supérieures à celles nécessaires (voir paragraphe 2.2.6). Toutefois, il y a eu des communications dans la littérature^[2.6, 2.7] concernant le diborure de zirconium qui, du fait de posséder des caractéristiques

optiques convenables, le placerait dans une position intermédiaire entre les matériaux intermétalliques et céramiques. Pour cette raison, un tel matériau a été choisi en vue des essais, compte tenu aussi du fait qu'aucune autre communication concernant des matériaux qui pourraient présenter des valeurs de N convenables n'a été repérée dans la littérature.

Dans le deuxième cas, il faut prendre en compte que, pour obtenir une si haute valeur de N , il s'avère nécessaire d'insérer dans la cellule des semi-conducteurs un gros pourcentage d'atomes dopants, avec le risque de provoquer des changements de phase. Ainsi qu'il est relaté dans la littérature, certains oxydes des semi-conducteurs peuvent tolérer un très haut dopage. Dans de tels matériaux, qui ont été largement étudiés pour des applications aux fenêtres, le dopage est porté à des valeurs de N proches de 10^{21} porteurs/cm³. Cette valeur, outre à une limitation fonctionnelle, constitue également une limite physique pour les oxydes dopés des semi-conducteurs, du moment qu'on ne peut l'obtenir qu'avec des concentrations plutôt élevées (de l'ordre d'un certain pourcentage) des éléments de dopage; dans le cas où cette valeur serait même à peine dépassée, la mobilité des électrons dans le matériau en serait affectée.

Ci après est proposée une liste de tels matériaux, à partir d'une revue de la littérature, (on a précisé l'acronyme utilisé habituellement):

- *ITO* [2.8, 2.9, 2.10, 2.11] (Indium Tin Oxide) – $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$
- *AZO* [2.12, 2.13, 2.14, 2.15] (Aluminium Zinc Oxide) – $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- *IZO* [2.16, 2.17] (Indium Zinc Oxide) – $\text{ZnO} + \text{In}_2\text{O}_3$
- *ZTO* [2.18, 2.19] (Zinc Tin Oxide) – $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$
- *ICO* [2.20, 2.18] $\text{CdO} + \text{In}_2\text{O}_3$
- *CTO* [2.18, 2.21, 2.22] $\text{CdO} + \text{SnO}_2$

Chacun des matériaux ci-dessus est présenté, comme on le fait couramment dans la littérature, comme un mélange de deux différents oxydes, dont le premier est en concentration plus élevée. Toutefois, la situation est différente: les cations métalliques de l'oxyde présents dans une moindre concentration pénètrent le réseau cristallin de l'autre oxyde en tant qu'agents de dopage. Dans le cas d'*AZO*, par exemple, effectivement il n'y a pas d' Al_2O_3 parce que tous les atomes Al sont à l'intérieur du réseau cristallin de ZnO . Le semi-conducteur ZnO est dopé avec un excès d'électrons dans la bande de conduction du moment qu'Al possède un nombre plus élevé d'électrons périphériques que Zn.

ITO et *AZO* ont été sélectionnés pour les essais de la liste ci-dessus. Le premier parce qu'il est bien connu comme matériau de référence pour la sélectivité optique. Concernant l'*AZO*, il a été adopté compte tenu aussi du fait que ses matières premières ne sont pas chères.

ITO est disponible sur le marché en tant que poudre de préalliage, dans sa composition nominale de 90% poids secondaire. In_2O_3 et 10% SnO_2 , avec une fréquence de plasma déclarée autour de $1,9 \times 10^{15}$, correspondant à une longueur d'onde autour de 1 μm .

AZO n'est pas disponible sous forme de poudre de préalliage, mais il doit être synthétisé. Dans le présent mémoire, Al_2O_3 a été utilisé en tant que l'une des sources de l'agent de dopage, pour éviter des problèmes qui pourraient survenir lors du maniement d'une poudre pyrophorique Al . Deux mélanges *AZO* ont été préparés, contenant respectivement 3 et 22% d' Al_2O_3 poids secondaire. 3% parce qu'une telle concentration correspond à un rapport d' Al/Zn de 2% poids secondaire, qui, d'après la littérature, a une fréquence de plasma autour de 10^{15} , correspondant à une longueur d'onde de l'ordre de 1,5 μm . 22%, parce que cela correspond à la composition eutectique (19 mol. % d' Al_2O_3) dans le diagramme d'équilibre^[23] $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, montré figure 2.2. On a estimé que la présence de l'eutectique pourrait conférer une plus grande uniformité au revêtement dopé, du moment qu'il est formé à partir de matériaux complètement fondus, au cours de la projection du jet de plasma. De surcroît, on a étudié l'effet de la granulométrie d' Al_2O_3 dans les composés *AZO*.

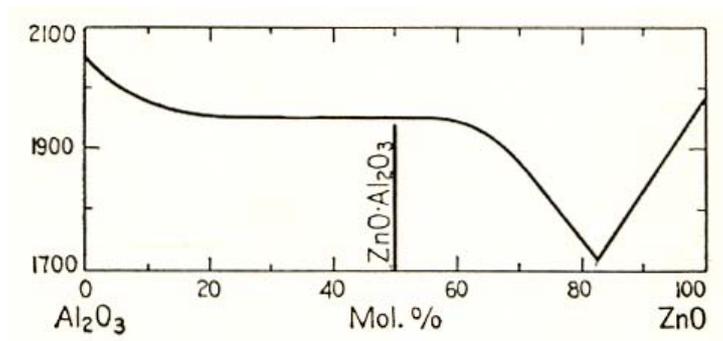


Figure 2.2 – Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$

En récapitulant, les matériaux sélectionnés pour les essais étaient:

- ZrB_2
- *ITO*
- *AZO*
 - o avec 3 % mass d' Al_2O_3 (deux différentes granulométries)
 - o avec 22 % mass d' Al_2O_3
 - o en outre, le ZnO pur a été étudié à titre de référence.

2.4. PRÉPARATION DES POUDRES

Les matériaux de départ pour la projection de dépôt de plasma sont des poudres avec des particules de forme sphérique, ayant une granulométrie moyenne de quelques dixièmes de microns, qui assure un bon écoulement. De telles poudres n'étaient pas commercialement disponibles pour les matériaux sélectionnés, à savoir ZrB_2 , *ITO* et

AZO. Toutefois, il a été possible de trouver sur le marché des matériaux céramiques sous forme de poudres fines, constituées de grains de forme irrégulière avec une dimension moyenne se situant dans une plage d'une fraction de micron jusqu'à quelques microns. De surcroît, on n'a pu disposer que de ZnO non dopé. Table 2.1 est reproduite une liste de la granulométrie des matériaux de départ utilisés lors des essais.

Table 2.1 – Matériaux de départ utilisés lors des essais

Composition	ZrB ₂	ITO	ZnO	Al ₂ O ₃ – n. 1	Al ₂ O ₃ – n. 2
Granulométrie moyenne (µm)	2	0.5	1	2	0,5

La technologie de séchage par projection a été employée pour agglomérer les poudres et les rendre idoines pour la projection de plasma. Dans le présent mémoire, on a utilisé deux sècheurs par projection. L'un, à l'échelle de laboratoire, a été utilisé pour déterminer les paramètres optimaux pour les préparations de suspension épaisse. Le deuxième, à une échelle pilote, pour agglomérer les matériaux de départ qu'il faudra déposer.

Pour produire les suspensions, on a utilisé des additifs repérés dans le commerce. Ce sont des mélanges de plusieurs composés chimiques avec des compositions brevetées. Par exemple, du moment que leur efficacité dépend déjà de leur pH, on peut incorporer des composés spécifiques dans le but de les avoir dans la gamme souhaitée. Les seules indications données par les producteurs des additifs ont été que le liant soit un alcool polyvinylique et l'agent dispersant ait à sa base un molécule organique polaire. Table 2.2 sont reproduites les dénominations des marques et les producteurs des différents additifs utilisés dans le présent mémoire.

Table 2.2 – Additifs utilisés dans le procédé de sécheur par nébulisation

Liant	Optapix	Zschwimmer & Schwarz (Allemagne)
Agent dispersant	Reotan LA	Fratelli Lamberti (Italie)

Plusieurs suspensions avec différentes concentrations de poudre ZrB₂ et d'additifs (liant et agent dispersant) ont été évaluées à l'échelle de sécheur par nébulisation de laboratoire. Pour chaque suspension on a vérifié:

- la possibilité d'avoir une charge uniforme de la suspension à la tuyère, sans l'obstruer;
- la présence, à la fin du procédé de séchage par projection, de poudre déposée par sédimentation dans le conteneur de la suspension ;
- la forme des particules obtenues et la présence éventuellement de grains libres de matériau de départ mélangés à celles-ci.

Par conséquent, les agglomérations reproduites Table 2.3 ont été obtenues en utilisant le sécheur par nébulisation à l'échelle pilote avec les paramètres optimisés. Les températures d'entrée et de sortie du sécheur par nébulisation ont été 250°C et 140°C.

Table 2.3 –Poudres agglomérées

Libellé	ZrB ₂	ITO	AZO/2/3	AZO/05/3	AZO/05/22	ZnO
Composition (poids%)	ZrB ₂	ITO fait réagir auparavant (In ₂ O ₃ +10%SnO ₂)	ZnO+ 3% mass Al ₂ O ₃	ZnO+ 3% mass Al ₂ O ₃	ZnO+ 22% mass Al ₂ O ₃	ZnO
Dimension de particules d'Al₂O₃			2.0	0.5	0.5	--

Une partie de poudre ITO a été traitée à chaud à 1250°C pendant 2 heures. Des parties de poudres AZO/05/3, AZO/05/22, et ZnO ont été traitées à chaud à 1300°C pendant 6 heures.

La distribution granulométrique de la poudre a été mesurée par l'intermédiaire d'un granulomètre à laser "Master sizer", par Malvern (Royaume-Uni).

Les phases dans les poudres agglomérées ont été déterminées, avant et après le traitement à chaud, par *XRD*. Un équipement modèle D500 de Siemens (Allemagne) a été utilisé.

Des échantillons de toutes les poudres ont été étudiés par SEM, avant et après le traitement à chaud. Certains des échantillons, avant l'examen SEM, ont été enrobés dans résine et polis. La distribution des éléments a été analysée par EDS et EMPA, qui ont été incorporés à l'appareil SEM. On a utilisé un appareil SEM Leica Cambridge S 360 (Royaume-Uni).

2.4 OPTIMISATION CALORIMÉTRIQUE DES PARAMÈTRES DE PROJECTION

2.4.1. Paramètres de procédé de projection par plasma

Dans le présent mémoire, on a employé un équipement de projection de plasma qui permet de contrôler l'atmosphère dans le réservoir de dépôt. En fait, la composition et la pression du gaz entourant le chalumeau sont d'importants paramètres de procédé. La pression, en particulier, affecte l'échange de chaleur entre plasma et particules.

Des paramètres de procédé, comme la pression dans le réservoir de dépôt et la puissance de l'arc électrique, doivent être choisis conformément aux caractéristiques du matériau de revêtement, par exemple sa température de fusion et la granulométrie moyenne des

particules. Dans le présent mémoire, afin d'établir des critères pour sélectionner les paramètres de dépôt, on a employé un modèle décrivant l'interaction des particules et du plasma^[2,24]. Il est fondé sur une hypothèse simplifiée déjà adoptée par d'autres auteurs dans la littérature et il sera décrit dans les paragraphes ci-après.

2.4.2. Caractéristiques du plasma

Le premier stade de modélisation du procédé de dépôt consiste à raccorder les caractéristiques de la source de chauffage, à savoir le plasma, aux paramètres de procédé, tels qu'ils sont énoncés sur le dispositif de commande de l'équipement. Il s'agit de:

- W_A : la puissance fournie à l'arc électrique;
- Φ_g : le flux massique des gaz qui génèrent le plasma*;
- M_x : la fraction molaire du gaz de plasma x , définie par l'expression:

$$M_x = \frac{mol_x}{\sum_{i=1}^n mol_i} \quad (37)$$

où mol_x est le nombre de moles du gaz x s'écoulant par unité de temps et mol_i est le nombre de moles du composant i , présent dans le mélange de n gaz, s'écoulant par unité de temps. Dans le présent mémoire, ne sont pris en considération que les mélanges de Ar et H₂, et, ainsi, l'équation (37) devient:

$$M_{Ar} = \frac{mol_{Ar}}{mol_{Ar} + mol_{H_2}}; \quad M_{H_2} = \frac{mol_{H_2}}{mol_{Ar} + mol_{H_2}} = 1 - M_{Ar} \quad (37a)$$

- p : la pression dans le réservoir de dépôt

Il faut ajouter à ces paramètres, la puissance W_w dispersée en solution aqueuse du système de refroidissement du chalumeau. En fait, la puissance W_g effectivement transférée au plasma est donnée par l'expression suivante:

$$W_g = W_A - W_w \quad (38)$$

W_w peut être défini en lisant sur le dispositif de commande de l'équipement l'écoulement Φ_w et la différence ΔT_w entre la température d'entrée et de sortie de l'eau de refroidissement et en appliquant l'expression suivante:

$$W_w = \Phi_w \Delta T_w c_{p,w} \quad (39)$$

où $c_{p,w}$ est la chaleur massique de l'eau.

Des tables précisant les différentes caractéristiques de plasma conformément au flux massique de gaz, Φ_g , la fraction molaire de l'hydrogène, M_{H_2} , et la température, T_g , sont disponibles dans la littérature^[2,25]. T_g dépend de l'enthalpie statique H_g du plasma, à

* dans les expressions du présent paragraphe et des suivants, tous les paramètres concernant gaz de plasma et le plasma même seront marqués par g; tous les paramètres concernant particules seront marqués par p.

savoir l'enthalpie dans le référentiel du plasma même, qui peut être calculée à partir des paramètres de procédé par l'équation ci-après:

$$H_g = H_T - \frac{1}{2}v_g^2 = \frac{W_g}{\Phi_g} - \frac{1}{2}v_g^2 \quad (40)$$

où H_T est l'enthalpie totale et v_g la vitesse de plasma. On peut définir cette dernière en utilisant l'expression suivante:

$$v_g = \frac{4\Phi_g}{\pi\rho_g\phi_N} \quad (41)$$

où ρ_g est la densité de plasma et ϕ_N est le diamètre de la tuyère de chalumeau, précisé par le producteur du chalumeau. ρ_g peut être repérée sur les tables mais, du moment que H_g , v_g et ρ_g sont liés les uns aux autres, il faut mettre en œuvre une procédure par itération: en un premier temps, l'apport de v_g à H_g est négligé et tous les paramètres de plasma, y compris ρ_g , sont dérivés de l'enthalpie totale H_T ; ensuite, on calcule une valeur de v_g grâce à l'équation (41) et on l'utilise pour définir, par l'équation (40), une valeur de H_g . Les données dans la littérature sont disponibles pour un plasma soumis à une pression de 1 atmosphère; pour prendre en compte l'apport de la pression, P , on a posé le rapport P/ρ_g en tant que constante. Le calcul est répété et il converge dans peu d'itérations, permettant de déterminer les paramètres listés Table 2.4.

Table 2.4 – Paramètres de plasma

Température	T_g	Viscosité	η_g
Vitesse	v_g	Chaleur massique	$c_{p,g}$
Densité	ρ_g	Conductivité thermique	ξ_g

En utilisant les expressions décrites ci-dessus, on a établi les rapports entre les paramètres de procédé et les caractéristiques de plasma, valables pour l'équipement spécifique utilisé dans le présent mémoire.

La méthodologie décrite ci-dessus permet de définir les caractéristiques persistant dans le plasma lorsqu'il sort de la tuyère. À peine sorti de la tuyère, le plasma commence à perdre de l'énergie par rayonnement et à se mélanger avec le gaz environnant. On peut observer que la température et la vitesse du plasma demeurent presque constantes sur quelques centimètres de tuyère, ensuite elles décroissent brusquement. La zone où les caractéristiques du plasma peuvent être considérées constantes est normalement appelée noyau du plasma et son extension dépend de la pression et de la composition du gaz environnant (par exemple Ar rafraîchit le plasma plus lentement que l'air) et de la température initiale du plasma.

Pour raccorder l'extension du noyau du plasma aux paramètres de procédé, on a réalisé une campagne expérimentale. Plusieurs combinaisons de paramètres de procédé ont été fixées concernant l'équipement de dépôt et la longueur du noyau du jet de plasma a été mesurée par comparaison à une valeur de référence choisie près du chalumeau.

Table 2.5 – Niveau des paramètres pour déterminer la longueur du noyau du plasma

Niveau	Puissance effective W_g (kW)	Pression P (hPa)	Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	H ₂ fraction molaire M_{H2}
-2	18.50	900	1.00	0.09
-1	20.25	1175	1.15	0.12
0	22.50	1450	1.30	0.15
1	23.75	1725	1.45	0.18
2	25.50	2000	1.60	0.21

Les combinaisons ont été choisies conformément à la méthodologie DOE (Design Of Experiment) [Conception D'Essai]^[2.26, 2.27], compte tenu de 4 paramètres et de 5 niveaux pour chacun, comme reproduit Table 2.5. 30 les combinaisons de paramètre ont été testées, comme reproduit Table 2.6.

Une interpolation des résultats a été effectuée pour exprimer l_c comme une fonction des paramètres de procédé.

Table 2.6 – Plan expérimental pour déterminer la longueur du noyau du plasma

#	W_g	P	Φ_g	M_{H2}	#	W_g	P	Φ_g	M_{H2}
1	1	-1	-1	1	16	0	0	0	0
2	0	0	0	0	17	1	-1	1	1
3	0	2	0	0	18	-1	-1	1	1
4	-1	1	1	-1	19	-1	-1	1	-1
5	0	0	0	0	20	-1	-1	-1	-1
6	0	0	0	0	21	1	1	-1	1
7	1	1	-1	-1	22	1	1	1	-1
8	-1	-1	-1	1	23	0	0	0	2
9	-1	1	-1	1	24	0	-2	0	0
10	2	0	0	0	25	0	0	0	-2
11	0	0	0	0	26	-1	1	-1	-1
12	0	0	-2	0	27	0	0	0	0
13	-1	1	1	1	28	1	-1	1	-1
14	1	-1	-1	-1	29	0	0	2	0
15	1	1	1	1	30	-2	0	0	0

2.4.3. Interaction du plasma avec les particules

Il a été supposé que l'interaction du plasma et des particules n'intervient qu'à l'intérieur du noyau du plasma.

Le comportement thermique d'une particule lorsqu'elle est injectée dans le plasma dépend de sa conductivité thermique. Du moment que tous les matériaux sélectionnés sont de bons conducteurs électriques, ils peuvent être supposés présenter une haute conductivité thermique. Ainsi, il est possible de supposer qu'aucun gradient thermique n'est présent à l'intérieur des particules et on peut utiliser l'expression suivante:

$$4\pi \frac{\phi_p^2}{4} h_e (T_g - T_p) = \frac{4}{3} \pi \frac{\phi_p^3}{8} \rho_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} \quad (42)$$

où ϕ_p , T_p , ρ_p et $c_{p,p}$ sont le diamètre, la température, la densité et la chaleur massique, respectivement, d'une particule donnée injectée dans le plasma; h_e est le coefficient d'échange thermique, qui est liée au nombre de Nusselt Nu par l'expression:

$$h_e = \frac{\xi_g Nu}{\phi_p} \quad (43)$$

Dans le cas d'un échange thermique purement conducteur, sans aucun apport par convection, qui est une conséquence de l'hypothèse préalable relative à l'absence d'un gradient thermique à l'intérieur de la particule, le nombre de Nusselt est égal à 2. L'équation (42) devient:

$$c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = 12 \frac{\xi_g}{\phi_p^2 \rho_p} (T_g - T_p) \quad (44)$$

En substituant dans la (44) les expressions suivantes:

$$dH_p = c_{p,p} dT_p \quad (45)$$

$$\xi_g (T_g - T_p) \approx \int_{T_0}^{T_g} \xi_g dT$$

où T_0 est la température ambiante, à savoir la température de la particule immédiatement avant qu'elle soit injectée dans le plasma, on obtient:

$$\frac{dH_p}{dt} = \frac{12}{\rho_p \phi_p^2} \int_{T_0}^{T_g} \xi_g dT \quad (46)$$

L'expression (46) peut être intégrée entre $t = 0$, à savoir l'instant de l'injection, et t_c , à savoir l'instant où la particule quitte le noyau.

$$H_p = t_c \frac{12}{\rho_p \phi_p^2} \int_{T_0}^{T_g} \xi_g dT \quad (47)$$

Pour évaluer la valeur de t_c , supposons que la particule est injectée dans l'axe du jet de plasma avec une vitesse initiale $v_p = 0$. Une telle hypothèse est valable parce que l'injection est perpendiculaire au jet de plasma et la composante de vitesse initiale le long de la direction du jet est 0. La particule est accélérée par le plasma conformément à la loi de Stoke:

$$\frac{1}{6} \pi \rho_p \phi_p^3 \frac{dv_p}{dt} = \frac{1}{8} C_D \pi d_p^2 \rho_p (v_g - v_p)^2 \quad (48)$$

où C_D est le coefficient de traînée, qui dépend du nombre de Reynolds Re . Si le mouvement se vérifie en régime laminaire, on peut utiliser le rapport suivant:

$$C_D = \frac{24}{Re}; \quad Re = \frac{\rho_p \phi_p}{\xi_g} (v_g - v_p) \quad (49)$$

En substituant l'équation (49) dans l'équation (48), on obtient:

$$\frac{dv_p}{dt} = 18 \frac{\eta_g}{\rho_p \phi_p^2} (v_g - v_p) \quad (50)$$

qui peut être intégrée pour obtenir:

$$\int_0^{v_p} \frac{dv_p}{v_g - v_p} = 18 \frac{\eta_g}{\rho_p \phi_p^2} \int_0^t dt \Rightarrow v_p = v_g (1 - e^{-18 \frac{\eta_g}{\rho_p \phi_p^2} t}) \quad (51)$$

L'expression (51) donne la vitesse de la particule à l'intérieur du noyau du plasma en tant que fonction de la durée de trajet t . Elle peut être intégrée encore une fois pour obtenir un rapport qui rattache la durée de trajet à la position l de la particule dans le noyau:

$$t = \frac{\phi_p}{3} \sqrt{\frac{\rho_p l}{\eta_g v_g}} \quad (52)$$

Une telle expression peut être utilisée pour définir t_c en tant que fonction de l_c . En substituant dans l'équation (47) et en élevant à la puissance 2 on a:

$$\frac{\phi_p^2 \rho_p}{16} H_p^2 = \frac{l_c}{\eta_g v_g} \left(\int_{T_0}^{T_g} \xi_g dT \right)^2 \quad (53)$$

2.4.4. Facteurs d'Aptitude au Chauffage et de Difficulté de Fusion

Tous les termes d'équation apparentés à la particule et au plasma ont été groupés dans les membres gauche et droit de l'équation (53), respectivement. Il est alors possible de définir les deux facteurs suivants:

$$DMF = \frac{d_p^2 \rho_p}{16} H_m^2 \quad (54)$$

$$AHF = \frac{l_c}{\eta_g v_g} \left(\int_{T_0}^{T_g} \xi_g dT \right)^2$$

où H_m est l'enthalpie de fusion de la particule. Les deux grandeurs, DMF (Difficulty of Melting Factor [Difficulté de Facteur de Fusion]) et AHF (Ability of Heating Factor [Aptitude de Facteur de Chauffage]) sont rapportées, respectivement, à la quantité de chaleur nécessaire pour la fusion des particule et à la quantité de chaleur que le plasma est en mesure de transférer à la particule. Par conséquent, pour qu'il y ait fusion, il faut que:

$$DMF \leq AHF \quad (55)$$

2.4.5. Sélection des paramètres de projection par plasma

L'équation (55) coïncide avec le point limite du modèle relatif à l'interaction du plasma et des particules et elle constitue un critère de sélection des paramètres de procédé. En cas de dépôt, par projection de plasma, d'un matériau pour lequel il n'existe pas de communications dans la littérature concernant les paramètres de procédé, on peut utiliser la procédure suivante:

- d'abord, on s'assure que le matériau possède une haute conductivité thermique; autrement, l'hypothèse qu'il n'y a pas de gradient thermique à l'intérieur de la particule, au cours de son trajet, ne peut pas être faite et l'équation (42) ne peut pas être utilisée davantage. On peut utiliser l'expression suivante:

$$\frac{\xi_p}{\xi_g} \geq 100 \quad (56)$$

où ξ_p est la conductivité thermique de la particule

- la DMF est calculée à partir des propriétés du matériau, de l'enthalpie de fusion, de la densité et de la granulométrie moyenne de particules
- à partir de la gamme de valeurs AHF sont identifiées les combinaisons de paramètres de procédé qui satisfont à l'équation (55) avec une marge de précaution de 10%; parmi ces combinaisons on choisit la moins sévère pour le chalumeau.

2.6. DÉPOT DE ZrB₂

La difficulté de facteur de fusion de ZrB₂ a été calculée à partir des données de la littérature. On a sélectionné des paramètres de dépôt en comparant *DMF* avec les valeurs *AHF*.

Les essais de projection de ZrB₂ peuvent être répartis en cinq groupes:

1. Le premier groupe comporte la projection, en milieu aérien et de gaz inerte (Ar), de poudre ZrB₂ en solution aqueuse. Le but de ces essais a été d'étudier les effets de l'atmosphère de projection sur les caractéristiques, y compris sur la composition, des particules déposées en refroidissement sans déformation. Les paramètres de projection sont reproduits Table 2.8.
2. Le deuxième groupe comporte des cycles de projection, réalisés en atmosphère de gaz inerte à faible et haute pression, sur des substrats d'acier inoxydable. On a utilisé un très haut mouvement relatif du chalumeau par rapport au substrat, pour augmenter l'impact des particules singulièrement et rendre plus aisé l'investigation de leur morphologie. Les paramètres de projection sont reproduits Table 2.8.
3. Le troisième groupe comporte plusieurs substrats d'acier inoxydable revêtus en utilisant différents paramètres *IPS* pour chaque échantillon. Ces différents paramètres, montrés Table 2.8, permettent d'étudier les effets de différentes températures et densités du plasma sur la microstructure et la dureté du revêtement
4. Le quatrième groupe comporte des dépôts *IPS* sur des substrats Al₂O₃ ayant des dimensions de 50x30x2 mm. Ces échantillons servent à étudier la conductivité électrique *DC*.
5. Le cinquième groupe comporte des échantillons déposés sur acier pour mesures optiques. Les paramètres de projection de plasma sont identiques à ceux utilisés pour déposer l'échantillon Couche-4, comme reproduits Table 2.8.

Table 2.7 – Les paramètres de projection par plasma relatifs aux revêtements ZrB₂ de 1^{er} et 2^{ème} groupe

Échantillon		Réservoir atmosphère		Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	H ₂ fraction molaire M_{H2}	Puissance W_g (kW)
Group e	No.	Composition	P (hPa)			
1 ^{er}	Wat-1	Air	1000	1,21	0,35	28
	Wat-2	Ar	600		0,23	20
	Wat-3		1500		0,25	23
2 ^{ème}	Spt-1	Ar	400	1,21	0,23	43
	Spt-2		2000			14

Les échantillons de poudre ZrB_2 ont été caractérisés après les avoir pulvérisés en solution aqueuse. Ils ont été analysés par *XRD* et par *SEM*. La distribution granulométrique de la poudre a été mesurée par un granulomètre laser. Les splats individuels (échantillons Spt-1 et Spt-2) ont été observés par *SEM*.

Les mesures de microdureté Vickers, à 50g et 200g de charge, ont été réalisées sur les échantillons appartenant au 3^{ème} groupe.

La résistance électrique *DC* des revêtements appartenant au 4^{ème} groupe a été mesurée en appliquant une méthode à sonde standard 4-points. Au total, 25 mesures sur chaque échantillon ont été réalisées. L'épaisseur réelle des échantillons testés a été déterminée par *SEM*.

Table 2.8 – Les paramètres de projection par plasma relatif aux revêtements ZrB_2 de 3^{ème} groupe

No.	Projection atmosphère		Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	H_2 fraction molaire M_{H_2}	Puissance W_g (kW)
	Composition	Pression p (hPa)			
Couche-1	Ar	900	1,20	0.23	29
Couche-2		900	1,38	0.12	22
Couche-3		1250	1,15	0.21	18
Couche-4		1500	1,20	0.23	25
Couche-5		1500	1,38	0.12	20
Couche-6		1600	1,00	0.24	18
Couche-7		2000	1,38	0.12	19
Couche-8		2020	1,41	0.18	20
Couche-9		2070	1,05	0.22	20

2.7. DÉPÔT D'ITO

Afin de choisir les paramètres de dépôt d'*ITO*, une investigation de la littérature a été réalisée pour identifier les propriétés thermodynamiques d'un tel matériau. Des données ont été collectées à partir de journaux scientifiques, de manuels et de bases de données des producteurs du matériau. Un contrôle de la température de fusion a été exécuté par l'intermédiaire d'un microscope optique ce qui a permis aussi de chauffer l'échantillon. L'échantillon était constitué par un cube, de 2 mm de côté, obtenu par compression de la poudre. Le cube a été posé sur une barre d'aluminium dans un four chauffé jusqu'à 1720°C. L'échantillon a été observé, dans le four même, par l'intermédiaire du microscope optique (20X de grossissement) pour détecter tout changement de forme et le rapporter à la température.

Table 2.9 – Paramètres de procédé utilisés pour la projection de poudre ITO

Pression p (hPa)	Puissance W_g (kW)	Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	H ₂ fraction molaire M_{H_2}	Distance de projection (mm)
1200	22	1,35	0,18	110

La poudre *ITO*, sans aucun traitement à chaud, a été projetée sous atmosphère inerte (Ar), en utilisant les paramètres de procédé reproduits Table 2.9. Le matériau a été pulvérisé en solution aqueuse et déposé sur des substrats d'acier traités au jet de sable.

Le rendement de dépôt a été estimé en calculant la quantité de matériau projeté sur un centimètre carré de substrat et en comparant le résultat avec l'épaisseur du revêtement

Les échantillons de poudre projeté en solution aqueuse et les coupes transversales du substrat d'acier revêtu, après enrobage dans de la résine et polissage, ont été observés par *SEM* et analysés par *EDS*.

Les échantillons de poudre projeté en solution aqueuse et de substrats d'acier revêtus ont été analysés par *XRD*.

2.8. DÉPOT D'AZO

Deux campagnes de dépôt ont été exécutées par projection de poudres à base *AZO*. Dans le premier on a projeté des poudres non traitées thermiquement. Concernant Table 2.3, des poudres *AZO/2/3* et *ZnO* ont été employées. Dans la deuxième campagne, on a projeté des poudres *AZO/05/3*, *AZO/05/22* et *ZnO* traitées à chaud, listées dans la même Table 2.3.

2.8.1. Première campagne de dépôt

On a choisi des paramètres de dépôt conformément à la méthodologie décrite au paragraphe 2.5, à savoir en déterminant le facteur *DMF* pour des particules *ZnO*, à partir de données de la littérature, et en le comparant avec les valeurs *AHF* calculées. Les dépôts ont été exécutés l'un et l'autre en milieu aérien et de gaz inerte (Ar), ce qui a permis d'obtenir quatre lots d'échantillons, comme décrit Table 2.10.

On a utilisé deux types de substrats, des tôles d'acier de 50x30x2 mm et des tôles de *Al₂O₃* pur de 50x30x1 mm. Toutes les quatre poudres et atmosphères listées Table 2.10 ont été employées dans le cas de substrats d'acier, alors que seulement la condition #4 a été utilisée pour les substrats *Al₂O₃*.

Les compositions de phase des revêtements ont été caractérisées par *XRD*.

Les échantillons ont été découpés et polis pour observer leurs coupes transversales par *SEM* et analyser par *EDS* (Energy Dispersion Spectroscopy [Spectroscopie de Dispersion d'Énergie]) et *EMPA* les distributions de Zn et Al à l'intérieur des revêtements

Table 2.10 – Conditions utilisées dans la première campagne expérimentale de dépôt d'*AZO*

Condition	#1	#2	#3	#4
Poudre	ZnO	ZnO	<i>AZO/2/3</i>	<i>AZO/2/3</i>
Atmosphère	Air	Gaz inerte (Ar)	Air	Gaz inerte (Ar)

La surface d'un échantillon appartenant au lot #4 de Table 2.10 a été analysée par *XPS* pour déterminer l'état chimique de Zn. Un échantillon de poudre *AZO/2/3* a été aussi analysé par *XPS* et pris à titre de référence.

La portion revêtue de chaque tôle Al_2O_3 a été découpée, à la scie diamantée, jusqu'à atteindre le substrat, dans le but de façonner 5 bandes, de 50 mm de long et 1 mm de large. La résistance électrique de ces bandes a été mesurée par une sonde à 2 points. Après les mesures, les échantillons ont été découpés et les coupes transversales des 5 bandes ont été observées au microscope optique et on a déterminé leur épaisseur.

2.8.2. Deuxième campagne de dépôt

Table 2.11 – Paramètres de dépôt utilisés pour les essais de projection en solution aqueuse

Modalité de projection	Puissance W_g (kW)	Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	H ₂ fraction molaire M_{H_2}	Distance de projection (mm)
<i>APS</i>	26	1,65	0,20	110

Les matériaux de revêtement, à savoir les poudres *AZO/05/3*, *AZO/05/22* et ZnO traitées à chaud ont été projetés en solution aqueuse et aussi sur des substrats d'acier traités au jet de sable. La modalité *APS* et les paramètres de dépôt reproduits Table 2.11 ont été utilisés pour les essais de projection en solution aqueuse. Le dépôt sur substrats d'acier a été réalisé en *APS* et *IPS*, en utilisant les paramètres reproduits Table 2.12.

La granulométrie des poudres a été évaluée après la projection en solution aqueuse par l'intermédiaire d'un granulomètre laser.

Table 2.12 – Les paramètres de projection utilisés pour le dépôt sur substrats d'acier

Modalité de projection	Pression p (hPa)	Puissance W_g (kW)	Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	H ₂ fraction molaire M_{H_2}	Distance de projection (mm)
<i>APS</i>	environnementale	26	1,65	0,20	110
<i>IPS</i>	1200	26	1,66	0,21	110

Des échantillons de chaque poudre, enrobés dans de la résine et polis, ont été étudiés par *SEM* et la distribution des éléments a été analysée par *EDS* et *EMPA*. Les coupes transversales des échantillons revêtus ont été également caractérisées par *SEM*, *EDS*, et *EMPA*.

Les analyses *XRD* ont été exécutées sur des échantillons de poudres et de revêtements

2.9. CARACTÉRISATIONS OPTIQUE ET IR

Avant de procéder aux caractérisations optiques, il a été nécessaire de polir les surfaces d'échantillon pour leur conférer une finition normalisée. Ainsi, quelques-uns des échantillons revêtus, produits lors de toutes les campagnes expérimentales, ont été polis mécaniquement.

La rugosité moyenne R_A avant et après l'opération de polissage, a été mesurée par l'intermédiaire d'un profilomètre mécanique Taylor-Obson Talysurf 6 (Royaume-Uni).

La surface d'un échantillon d'*ITO* a été observée, après polissage, par *SEM*.

Les caractérisations optique et *IR* ont été exécutées sur les échantillons polis revêtus et sur un revêtement d'échantillon de ZrB_2 non poli.

Le pouvoir réfléchissant a été mesuré dans la gamme 0.3-25 μm par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre Perkin Elmer (USA). L'émittance spectrale de ces mêmes échantillons a été mesurée dans la gamme 1.6-25.0 μm , par comparaison directe avec l'énergie émise par un corps noir à la même température. Pour comparer les résultats obtenus par les deux méthodes, l'émittance dans la gamme 0.3-25 μm a été calculée par le rapport suivant, valable pour des corps non transparents:

$$\varepsilon + R = 1 \quad (57)$$

où ε est l'émittance et R le pouvoir réfléchissant.

2.10. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.10.1. Séchage par projection (spray drying)

Le séchage par projection^[2.28] (spray drying) est une technique qui permet d'obtenir des grains sphériques avec un diamètre moyen dans la gamme 20–150 μm , en fonction de l'équipement spécifique. Un programme de travail est montré La figure 2.3.

Les matériaux de départ sont des poudres avec une granulométrie d'un ordre de grandeur moindre pour le moins que les dimensions des grains agglomérés. Les poudres de départ sont délayées dans un liquide, en même temps qu'un liant et autres additifs, par exemple des agents dispersants, pour obtenir une suspension. La suspension est pompée jusqu'à une tuyère où elle est nébulisée dans un réservoir par courant d'air comprimé. Les gouttelettes de la suspension sont rapidement séchées par jet d'air chaud. Il existe deux variantes principales de sécheur par projection: dans la première l'air chaud est soufflé face aux gouttelettes atomisées, dans le deuxième, l'air de séchage est le jet atomiseur même. Le liquide évapore presque immédiatement et les grains de la poudre de départ suspendue dans chaque gouttelette sont liés ensemble par le liant, formant essentiellement des particules en forme arrondie qui sont collectées dans le fond du réservoir.

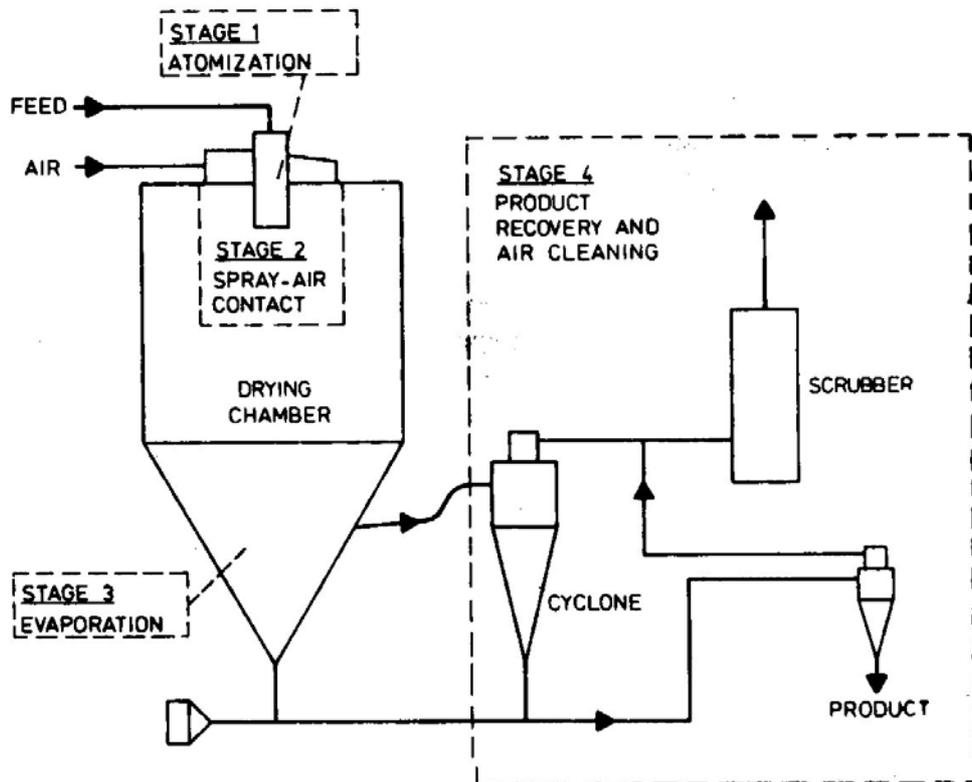


Figure 2.3 – Schéma d'une installation de spray drying.

Dans le présent mémoire, on a utilisé deux sècheurs par projection. L'un, à une échelle de laboratoire, a été utilisé pour déterminer les paramètres optimaux pour les préparations de suspension. Le deuxième, à une échelle pilote, pour agglomérer les matériaux de départ à déposer. Cet appareil, produit par Niro (Danemark), ne peut fonctionner qu'avec des suspensions constituées de poudres délayées en solution aqueuse. L'équipement met en œuvre deux différents jets d'air pour atomiser la suspension et pour sécher les gouttelettes. Il est en mesure de produire des lots de quelques kilos de poudre agglomérée avec un diamètre moyen de grain dans la gamme 40–80 μm . De plus grandes particules, en petite quantité, sont généralement présentes et elles sont éliminées par tamisage 90 μm .

2.10.2 Le procédé de dépôt par projection par plasma

Les procédés de projection thermique^[2,24] permettent d'obtenir des revêtements à partir de poudres, fils ou barres, enrobant des matériaux métalliques, céramiques ou cermet (phases céramiques dispersées dans une matrice métallique). Le matériau à déposer est fondu à l'intérieur d'une source d'énergie et ensuite accélérée vers le substrat, où il solidifie rapidement. Lorsque les particules fondues atteignent la surface à revêtir, elles possèdent une haute énergie cinétique et, au moment de l'impact, elles s'aplatissent en formant des couches minces appelées splats. Ainsi, la structure de revêtement est constituée de splats superposés, solidifiés et liés les uns aux autres.

La technologie de projection thermique comporte plusieurs variantes; l'une de celles-ci consiste dans la projection de plasma et c'est celle qui sera prise en compte dans le présent mémoire. Comme le suggère la dénomination, cette technique utilise un plasma gazeux comme source thermique de fusion et d'accélération des particules à déposer.

L'état plasmatique est généré par un arc électrique, créé à l'intérieur d'un chalumeau. Les gaz du plasma sont généralement Ar, H₂, N₂, He ou des mélanges de ceux-ci. Les gaz diatomiques possèdent une plus haute enthalpie, due au double procédé de dissociation (de la molécule à l'atome et ensuite à l'ion).

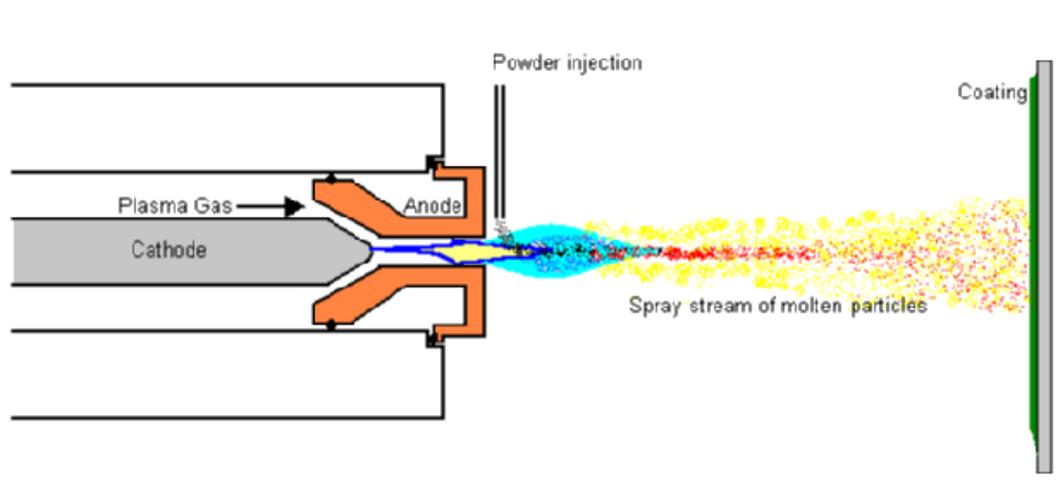


Figure 2.4 – Schéma d'une torche typique pour projection par plasma

La figure 2.4 montre le plan d'une section d'un chalumeau typique. Le gaz s'écoule à travers un conduit annulaire, où l'arc s'amorce entre les électrodes. L'arc se propage à travers l'intérieur du flux du gaz qui est ionisé et sort à travers la tuyère sous forme de jet de plasma. On atteint des températures jusqu'à 20,000 K à l'intérieur du plasma, et, pour cette raison, le chalumeau est refroidi à l'eau.

Des particules du matériau de revêtement, charriées par un flux du gaz, sont injectées dans le plasma à peine sorti de la tuyère. L'injection est évacuée dans une direction perpendiculaire par rapport au jet de plasma. Plusieurs tentatives ont été faites pour réaliser un chalumeau qui permettrait une injection axiale, mais, jusqu'à présent, les chalumeaux à injection perpendiculaire sont considérés comme étant plus fiables.

Dans le présent mémoire, on a employé un équipement de projection par plasma appelé Controlled Atmosphere Plasma Spray [Projection par Plasma en Atmosphère Contrôlée] (CAPS) de Sulzer-Metco (Suisse). Cet appareil, décrit dans le détail ailleurs^[2,29], comporte un chalumeau à plasma de 80 kW, installé dans un réservoir qui peut travailler dans des atmosphères d'air, d'argon ou d'azote, à une pression allant de 10 à 4000 hPa.

Références

- [2.1] C. G. Granqvist; *Spectrally selective surfaces for heating and cooling applications*; SPIE Press (1989)
- [2.2] J. C. Slater; *Quantum theory of matter*; McGraw-Hill Book Company, New York (1968)
- [2.3] P. Fleury and J. P. Mathieu; *Physique générale et expérimentale, vol. 7 Courants alternatifs – Ondes hertziennes*; Editions Eyrolles, Paris (1958)
- [2.4] P. Fleury and J. P. Mathieu; *Physique générale et expérimentale, vol. 9 Lumière*; Editions Eyrolles, Paris (1958)
- [2.5] C. Kittel; *Introduction to solid state physics*; J. Wiley & Sons, New York (1966)
- [2.6] E. Randich et D. D. Aldrich; *Thin Solide Films* **83** 393 (1981)
- [2.7] E. Randich et R. B. Pettit; *Solar Energy Materials* **5** 425 (1981)
- [2.8] D. V. Morgan et al. *Thin Solide Films* **312** (1998) 268
- [2.9] Wen-Fa Wu et Bi-Shou Chiou; *Thin Solide Films* **247** (1994) 201
- [2.10] H. L. Ma et al. *Thin Solide Films* **263** (1995) 105
- [2.11] S. Nishikawa; *Thin Solide Films* **135** (1986) 219

- [2.12] K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, et I. Nakabayashi, J. Vac. Sci. Technol., A **15(3)** (1997) 1074
- [2.13] H. Sato et al. Thin Solide Films, **220** (1992) 327
- [2.14] B.E. Sernelius et M. Morling, Thin Solide Films, **177**(1989) 69
- [2.15] Y. Qu et al. J. Vac. Sci. Tehcnol. **A11(4)** (1993) 996
- [2.16] K. L. Chopra, S. Major et D.K. Pandya; Thin Solide Films **102** (1983) 1
- [2.17] T. Minami et al. Sci. Technol. A **15(3)** (1997) 1069
- [2.18] X. Wu, T.J. Coutts, et W.P. Mulligan, J. Vac. Sci. Technol. A **15(3)** (1997) 1057
- [2.19] T. Minami et al. Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1693
- [2.20] M. Labeau et al, Thin Solide Films, **136**(1986)257
- [2.21] G. Haache et al., Thin Solide Films, **55**(1978) 67
- [2.22] A.J. Nozik, Phys. Rev. **B6**(1972) 453
- [2.23] E.M. Levin, “Phase diagrams for ceramists”; American Ceramist Society (1964)
- [2.24] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*; John Wiley & Sons (1995)
- [2.25] M. I. Boulos, P. Fauchais et E. Pfender ; *Thermal Plasmas – Fundamental and Applications*; Plenum Press, New York (1994)
- [2.26] F. W. Breyfogle III; *Statistical methods for testing, development and manufacturing*; John Wiley & Sons (1991)
- [2.27] G. W. Roberts; *Quality planning control and improvement in R&D*; Mercel Dekker (1995)
- [2.28] Masters K., *Spray drying handbook*, Longman Scientific & Technical Ed., London, UK (1985).
- [2.29] F.Carassiti et al. *Presentation of the first Italian CAPS and preliminary experiences*; 4th Euro Ceramists Conference; Riccione (I) 2-6/10 1995

3. RÉSULTATS

3.1. CARACTÉRISATION DES POUDRES

Les résultats de l'évaluation du sécheur par nébulisation révèlent que la composition de suspension la plus convenable est celle préparée avec 1000g de poudre, 40 g de liant, et 20 g d'agent dispersant pour 1 litre d'eau.

Les poudres agglomérées ZrB_2 font apparaître un diamètre de grain moyen d'environ 60 μm . Les granulométries moyennes des poudres agglomérées d'*ITO* et d'*AZO* ont été d'environ 80 μm , qui sont restées foncièrement inchangées après le traitement à chaud.

Les figures 3.1-3.5 montrent, respectivement, les spectres *XRD* des poudres agglomérées ZrB_2 , *ITO*, *AZO/2/3*, *AZO/05/3* et *AZO/05/22*, avant le traitement à chaud. Les figures 3.6-3.8 reproduisent les spectres *XRD* des poudres *ITO*, *AZO/05/3* et *AZO/05/22* après le traitement à chaud.

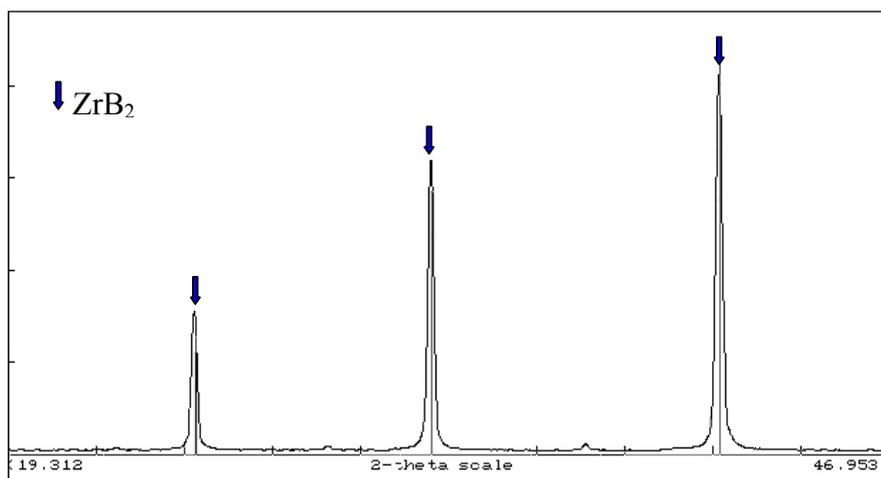


Figure 3.1 – Spectre *XRD* de poudre de ZrB_2 agglomérée

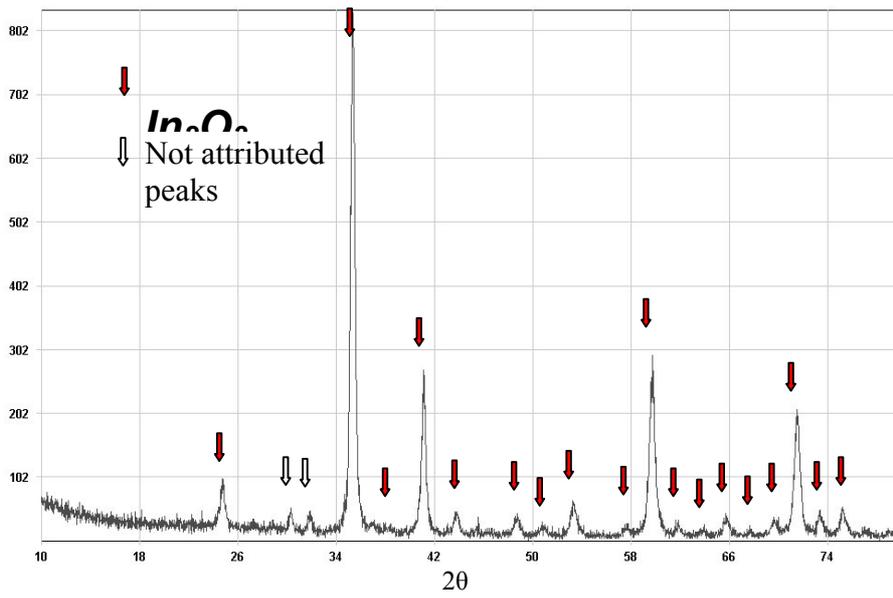


Figure 3.2 – Spectre *XRD* de poudre de *ITO* agglomérée

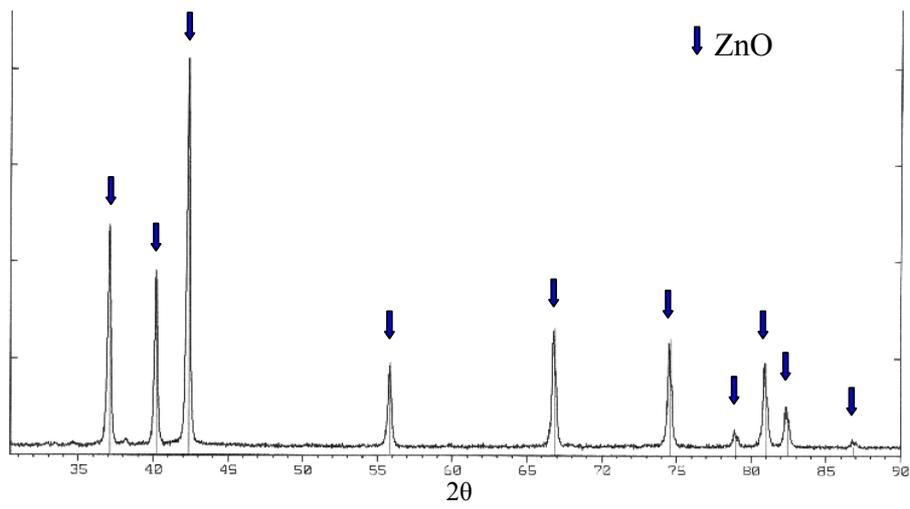


Figure 3.3 – Spectre *XRD* de poudre de *AZO/2/3* (*ZnO* et 3% mass. Al_2O_3 , 2 μm de taille)

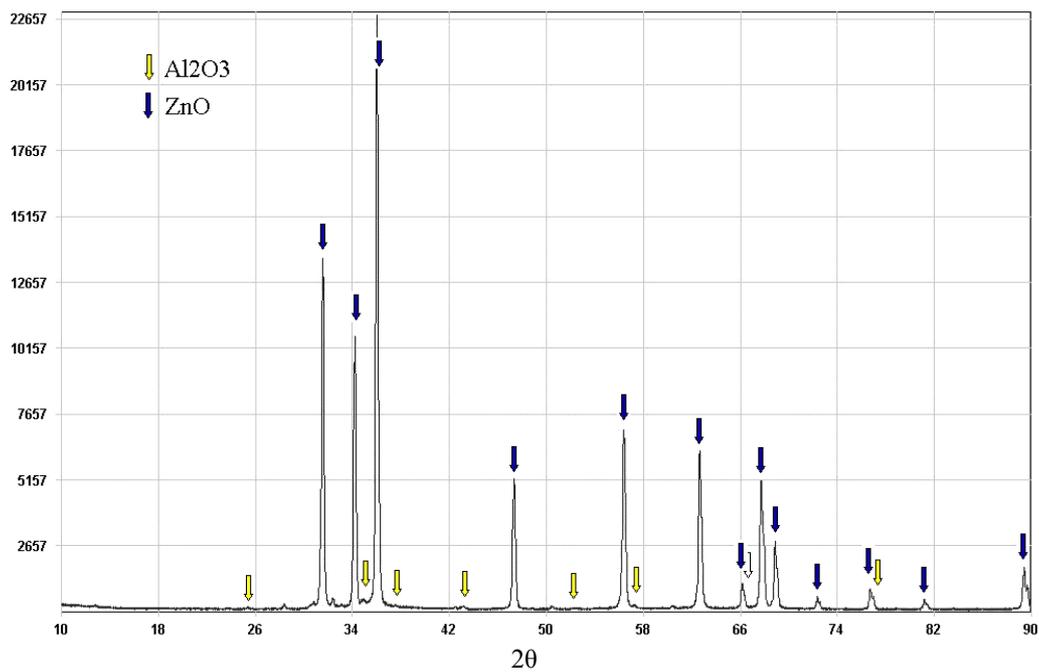


Figure 3.4– Spectre *XRD* de poudre de *AZO/05/3* (ZnO et 3% mass. Al_2O_3 , 0,5 μm de taille)

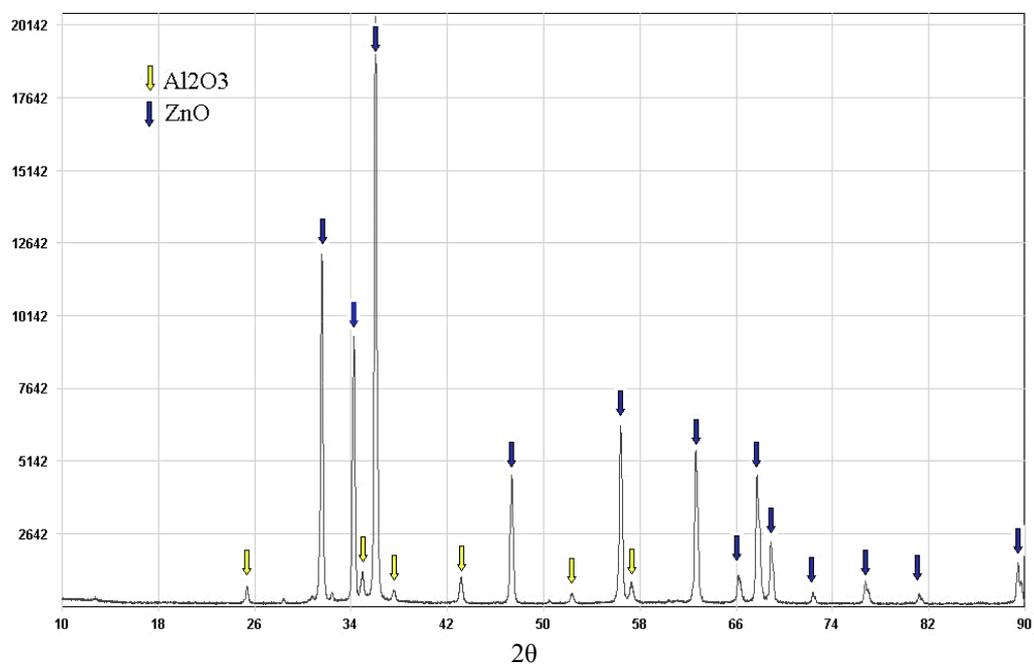


Figure 3.5– Spectre *XRD* de poudre de *AZO/05/22* (ZnO et 22% mass. Al_2O_3 , 0,5 μm de taille)

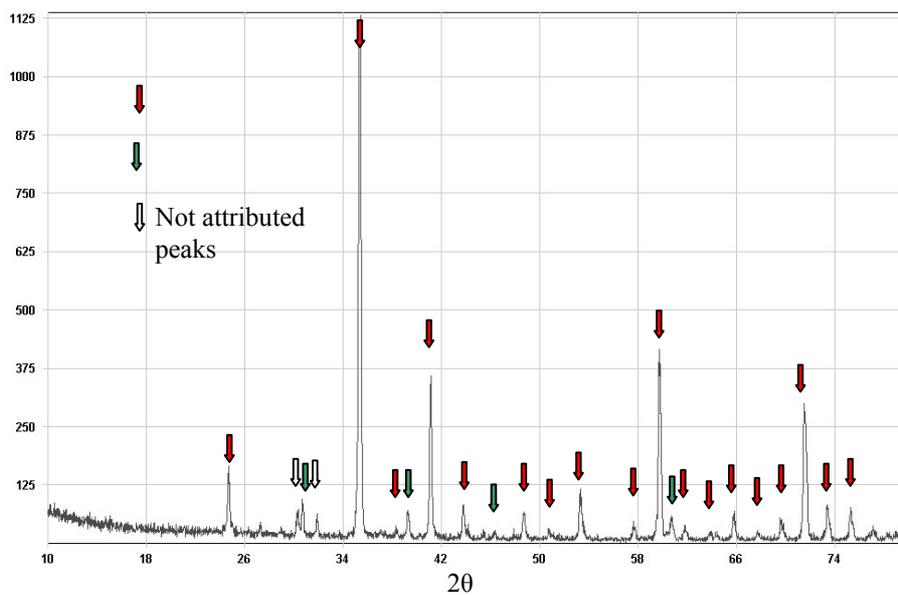


Figure 3.6 – Spectre *XRD* de poudre ITO après traitement à chaud à l’air à 1250°C pendant 2 heures

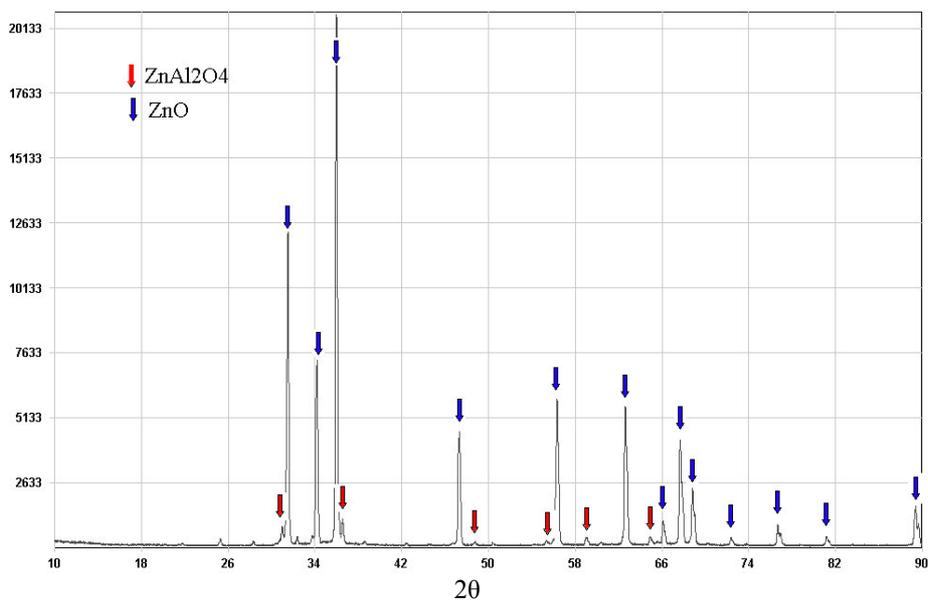


Figure 3.7 – Spectre *XRD* de poudre AZO/05/3 après traitement à chaud à l’air à 1300°C pendant 6 heures

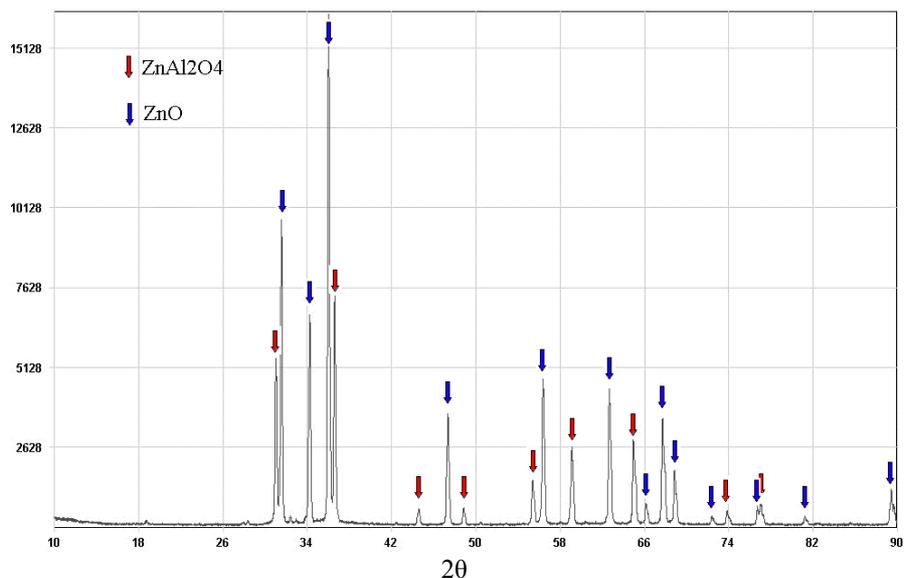


Figure 3.8 – Spectre *XRD* de poudre *AZO/05/22* après traitement à chaud à l'air à 1300°C pendant 6 heures

Une comparaison des spectres *XRD* de poudre *ITO*, avant et après le traitement à chaud, fait apparaître que seulement In_2O_3 est présent dans l'échantillon non traité, alors qu'on peut observer des pointes de SnO_2 , en plus de l' In_2O_3 , dans l'échantillon thermiquement traité. Quelques moindres pointes non identifiées sont présentes dans l'un et dans l'autre spectre. De surcroît, après le traitement à chaud, les pointes sont plus saillantes avec des intensités plus élevées.

Les spectres *XRD* des poudres *AZO/2/3*, *AZO/05/3* et *AZO/05/22* font apparaître que ZnO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont présents dans les échantillons non traités. Après le traitement à chaud, des phases ZnO et ZnAl_2O_4 sont observables, alors que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est plus présent. La figure 3.9 montre la morphologie de la poudre 1, ZrB_2 .

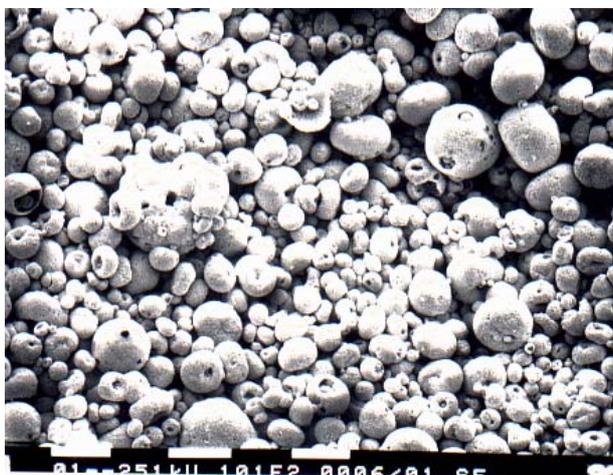


Figure 3-9 – Poudre ZrB_2 observée par SEM

Les figures 3.10 et 3.11 sont des micrographies *SEM* faisant apparaître la poudre *ITO* à différents agrandissements, avant le traitement à chaud. Les figures 3.12 – 3.14 sont des micrographies *SEM* de la même poudre, après le traitement à chaud. Malencontreusement, les investigations *EPMA* n'ont pas permis de distinguer entre les zones d'extension In et Sn parce que les principales pointes de ces deux éléments sont presque identiques et le contenu de Sn a été trop exigu pour permettre l'identification de pointes secondaires. Toutefois, des différences de couleur décelées, après le traitement à chaud, par *SEM* dans la modalité de rétrodiffusion d'électrons suggère la présence de zones avec différentes compositions chimiques.

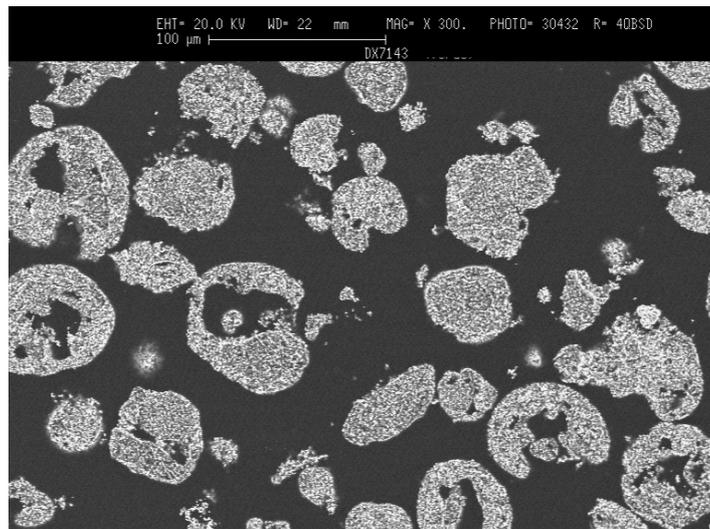


Figure 3.10 – Image SEM de poudre *ITO* agglomérée

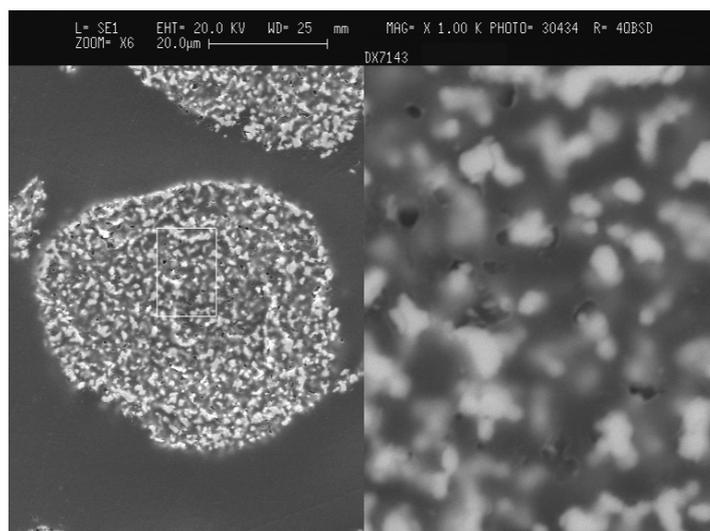


Figure 3.11 – Image SEM de poudre *ITO* agglomérée

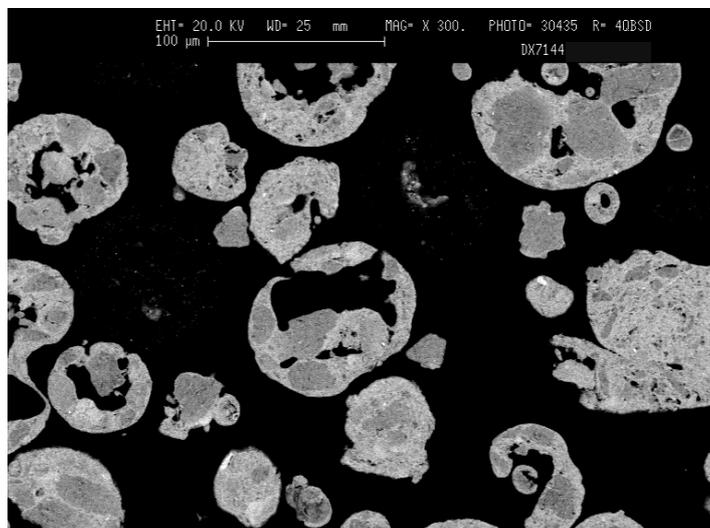


Figure 3.12 – Image SEM de poudre *ITO* après traitement à chaud à l'air à 1250°C pendant 2 heures

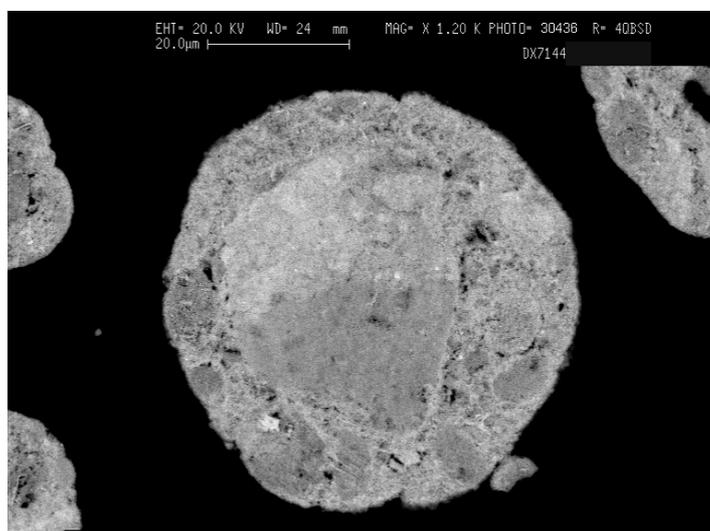


Figure 3.13 – Image SEM de poudre *ITO* après traitement à chaud à l'air à 1250°C pendant 2 heures (électrons rétro-diffusés)

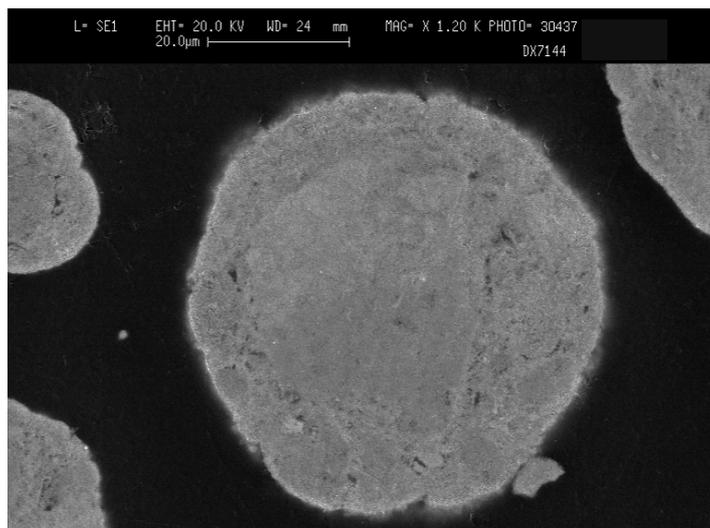


Figure 3.14 – Image SEM de poudre *ITO* après traitement à chaud à l’air à 1250°C pendant 2 heures (électrons secondaires)

La figure 3.15 est une micrographie *SEM* de poudre *AZO/2/3*, obtenue par rétrodiffusion d'électrons. On peut remarquer des zones plus foncées à l'intérieur de plusieurs particules. Les figures 3.16 et 3.17 montrent respectivement les distributions de Zn et de Al, telles que révélées par *EMPA*. En les comparant à figure 3.15, il apparaît que les zones sombres sont riches en Al, ce qui est dû à Al_2O_3 , ainsi que le suggère le spectre *XRD*. Du moment que ZnO et Al_2O_3 possèdent des poids molaires similaires, la différence marquée dans la couleur de Al et les riches zones environnantes de Zn est vraisemblablement due aux différences de conductivité électrique entre ZnO (semi-conducteur) et Al_2O_3 (isolant) plutôt qu'aux différences de compositions.

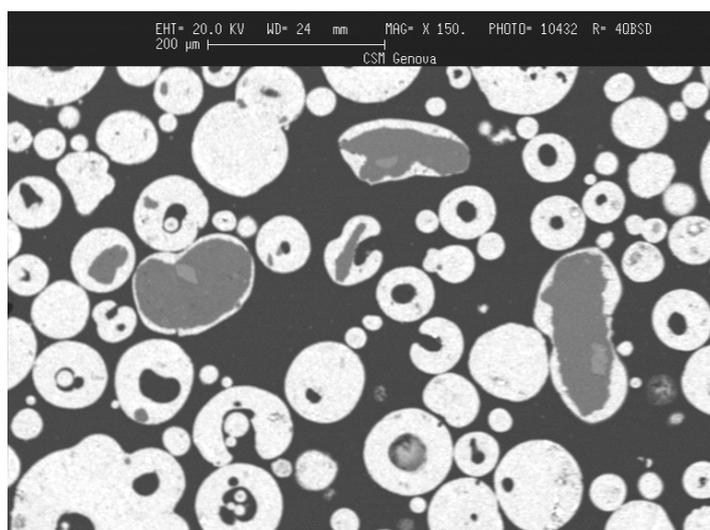


Figure 3.15 – Image SEM de poudre *AZO/2/3* agglomérée

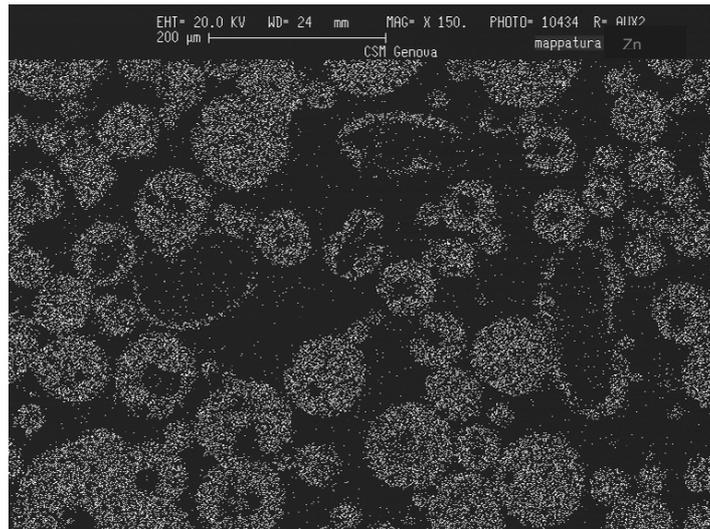


Figure 3.16 – Image *EMPA* du Zn sur l’image SEM de la poudre *AZO/2/3* agglomérée

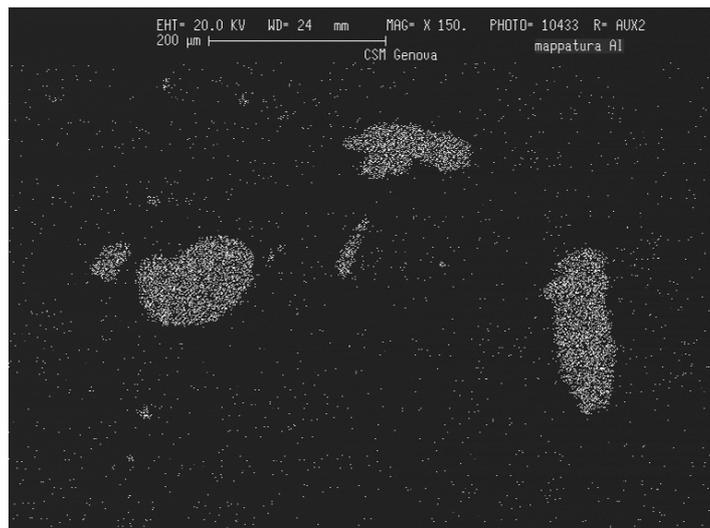


Figure 3.17 – Image *EMPA* de l’Al sur l’image SEM de la poudre *AZO/2/3* agglomérée

Les figures 3.18 – 3.21 montrent des échantillons de poudres *AZO/05/3* et *AZO/05/22*, avant et après le traitement à chaud. Les analyses *SEM* font apparaître que ZnO et Al_2O_3 sont bien mélangés dans les poudres agglomérées. Après le traitement à chaud, des grains jusqu’à $10\ \mu m$ de diamètre peuvent être observés à l’intérieur des particules singulièrement. Les analyses *EDS* révèlent que les grains blancs observés à l’intérieur des particules (marqués A figure 3.20) sont composés essentiellement de ZnO ; la phase gris clair, marquée B, ce sont des oxydes mixtes Zn et Al.

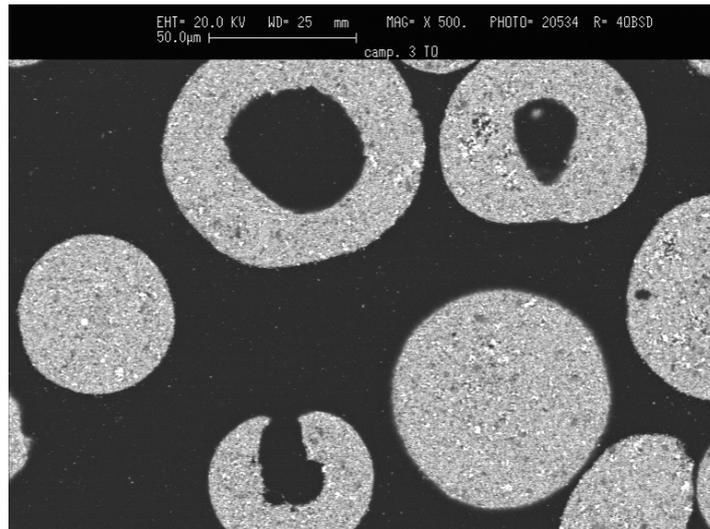


Figure 3.18 – Image SEM de poudre *AZO/05/3* agglomérée

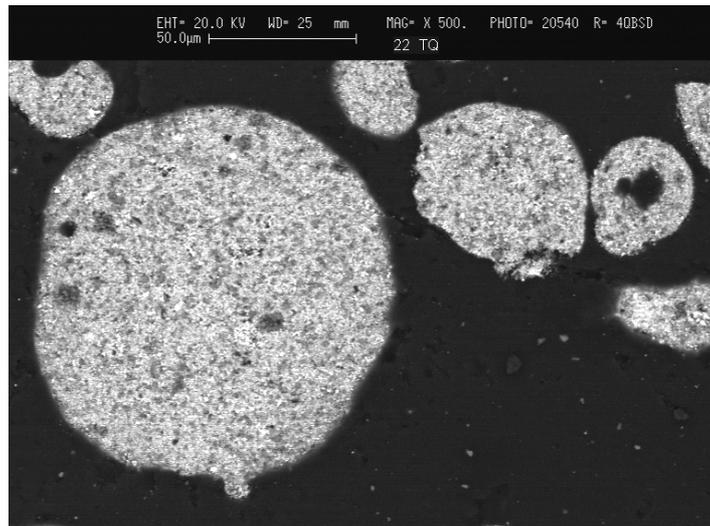


Figure 3.19 – Image SEM de poudre *AZO/05/22* agglomérée

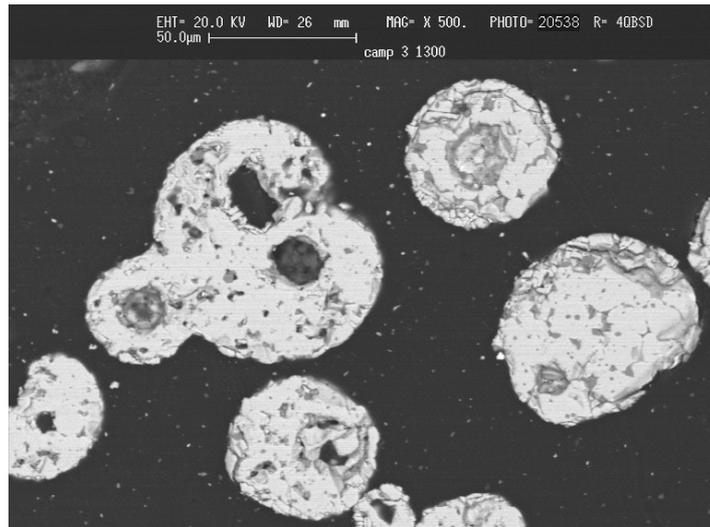


Figure 3.20 – Image SEM de poudre *AZO/05/3* après traitement à chaud à l’air à 1300°C pendant 6 heures

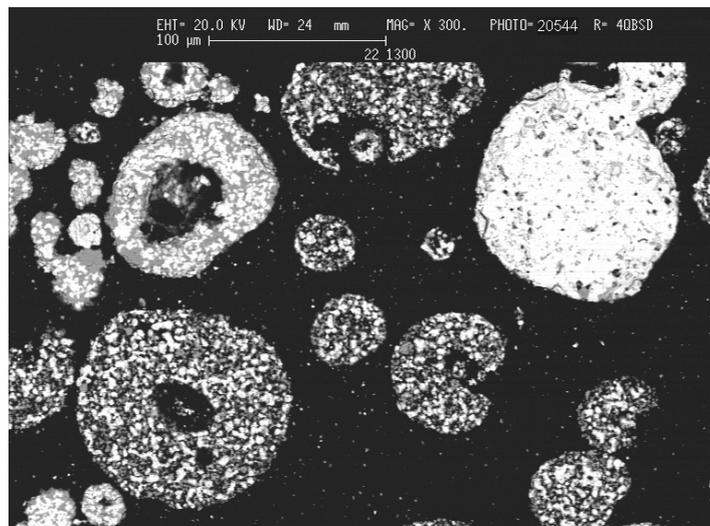


Figure 3.21 – Image SEM de poudre *AZO/05/22* après traitement à chaud à l’air à 1300°C pendant 6 heures

Toutes les particules observées ont été bien adaptées pour l'opération de projection par plasma, ayant une forme arrondie et des diamètres dans la gamme de 50 à 100 µm. Quelques particules plus grosses étaient présentes, mais elles ont été éliminées par tamisage.

3.2 OPTIMISATION CALORIMÉTRIQUE DES PARAMÈTRES DE PROJECTION

L'effet des paramètres de procédé sur les caractéristiques du plasma a été évalué, en faisant particulièrement attention à l'effet de la pression, que les précédentes investigations présentes dans la littérature ne permettaient pas de connaître complètement.

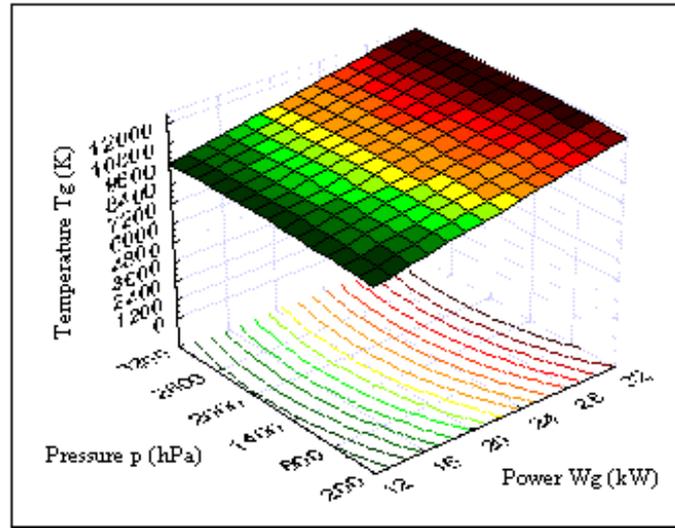


Figure 3.22 – Température thermodynamique moyenne d'un plasma Ar-H₂ comme fonction de la pression p et de la puissance effective W_g ($\Phi_g=1.2$ g/s; $M_{H_2}=0.23$)

La température T_g du plasma est affectée par la puissance effective W_g , comme montré figure 3.22, qui reproduit un tracé de T_g en tant que fonction de W_g et la pression ambiante p . Un tel tracé a été calculé compte tenu d'un plasma généré par un mélange d'Ar et H₂, avec un rapport molaire d'hydrogène $M_{H_2}=0.23$ et un flux massique total $\Phi_g=1.2$ g/s. L'effet de la pression sur la température du plasma est négligeable.

Au contraire, l'effet exercé par la pression s'avère important en ce qui concerne la densité du plasma, comme montré figure 3.23, qui se rapporte à un plasma généré par les mêmes mélanges de gaz que ceux de figure 3.22. La vitesse de plasma aussi est influencée par la pression, parce la vitesse est inversement proportionnelle à la densité: étant donné que la pression dans le réservoir de dépôt augmente, la vitesse décroît.

Les mesures de la longueur du noyau du plasma, l_c , ont donné des résultats se situant entre 45 et 65 mm, avec une erreur de mesure de ± 5 mm. Il a été possible d'interpoler les résultats, en utilisant un modèle par régression linéaire. On a obtenu l'équation suivante:

$$l_c = 57.7 + 2.6 (W_g - 22.5)/1.25 - 3.8 (p - 1450)/275 - 1.1 (\Phi_g - 1.30)/0.15 + 1.1 [(W_g - 22.5)/1.25] [(\Phi_g - 1.30)/0.15] - 5 \quad (58)$$

où les différents paramètres ont les dimensions indiquées Table 2.5, alors que l_c est exprimée en mm. On a obtenu un niveau de confiance $r = 0.85$.

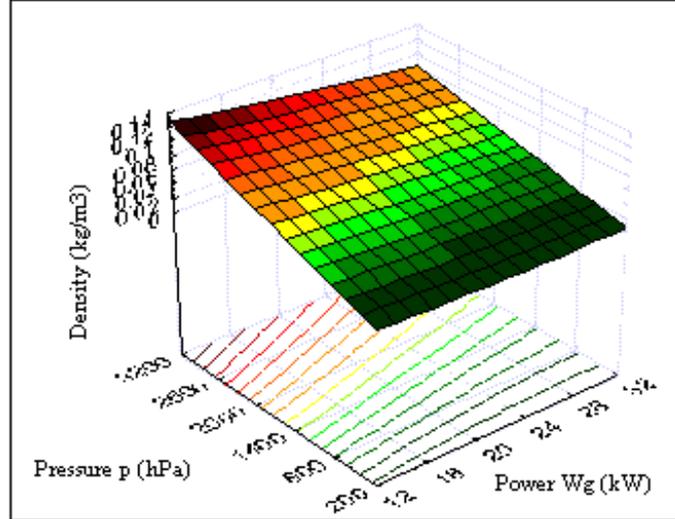


Figure 3.23 – Densité thermodynamique moyenne d'un plasma Ar-H₂ comme fonction de la pression p et de la puissance effective W_g ($\Phi_g=1.2$ g/s; $M_{H_2}=0.23$)

Comme on peut l'observer d'après l'équation (58), alors qu'une augmentation de puissance tend à rallonger le noyau du plasma, une augmentation de pression tend à le raccourcir. En augmentant le flux massique, la longueur du noyau décroît, probablement du fait qu'un plus haut débit, qui maintient la puissance constante, est à l'origine d'un plasma plus froid et plus lent. Mais, l'effet combiné de l'accroissement simultané de puissance et de l'écoulement produisent un accroissement du noyau du plasma. La composition du gaz, à savoir le rapport molaire de l'hydrogène, aussi longtemps que la puissance est maintenue constante, n'a pas d'effet sur la longueur du noyau du plasma.

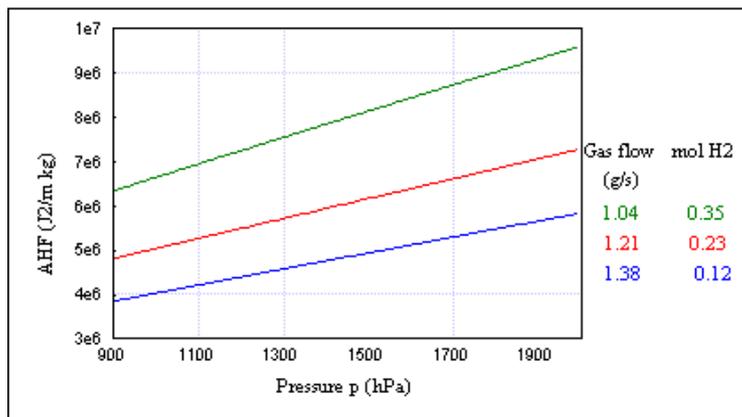


Figure 3.24 – AHF comme fonction de la pression pour différents mélanges de gaz plasma ($W_g=22$ kW)

Le dernier terme d'équation dans le membre droit de l'équation (58) est un coefficient numérique qui prend en compte que les poudres sont injectées dans le plasma à une distance de 5 mm de la tuyère.

À titre d'exemple, les figures 3.24 et 3.25 illustrent l'*AHF* en tant que fonction de plusieurs combinaisons de paramètres de procédé. On peut observer que l'*AHF* augmente alors que s'accroissent la puissance du plasma, le contenu d'hydrogène dans le mélange de gaz, et la pression dans la chambre de dépôt. De ces trois paramètres, ceux qui jouent les rôles les plus importants sont la puissance et le contenu d'hydrogène.

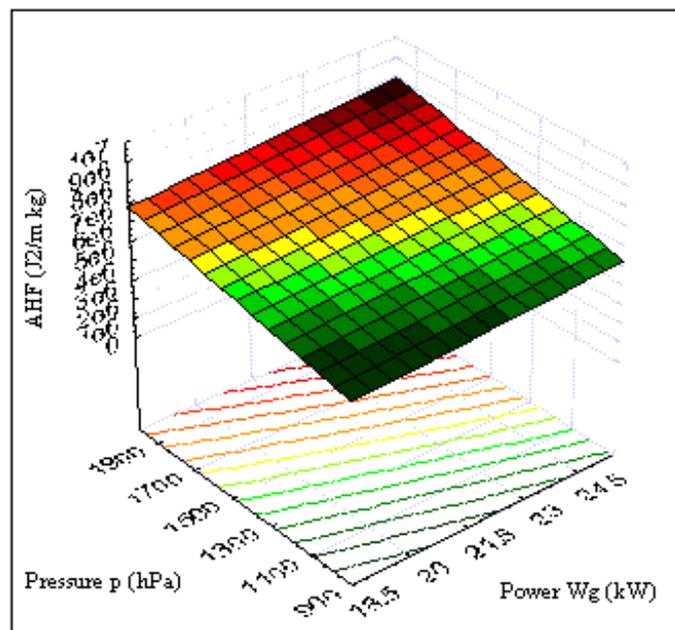


Figure 3.25 – *AHF* comme fonction de la puissance et la pression pour un plasma généré par un mélange de Ar/H₂, $\Phi_g = 1.20$, $M_{H_2} = 0.23$

3.3. CARACTÉRISATION DE ZrB₂

Le calcul *DMF* a été exécuté en utilisant les données reproduites Table 3.1^[3.1]. En ce qui concerne la densité, il a été considéré que les particules possédaient seulement une fraction de la densité théorique de la masse volumique de ZrB₂, du moment qu'elles ont été constituées par une agglomération de grains. Sur la base de l'expérience précédente, il a été estimé que la densité des particules était environ la moitié de la valeur de masse volumique reproduite Table 3.1.

Table 3.1 – Propriétés des particules oxydées de ZrB₂

d_p Diamètre moyen particule (μm)	ρ Densité (kg/m^3)	T_m Température de fusion (K)	C_p Capacité thermique (J/kg K)	H_f Enthalpie de fusion (kJ/kg)
60	6085	3313	690.4*	9.29

* valeur moyenne entre 273 et 3313 K

On a obtenu une valeur DMF de $6.2 \cdot 10^6 \text{ J}^2 / \text{m kg}$. En comparant cette valeur avec celles d' AHF calculées au paragraphe 3.1, on a identifié des paramètres de procédé convenables pour le dépôt de ZrB₂. On a montré figure 3.26, à titre d'exemple, le rapport de puissance, pression et diamètre maximum des particules ZrB₂ qui peuvent être fondues. Les données se rapportent à un plasma généré par 40 slpm d'Ar et 12 slpm de H₂.

La figure 3. 27 montre la distribution granulométrique des échantillons de poudre ZrB₂, avant et après leur projection en solution aqueuse sous atmosphères aérienne et de gaz inerte. Alors que la projection dans l'air n'affecte pas la distribution granulométrique de la poudre, la projection en atmosphère de gaz inerte cause un glissement vers les plus petites dimensions de la distribution granulométrique des particules.

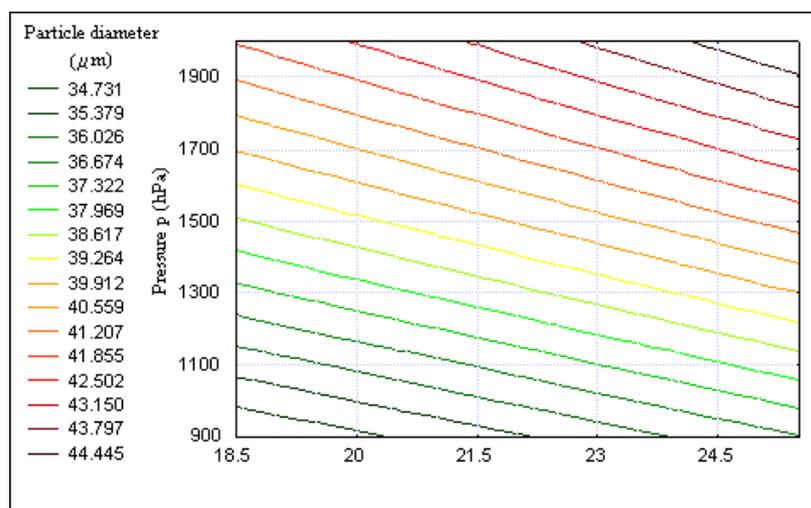


Figure 3.26 – Diamètre maximum de particules de ZrB₂ fondues dans le plasma comme fonction de la puissance et de la pression

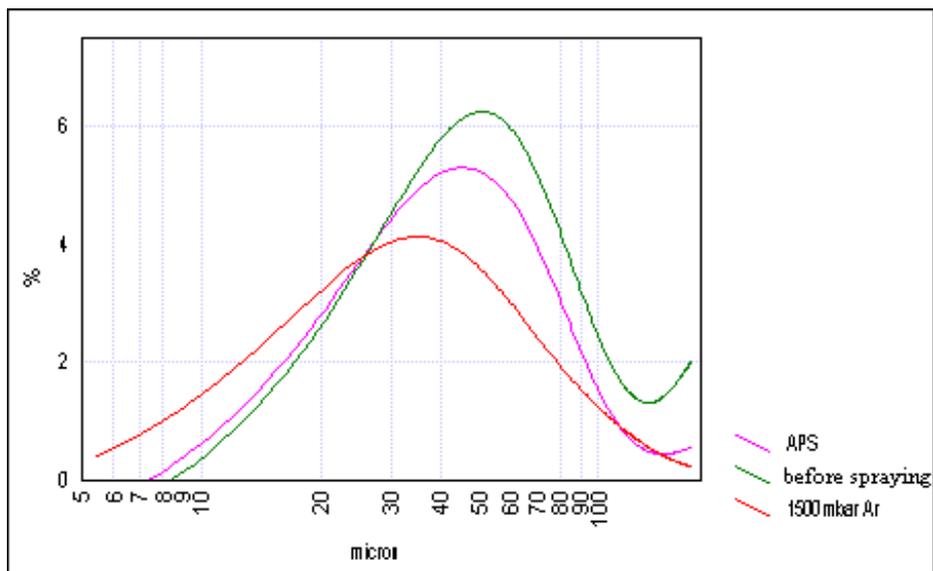


Figure 3.27 – distribution granulométrique de échantillons de poudre ZrB_2 , avant et après leur projection

Les figures 3.28 et 3.29 montrent les spectres *XRD* des échantillons de poudre ZrB_2 , après leur projection en solution aqueuse sous atmosphères aérienne et de gaz inerte, respectivement. Les figures 3.30 et 3.31 montrent les morphologies de ces même échantillons par *SEM*.

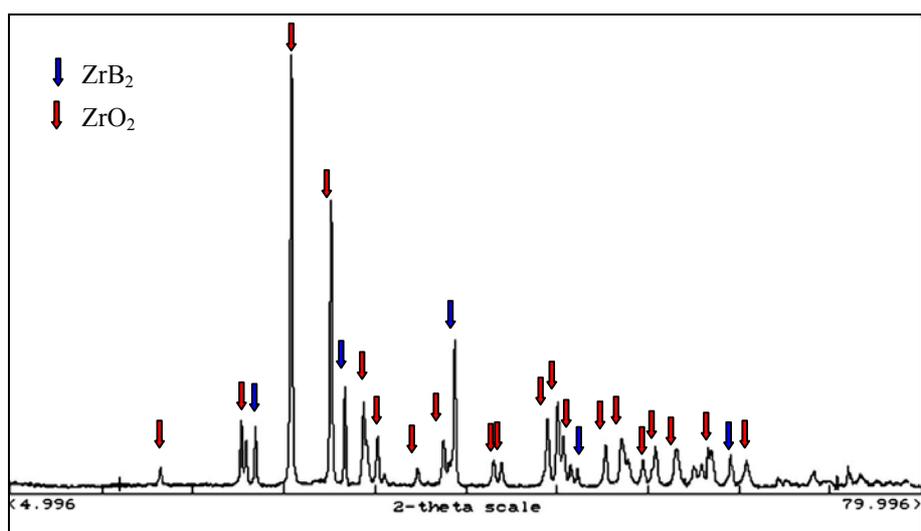


Figure 3.28 – Spectre *XRD* d'un échantillon de poudre de ZrB_2 projetée dans l'eau sous les conditions *APS*

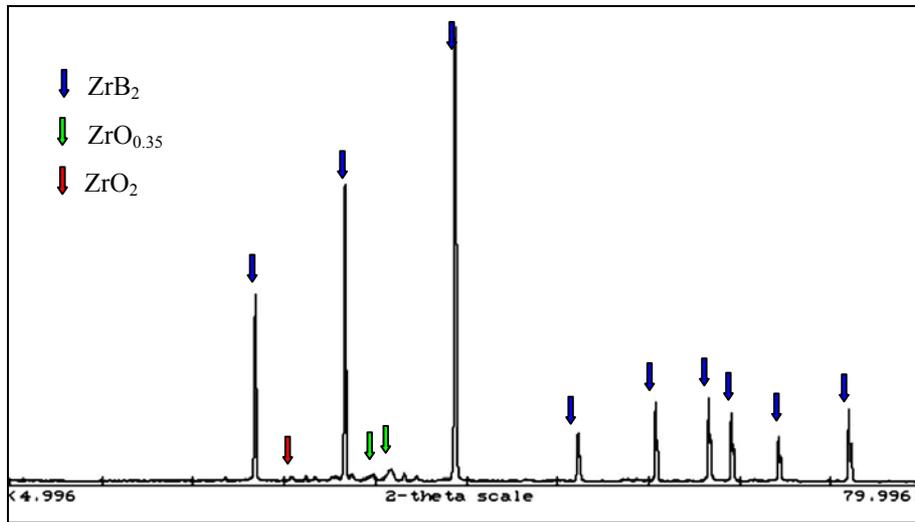


Figure 3.29 – Spectre *XRD* d'un échantillon de poudre de ZrB_2 projetée dans l'eau sous les conditions *IPS*



Figure 3.30 – Image SEM d'un échantillon de poudre de ZrB_2 projetée dans l'eau sous les conditions *APS*



Figure 3.31 – Image SEM d’un échantillon de poudre de ZrB_2 projetée dans l’eau sous les conditions *IPS*

Les résultats des analyses *XRD* indiquent que ZrB_2 a été partiellement oxydé en ZrO_2 lorsqu’il est pulvérisé en milieu aérien et celles *SEM* font apparaître que les particules n’ont pas complètement fondu. Au contraire, en atmosphère de gaz inerte, les particules de poudre maintiennent leur composition initiale et sont complètement fondues.

Les figures 3.32 et 3.33 montrent des splats typiques obtenus à faible (400 hPa, échantillon Spt-1 de Table 2.7) et à haute (2000 hPa, échantillon Spt-2 de Table 2.7) pression, respectivement. Les particules projetées à faible pression donnent des splats ayant une forme en *fleur*, alors que, à haute pression, les splats présentent une forme en *pancake*.

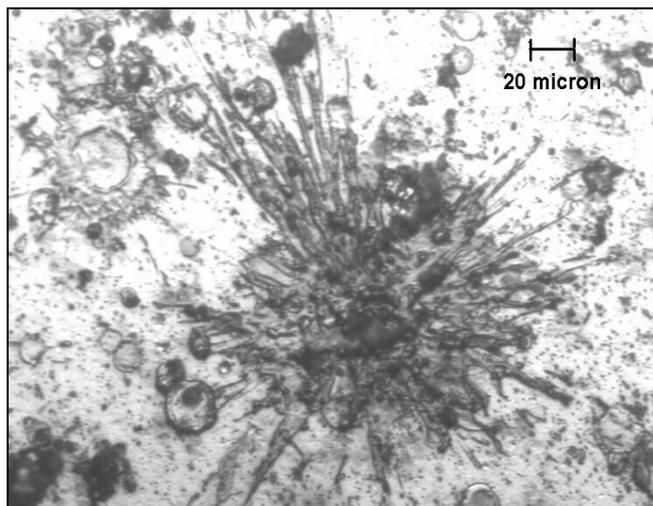


Figure 3.32 – Image SEM d’un “SPLAT” de ZrB_2 obtenu dans des conditions de basse pression

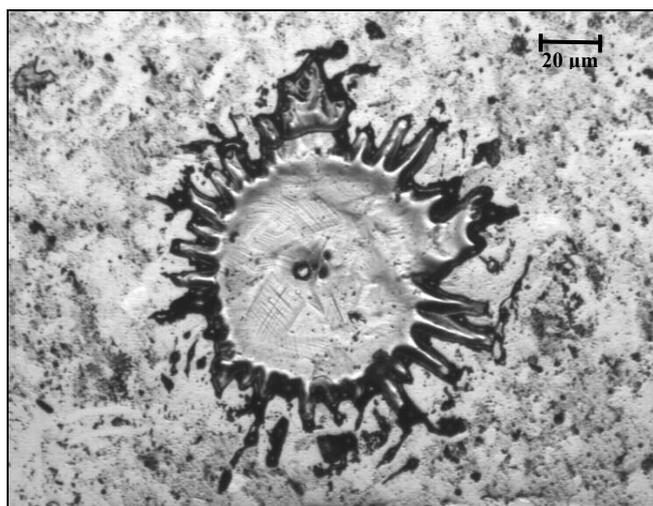


Figure 3.33 – Image SEM d'un "SPLAT" de ZrB_2 obtenu dans des conditions de haute pression

La figure 3.34 représente un exemple de la corrélation entre les caractéristiques de plasma (température et densité thermodynamiques) et la microdureté des revêtements du 3^{ème} groupe. La figure 3.35 montre une microdureté, dans la gamme de 1000-1600 HV, tracée en fonction d'*AHF*. Les données ont été insérées par régression linéaire.

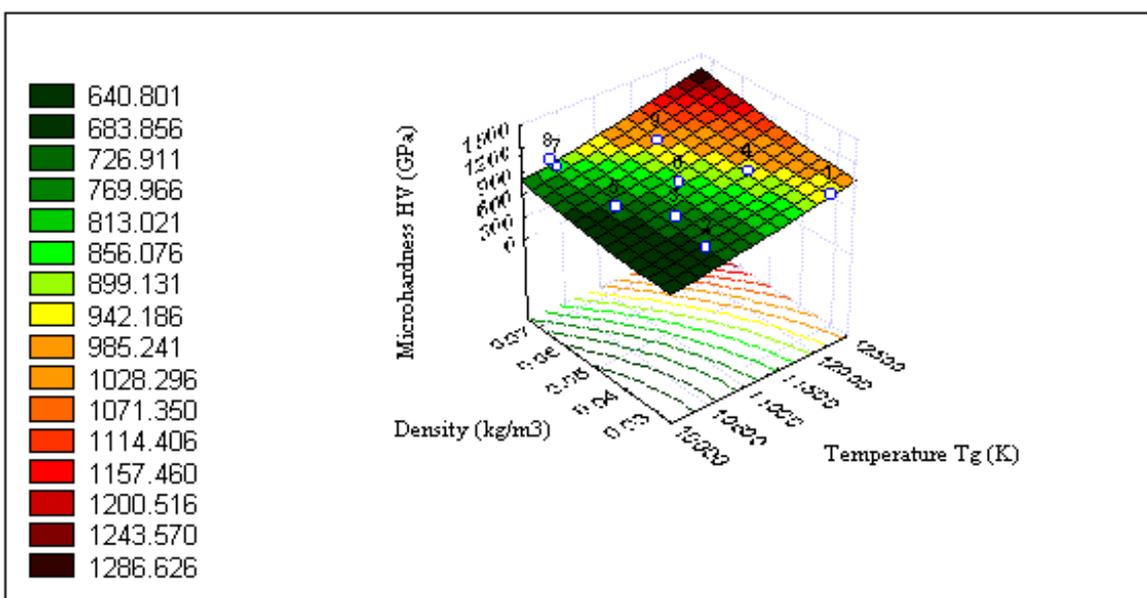


Figure 3.34 –Corrélation entre les caractéristiques du plasma (température et densité thermodynamique) et microdureté des couches de ZrB_2

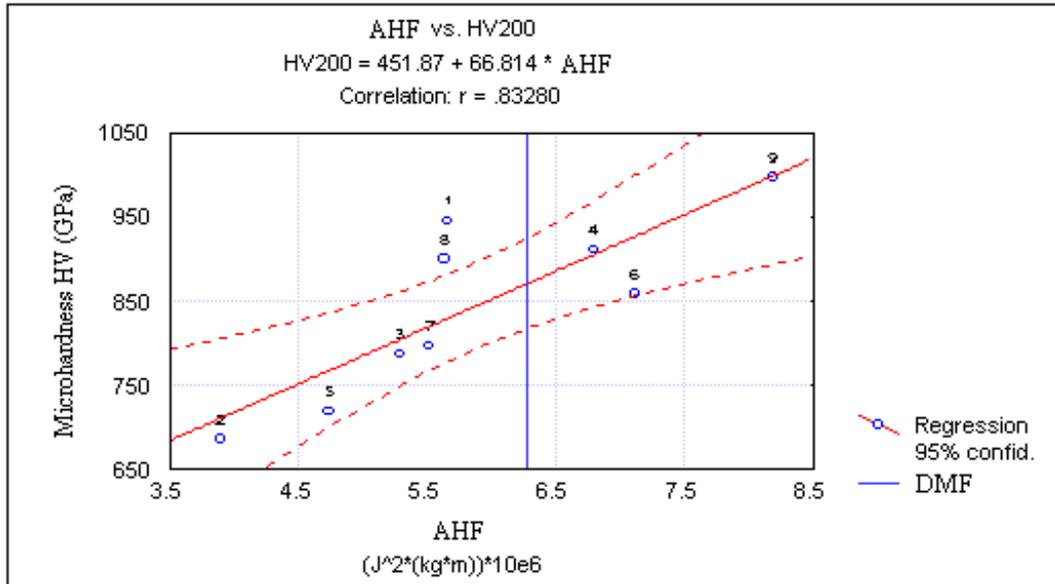


Figure 3.35 –Microdureté de couches de ZrB_2 comme fonction de AHF . Les données ont été corrélées par une régression linéaire

La Table 3.2 reproduit les valeurs de résistance électrique C.C. mesurées sur la surface des échantillons appartenant au 4^{ème} groupe. L'épaisseur moyenne des échantillons a été de 43 μm et la résistivité moyenne, ρ , calculée à partir de cette valeur et des résultats reproduits Table 3.I, a été d'environ 2 $\mu\Omega m$.

Table 3.2 – Résistances carrées ($m\Omega/\square$), mesurées sur différentes surfaces, relatives aux revêtements de 4^{ème} groupe. Les dimensions montrent la longueur et la largeur des échantillons soumis à projection.

IV-1 échantillon	76,59	66,62	65,72	69,35	60,28	↑ 30 mm ↓
	73,42	64,36	61,19	62,09	61,19	
	78,41	68,44	66,17	68,44	66,63	
	95,63	80,22	80,22	84,30	80,68	
	123,28	114,67	119,20	114,67	142,32	
← 50 mm →						
IV-2 échantillon	91,10	87,93	87,47	87,47	111,04	↑ 30 mm ↓
	58,92	66,17	70,70	72,52	78,41	
	60,73	57,11	60,73	60,73	63,45	
	50,31	53,94	61,19	55,29	66,63	
	62,55	54,84	58,92	62,09	86,57	

3.4. Dépôt d'*ITO*

Alors que toute une série de travaux concernant les propriétés optiques et électriques sont disponibles^[3.2, 3.3, 3.4, 3.5], les seules données physiques repérables dans la littérature concernant *ITO* ont été celles de température de fusion et de densité, qu'un petit nombre d'auteurs^[3.6] précise, à savoir 1913°C et 7.2 kg/m³ respectivement. Toutefois, de telles données sont identiques à celle rapportée par certains auteurs en ce qui concerne l'oxyde d'indium^[3.7]. Pour ce même matériau, d'autres auteurs ont rapporté une température de décomposition de 850°C^[3.8, 3.9].

La figure 3.36 montre un échantillon d'*ITO* photographié à différents moments au cours du chauffage jusqu'à 1720°C. On peut voir que l'échantillon cubique a commencé à perdre sa forme à 1640°C et il apparaît avoir complètement fondu à 1660°C. Une telle température est très proche de celle de fusion énoncée dans la littérature pour l'oxyde d'étain SnO₂.

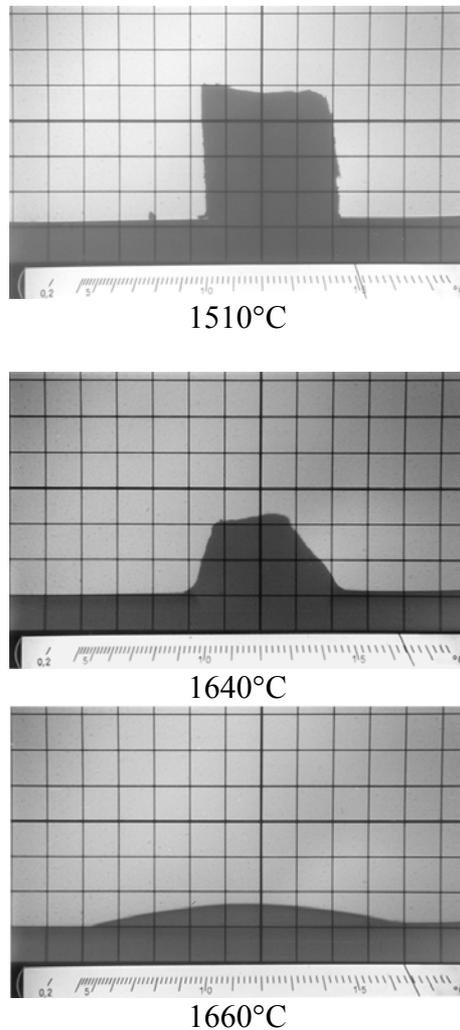


Figure 3.36 – Echantillon de *ITO* observé durant le chauffage à températures différentes

Le rendement de projection d'*ITO* déposé sur des substrats d'acier, a été inférieur à 10%. Alors que la poudre *ITO*, qui était jaune avant la projection, quand elle est pulvérisée en solution aqueuse et dans les revêtements fait apparaître une couleur gris foncé.

Les figures 3.37 et 3.38 montrent un grain de poudre projetée en solution aqueuse, observé par *SEM* en utilisant des électrons secondaires et rétrodiffusés, respectivement. Lorsque l'on compare la morphologie d'un tel grain avec celle de la poudre avant la projection, il est évident que la fusion s'est vérifiée en cours de dépôt. Des aires de différentes couleurs peuvent être observées à l'intérieur du grain dans le mode à rétrodiffusion.

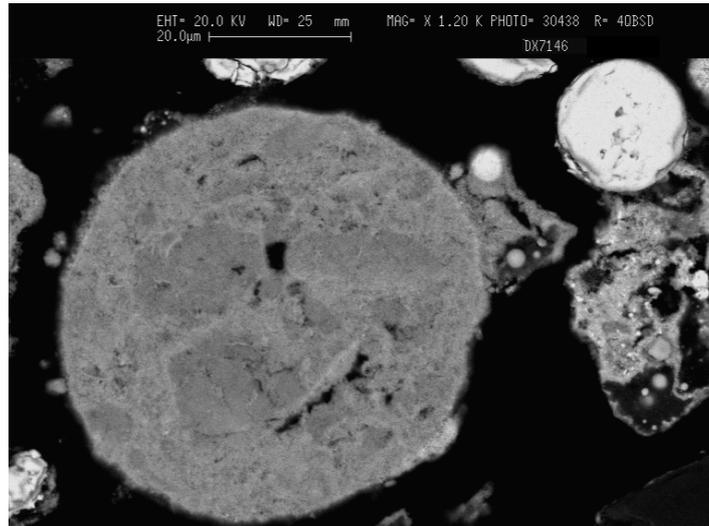


Figure 3.37 – Image *SEM* (électrons retro-diffusés) d'une particule de *ITO* projetée dans l'eau

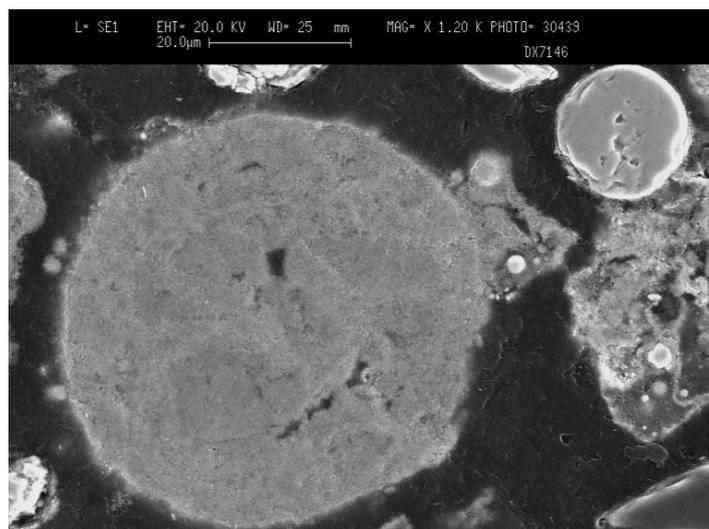


Figure 3.38 –Image *SEM* (électrons secondaires) d'une particule de *ITO* pulvérisée dans l'eau

La figure 3.39 reproduit le spectre *XRD* de poudre projetée en solution aqueuse. La principale phase présente est In_2O_3 et on ne détecte pas de pointes de SnO_2 . Les pointes non identifiées, observées dans le spectre *XRD* de la poudre de départ, sont encore présentes.

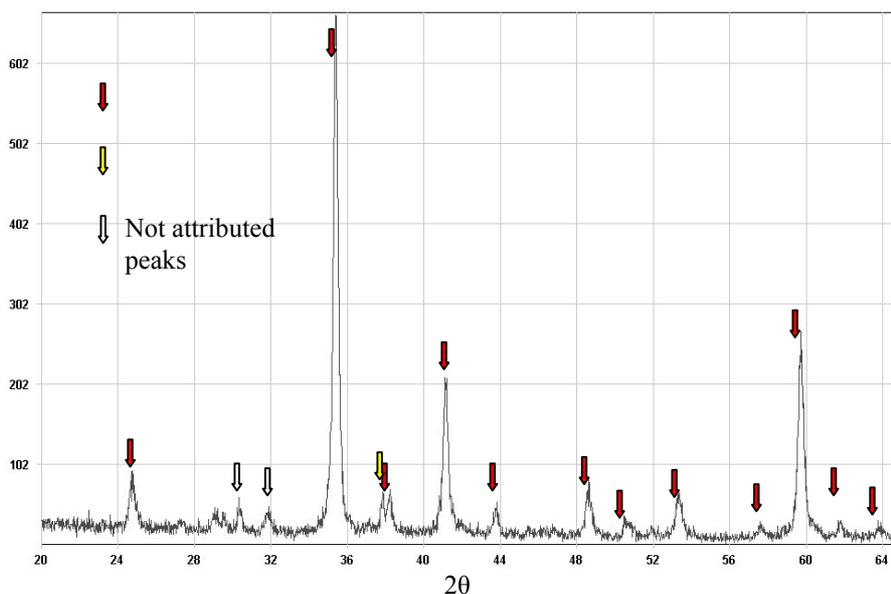


Figure 3.39 – Spectre *XRD* d'un échantillon de poudre *ITO* projetée dans l'eau

Les figures 3.40–3.42 montrent la coupe transversale d'un revêtement *ITO*, déposé sur un substrat d'acier, observée par *SEM* à différents agrandissements. Le revêtement apparaît homogène, avec une épaisseur d'environ 140 μm et une porosité plutôt haute. En observant la coupe transversale par l'intermédiaire d'électrons rétrodiffusés, le revêtement apparaît être formé de 2 phases principales: l'une gris pâle, qui constitue la majorité du revêtement, et l'autre blanc brillant. L'analyse *EDS* a été effectuée en vue d'identifier des différences dans la composition entre les deux phases. La phase grise, marquée A dans figure 3.42, contient de l'oxygène, alors que la phase blanche, marquée B, ne présente pas d'oxygène. Comme il a été déjà mentionné, il n'a pas été possible de détecter de différences dans les contenus d'In et de Sn entre les deux phases.

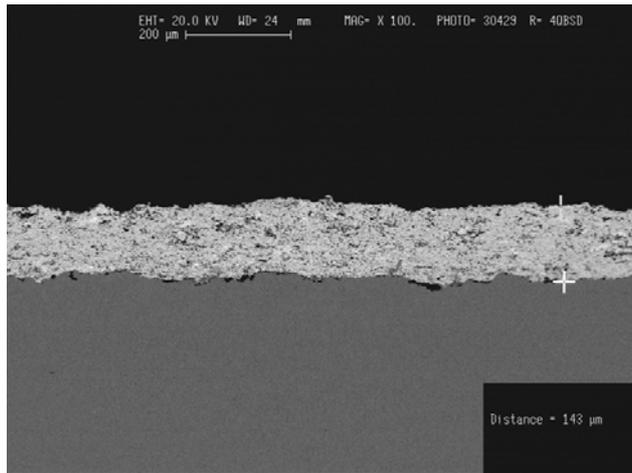


Figure 3.40 –Image SEM d'une couche de *ITO* sur l'acier

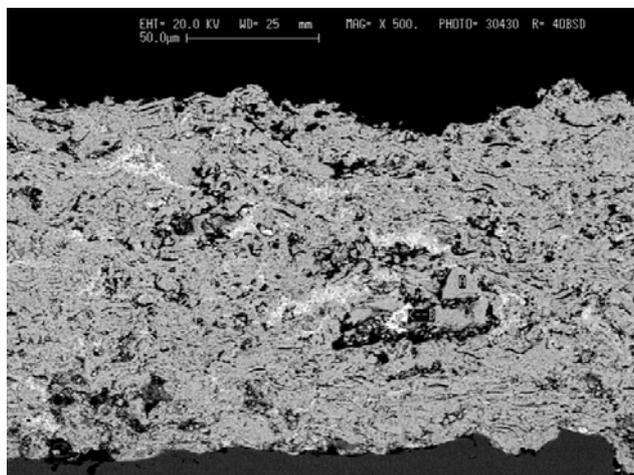


Figure 3.41 – Image SEM (électrons retro-diffusé) d'une couche de ITO sur l'acier

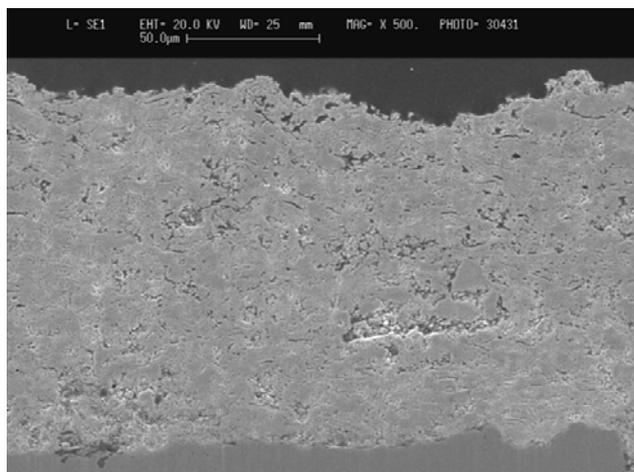


Figure 3.42 – Image SEM (électrons secondaires) d'une couche ITO sur l'acier

La figure 3.43 reproduit le spectre *XRD* d'un revêtement déposé sur substrat d'acier. In_2O_3 , est la phase dominante. Des pointes appartenant à l'In métallique ont été détectées. SnO_2 n'a pas été détecté.

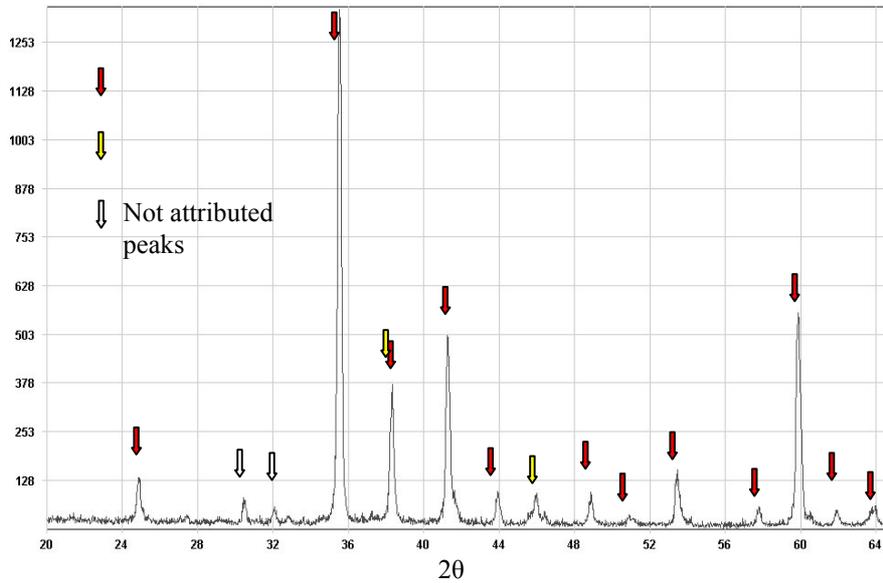


Figure 3-43 – Spectre XRD d'une couche ITO sur l'acier

3.4. DEPOT D'AZO

Au titre de remarque générale, valant pour les revêtements déposés aussi bien au cours de l'une que de l'autre campagne, des échantillons projetés dans une atmosphère inerte ont présenté une couleur gris foncé, alors que des échantillons projetés en milieu aérien ont fait apparaître une couleur gris pale.

3.5.1. Première campagne de dépôt

Le calcul *DMF* a été effectué en utilisant les données reproduites Table 3.3^[3.1].

Table 3.3 – Propriétés de particules d'oxyde ZnO

ϕ_p Diamètre moyen particule (μm)	ρ Densité (kg/m^3)	T_m Température de fusion (K)	c_p Capacité thermique (J/kg K)	H_f Chaleur latente de fusion (kJ/kg)
80	5600	2248	649,7	299

Une valeur DMF de $1,73 \times 10^6 \text{ J}^2 / \text{m kg}$ a été obtenue. Pour la comparer avec les valeurs d' AHF calculées au paragraphe 3.1, on a choisi l'ensemble des paramètres de procédé reproduits Table 3.4. De tels paramètres ont été utilisés pour le dépôt de l'une et l'autre poudre pure de ZnO et d' $AZO/2/3$, en milieu aérien et de gaz inerte (Ar). L'effet éventuel d' Al_2O_3 , pour autant que la valeur DMF soit concernée, n'a pas été pris en compte, aussi bien que le fait que l' AHF n'a été calculée que pour la condition en atmosphère de gaz inerte. En fait, on a observé que la présence d'air à l'intérieur du réservoir de dépôt causait une réduction de la longueur du noyau de plasma par rapport à la présence d'Ar.

Table 3.4 – Paramètres de procédé utilisés pour pulvériser la poudre ZnO

Puissance W_g (kW)	Écoulement du gaz Φ_g (g/s)	Fraction molaire H_2 mol_{H_2}	Distance de projection (mm)
25	1,35	0,18	110

Le rendement de dépôt a été inférieur à 10% dans tous les essais de projection. En cours de projection, les trajectoires de particule ne pouvaient pas être observées alors que le plasma assumait une couleur jaune.

Les figures 3.44 et 3.45 montrent une coupe transversale du revêtement identifiée sous #4 Table 2.XI, observée par *SEM*, en utilisant respectivement des électrons de rétrodiffusion et d'émission secondaire. Des splats formés par l'impact des particules pulvérisées peuvent être facilement reconnus. Trois différentes typologies de splats peuvent être identifiées; un splat typique de chaque type est marqué sur les images désignées par X, Y, et Z. La figure 3.46 montre les résultats des analyses *EDS* effectuées dans les trois points marqués. La figure 3.47 montre la distribution de l'espèce Al à l'intérieur du revêtement, telle que révélée par *EMPA*.

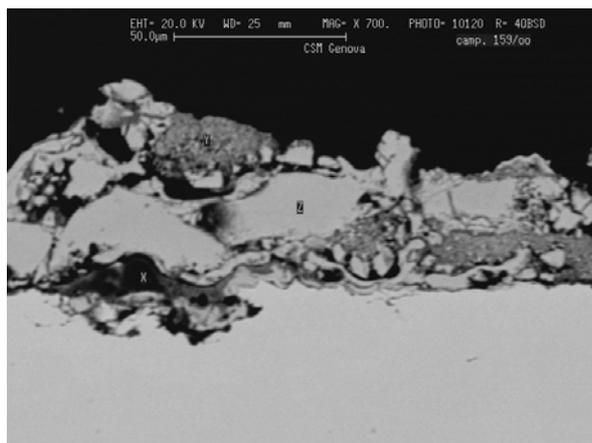


Figure 3.44 – Image SEM (électrons retro-diffusés) d'une couche obtenue par la poudre *AZO/2/3*

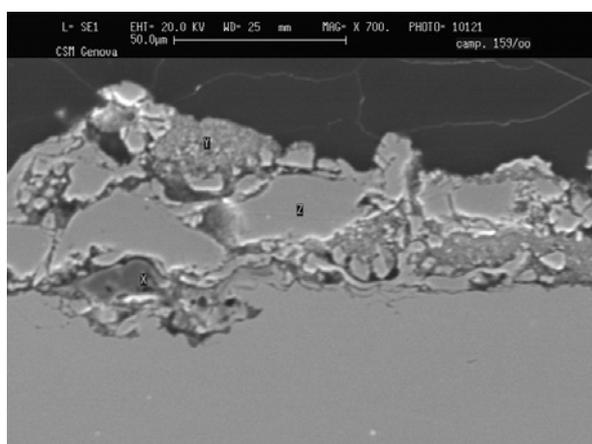


Figure 3.45 – Image (électrons secondaires) d'une couche obtenue par la poudre *AZO/2/3*

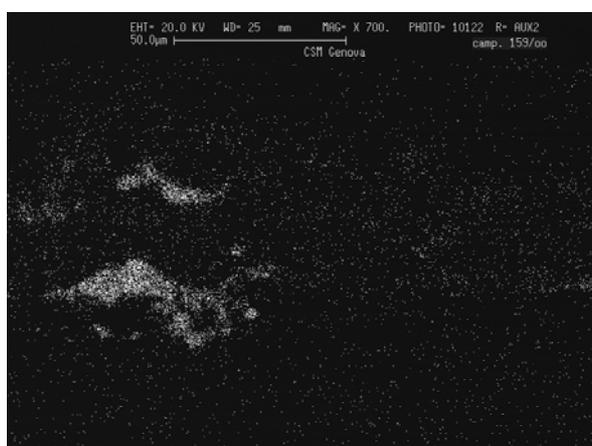
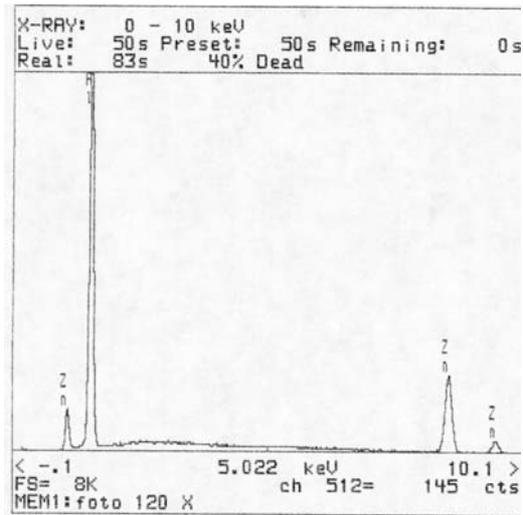
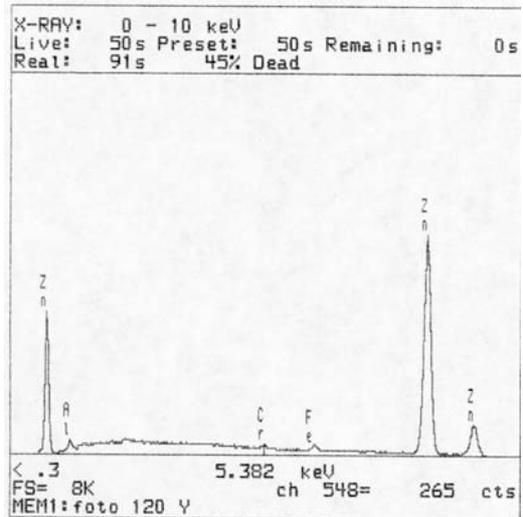


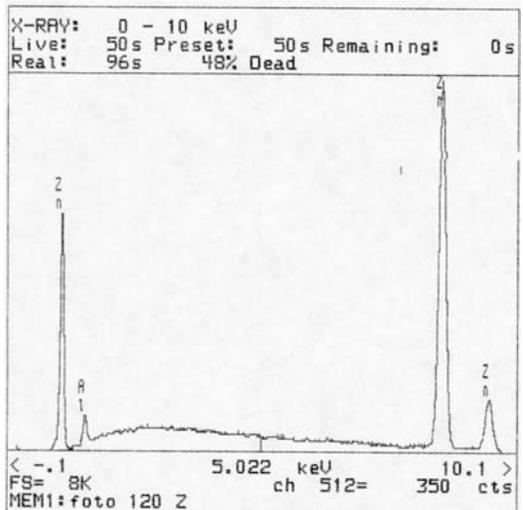
Figure 3.46 – *EMPA* mapping of Al of the coating shown in figure 3.44 and 3.45



X



Y



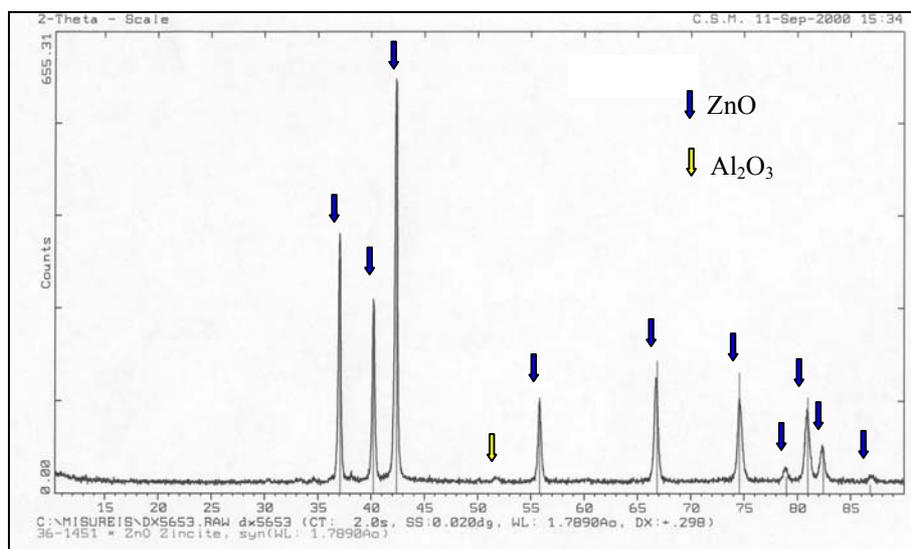
Z

Figure 3.47 – Spectre EDS obtenu dans les zones X, Y et Z indiquées dans les figures 3.44 and 3.45

Les analyses *EDS* et *EMPA* de zones *X* révèlent la présence d'Al, vraisemblablement sous forme d' Al_2O_3 .

Les zones *Y* apparaissent constituées essentiellement de Zn, vraisemblablement sous forme de ZnO, avec une petite quantité d'Al dispersée à son intérieur. On constate la même chose pour les zones *Z*. La différence de morphologie entre les zones *Y* et *Z* pourrait se justifier par une fusion incomplète des particules enrobant la zone *Y*: en fait, elles présentent un aspect "granulaire", très différent de celui homogène des zones *Z*, vraisemblablement constituées de particules bien fondues.

Les figures 3.48 et 3.49 montrent les spectres *DRX* de deux revêtements déposés en milieu aérien (échantillon #1 de Table 2.10) et en atmosphère inerte (échantillon #2), respectivement. Ils sont constitués essentiellement de ZnO. Leurs spectres ne diffèrent pas de celui, montré figure 3.3 concernant la poudre, excepté par la présence d'une petite quantité de Zn métallique détectée dans les échantillon déposés en atmosphère inerte.



20

Figure 3.48 – Spectre *XRD* d'une couche obtenue en projection de poudre *AZO/2/3* dans les conditions *APS*

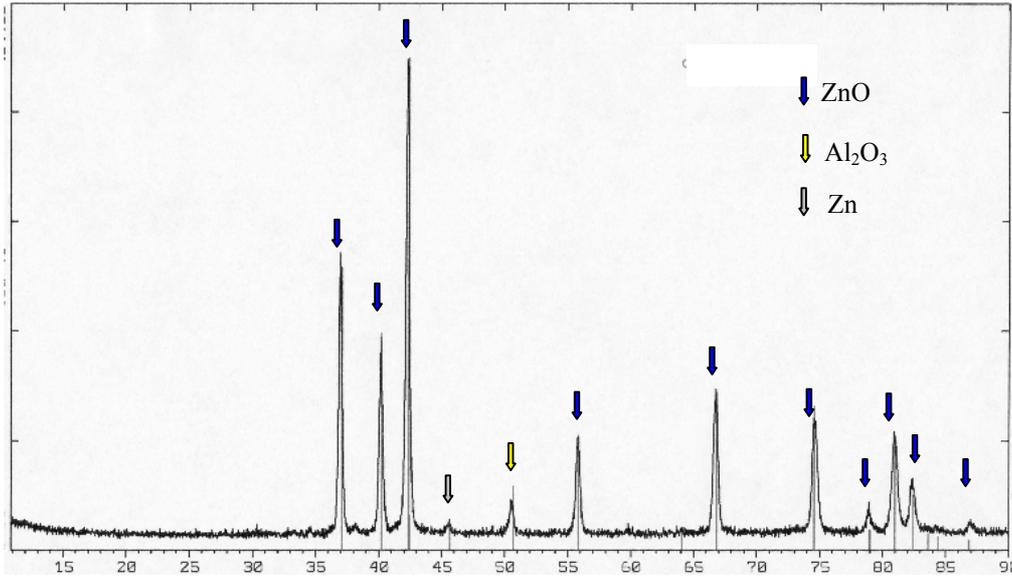


Figure 3.49 – Spectre *XRD* d'une couche obtenue en projection de poudre *AZO/2/3* dans les conditions *IPS*

Pour confirmer la présence de Zn métallique, on a analysé les spectres *XPS*. La figure 3.50 montre l'énergie de liaison de Zn mesurée sur la poudre *AZO/2/3* et sur un échantillon du revêtement #2, avant et après que sa surface ait été vaporisée pendant 20 minutes (correspondant à environ 35 nm). Le défaut d'alignement des deux pointes provenant des poudres est dû à un effet instrumental (présence d'une charge électrostatique, renforcée par un contact électrique défectueux entre poudre et contenant de l'échantillon).

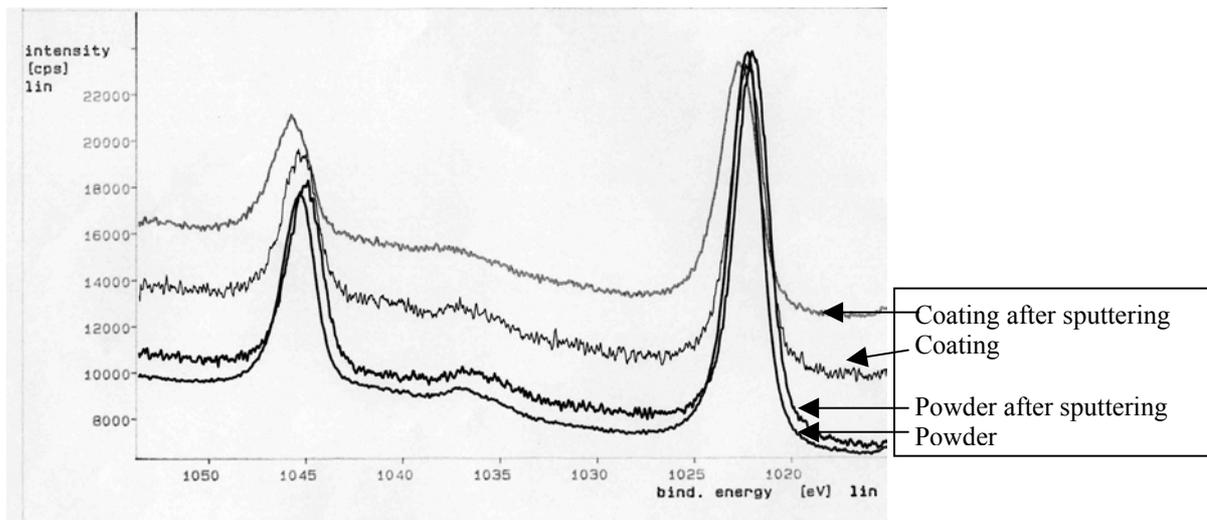


Figure 3.50 –Énergie de liaison du Zn, déterminée par *XPS* sur la poudre *AZO/2/3* et sur le dépôt #2 avant et après 20 minutes de la pulvérisation cathodique.

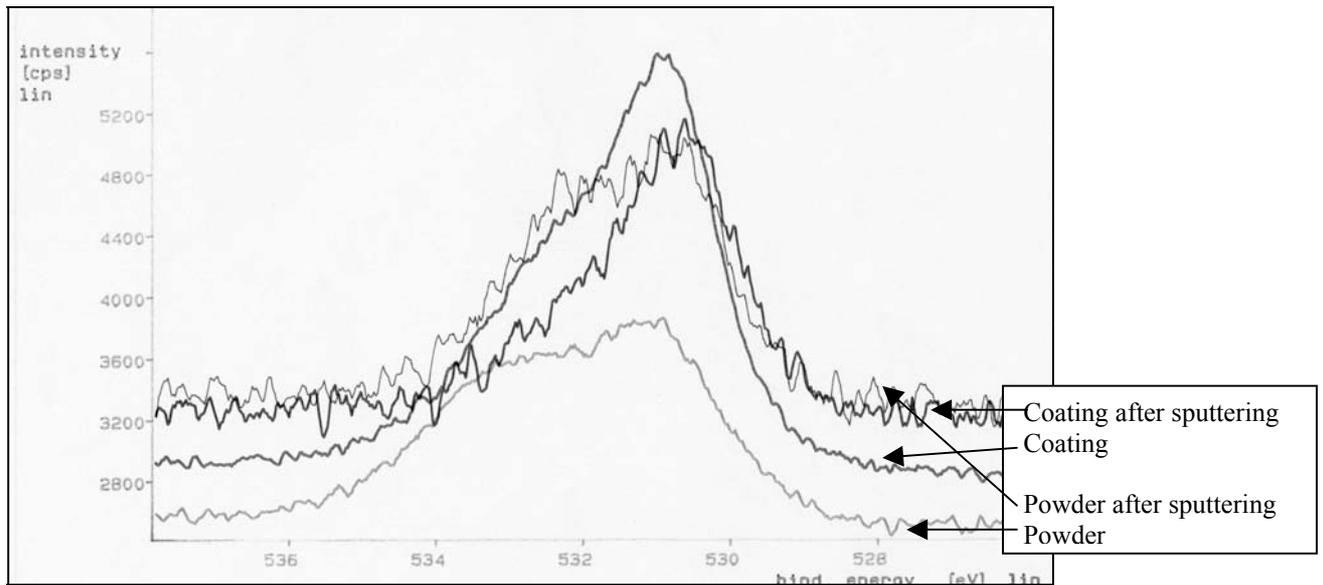


Figure 3.51 – Energie de liaison de l’O, déterminée par XPS sur la poudre AZO/2/3 et sur le dépôt #2 avant et après 20 minutes de la pulvérisation cathodique

Malencontreusement, la différence d'énergie de liaison entre Zn et oxyde de Zn est trop petite pour les différencier avec certitude. L'énergie de liaison de l'oxygène, montrée figure 3.51, fait apparaître la présence de ZnO. La valeur de 530.7 eV, mesurée sur le maximum des pointes, est typique de ZnO, comme démontré par des mesures précédentes, non publiées¹⁰, effectuées sur des échantillons standard de ZnO.

La figure 3.52 montre les valeurs de l'énergie cinétique des électrons Auger émis par les échantillons au cours des mesures XPS. Les énergies des électrons émis par la poudre et par l'échantillon de revêtement non vaporisé ont un maximum à environ 988 eV, qui est la valeur type pouvant être obtenue avec ZnO. Après projection cathodique, l'émission de l'échantillon de revêtement fait apparaître une pointe secondaire à environ 992 eV, typique de Zn métallique. Ce fait est cohérent avec la présence d'une petite quantité de Zn métallique à l'intérieur de l'échantillon, qui a été du reste complètement oxydée sur la surface.

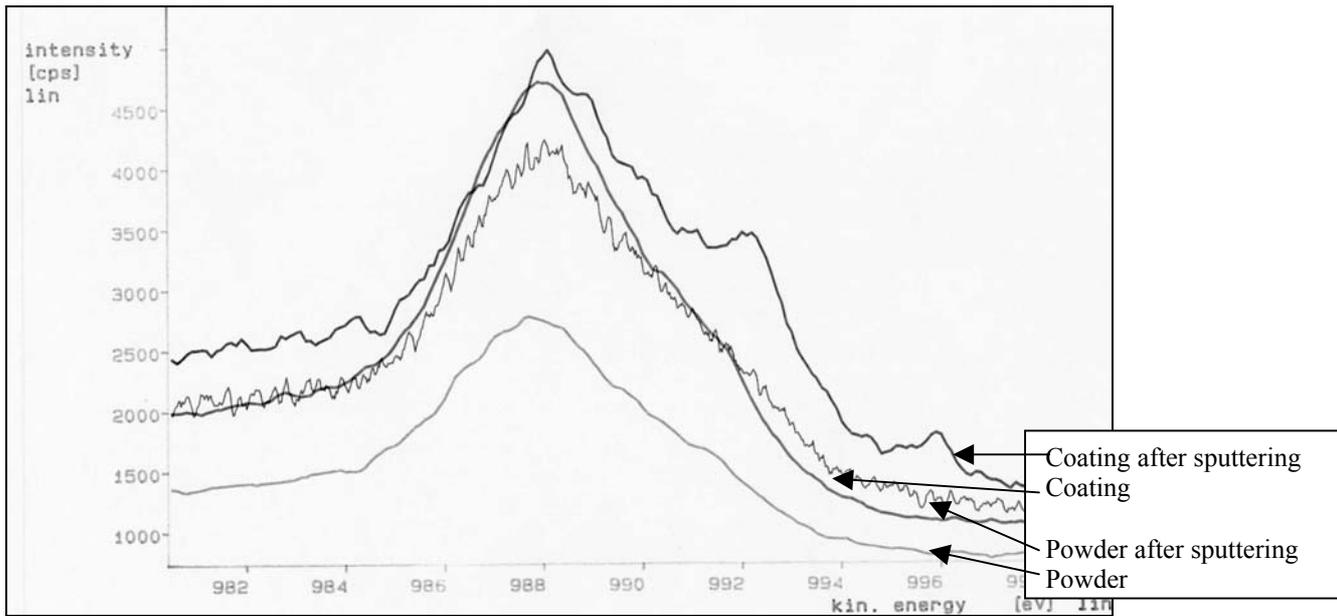


Figure 3.52 – Energie cinétique des électrons d'Auger émis par la poudre AZO/2/3 et le dépôt #2 avant et après 20 minutes de la pulvérisation cathodique

Table 3.5 reproduit les résultats des caractérisations de résistivité électrique et les mesures d'épaisseur. La résistivité a été calculée à partir des valeurs expérimentales des rapports $R_{sq}/\text{épaisseur}$.

Table 3.5 – Résultats des mesures de résistivité

Échantillon	Résistance ($m\Omega/\square$)	Épaisseur (μm)	Résistivité ($\mu\Omega m$)	Résistivité moyenne ($\mu\Omega m$)
#5	295	202	59.6	
#6	180	330	59.4	62,7
#7	206	335	69.0	

En comparant les résultats expérimentaux aux données de la littérature, qui énoncent une résistivité de $10^4 \mu\Omega m$ pour du ZnO non dopé, il apparaît qu'un certain dopage est survenu. Cela pourrait être dû à des lacunes d'oxygène (qui agissent comme accepteurs) s'étant produits en cours de projection en atmosphère inerte.

3.5.2. Deuxième campagne de dépôt

Tous les essais de dépôt effectués lors de la deuxième campagne expérimentale, pour laquelle on a utilisé des poudres traitées à chaud, ont présenté un rendement de dépôt

allant de 50 à 60%. Les trajectoires des particules en cours de projection ont pu être aisément étudiées.

Après projection en solution aqueuse, la morphologie des poudres ne s'est pas modifiée significativement. À titre d'exemple, une micrographie d'un échantillon de poudre *AZO/05/3*, après projection en solution aqueuse, est montrée figure 3.53. Les analyses *EDS* révèlent que les grains blancs observés à l'intérieur des particules (marquées A figure 3.53) étaient composés essentiellement de ZnO; dans la phase gris clair, marquée B, Zn et Al ont été présents, vraisemblablement sous forme de $ZnAl_2O_4$.

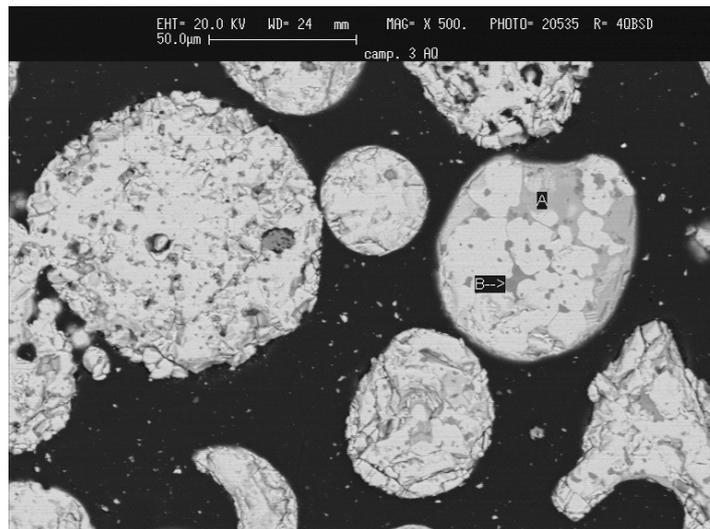


Figure 3.53 – Image SEM d'un échantillon de poudre *AZO/05/3* projetée dans l'eau

Les structures du revêtement étaient homogènes, et la porosité a pu être estimée à environ 10%. On n'a pas observé de particules non fondues. À titre d'exemple, les figures 3.54 et 3.55 montrent deux micrographies de revêtement à 3% d' Al_2O_3 pulvérisée en milieu aérien, à deux différents agrandissements. La micrographie à plus haut agrandissement fait apparaître la même morphologie d'une poudre projetée en solution aqueuse, à savoir des grains blancs dans une matrice gris clair. On a observé un petit alignement de criques.

Les spectres *XRD* font apparaître que, après projection en solution aqueuse, la composition de phase originale des poudres n'avait pas changé. À titre d'exemple, les figures 3.56 et 3.57 montrent les spectres *XRD* d'*AZO/05/3* et d'*AZO/05/22*, respectivement, projetés en solution aqueuse.

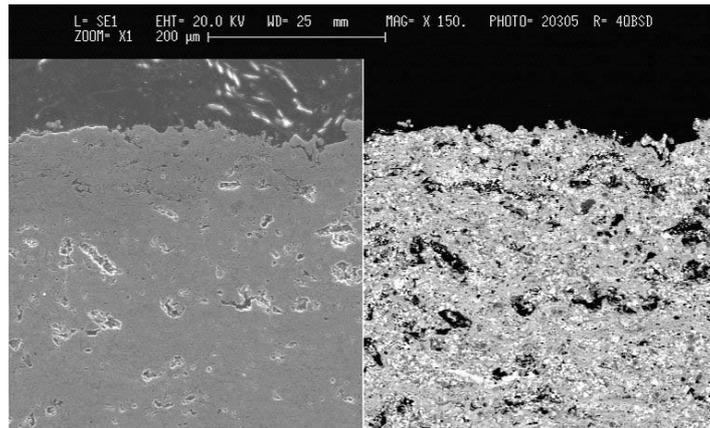
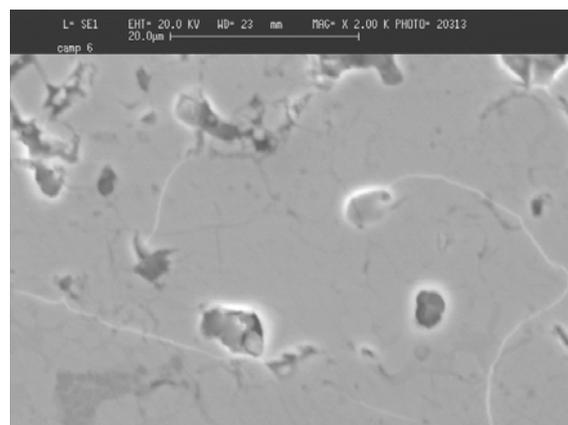
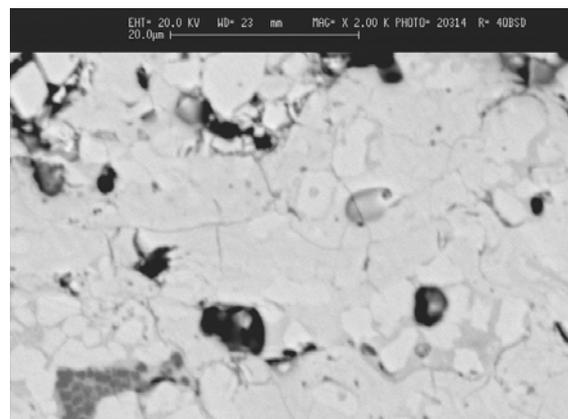


Figure 3.54 –Image *SEM* de la section transversale d’une couche obtenue par projection de la poudre *AZO/05/3* sur l’acier



(a)



(b)

Figure 3.55 – Image *SEM* de la section transversale d’une couche obtenue par projection de la poudre *AZO/05/3* sur l’acier

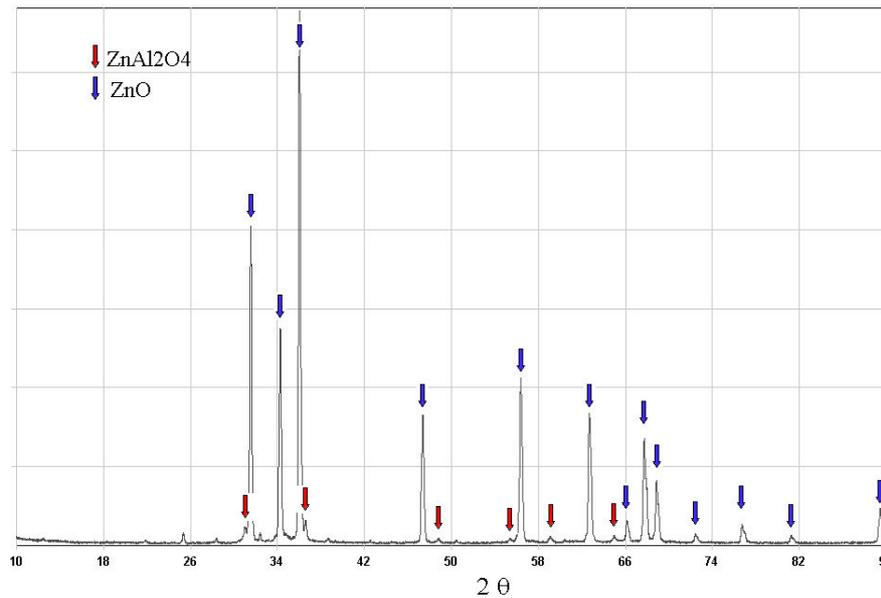


Figure 3.56 – Spectre *XRD* d'un échantillon de poudre *AZO/05/3* projetée dans l'eau

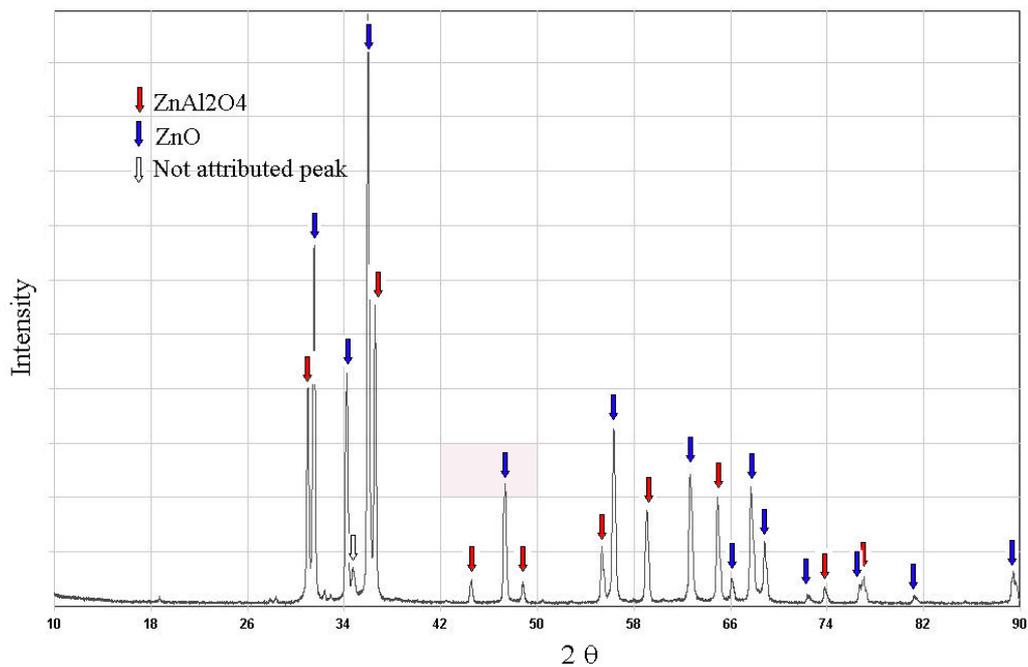


Figure 3.57 – Spectre *XRD* d'un échantillon de poudre *AZO/05/3* projetée dans l'eau

Les figures 3.58 et 3.59 montrent les spectres des revêtements obtenus par projection en milieu aérien, sur substrats d'acier, les poudres d'*AZO/05/3* et d'*AZO/05/22*, respectivement, thermiquement traitées. Les pointes de ZnO ont été significativement plus grandes que celles observées dans les poudres. De surcroît, elles n'ont pas gardé leur symétrie, étant déformées en direction des hautes valeurs 2θ . Un tel élargissement asymétrique a été vraisemblablement dû aux efforts résiduels. La direction

d'élargissement a été cohérente avec les efforts résiduels de compression. Le même élargissement a été également observé dans les pointes du spectre XRD, montré figure 3.60, du revêtement obtenu par projection de ZnO sur un substrat d'acier.

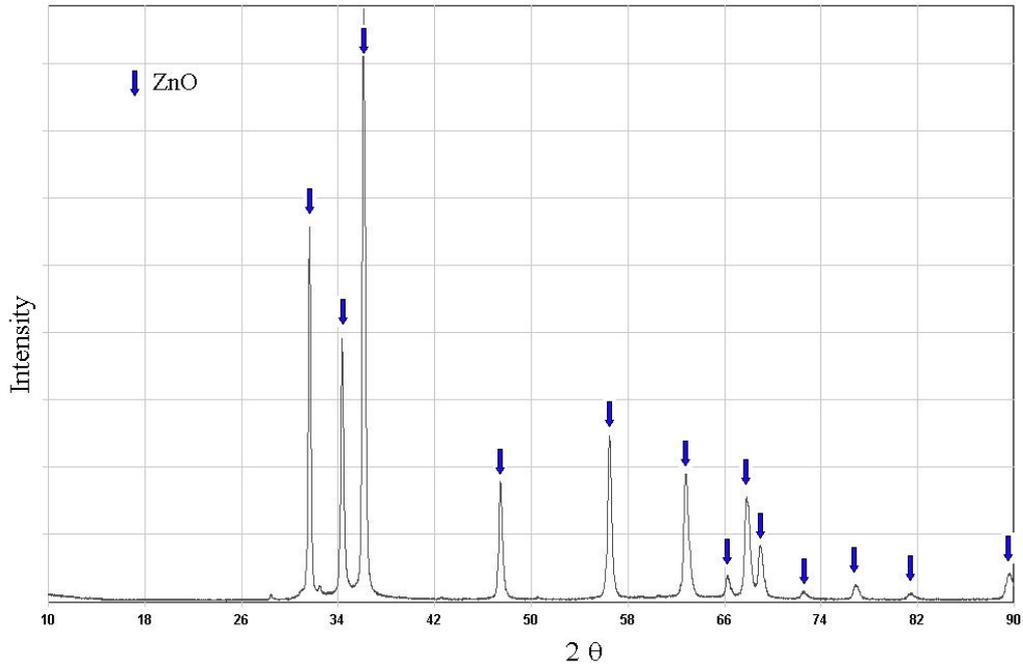


Figure 3.58 – Spectre XRD d’une couche obtenue par projection de la poudre AZO/05/3 sur l’acier

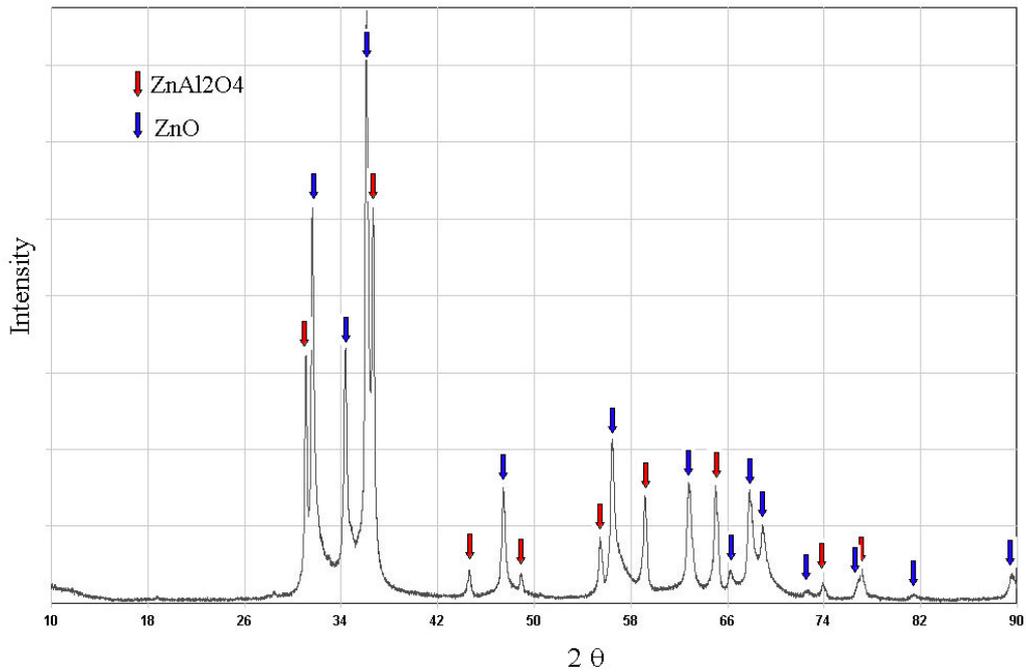


Figure 3.59 – Spectre XRD d’une couche obtenue par projection de la poudre AZO/05/3 sur l’acier

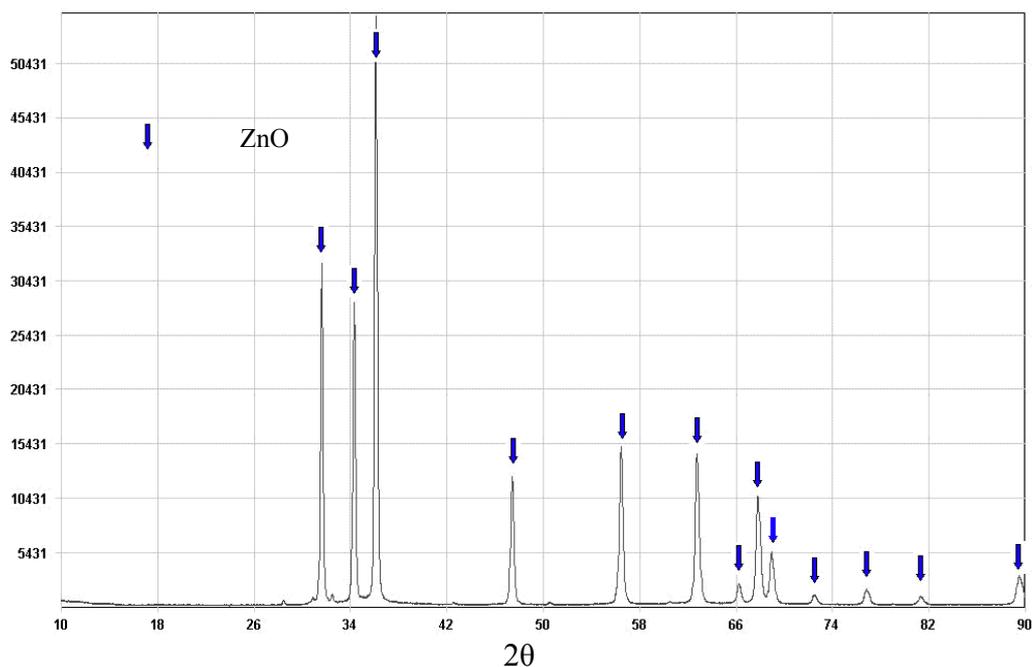


Figure 3.60 – Spectre XRD d’une couche obtenue par projection de la poudre ZnO sur l’acier

Dans le spectre du revêtement obtenu par projection d'AZO/05/3 (figure 3.58), des pointes appartenant à la phase $ZnAl_2O_4$ ont disparu.

3.6. Caractérisations optiques et IR

Les valeurs moyennes de rugosité des revêtements, avant le polissage mécanique, ont été d'environ 12 μm . Après polissage, on a constaté les valeurs reproduites Table 3.6.

Table 3.6 – Rugosité moyenne des échantillons polis mécaniquement

Échantillon	ZrB ₂	ITO	AZO (1 ^{ère} campagne)	AZO (2 ^{ème} campagne)
Rugosité moyenne R _A (μm)	0,6	1,0	2,0	0,6

La figure 3.61 montre la surface d'un échantillon de revêtement ITO poli, observé par SEM. Il apparaît être constitué de zones plates entrecoupées de dépressions, qui sont vraisemblablement dues à la porosité du revêtement. De telles dépressions présentent des largeurs allant de quelques microns jusqu'à quelques dixièmes de microns.

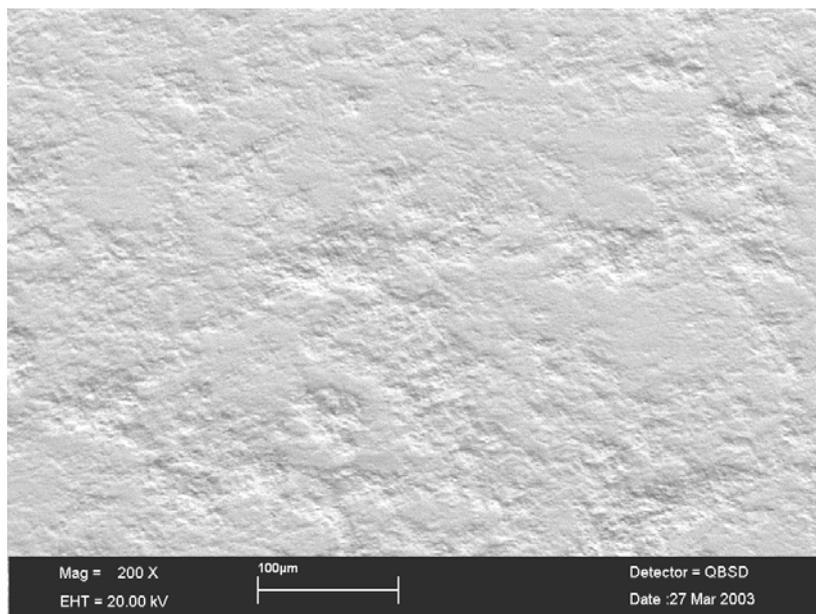


Figure 3.61 – Image *SEM* de la surface d’une couche de *ITO* après polissage mécanique

La figure 3.62 montre les résultats des caractérisations optique et *IR* de deux échantillons ZrB_2 , dans la même condition de projection et de polissage. Les faibles valeurs d'émissivité apparaissant pour des longueurs d'onde d'environ $\lambda=2.5 \mu\text{m}$ sont dues à de la vapeur d'eau, présente ainsi que de l'humidité, qui absorbe l'air dans cette gamme de longueurs d'onde.

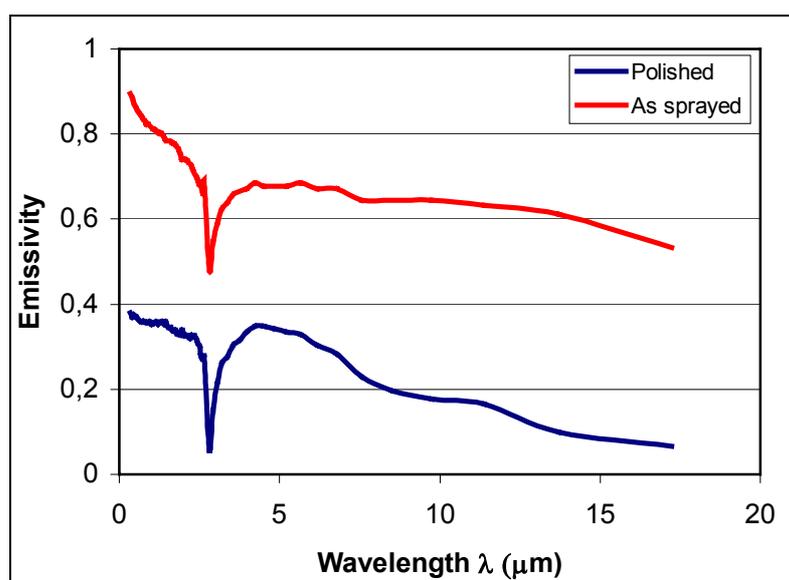


Figure 3.62 – Emissivité des dépôts ZrB_2 en fonction de la longueur d’onde.

La figure 3.63 montre l'émissivité en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon d'*ITO*.

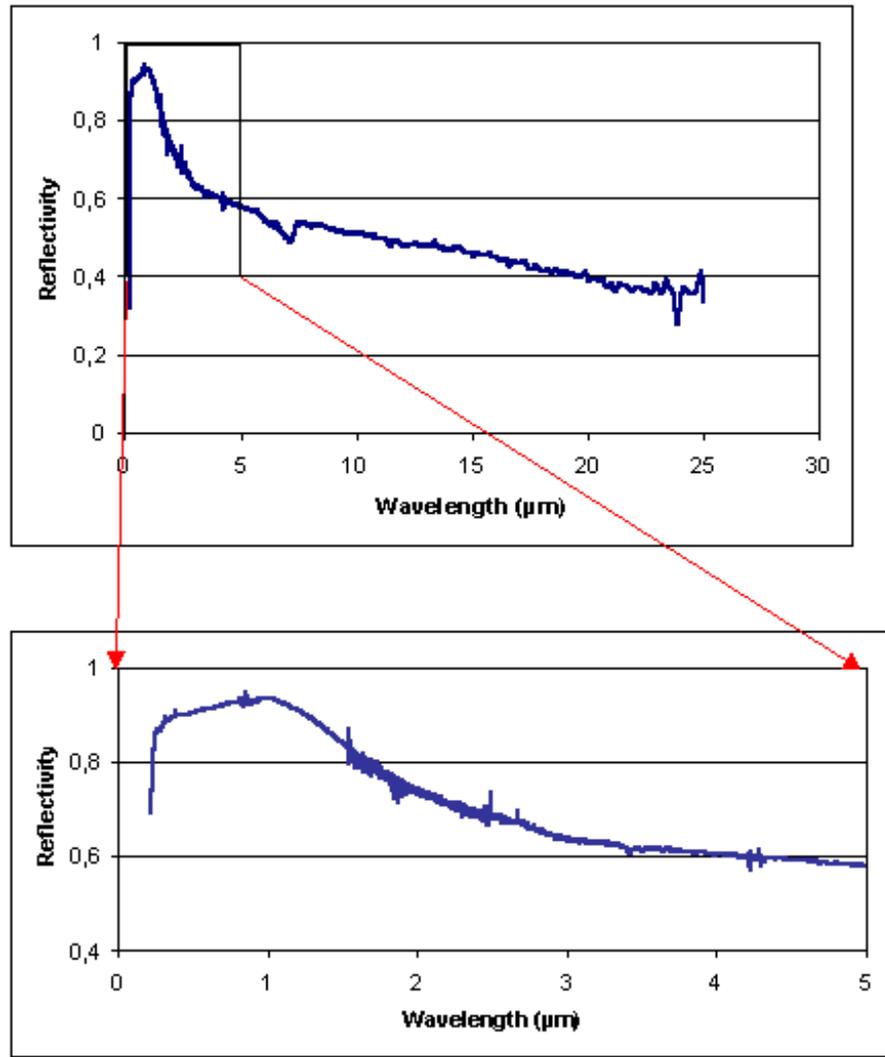


Figure 3.63 – Emissivité des dépôts de *ITO* en fonction de la longueur d'onde.

L'émissivité des revêtements *AZO* produite au cours de la première campagne expérimentale a été constante à environ $\varepsilon=0,8$ sur toutes les longueurs d'onde. Les résultats de mesure optique et *IR* des échantillons appartenant à la deuxième campagne de dépôt sont reproduits figure 3.64, en tant qu'émissivité en fonction de la longueur d'onde. Il a été possible de remarquer les faits suivants:

- Tous les revêtements font apparaître une décroissance de l'émissivité d'environ $0,7 \mu\text{m}$. Une telle décroissance a été plus prononcée dans le cas de revêtement *ZnO* et de *ZnO -22% mass Al₂O₃* pulvérisé en milieu aérien.
- Les revêtements *ZnO* font apparaître une haute émissivité dans la totalité du spectre (sauf la décroissance, autour de $0,7 \mu\text{m}$, citée ci-dessus).

- Tous les revêtements contenant Al ont fait apparaître une décroissance d'émissivité IR alors que la longueur d'onde augmentait. L'effet le plus conséquent a été observé sur le revêtement ZnO +3% massAl₂O₃ IPS.

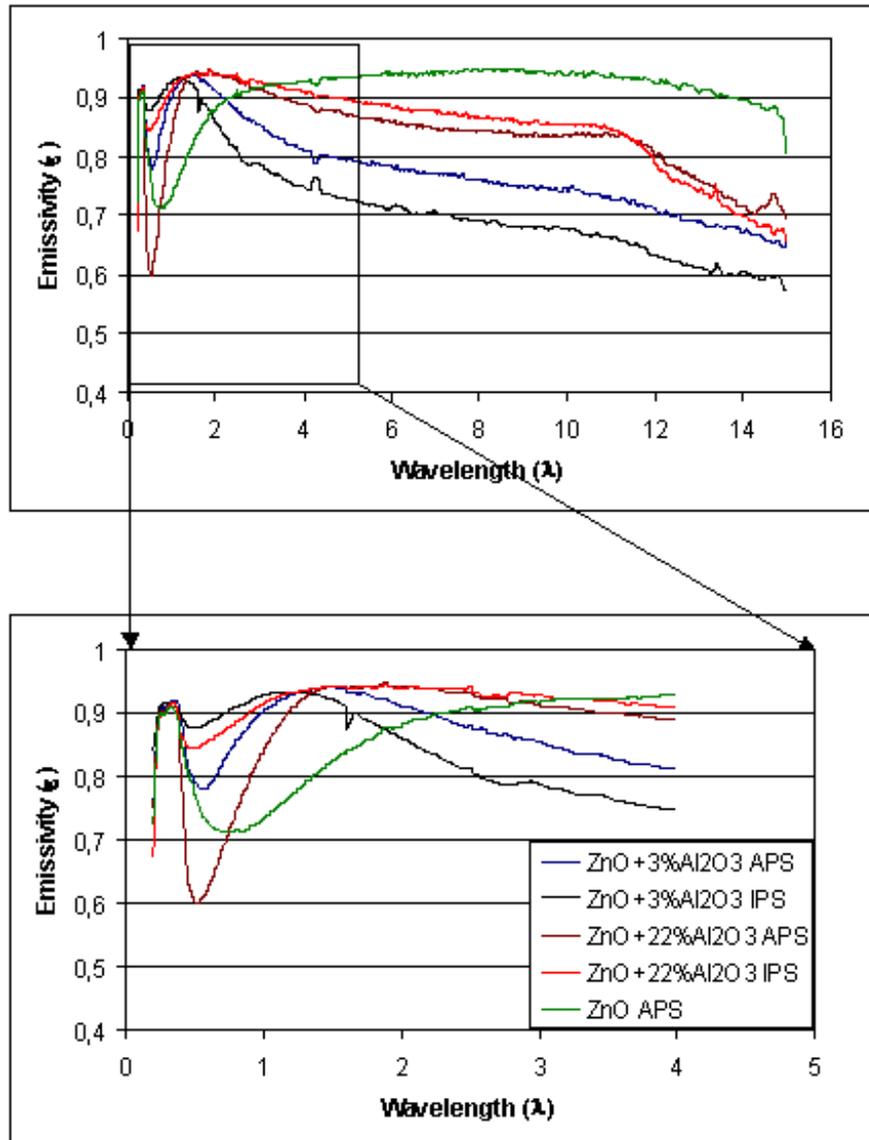


Figure 3.64 – Emissivité des dépôts de AZO en fonction de la longueur d'onde.

Les petites pointes observées à 4,2 μm dans certains des graphiques reproduits aux figures 3.61-3.63 ont été dues à l'absorption de CO₂. Un étalonnage préliminaire a été effectué afin de les éliminer; les signaux résiduels étaient dus aux variations de la concentration de CO₂ atmosphérique au cours de l'étalonnage et de la mesure.

Références

- [3.1] I. Barin, O. Knacke; Thermochemical properties of inorganic substances; Springer Verlag, Berlin (1973)
- [3.2] D. V. Morgan et al. Thin Solid Films **312** (1998) 268
- [3.3] Wen-Fa Wu et Bi-Shou Chiou; Thin Solid Films **247** (1994) 201
- [3.4] H. L. Ma et al. Thin Solid Films **263** (1995) 105
- [3.5] S. Nishikawa; Thin Solid Films **135** (1986) 219
- [3.6] Indium Corporation of America; *ITO Data Sheet*; Utica, NY
- [3.7] D. R. Lide; *CRC Handbook de Chemistry and Physics*, 79th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, (1998)
- [3.8] R. C. Weast; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 55th Editions; CRC Press Inc., Cleveland OH (1974-1975)
- [3.9] Atlantic Equipment Engineers; *Technical Reference and Catalog*; Bergenfield, NJ
- [3.10] Private communication of CSM (I) XPS laboratory

4. DISCUSSION

ZrB₂ a été sélectionné pour ses caractéristiques optiques sur la base des données de la littérature indiquant que son comportement le situe entre les matériaux intermétalliques et céramiques. Toutefois, on n'a pas obtenu de résultats satisfaisants, ce qui suggère que les matériaux testés auraient une meilleure probabilité d'être décelés au milieu d'oxydes de semi-conducteur dopé. En fait, les revêtements *ITO* et, à un moindre degré, *AZO* montrent de posséder une sélectivité optique. Un examen détaillé portant sur chaque revêtement va suivre.

4.1 ZrB₂

L'analyse *XRD* d'échantillons projetés en solution aqueuse dans différents environnements (figures 3.28 et 3.29) donne des résultats plutôt divers. En milieu aérien les particules de ZrB₂ ont été partiellement oxydées en ZrO₂ et n'ont pas complètement fondu. L'oxydation a été probablement amorcée par une évaporation partielle de bore, sous forme d'oxyde^[4.1], en cours de dépôt du plasma. Au contraire, en atmosphère de gaz inerte, les particules de poudre ont maintenu leur composition initiale et elles ont fondu complètement. De surcroît, la distribution granulométrique de la poudre a semblé être décalée vers les valeurs plus basses après la projection en atmosphère d'argon (figure 3.27). Ceci pourrait s'expliquer par un rétrécissement des particules à la suite de leur frittage lors de la phase liquide et du fait de la disparition de la porosité intérieure des particules séchées par projection^[4.2]. Sur la base de ces résultats il a été décidé de continuer la projection en atmosphère de gaz inerte seulement.

Les différentes morphologies qui ont été observées sur les splats projetés à faible et haute pression (figures 3.32 et 3.33) pourraient être attribuées à différentes vitesses des particules fondues au moment de l'impact avec le substrat. Les particules pulvérisées à faible pression donnent des splats ayant une forme de *fleur*, indicative de leur haute vitesse à l'impact. Ceci s'est avéré moins important à haute pression et les splats avaient une forme de *galette*. Concernant les paramètres de procédé, la forte corrélation entre *AHF* et microdureté des revêtements (figure 3.35) confirme bien l'utilité du modèle simplifié proposé. En fait, la microdureté s'accroît à mesure qu'augmente la cohésion du revêtement, qui est favorisée par une fusion complète des particules de poudre.

On peut aussi remarquer que:

- La haute consommation d'énergie électrique dans le plasma est nécessaire pour faire fondre les particules de ZrB₂. Ceci a été envisagé en prenant en compte le haut point de fusion de ce composé.
- La puissance requise pour faire fondre des particules d'un diamètre donné décroît en augmentant la pression de chambre. Ceci est dû à l'augmentation de la densité du plasma qui rehausse le transfert de chaleur parmi les particules de poudre. De surcroît, la haute pression de chambre donne lieu à une moindre vitesse des particules à l'intérieur du plasma, réduisant ainsi le temps d'arrêt.

- Des valeurs d'*AHF* similaires peuvent être obtenues en utilisant différentes combinaisons de paramètres de procédé (vitesse d'écoulement du gaz, puissance consommée, etc.). Il donne une possibilité de choisir les paramètres les plus convenables pour le chalumeau de projection, par exemple la durée de vie des électrodes du chalumeau augmente à une moindre vitesse d'écoulement de H₂.

Enfin, concernant les caractéristiques optiques de ZrB₂ (figure 3.62), les résultats expérimentaux sont en désaccord avec les informations de la littérature. Les revêtements ZrB₂, à peine déposés, sont sombres, ce qui signifie qu'ils absorbent dans la part visible du spectre, toutefois cela est dû à un effet lié à la rugosité typique des revêtements par projection de plasma. En fait, l'émittance demeure élevée également dans l'*IR*. En faisant baisser la rugosité de la surface par polissage mécanique, l'émittance décroît aussi bien dans la gamme optique que dans celle *IR*; l'aspect du revêtement change et apparaît brillant comme celui d'un métal.

La décroissance observée dans l'émittance des échantillons polis, de $\epsilon=0.4$ dans le visible et proche d'*IR* à une valeur moindre que 0.2 dans l'*IR* moyen, n'est vraisemblablement pas due à la fréquence du plasma autour de $\nu_p=10^{14}$ Hz (correspondant à une longueur d'onde d'environ 6-8 μm). En fait, cela n'est cohérent ni avec la faible valeur mesurée de la résistivité électrique, qui implique une haute concentration de porteurs de charge, ni avec l'émittance dans le visible. Le spectre d'émittance est plutôt similaire à celui d'un matériau métallique, avec une fréquence de plasma dans les *UV* (en dehors de la capacité de mesure des instruments qui ont été utilisés). L'émittance n'a pas été constante dans l'ensemble du spectre analysé et cela a pu être dû à la présence de porosités apparaissant à la surface. Du moment que ces pores ont des dimensions autour de quelques μm , ils ne pouvaient pas influencer sur des longueurs d'onde dépassant de telles valeurs (une telle influence sera examinée ultérieurement, dans le cas des revêtements d'*ITO*).

4.2. ITO

La poudre initiale utilisée dans tous les essais a été soumise préalablement à réaction; on peut supposer s'agir d'une solution solide de SnO₂ dans In₂O₃. En fait, le diagramme à rayons X indique seulement une présence de In₂O₃ (Fig 3.2), indiquant que la solution solide est substitutionnelle. Cette poudre, soumise à un lent chauffage, fond déjà à $T=1660^\circ\text{C}$, qui est un point de fusion de SnO₂. Étant donné qu'après ce type de traitement, le diagramme à rayons X indique une présence de deux différentes phases, à savoir In₂O₃ et SnO₂ (Fig 3.6), la présence de solution solide dans la poudre initiale est confirmée.

Les phases de poudre projetée en solution aqueuse et le revêtement pulvérisé sur substrat d'acier sont In₂O₃ et In métallique (*XRD*, figures 3.39 et 3.43, *SEM* 3.43). Aucune phase SnO₂ n'a été identifiée. Cela pourrait être expliqué par une réduction d'oxyde d'indium en cours de procédé. Comme cette réduction est plus prononcée dans les revêtements que dans les poudres projetées en solution aqueuse, on peut déduire que ces phénomènes se sont vérifiés lors du trajet des particules de poudre dans la flamme du plasma plutôt qu'à la solidification ou au refroidissement après impact avec

le substrat. Étant donné que la distance de projection du chalumeau par rapport à l'eau (1,5 m) est bien plus grande que celle à franchir pour projeter les revêtements (0,11 m), il y a une plus longue durée de trajet en dehors de la flamme de plasma, on pourrait alors envisager qu'une réoxydation d'In métallique a lieu.

À l'impact des particules de poudre avec un substrat (ou un revêtement déposé précédemment) se vérifie un phénomène de solidification rapide. Ce phénomène donne lieu à la formation de lacunes dans le matériau^[2,24]. Finalement, on peut supposer que les revêtements comportent une solution solide initiale de SnO₂ dans In₂O₃ avec des lacunes d'oxygène. Ceci est en fait confirmé par les données optiques qui font apparaître le comportement de ε en fonction de λ semblable à celui observé dans la solution solide, comme montré figure 4.1, qui reproduit une comparaison de nos résultats et des données de la littérature obtenues sur un revêtement *ITO* mince déposé par *PVD*. Les auteurs de l'article, en accord avec d'autres auteurs^[4.3, 4.4, 4.5], énoncent que les le réseau cristallin de leur matériau correspond à la solution solide y compris les lacunes d'oxygène. D'un autre côté, la perte d'oxygène dans les revêtements testés à l'occasion de la présente recherche est déjà observée à la réduction d'In₂O₃ en In métallique.

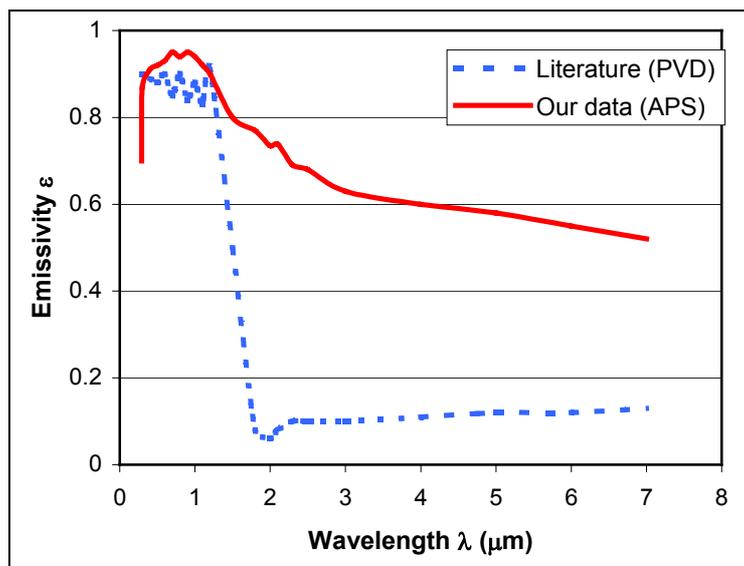


Figure 4.1 – Emission de couches de *ITO*, comparassions de nos résultats et bibliographie

Le fait que le changement des propriétés optiques, montré figure 4.1, ne présente pas de démarcations nettes peut être dû à la présence de zones distinctes présentant différentes concentrations de porteurs de charge du fait du manque d'homogénéité.

De l'avis de plusieurs auteurs^[4.4, 4.5, 4.6], Sn entre forcément dans le réseau cristallin d'In₂O₃ en substituant In. Sachant que ces deux atomes ont un niveau différent d'oxydation, la neutralité électrique du réseau cristallin est assurée par la présence d'oxygène additionnel. Plus le réseau cristallin d'In₂O₃ est défectueux, plus la substitution est aisée.

Un examen de la portion *IR* du spectre d'émittance (figure 3.63) fait apparaître une décroissance, presque linéaire, de l'émittance à mesure que la longueur d'onde augmente. Ceci peut être attribué à la présence de porosité visible sur la surface des revêtements. En fait, l'échantillon d'*ITO* projeté a fait apparaître une surface très irrégulière (figure 3.61).

4.3. AZO

Pour les poudres initiales on a utilisé une projection préparée grâce à un séchage par projection et incluant deux phases de cristaux α - Al_2O_3 et ZnO (figures 3.3, 3.4, et 3.5). On a effectué deux campagnes de projection. La première n'a comporté que des poudres agglomérées.

On a observé qu'au cours de la première campagne d'essais il a été aggloméré une poudre avec un mélange pauvre de ZnO et Al_2O_3 (*SEM* figure 3.15). La majeure partie de particules de poudre contenaient seulement du ZnO , alors que les restantes étaient constituées d'un noyau d' Al_2O_3 entouré de ZnO , ainsi que l'a montré l'analyse *EMPA* (figures 3.16 et 3.17). Cela était vraisemblablement dû au fait que les grains d' Al_2O_3 ont eu tendance à s'agglomérer. Ces complexes n'ont pas été concassés lors de la préparation des suspensions. La projection par plasma de ces poudres a donné lieu à un faible taux de dépôt. De surcroît, le revêtement n'était pas homogène (figures 3.44 et 3.45)

Pour affiner la technologie, on a procédé à la deuxième campagne. On a introduit les changements suivants:

1. L'utilisation dans les suspensions d'un précurseur d'oxyde d'aluminium plus fin.
2. L'utilisation d'un traitement thermique des poudres après séchage par projection (spray drying).

Les résultats de la deuxième campagne font apparaître que le traitement thermique des poudres séchées par projection augmente drastiquement le taux de dépôt. Dans ces poudres la phase ZnAl_2O_4 s'est formée dans l'une et dans l'autre des concentrations d' Al_2O_3 (3% et 22%, figures 3.7 et 3.8). Cette phase restait aussi dans la poudre projetée en solution aqueuse (figures 3.56 et 3.57). Elle a disparu dans les revêtements à 3 % d' Al_2O_3 projetés sur substrat d'acier (figure 3.58). Une autre phase, présente dans tous les spécimens projetés, a été ZnO .

En ce qui a concerné les résultats d'émittance; le comportement ε en fonction de λ de ZnO pulvérisé par APS peut être expliqué théoriquement (paragraphe 2.2). ZnO , en tant que semi-conducteur non dopé, absorbe le rayonnement *EM* dans l'*IR* moyen et élevé, à cause de l'excitation en mode vibratoire des atomes dans le réseau cristallin. ZnO , comme un matériau parfait, serait transparent dans les gammes visible et proche d'*IR*, parce que les fréquences de rayonnement sont trop hautes pour interagir avec les modes vibratoires. Toutefois, du fait de la présence de défauts du réseau cristallin et de démarcations de grain, la lumière est diffusée et est partiellement absorbée. Finalement, du moment que ZnO a une largeur de bande de 3.1 eV d'amplitude, des photons avec

une énergie supérieure à cette valeur sont absorbés, entraînant le passage d'électrons de la bande de valence à celle de conduction. Du moment que 3.1 eV correspond à une longueur d'onde $\lambda=0.3 \mu\text{m}$, ZnO absorbe dans la zone *UV* du spectre.

Al_2O_3 et ZnAl_2O_4 sont diélectriques, absorbent dans l'*IR* moyen et diffusent la lumière dans la gamme visible et proche d'*IR*.

Le comportement optique de ZnO, Al_2O_3 et ZnAl_2O_4 peut être modifié en vertu des deux mécanismes suivants:

- La réduction partielle de l'oxyde. Ceci génère des lacunes d'oxygène qui agissent comme des centres de couleur dans le domaine de la visibilité et confèrent au matériau une couleur grise;
- Le dopage de ZnO par Al_2O_3 .

Les considérations ci-dessus permettent une explication des spectres optiques des revêtements contenant Al_2O_3 (figure 3.64).

Le fait que tous les revêtements pulvérisés en *APS* font apparaître une plus faible absorption dans le domaine de la visibilité que ceux pulvérisés en *IPS* est cohérent avec l'hypothèse d'une réduction partielle se vérifiant en cours de projection. Cette hypothèse est en outre étayée par le fait que les revêtements contenant 22% mass d' Al_2O_3 ont fait apparaître une plus faible émittance dans le domaine de la visibilité que les revêtements correspondants contenant 3% mass d' Al_2O_3 , les uns et les autres en modalités *IPS* et *APS*. Il en est ainsi parce que Al_2O_3 est plus stable et plus difficile à réduire que ZnO. Par conséquent, on escompte une moindre concentration de lacunes d'oxygène dans les revêtements riches d'oxyde d'aluminium.

Références

- [4.1] W. C. Tripp, H. C. Graham; Journal of Electrochemical Society: Solide State Science, **118 (7)** 1195 (1971)
- [4.2] V. Hurevich, I. Smurov, L. Pawlowski; Surface and Coating Technologies, **151-152** 370 (2002)
- [4.3] K. L. Chopra, S. Major et D.K. Pandya; Thin Solid Films **102** (1983) 1
- [4.4] C. Frank et H. Kostlin; Applied Physics A, **27**, 197 (1982)
- [4.5] A. J. Freeman et al; MRS Bulletin, p.45, August (2000)
- [4.6] J. H. Hwang et al.; Solide State Ionics **129**, 135 (2000)

5. CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux relatifs à l'un et à l'autre dépôts de matériaux *ITO* et *AZO* ont démontré que la projection thermique donne de bons résultats dans la production de surfaces optiquement sélectives. On a progressé dans la connaissance des principaux stades conduisant à la formation de ce type de revêtements

La décroissance obtenue de l'émittance de ces revêtements en fonction de la longueur d'onde peut être expliquée par une substitution de cations dans les oxydes en cours de procédé (à la formation de la poudre ou à la projection). Ce phénomène cause une augmentation de la concentration d'électrons (dopage de type N) qui s'avère favorable à ce type de comportement optique.

De surcroît, une perte d'oxygène à la projection peut avoir influencé le comportement optique des revêtements *ITO* et *AZO*.

Les phénomènes d'évaporation sélective de la céramique se sont probablement manifestés à la projection, mais ils n'ont pas été encore étudiés. Il faut encore travailler à ce sujet. Par exemple, il faudrait effectuer une analyse chimique de la poudre et des revêtements pulvérisés.

Finalement, les revêtements projetés en utilisant de la poudre *ITO* sont encore de faible qualité (porosité, mauvais contact entre lamelles) et il faut encore procéder à l'optimisation du procédé (préparation de la poudre et projection).