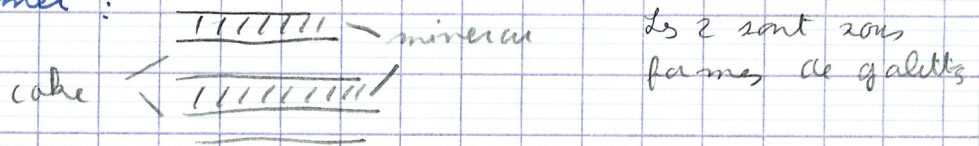


chap 1.

Procédés Métallurgiques

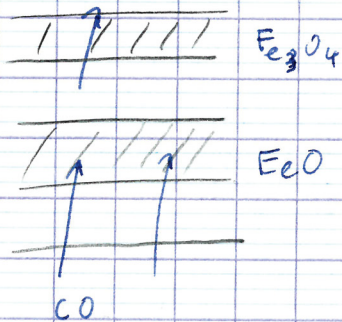
I processus de fabrication : manufacturing processes

+ deux possibilités de fabrication d'acier (voir feuille 1)
 * on part d'un minerai → on le broie (mél) → on le trie → on en fait des boulets (on l'agglomère) (pellets).
 carbone on le trouve sous forme de charbon → plus exploitable car il y a de l'hydrogène si l'enlève on le chauffe.
 on obtient le coke → on l'envoie sur le haut fourneau
 on veut former :



on va fabriquer du gaz CO, il va traverser nos couches et réduire ainsi le minerai. + on monte + la θ →

θ : température

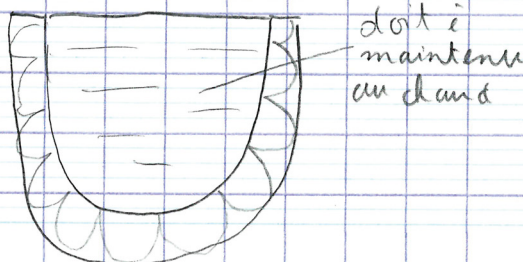


ici θ très élevée de la minerai va fondre.

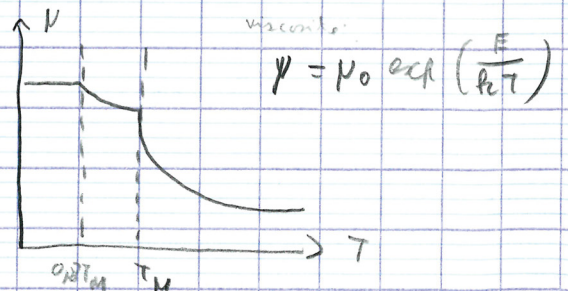
En fait de parcours on fait couler du fer avec du carbone → faut enlever le carbone en réoxygénant le produit.

Pour cela on utilise la poche (la dble) dans cette poche il y a des trous où on fait bulles d' O_2 pour enlever le carbone.

qd $\theta \uparrow$ viscosité \downarrow

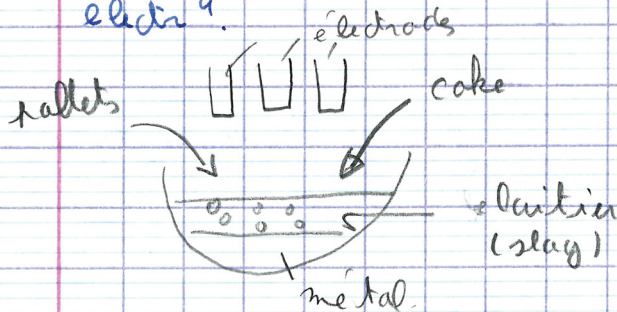


doit être maintenue au chaud



Pour limiter l'accès d' O_2 , on met du SiC le carbone "mange" l' O_2 → formation de silice → limitat° d'oxyde de sfc

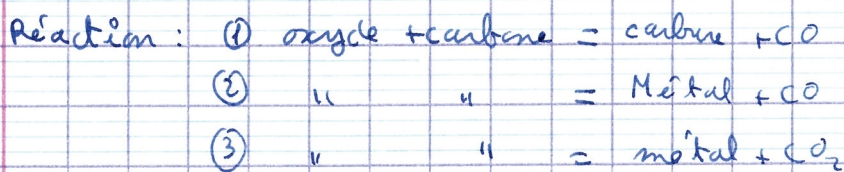
* 2^{ème} techⁿ → ce st le four électr^q. Il y a 3 électrodes en triphasés (pas besoin d'électrode de sol, on peut couper le courant entre les phases) les électrodes st en courant. courant centaine de kA Ampère. → on introduit les minerais et des gazs naturels. ici l'E est apporté par l'arc électr^q.



L'avantage ici c'est qu'on peut couper l'expérience → on produit si la demande alors que le fourneau ne s'arrête pas comme ça.

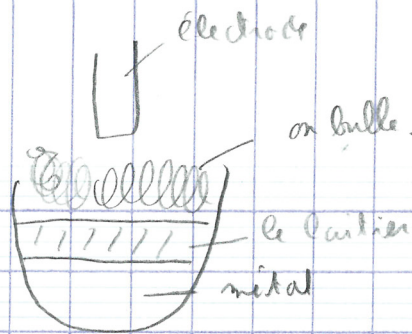
Et ici on n'est pas obligé de stocker à l'avance.

* 3^{ème} syst: le four à plasma. Avantage on a l'gaz qui contrôle l'arc et on introduit le minerai sous forme de poudre (gain de coût).



Il faut faire attention à ce qu'on peut produire avec ce type de four.

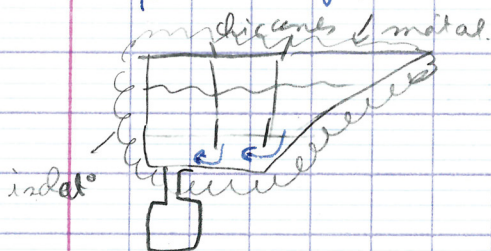
Le chrome, le manganèse, le fer sont les matériaux qu'on utilise le + souvent.



on piège le rayonnement
 → ainsi que l'onde d'arc
 → tension élevée.

Cette dernière technique permet la rentabilité et la stabilité.

Ensuite il faut solidifier notre minerai sous la forme solide - on utilise l'acte de gamelle bris isolée dans laquelle il y a des chicanes.



Le métal est sous forme liquide mais il reste du laitier, et les chicanes l'empêchent de passer la 2^{ème} et 3^{ème} "salle".

La viscosité s'écrit $\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$

On isole notre gamelle (tundish) car si $T \downarrow$ on perd de la viscosité. A partir du moment où on verse le matériau et au moment où c'est fini on perd 60° → donc on met l'acte "d'électrode" pour empêcher cette variation de T .

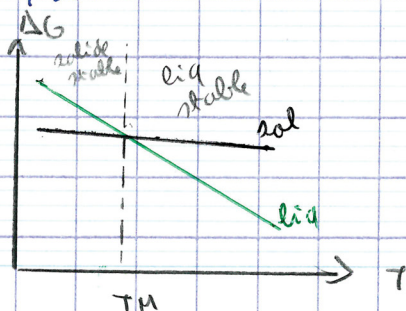
Ensuite on passe de l'liquide à l'solide. P.b. car passage de l'état désordonné à l'état ordonné → phénomène lent.

Les 2 pts essentiels qui vont contrôler le matériau c'est la nucléat° et la diffusion.

II Nucléation

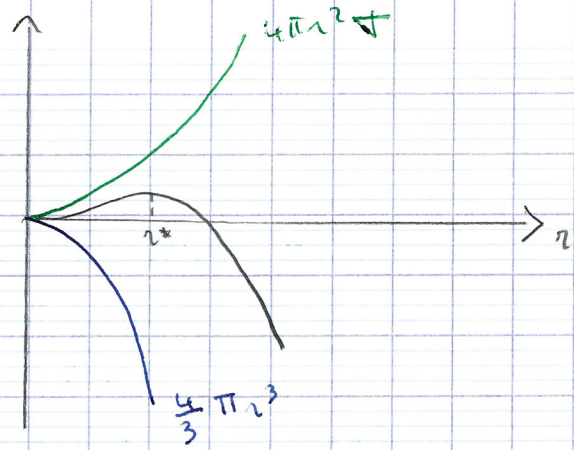
T_M : T de fusion

qd on passe de l'état L à l'état S, variat° de ΔG



$$4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v = \Delta G$$

σ : énergie / unité de surface de l'interface L, S
 ΔG_v : " / unité de volume : lié au ΔG de la phase solide et liquide



r^* : rayon de l'embryon.

$$d(\Delta G) = 0$$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \right) = 0$$

$$4\pi r_*^2 \Delta G_v + 8\pi r_* \sigma = 0$$

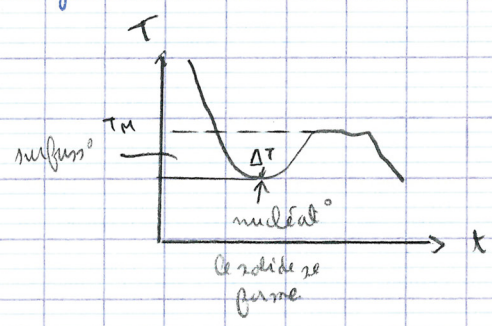
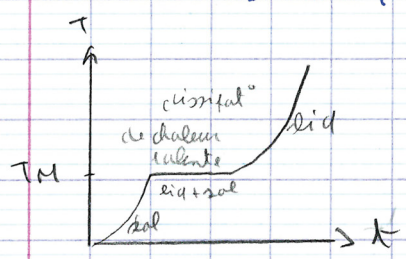
$$\Delta G_v = -L_{fus} \cdot \frac{\Delta T}{T_m} = -L_{fus} \times \frac{T_m - T_s}{T_m}$$

$$r_* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$$

$T_s = \theta_{ext}$
 $T_m = \theta_{fus}$

$$\Delta T \approx 0,2 \times T_m$$

On chauffe le sol, $T \uparrow$, on atteint la θ de fusion si on a le corps pur $T = cte$ car c'est la dissipat° de chaleur latente ensuite T réaugmente



$$\text{soit } r_* = \frac{2\sigma \times T_m}{L_f \cdot \Delta T}$$

$$\Delta T = 272K$$

$$T_m = 1350K$$

$$L_f = 1628 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$\sigma = 177 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

$$r_* = 10,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Si on a des atomes dans 1 FCC (CFC)

$$a = 3,615 \text{ \AA}$$

$$a^3 = 4724 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$V^* = 5350 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\text{volume}^* = \frac{4}{3} \pi r^{*3}$$

~~10^{-20}~~

=> 113 unit cell

=> 432 atomes / embryon

parois du moule



le liquide moule ainsi. il prend les parois et le solide.

A partir de la nucléation, on peut prévoir à quelle vitesse le syst s'est refroidi.

parois

On fabrique des dendrites -> elles permettent de déterminer la vitesse de solidification grâce aux bras secondaires qui se forment sur les dendrites.

La nucléation la + probable, les grains vont se déposer en premier sur les parois du moule, au fur et à mesure que l'on déverse le matériau, le cœur du matériau sera + de la périphérie

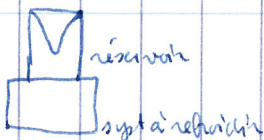
Si on a des matériaux qui se soumettent à de fortes contraintes et qu'une ailette de turbine on essaye de resserrer les grains le + possible

Pour avoir 1 monocristal on fait jouer le θ de nucléation et de fusion.

qu'on refroidit qqc, ça se refroidit vers l'extérieur, il y a un trou qui se forme par la suite de dilatation. Au ~~place~~

Pour que le refroidissement intervienne en dernier en fonction de la vitesse de refroidissement qui est conditionnée par l'eff. volume, \oplus l'eff. est grand + le refroidissement est grand.

On met 1 petit réservoir au dessus de notre syst de sorte que le trou se forme dans le réservoir et pas dans le syst

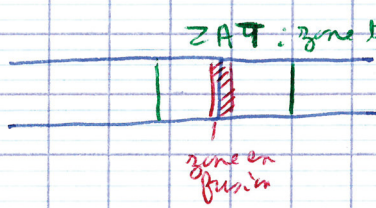


$$\text{on veut que } \left[B \left(\frac{V}{A} \right)^2 \right]_{\text{réservoir}} > \left[B \left(\frac{V}{A} \right)^2 \right]_{\text{moule}}$$

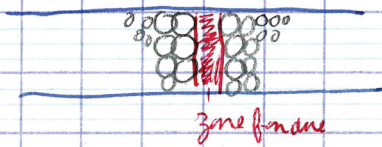
Données de base
Fabrication des métaux
nucléation
Diffus.^o

Travail à froid
- contraintes
- dislocation
- conséquence de tra - a froid
- l'impossibilité de son travail
- sol solides
- Alliage
Les alliages

qd on fait du soudage de 2 pièces

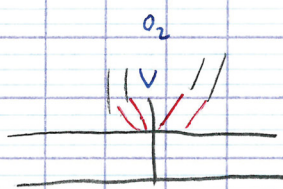


coût de l'apparat
ou soude



Au refroidissement
À côté de la zone, les grains ont grossi c'est à cet endroit que le matériau va le + souvent casser car refroidissement rapide.

Chaleur mean.



pénétration d' O_2

on utilise aujourd'hui le plasma (- cher que le laser) ou le laser (il est utilisé sur des toiles de 99 mm)

flux $\phi = 10^9 - 10^{12} \text{ W/m}^2$ laser

avec le laser chauffe avec très peu de rayonnements de chaleur donc il y a très peu de grains qui ont grossi.

III La diffusion

Toute réaction à l'interface d'un solide est l'opération lente

Le phénomène de diffusion dépend de la taille des atomes, de la D ; et la D est \rightarrow + la diffusion est grande

coeff de diffusion $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ loi Arrhenius

D s'exprime en m^2/s

diffusivité thermique $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ m^2/s

viscosité cinématique $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ m^2/s

Pour 100°C , on a le coeff de diffus^o est augmenté de 5
 La diffus^o phénoménique qui dépend du temps.
 voir feuille A et B

L'E: la diffus^o dépend bien du type de diffus^o feuille C
 Le taux de diffus^o est déterminé par la loi de Fick

flux $\vec{j} = -D \times \frac{\partial c}{\partial x}$

$\frac{\text{nbre}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$

c : concentrat^o $\frac{\text{nbre}}{\text{m}^3}$
 $\frac{\partial c}{\partial x}$ s'exprime en $\frac{\text{nbre}}{\text{m}^4}$

Propriété : elle n'est pas réversible

exemple :

E d'activation de la diffus^o

du carbone ds FCC on a 137850 J/mol $D = 0,23 \cdot 10^{-4}$
 ds BCC 87570 J/mol $D = 0,71 \cdot 10^{-4}$
 cubique centré
 Ferritique.

Calcul de l'équat^o différentiel

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

voir feuille D

Allure générale de la fon^o erf (voir feuille E)

Le temps de diffus^o est conditionnée par la D \rightarrow très
 important pour toute les transform^o en phase solides
 Ce coeff de diffus^o va contrôler tous les phénomènes
 physiques qui se passent ds le métal.

exemple : on prend l'acier à 0,1% de C

on veut le carburer à 1,2% de C et il faut qu'en ait
 0,45% de C à 2 mm de la sfc

on suppose que le coeff de diffus^o est $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ à 800°C

équat^o diff :

$$\frac{1,2 - 0,45}{1,2 - 0,1} = 0,68 = \text{erf} \left(\frac{0,002}{2\sqrt{2 \cdot 10^{-11} \times t}} \right)$$

$$0,68 = \text{erf} \left(\frac{224}{\sqrt{t}} \right)$$

$$\text{erf} = 0,41 \rightarrow 27,6 \text{ h}$$

θ en K

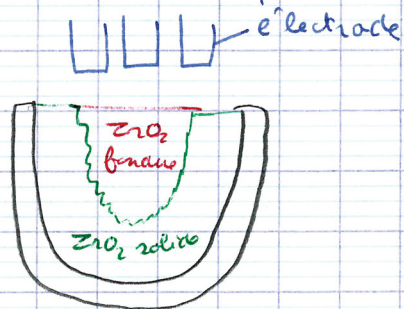
$$A \text{ } 900^\circ\text{C}$$
$$F_{1173} = \frac{D_{1073} \cdot t_{1073}}{D_{1173}}$$
$$= t_{1073} \frac{\exp(-E/1073)}{\exp(-E/1173)}$$
$$E = 137850$$

soit $t_{1173} = 2,68 \text{ h}$

Applicat' de ceci : c'est le frittage (voir feuille F)

ZrO_2 θ de fus° $T_M \sim 2850^\circ\text{C}$
conductivité thermique $k = 1-3 \text{ W/m.K}$
 ZrO_2 très mauvais conducteur.

on travaille par creuset et le fondre.



On fond le ZrO_2 ds le creuset de ZrO_2 . On fond la partie centrale

le ZrO_2 fondu \rightarrow met ds l'eau et on le broie \rightarrow obtient 1 poudre \rightarrow on le fritte et avoir la

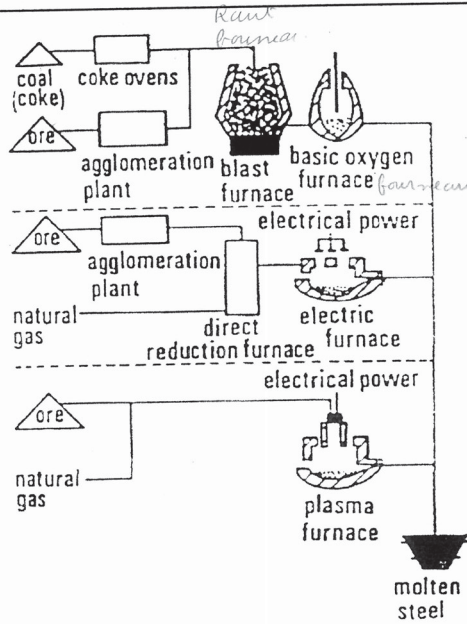
forme la + compact possible.

Frittage - cher que de couler ou d'usiner.

16. METALLURGICAL PROCESSING

16-3

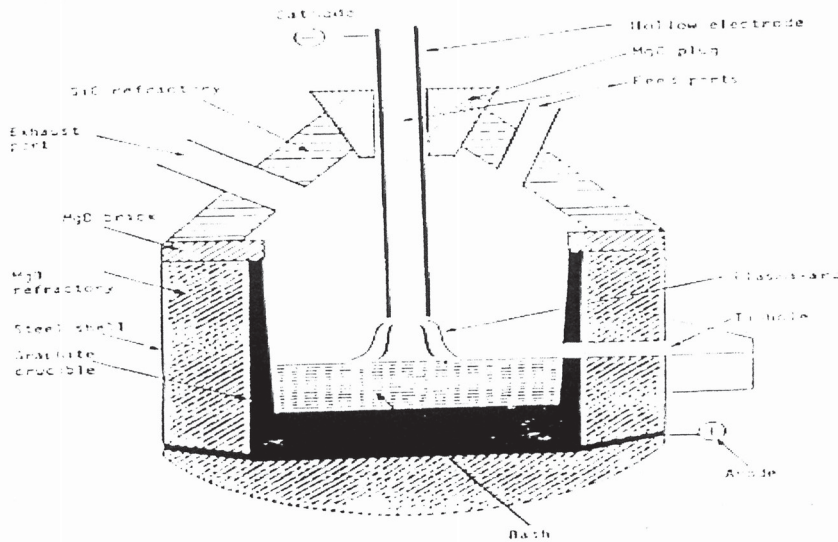
16.1 Introduction



16. METALLURGICAL PROCESSING

16-13

16.2 Plasma Generators for Metallurgical Processing



The MINTEK, S.A., Transferred Arc Plasma Furnace

Perillo

16. METALLURGICAL PROCESSING

16-14

16.3 Thermodynamic Considerations

Reaction Threshold Temperature, $\Delta G = 0$
 Ferroalloy production by carbothermic reduction in
 oxide/carbide/metal systems

Reaction

- (1) Oxide + Carbon = Carbide + CO
- (2) Oxide + Carbon = Metal + CO
- (3) Oxide + Carbon = Metal + CO₂

Reaction/Product	(1) Carbide	(2) Metal	(3) Metal
System	Temperature (°C)		
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ C/Fe	644	640	571
SiO ₂ /SiC/Si	1464	1551	1733
Cr ₂ O ₃ /Cr ₂₃ C ₆ /Cr	1276	1255	1734
MnO/M ₇ C ₃ /Mn	1273	1401	1762
V ₂ O ₅ /V	1048	1515	1947
Al ₂ O ₃ /Al ₄ C ₃ /Al	1923	2036	2271
CaO/CaC	1848	2152	2274

16. METALLURGICAL PROCESSING

16-15

16.3 Thermodynamic Considerations

Minimum Plasma Reactor Operating Temperatures, °C

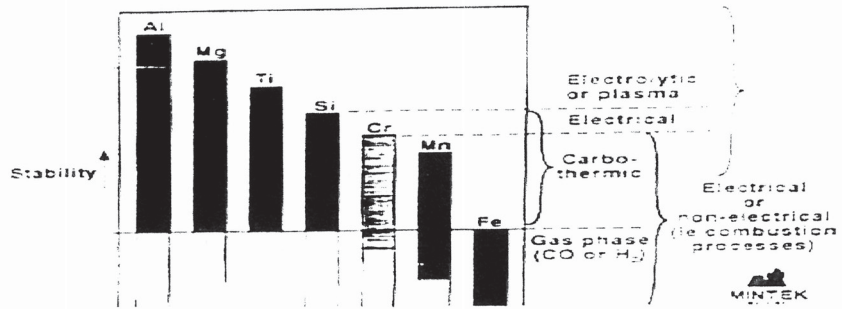
System	T _{G=0}	T _{M, metal}	Oxide	T _{M, oxide}	T _{M, Fe-X}	X	%X	T _{Reactor}
Fe	644	1536	Fe ₃ O ₄	1597	1147	C	4.3	1536
Si	1733	1413	SiO ₂	1723	1200	Si	20	1733
Cr	1734	1898	Cr ₂ O ₃	2266	1510	Cr	20	1898
Mn	1762	1244	MnO ₂	1564	1232	Mn	87	1762
V	1947	1912	V ₂ O ₃	1970	1470	V	30	1947
Al	2271	659	Al ₂ O ₃	2050	1232	Al	42	2271
Ca	2274	850	CaO	2614	--	--	--	2274

- carbothermic reduction advantageous for Cr₂O₃, SiO₂,
 not possible for CaO, Al₂O₃

[D. MacRae, 1988]

16. METALLURGICAL PROCESSING
16.3 Thermodynamic Considerations

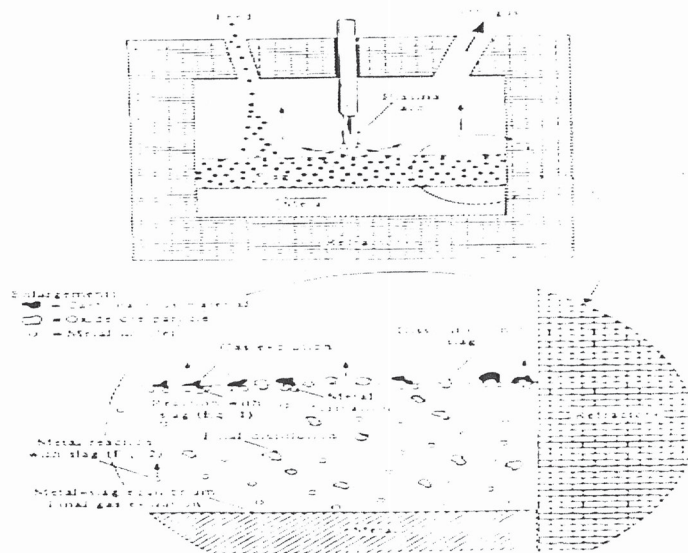
16-16



Relative stability of metal oxides

16. METALLURGICAL PROCESSING
16.6 Transferred Arc Processes

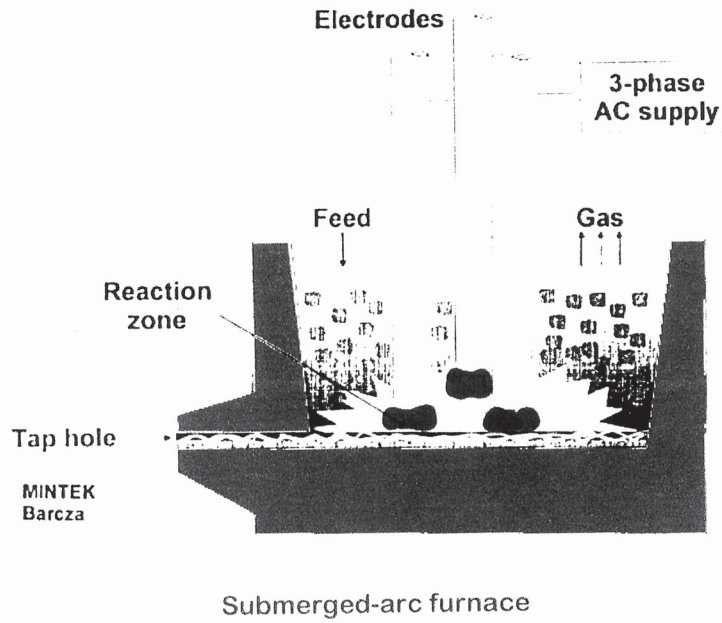
16-23



16. METALLURGICAL PROCESSING

16-27

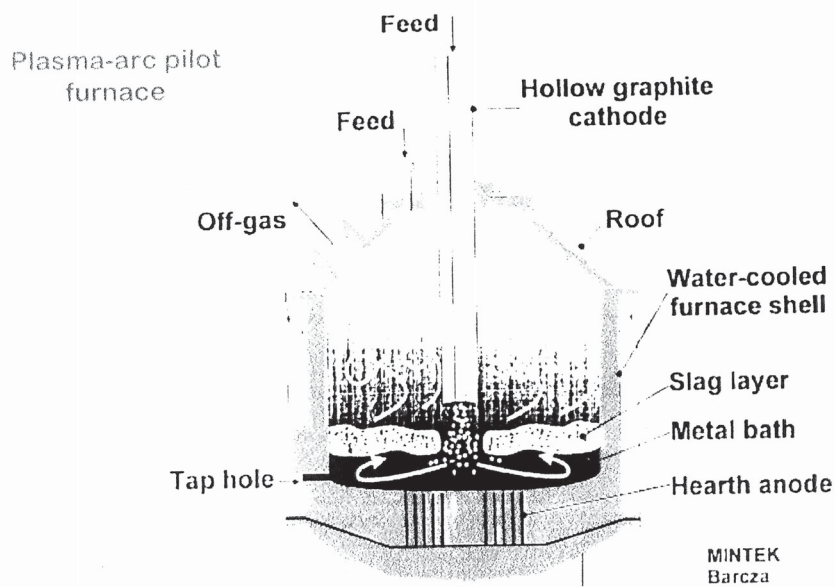
16.6 Transferred Arc Processes



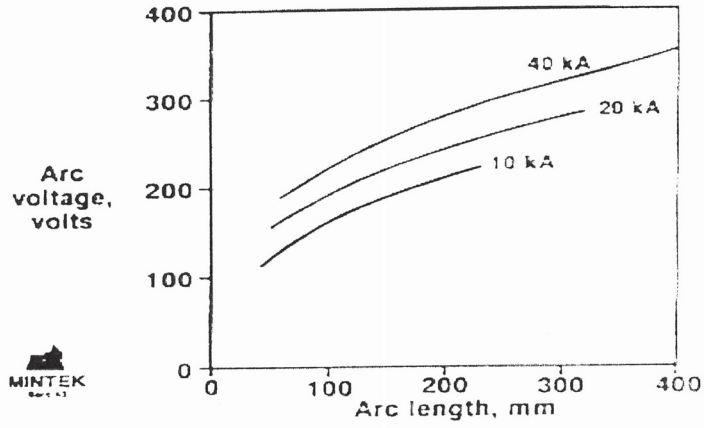
16. METALLURGICAL PROCESSING

16-28

16.6 Transferred Arc Processes

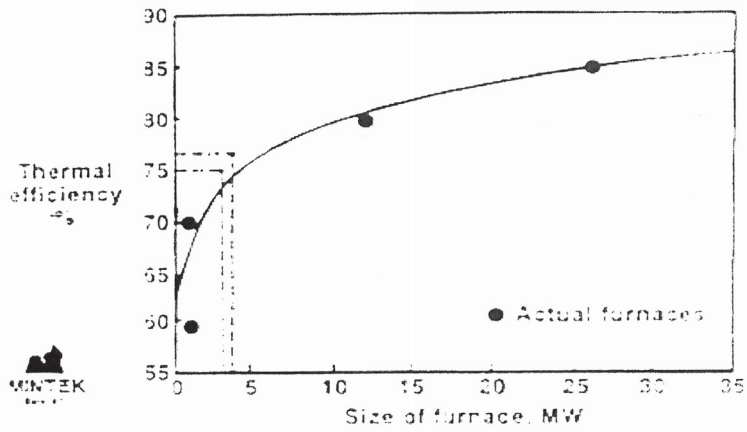


16.6 Transferred Arc Processes



Variation of arc voltage with length for DC arcs from a graphite cathode

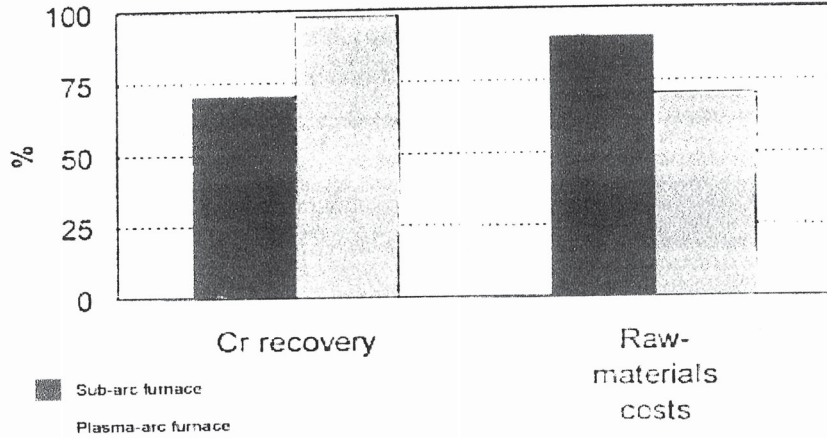
16.6 Transferred Arc Processes



Effect of furnace size on thermal efficiency *efficacia*

16. METALLURGICAL PROCESSING
16.6 Transferred Arc Processes

16-31



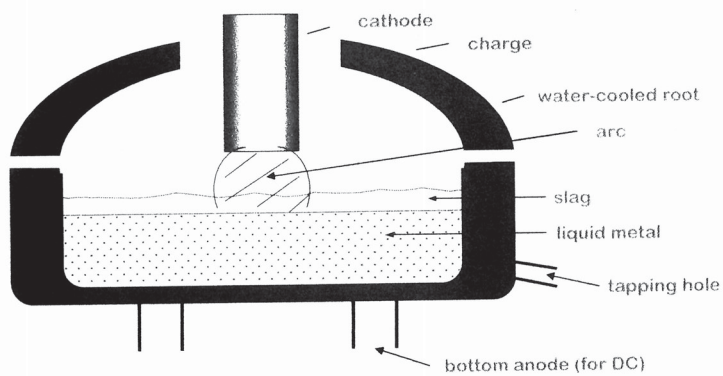
- Low-cost raw materials - treatable directly
- High recoveries of valuable chromium
- Lowest variable - cost producer in the world

16. METALLURGICAL PROCESSING
16.7 Arc and Plasma Furnaces for Steel Remelting

16-32

Electric Arc Furnace

Concept



cathode: graphite

- possibly hollow tube for injection of fines, plasma gas

anode: multiple pins or fins, water-cooled billets

16. METALLURGICAL PROCESSING

16-33

16.7 Arc and Plasma Furnaces for Steel Remelting

- Electric Arc Furnace (EAF) represents oldest plasma processing technology
 - originally developed for scrap remelting
- Bulk heating of material with transferred arc, graphite electrode
- Modern plasma furnaces are more flexible with regard to raw material input
 - direct reduced iron, iron carbide
- EAF produced steel has increasing market share
 - 1960 = 10%; 1980 = 22%; 1997 = 33%*
- New developments in EAF and casting technology will lead to further expansion
- Energy cost reduced from >600 kWh/t to 320 - 500 kWh/t

[*D. Neuschütz, 1999]

16. METALLURGICAL PROCESSING

16-34

16.7 Arc and Plasma Furnaces for Steel Remelting**Electric Arc Furnaces
Typical Operating Parameters**

Transformer rating	100 - 150 MVA
Active power	70 - 100 MW
Maximum arc currents	130 kA (DC) 75 kA (AC)
Tapping weight	80 - 150 t liquid steel
Tap-to-tap time	50 - 70 min
Annual capacity	0.5 - 1.5 mio t steel
Electric power consumption (plus coal, gas, oxygen)	320 - 480 kWh/t
Electrode material	graphite
Electrode diameters	DC: max 750 mm AC: max 611 mm
Electrode consumption	DC: 1.0 - 1.5 kg/t AC: 1.8 - 3.0 kg/t

16.7 Arc and Plasma Furnaces for Steel Remelting

New Developments in EAF Technology High Power DC Technology

Advantages over traditional AC furnaces

- less effect on power grid (flicker)
- less noise
- lower graphite electrode consumption (1 - 1.5 kg/t compared to 1.8 - 3 kg/t for AC)
- lower refractory wear
- less energy per ton of steel
- improved power control

Disadvantages of DC arc furnaces

- need bottom electrode
- more expensive electrodes
- higher foaming slag layer
- need liquid feed

DC furnaces have become more popular

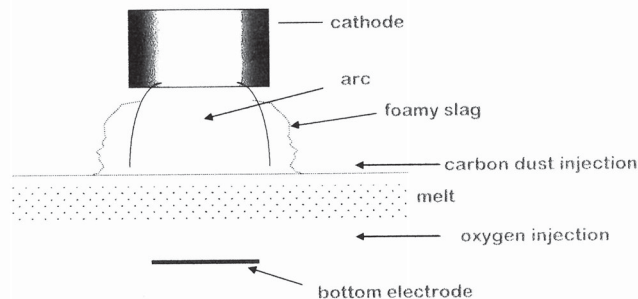
- 75% of new furnaces are DC
- 130 furnaces in operation or under construction worldwide

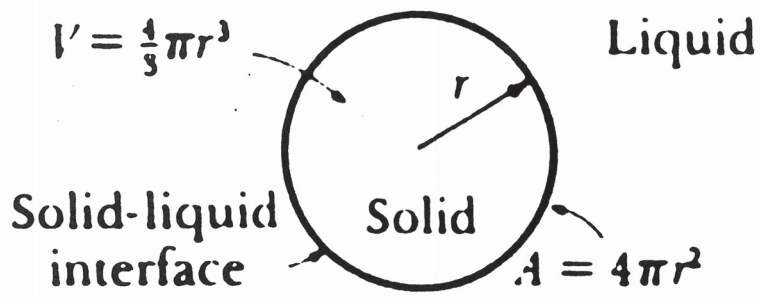
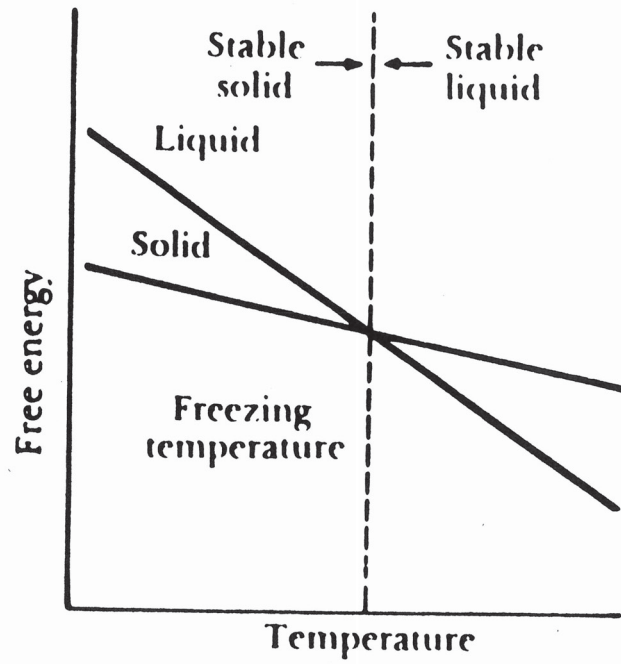
16.7 Arc and Plasma Furnaces for Steel Remelting

New Developments in EAF Technology

Improved efficiency through foaming slag operation

- formation of CO in slag through carbon dust injection into slag oxygen injection into the melt
- foamy slag forms envelope around arc
 - absorbs plasma radiation





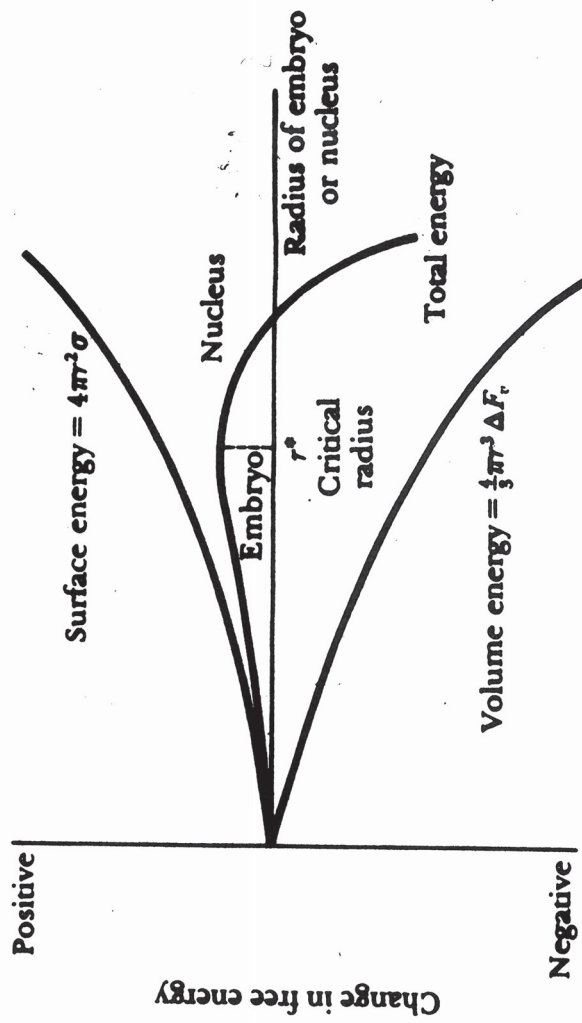
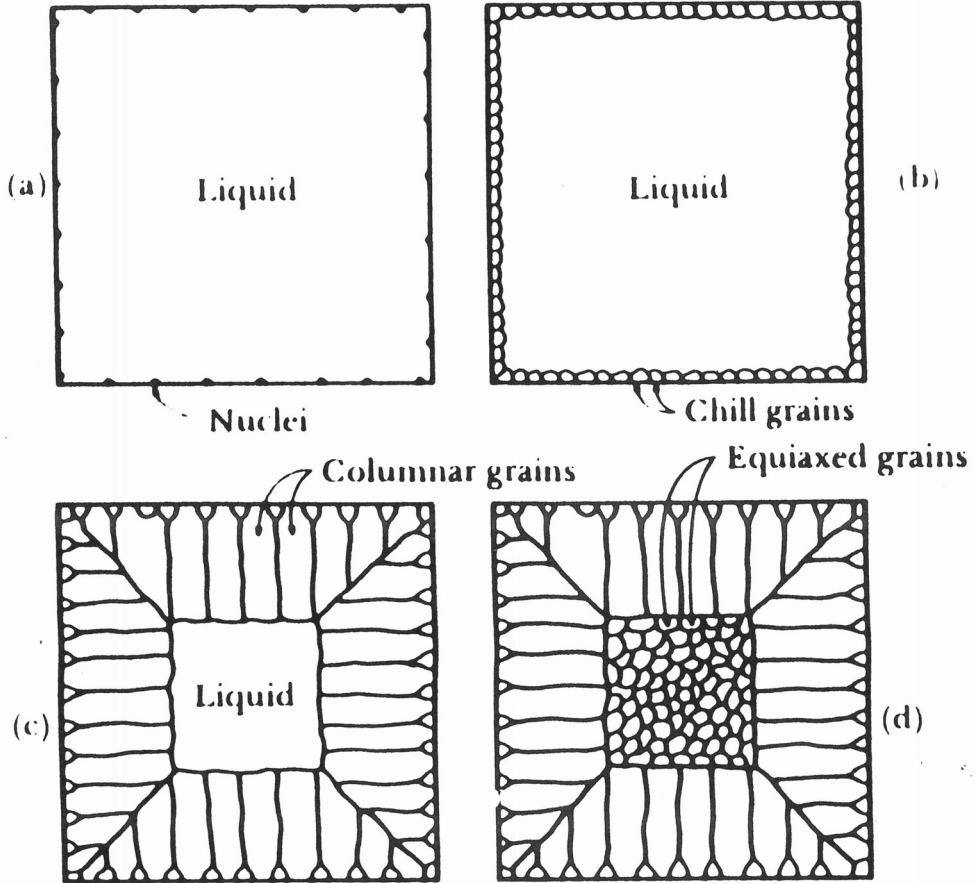
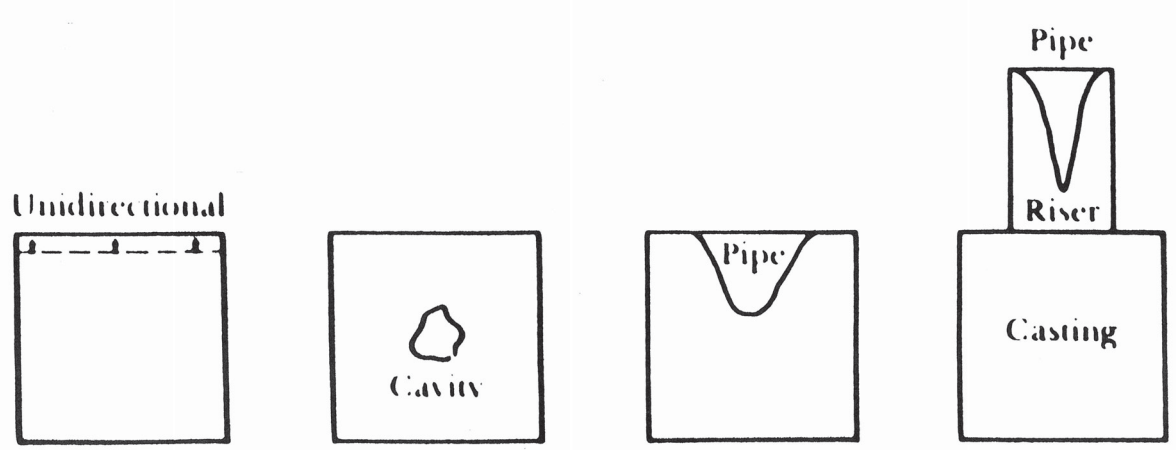
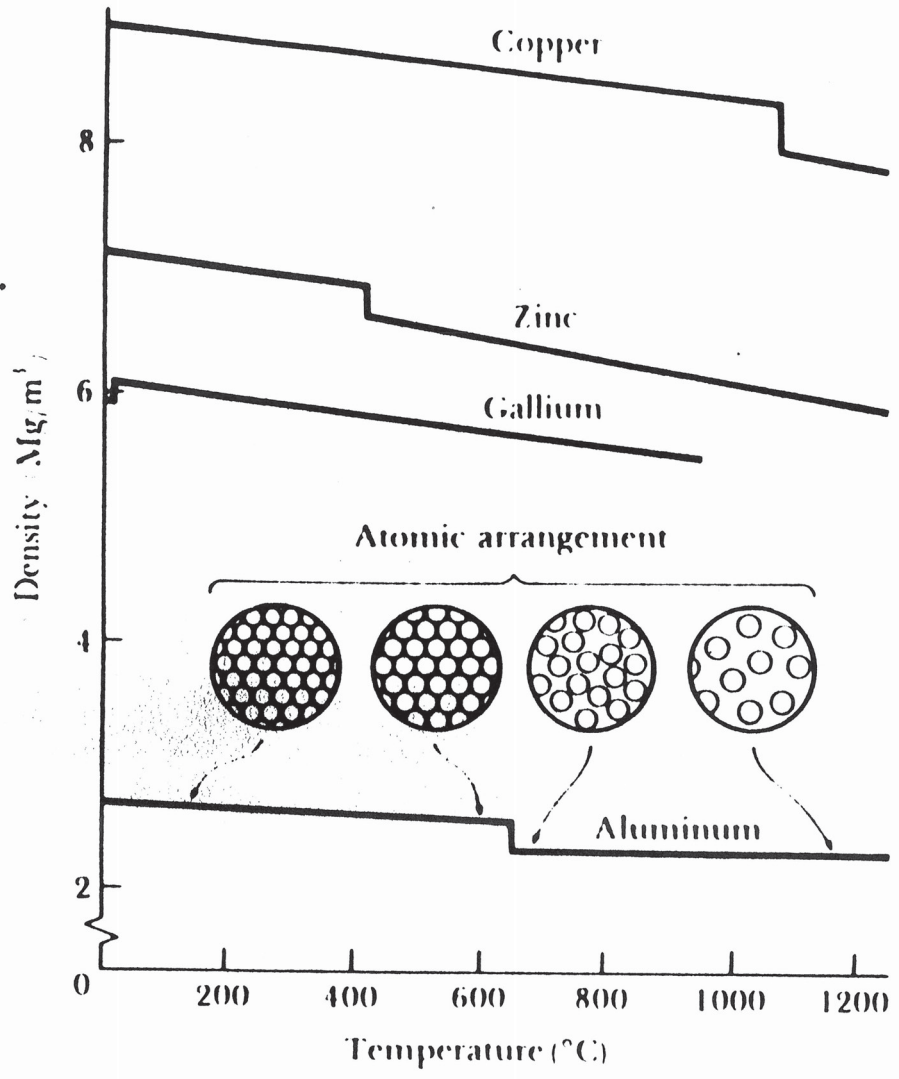


FIGURE 8-3 The total free energy of the solid-liquid system changes with the size of the solid. The solid is an embryo if its radius is less than the critical radius and is a nucleus if its radius is greater than the critical radius.





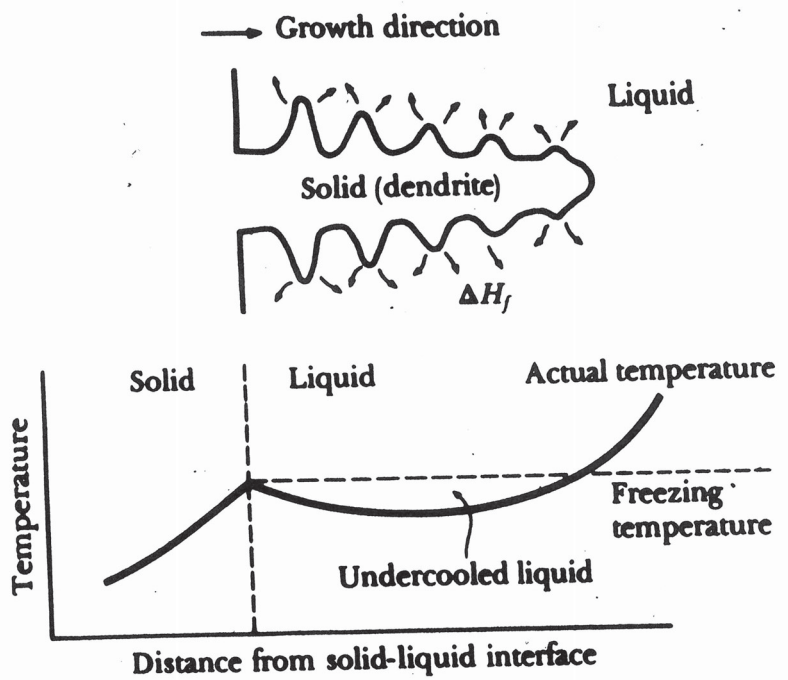


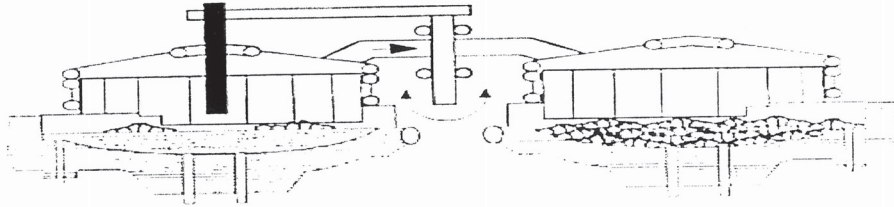
FIGURE 8-6 (a) If the liquid is undercooled, a protuberance on the solid-liquid interface can rapidly grow as a dendrite. The latent heat of fusion is removed by raising the temperature of the liquid back to the freezing temperature.

16. METALLURGICAL PROCESSING

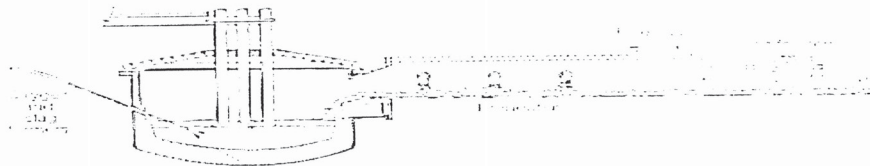
16-37

16.7 Arc and Plasma Furnaces for Steel Remelting

New Developments in EAF Technology



Twin shell furnace*



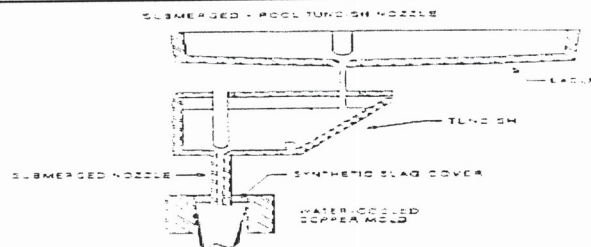
Continuous preheating and charging*
(Consteel process)

[*D. Neuschütz, 1999]

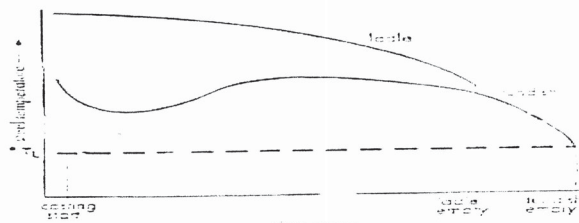
16. METALLURGICAL PROCESSING

16-49

16.10 Tundish Heating with Plasma Torches



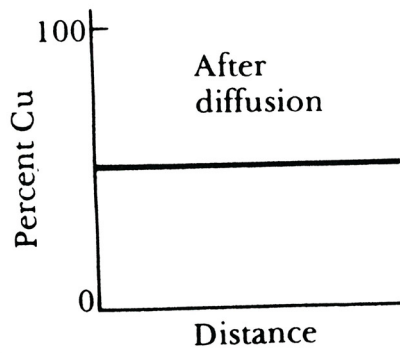
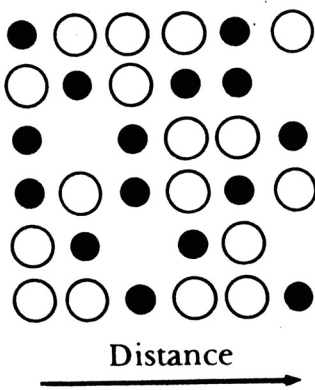
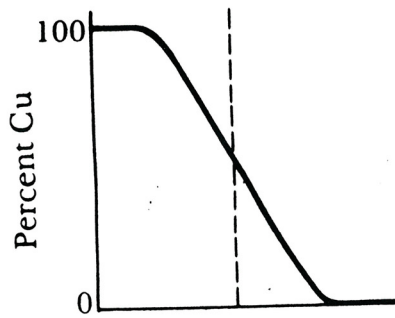
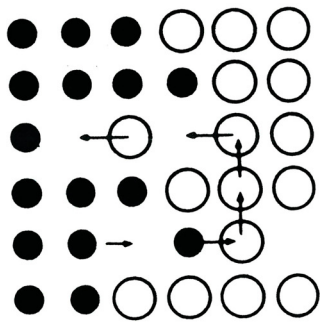
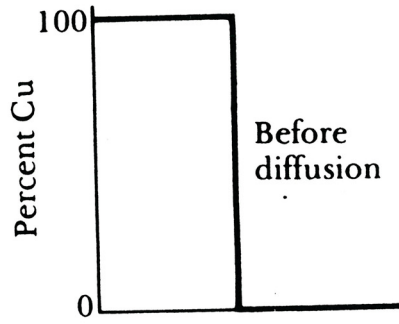
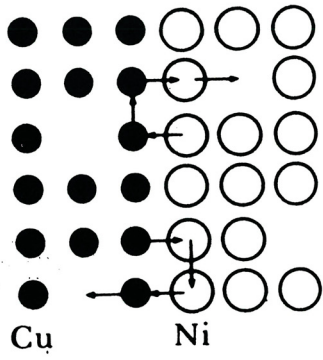
Continuous casting: Ladle/tundish/caster mold



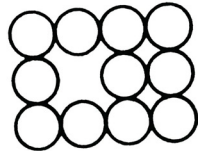
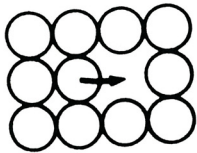
Temperature history during ladle/tundish casting

**Plasma Torches for Tundish Heating
Sollac, Seremange Steelworks, France**

- Tundish capacity: 35 tons molten metal (supplied by a 240 t ladle)
- Steel mass flow rate: 2 t/min
- Plasma heating: $\Delta T = 12^{\circ}\text{C}$
- Tetronics transferred arc torch
 - plasma gas: N_2 or Ar
 - electric power: 1.7 MW (N_2) or 0.7 MW (Ar)
7kA at 200V

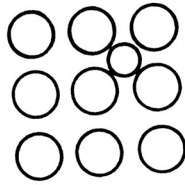
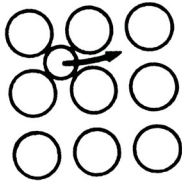


feuille A



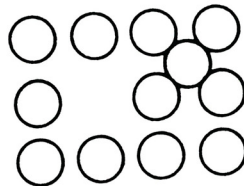
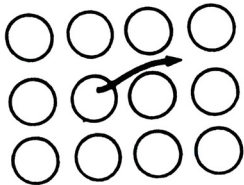
(a)

Vacancy *qd n'y a t'bon ça se déplace, l'atome se déplace de t'bon en t'bon*



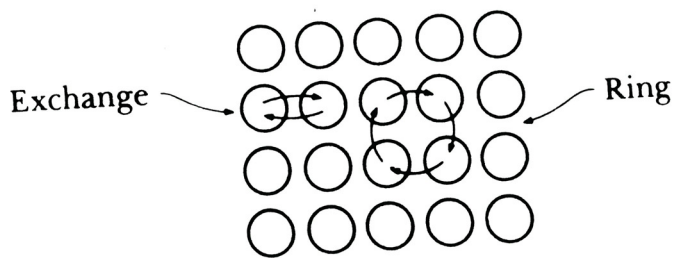
(b)

Interstitial



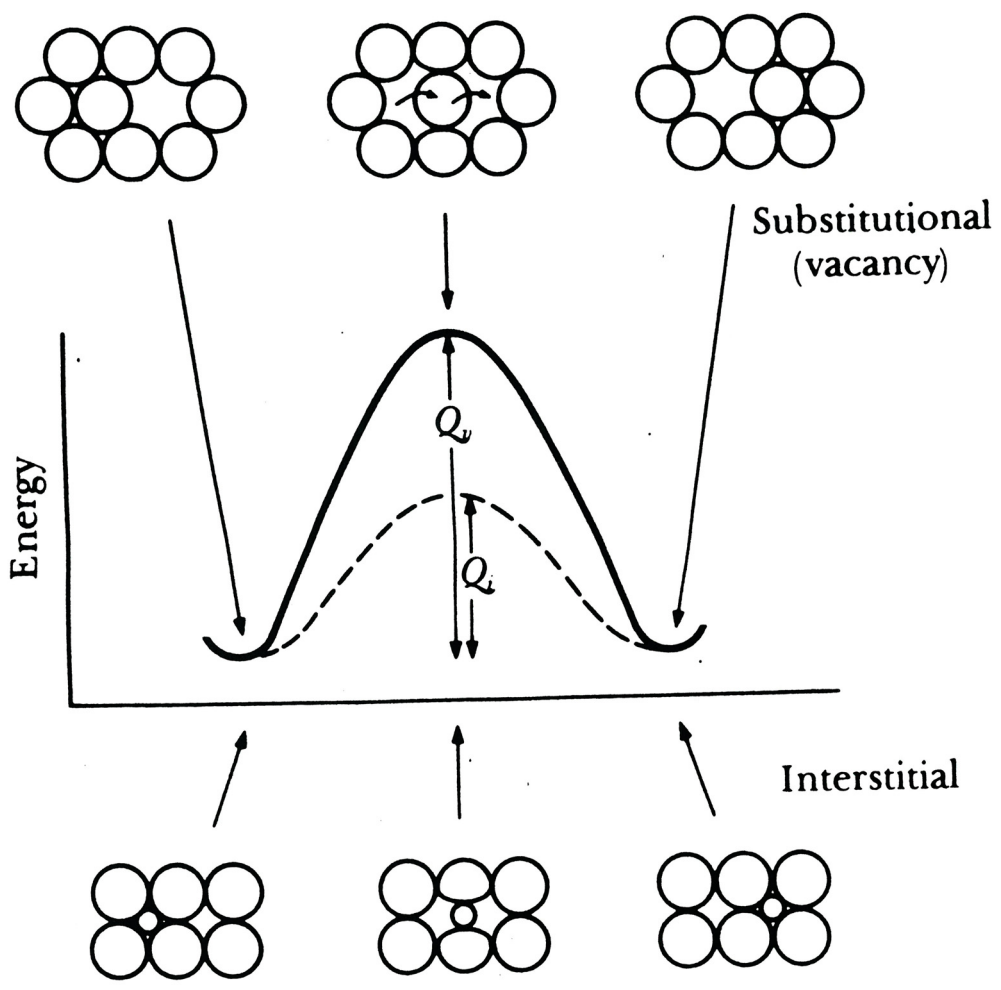
(c)

Interstitialcy

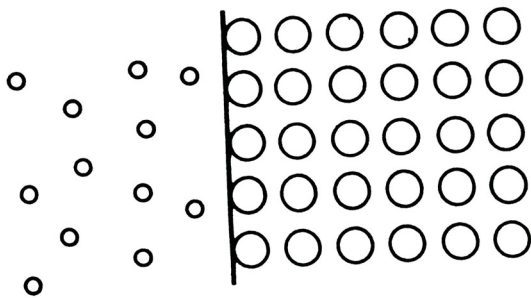


(d)

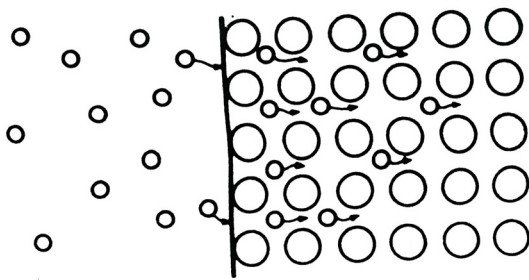
échange circulaire d'atome qui donnent 1 certain cliffus



feuille c

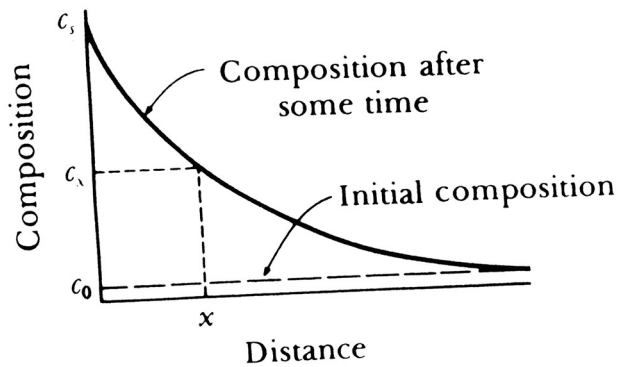


composition c_s

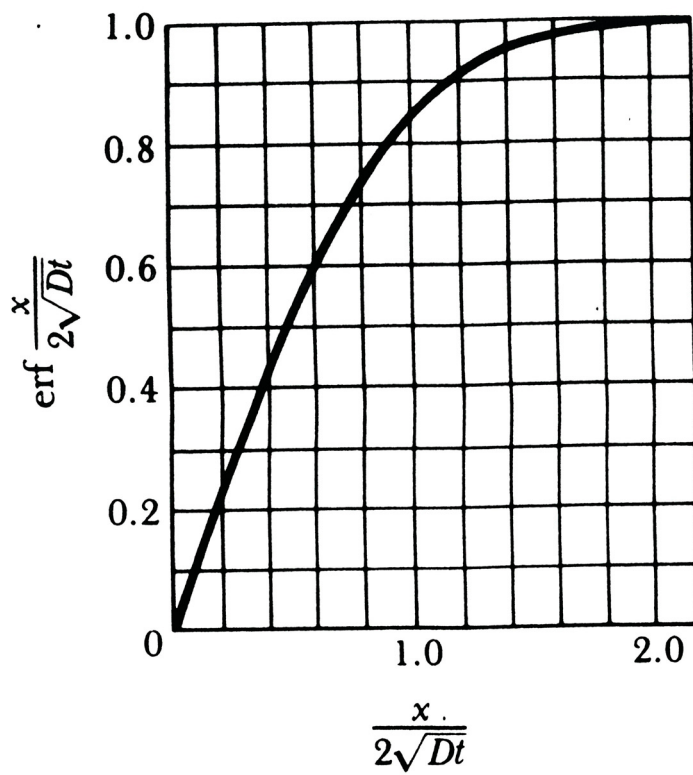


Les atomes vont diffuser ;
 la composition Δ car les atomes
 qui diffusent se placent entre les gros
 atomes et les autres vont avoir + de
 mal à passer.

Cette diffusion se fait de la sfc
 jusqu'en profondeur ms de + en +
 difficilement car on bouche
 les trous.

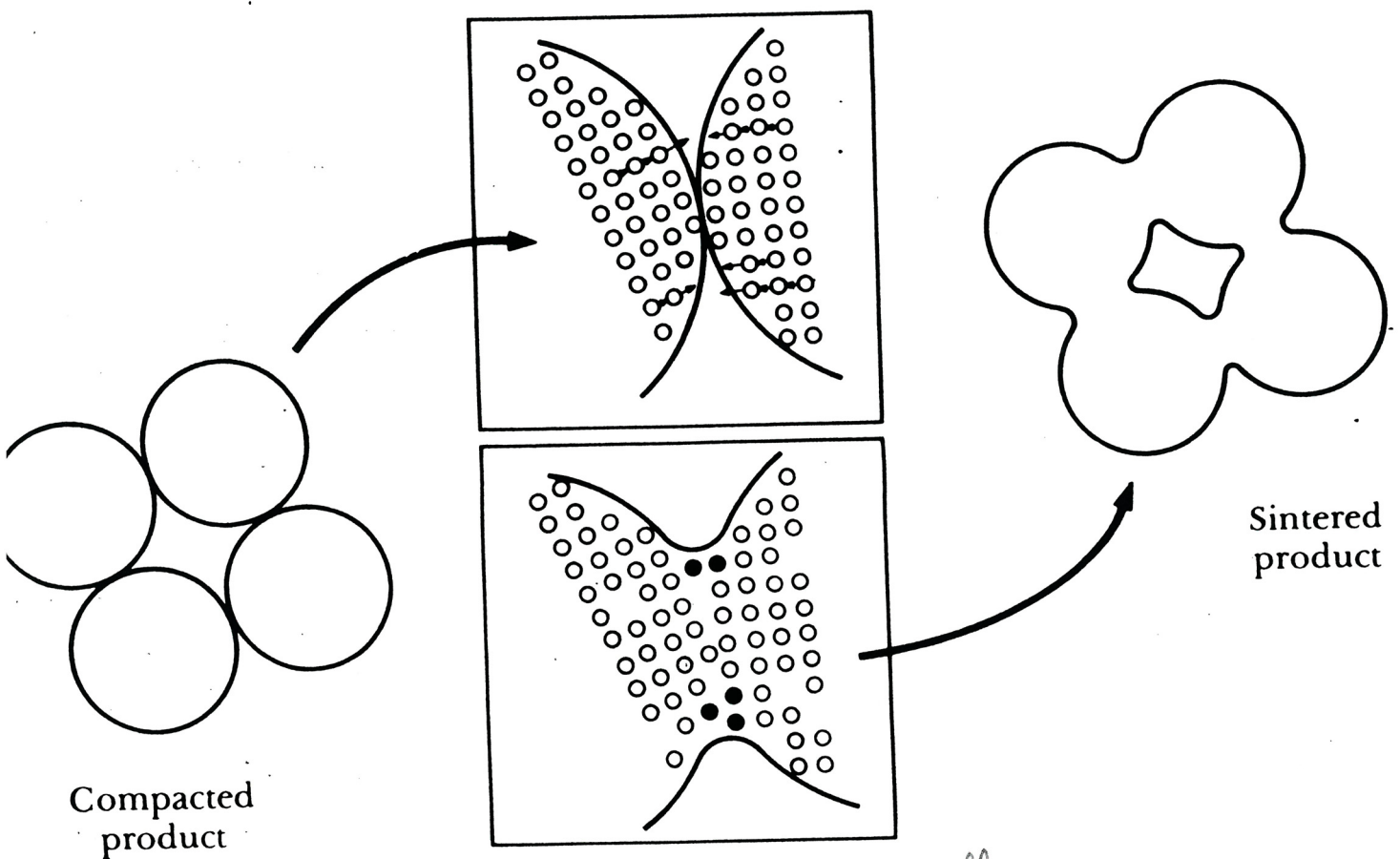


feuille D



celto font' erf. want 1 pour 1 distance $x = 2\sqrt{Dt}$

penille E

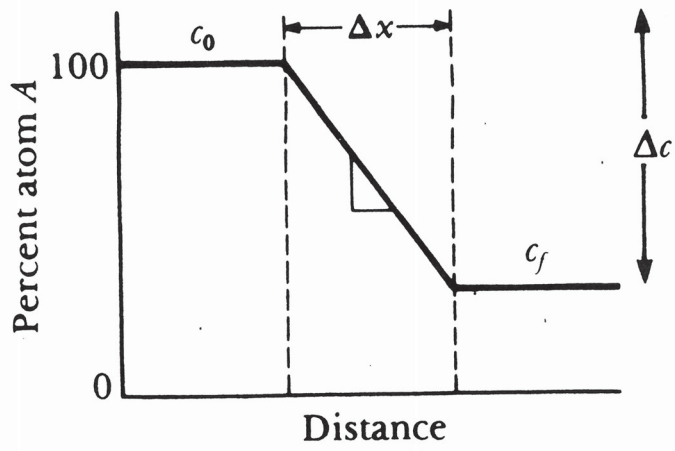
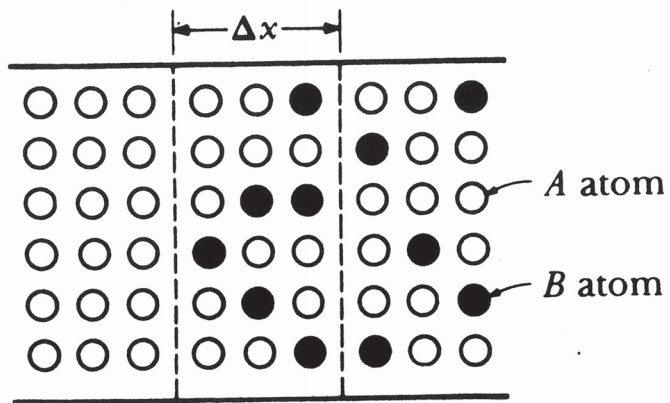


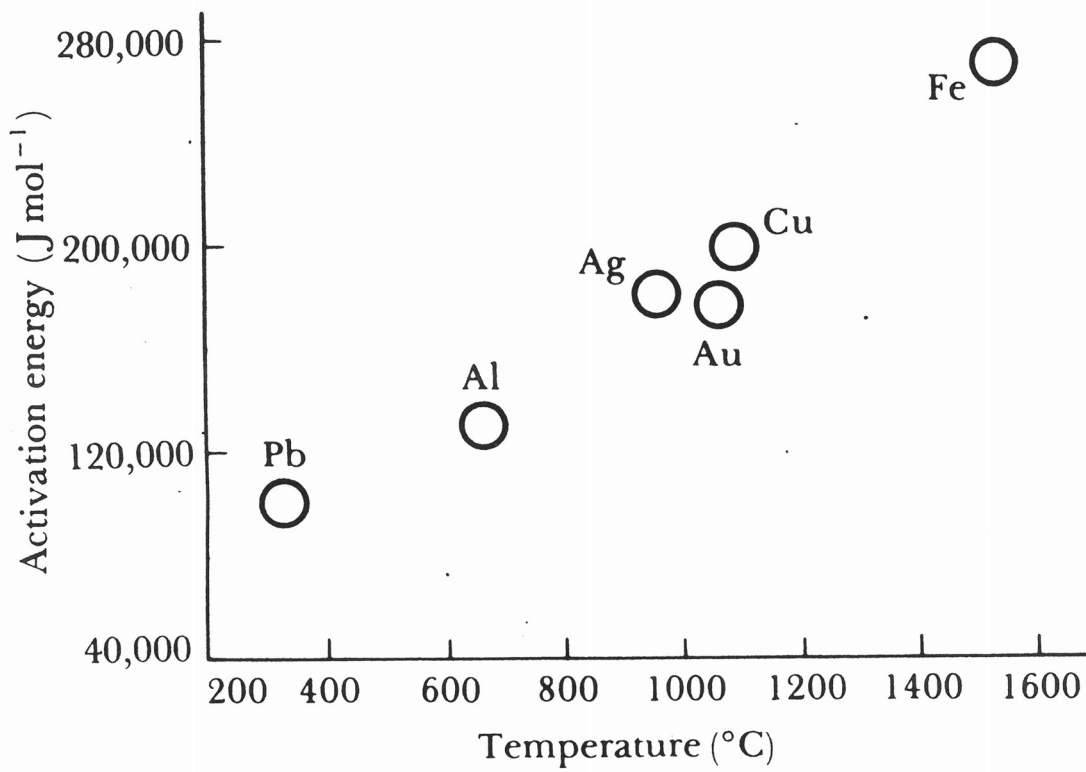
Compacted product

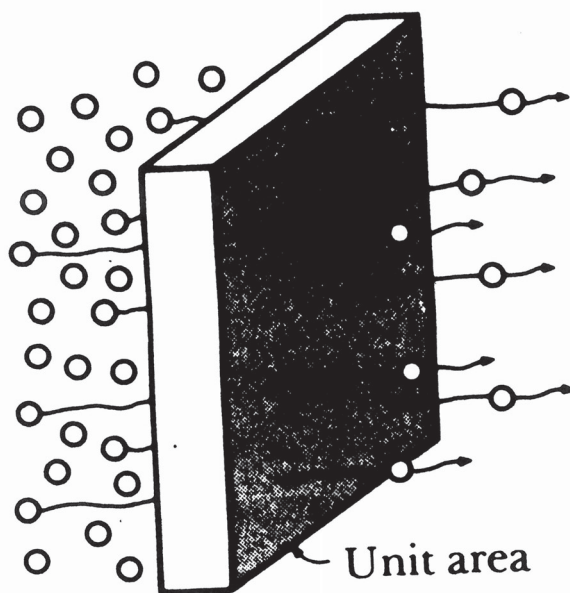
Sintered product

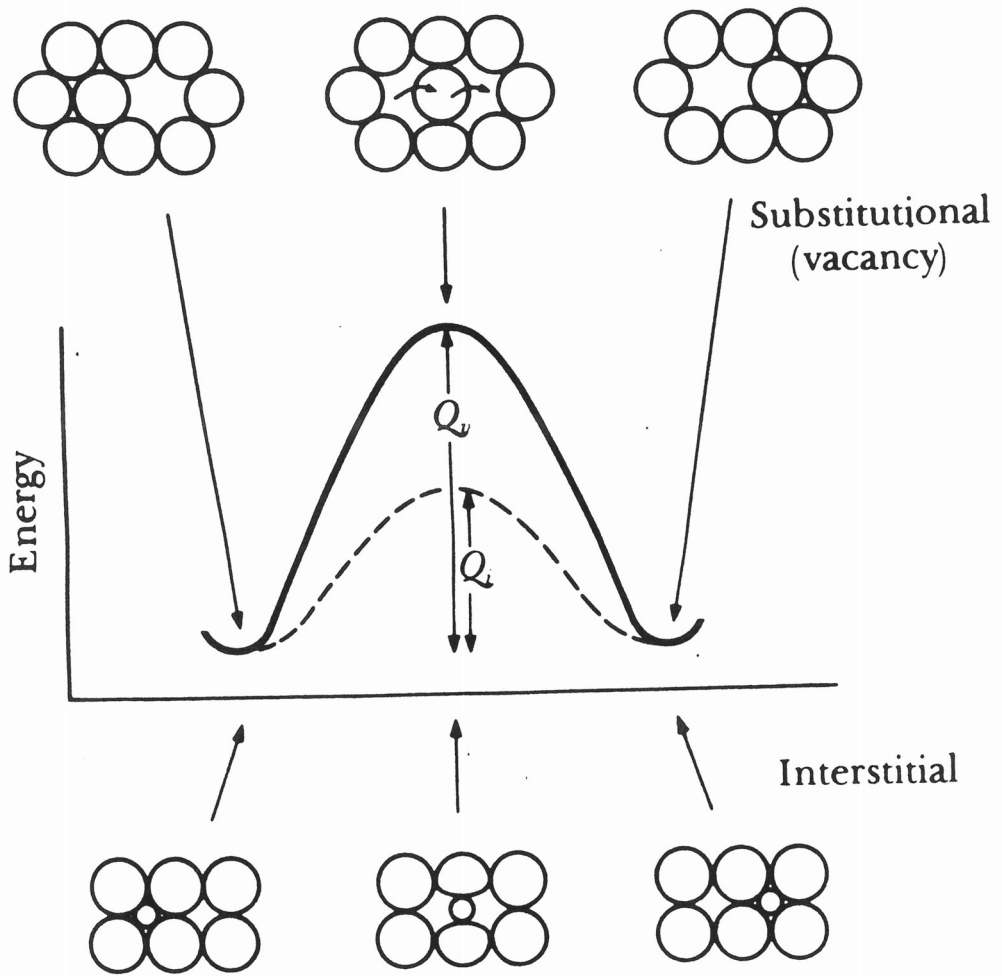
Le frittage est la diffusion des
 2 atomes, \Rightarrow cela va permettre
 d'avoir des grains très serrés.

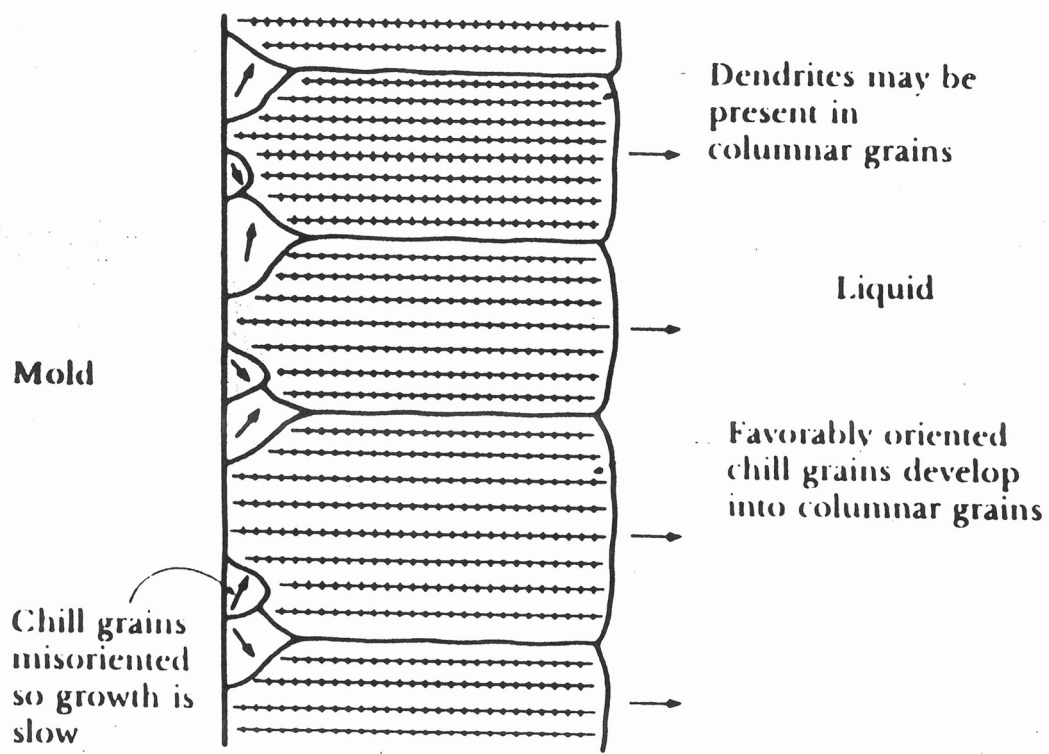
feuille F











Mold

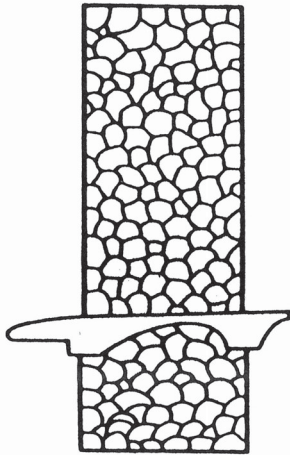
Chill grains misoriented so growth is slow

Dendrites may be present in columnar grains

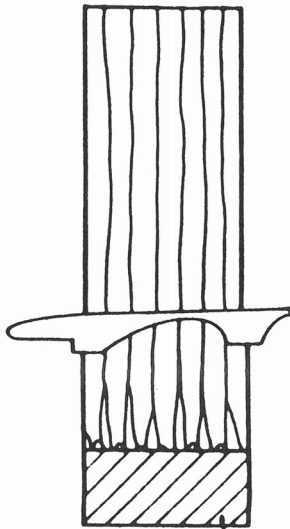
Liquid

Favorably oriented chill grains develop into columnar grains

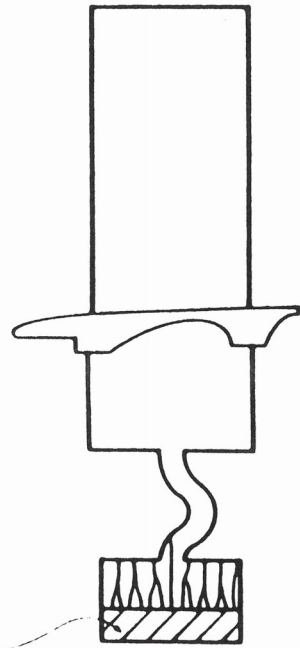
Equiaxed grains



Columnar grains survive



One grain survives



Chill

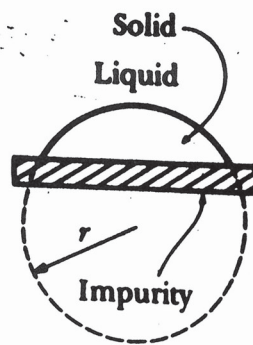


FIGURE 8-4 A solid forming on an impurity can assume the critical radius with a smaller increase in the surface energy. Thus, heterogeneous nucleation can occur with relatively low undercoolings.

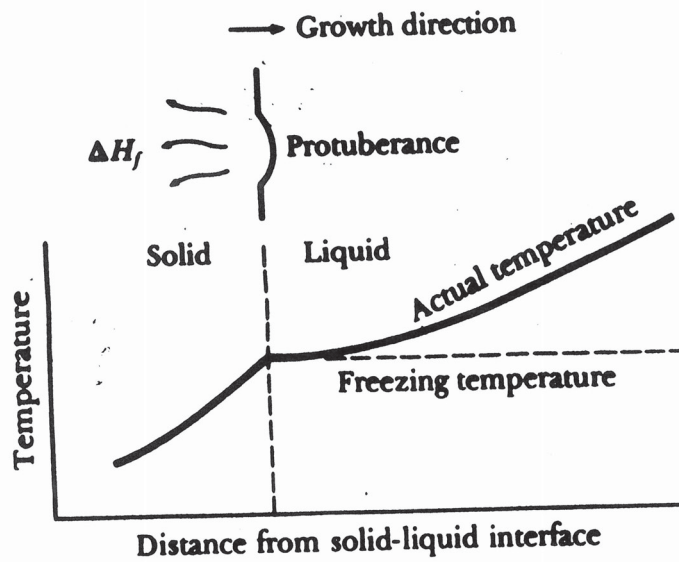


FIGURE 8-5 When the temperature of the liquid is above the freezing temperature, a protuberance on the solid-liquid interface will remelt, leading to maintenance of a planar interface. Latent heat is removed from the interface through the solid.

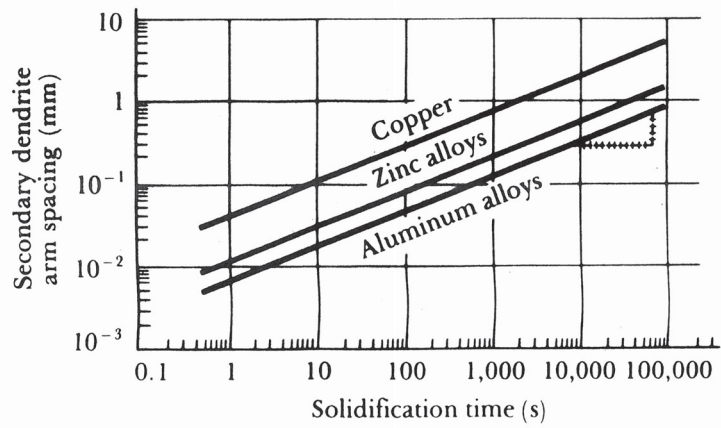


FIGURE 8-8 The effect of solidification time on the secondary dendrite arm spacings of copper, zinc, and aluminum.

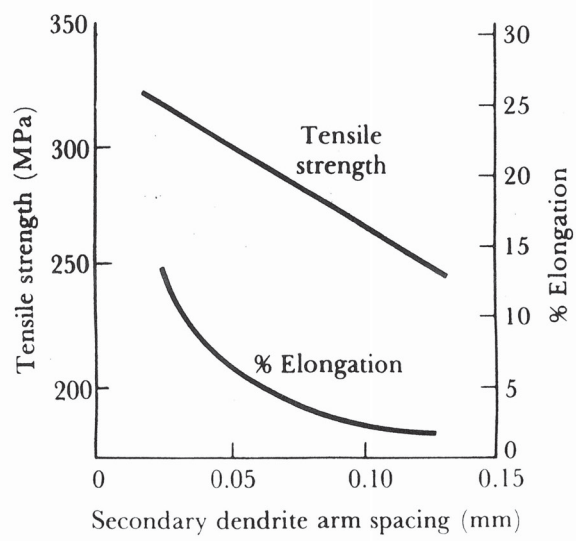
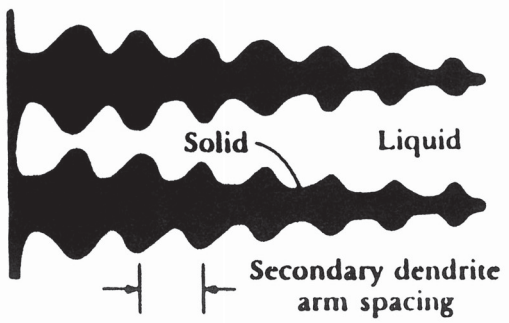
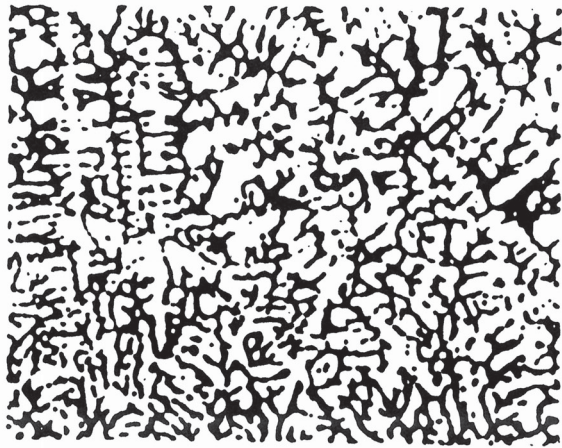


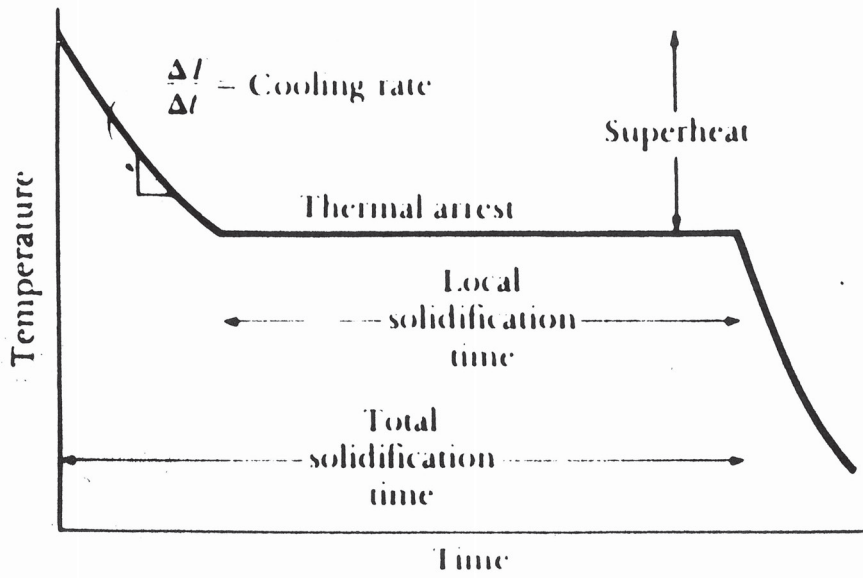
FIGURE 8-9 The effect of the secondary dendrite arm spacing on the properties of an aluminum casting alloy.



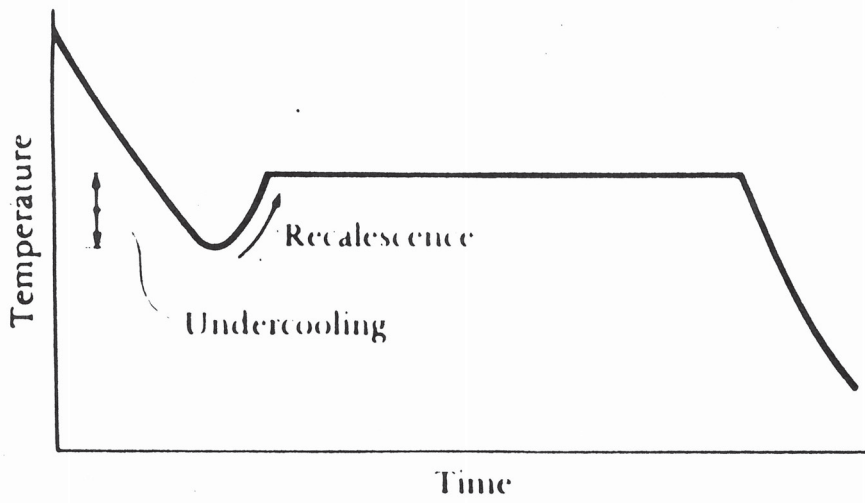
(a)



(b)



(a)



(b)

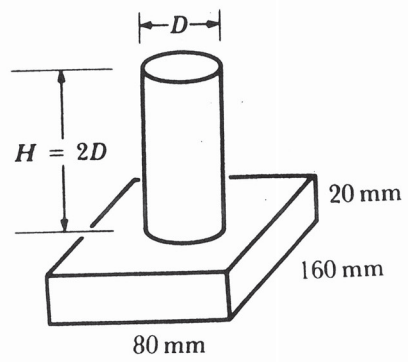
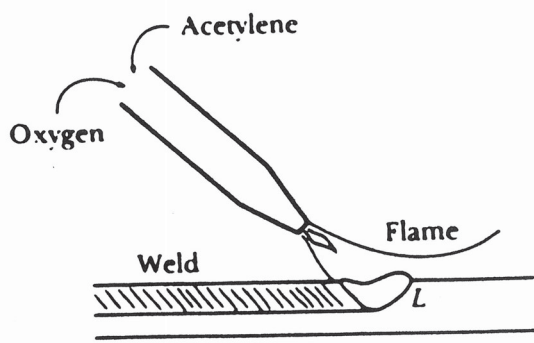
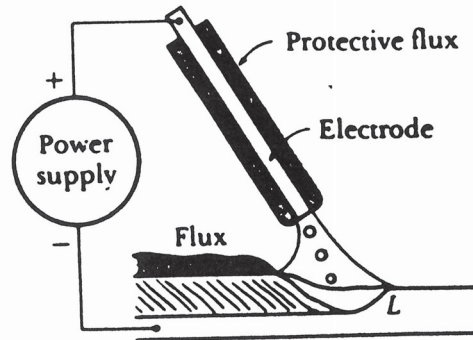


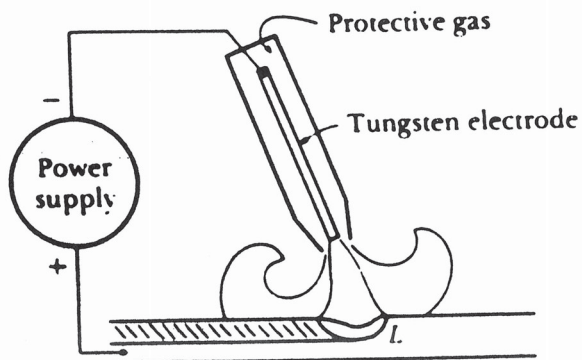
FIGURE 8-17 Geometry of casting for Example 8-7.



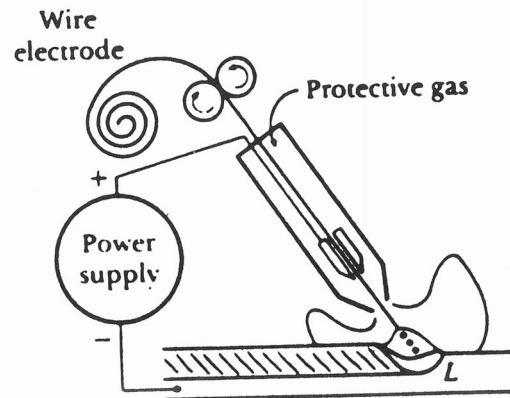
(a)



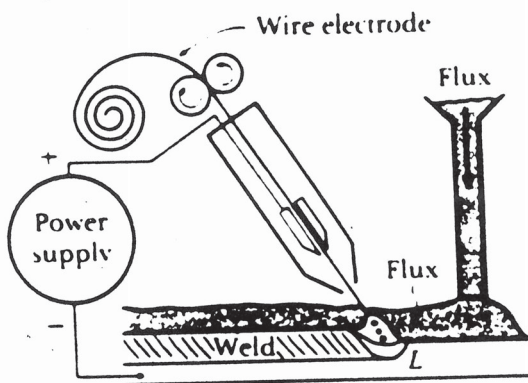
(b)



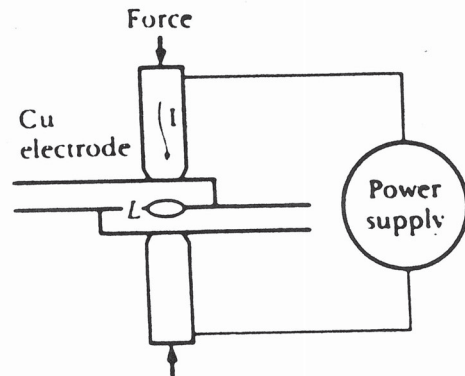
(c)



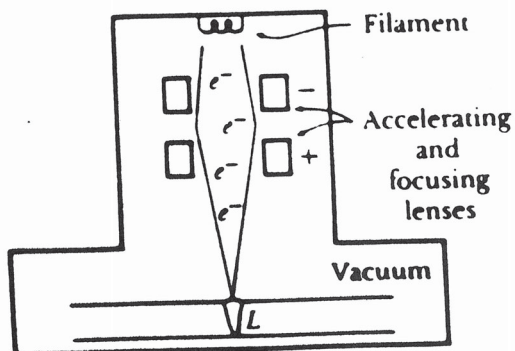
(d)



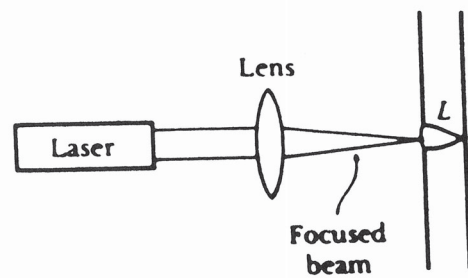
(e)



(f)



(g)



(h)

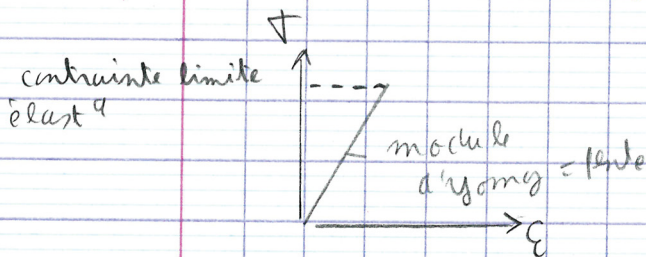
Travail à froid (cold work)

I Rappels

Le type de majorité d'essais est de prendre le pièce métallique et de tirer dessus, si on veut casser sur l'axe, on applique le "méthode" d'auto-alignement \rightarrow important car si on tire tout droit on a la contrainte de tension.

si on tire de "traverse" on a la contrainte de cisaillement et la contrainte de traction \rightarrow syst perturbé.

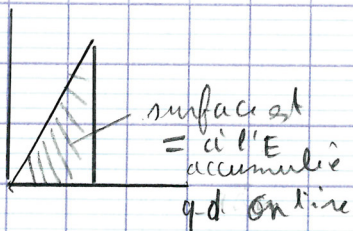
on trace la σ en fctⁿ de la E



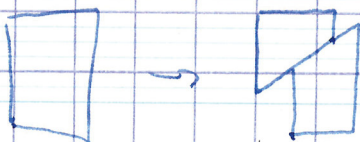
On a la courbe si on dépasse la contrainte limite élastique la courbe casse.

si on a des aciers inox, ils supportent la déform. élastique grande.

Dès qu'on a dépassé la limite élastique, (on tire) qd on revient on garde la longueur qu'on a tiré.



qd on a la déform. plastique \rightarrow cela se traduit par le cisaillement, on a le glissement du matériau.



La déform. plast. se traduit par le cisaillement c'est facile qu'on déforme par "déplacement".

qd on est passer de la phase solide à la phase liquide
 → il y a 1 défaut. si on a 1 dislocat' (soit manque
 pour exc d'atomes ou excès d'atomes) on applique 1 force
 de cisaillem^t au syst → la dislocat' va se propager
 ds le syst et former à la fin 1 sorte de marche.

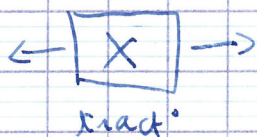


2^{ème} qd type de dislocat'

c'est 1 dislocat' en vrille. A l'int du syst on
 a perdue la symétrie c'est si on avait vissés les atomes
 → applique contraintes de cisaillem^t on obtient soit
 des marches soit "déformats".

Il y a bcp de dislocat', qd on va modifier les
 contraintes, les dislocat' vont se réarranger ds les grains.
 on tire sur 1 bout de barre → il se déforme, le grain
 va s'allonger ds cet allangem^t les dislocat' vont
 jouer 1 quel rôle elles vont se redistribuer. c'est
 très important et le traitement therm^{al} car la
 dislocat' joue 1 rôle.

On tire sur 1 fil. les forces qui s'exercent sur le
 fils → tract° et compression



le taux max
 de cisaillement
 c'est $\frac{\sigma_x}{2}$

si on tire dans les 2 sens
 la force diminue $\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2}$

si on comprime on a $-\frac{\sigma_y}{2}$
 la force de cisaillem^t

A partir de ceci, on peut prévoir à quelle classe qd on tire ou on comprime → déformatiⁿ du syst

voir fig 7-1

quels st les \neq travail à froid fig 7-14

$$\sigma = k \epsilon^n$$

Et qu'en \rightarrow on faisant du travail à froid c'est la q^{te} de déformatiⁿ pourcentage de déformatiⁿ c'est $\frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$

fig 7-6 travail à froid et le sys.

La limite élast^q \rightarrow de façon non négligeable

La résistance maxi en tensiⁿ \rightarrow " " "

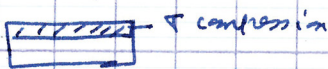
de travail à froid rend le matériau + résistant mais ne diminue pas la conductivité.

Pb avec le travail à froid fig 7-10

on prend 1 toile



, on l'a met en compression



compression

elle va opposer à la face de " une

face de tension



Le syst qui a été usiné à froid n'est pas destiné à être réutilisé.

Fig 7-15-14 travail à froid on a déformé notre métal.

si on commence à le chauffer jusqu'à $\approx 250^\circ\text{C}$ ne se passe rien qd on dépasse l'entaille θ → tension "mécanique" baisse fortement. Prouve qu'il matériau après le travail à froid ne résiste pas si on le chauffe.

On ne peut pas modifier le syst

Le travail à chaud permet de conserver les propriétés du syst et d'avoir q^q de - d'agressif sur le syst c'est tj^r le déformatiⁿ élast^q ms à chaud

Le fluage: c'est le phénomène de "mouvement" de dislocation
qd on le fait à chaud, ça glisse + vite

2 atomes bougent + peu → phénomène vibratoire
il est d'autant + facile de faire 1 dislocation, d'autant que la distance
des atomes entre eux est grande.

travail à froid rapport avec / dislocation
déformation plastique

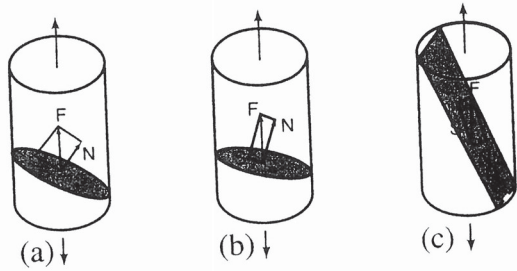
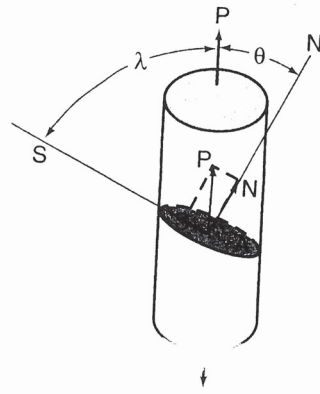
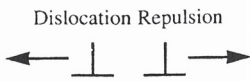


Fig. 3.14 Resolution of a tensile force (F) into shear (S) and normal (N) force components on three arbitrary planes.

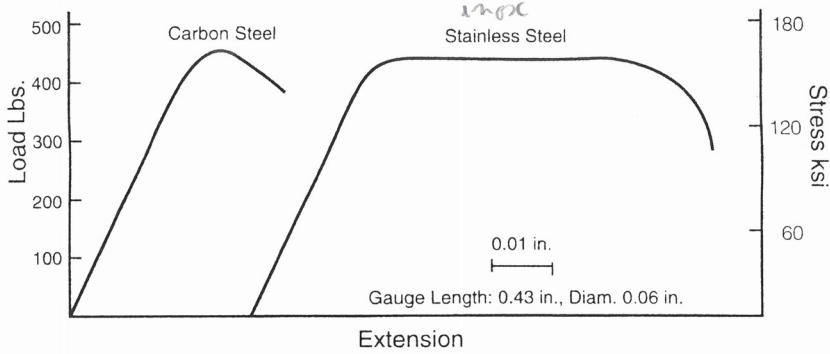


Fig. 3.15 Comparison of the tensile behavior of carbon steel and stainless steel spokes, showing the load plotted against the displacement of the movable cross-head of the machine. The load is proportional to the engineering stress (load/original area) and the displacement is proportional to the engineering strain (extension/the nominal gauge length of the specimen). Virtually all of the plastic extension occurs in this gauge section.

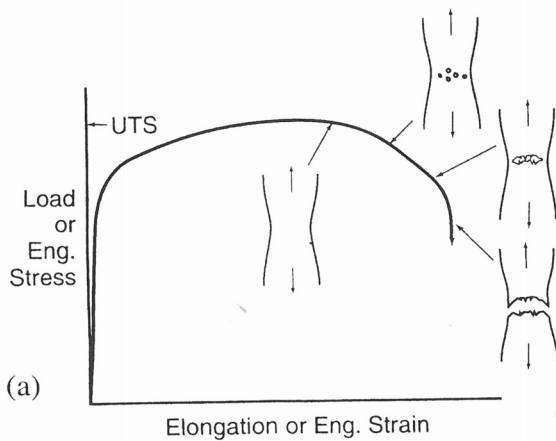


Fig. 3.16 (a) Schematic illustration of necking, cavity formation and coalescence, and rupture.

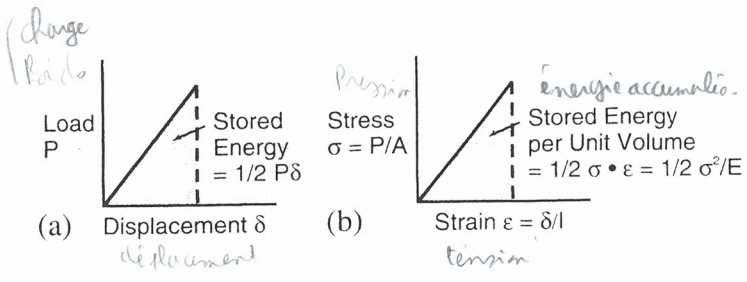
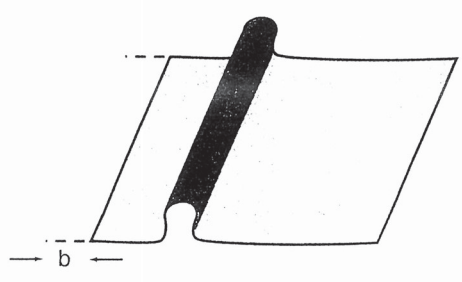
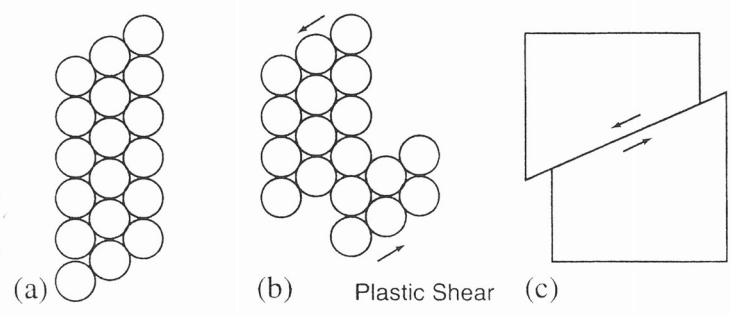


Fig. 3.8 (a) The stored elastic energy is the area under an elastic load-displacement curve. (b) The stored energy per unit volume is the area under the σ - ϵ curve.

crystal confo

Fig. 3.9 Schematic representation of plastic shear in a crystal. (a) is the original block of atoms. (b) is the block after plastic shear. (c) represents shear strain in a continuum block.



ripples
Fig. 3.11 A rug may be given a shear displacement with respect to the floor by propagating a ripple across it. *ondule*

Fig. 3.12 An edge dislocation in a crystal. The dislocation comprises the bottom edge of the extra plane of atoms contained in the upper half of the crystal. (From A. G. Guy, *Elements of Physical Metallurgy*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1959, p. 110.)

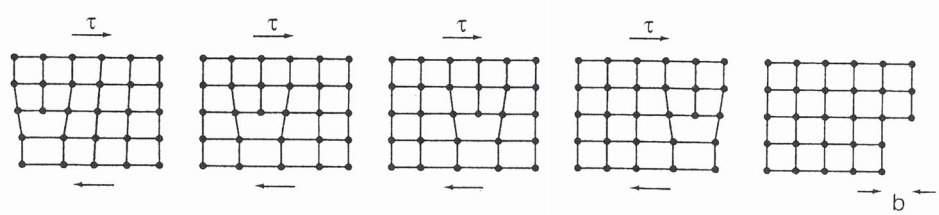
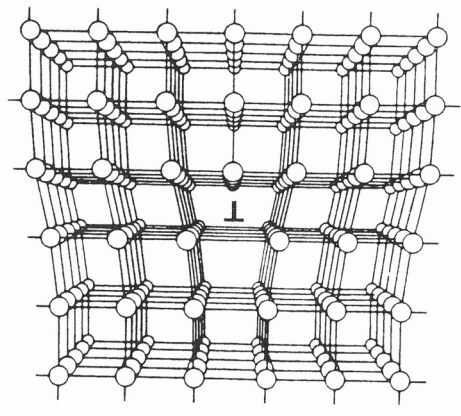
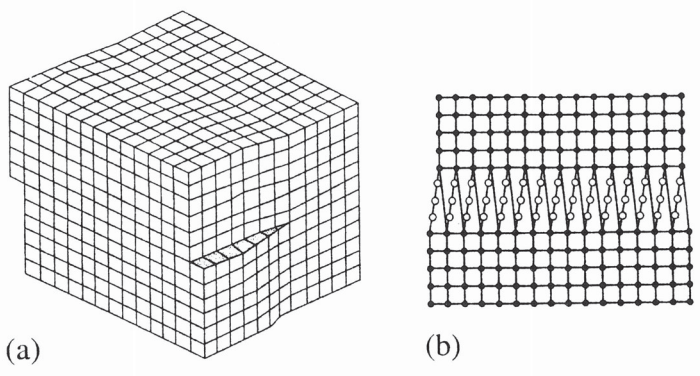


Fig. 3.13. The glide of an edge dislocation under the influence of a shear stress τ .
glissement bord

vis
 (coen
 magaw

Fig. 5.6 (a) Illustrates the type of shear that produces a screw dislocation. (b) Shows the displacement of atoms in the core of the screw dislocation. (Adapted from W.T Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, N.Y., 1953, p. 17.)



"kousen"

Fig. 5.7 Slip by glide of a screw dislocation. Note: τ still lies along b , but the direction of glide is now perpendicular to τ and b .

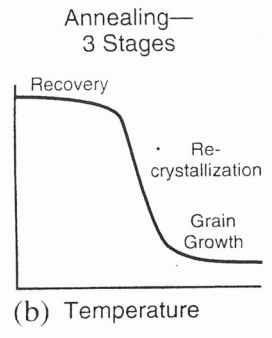
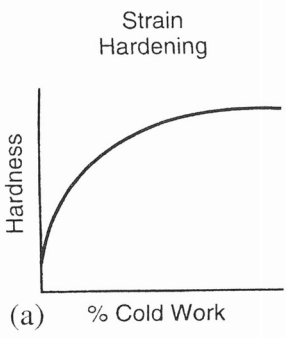
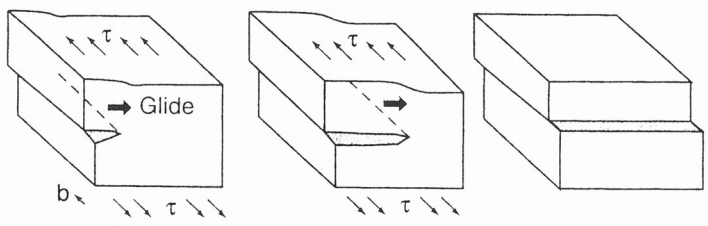
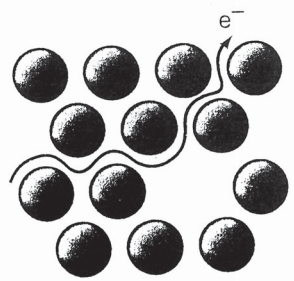
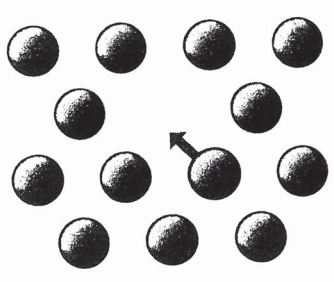


Fig. 6.3 Variation of hardness during (a) cold working and (b) annealing. (During annealing a fixed time at each temperature is assumed.)



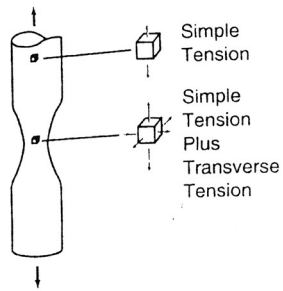


Fig. 3.17 The state of stress in the center of a neck contains a transverse component, caused by plastic constraint.

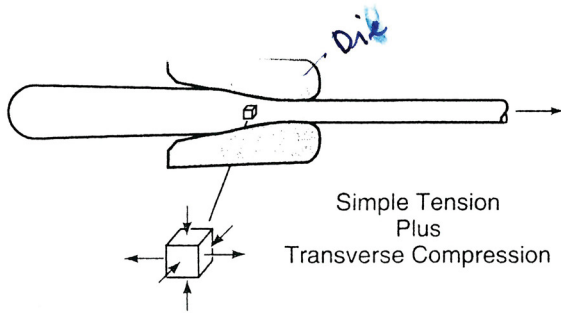


Fig. 3.18 Schematic representation of a wire being drawn through a die. The die exerts transverse compression and allows large tensile elongation without rupture.

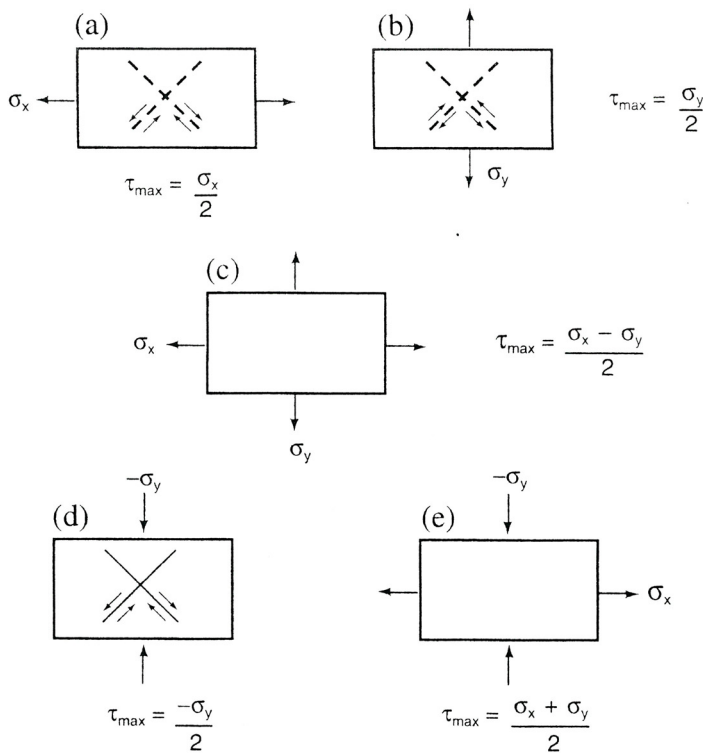


Fig. 3.19 Illustrations of the maximum shear stresses which arise from various combinations of tensile and compressive stresses. (a) Longitudinal tension only. (b) Transverse tension only; note that the sign of the shear stress is reversed from (a). (c) Combination of (a) and (b); note that the maximum shear stress is reduced by the transverse tension. (d) Transverse compression only; note that the sign of the shear stress is the same as in (a). (e) Combination of (a) and (d); note that the shear stress is greatest in this case, which is analogous to the case of wire drawing.

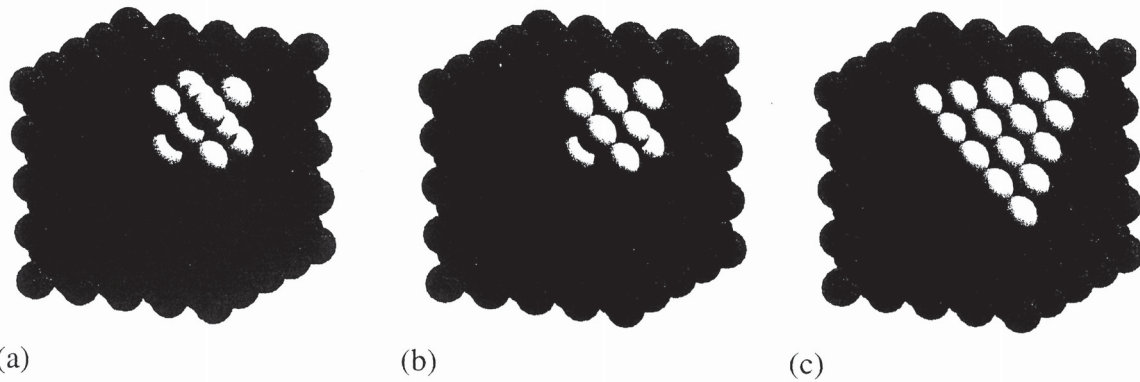


Fig.4.6 Hard-sphere model of an FCC crystal, showing (a) a unit cell, (b) one sphere removed to show a close-packed plane, and (c) more spheres removed to enlarge the close-packed plane.

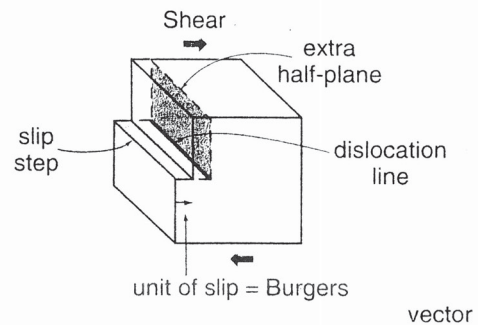


Fig. 5.4 Slip has occurred in the darkly shaded region of this block of crystal. The boundary between the slipped and unslipped region is called a dislocation; it is a linear crystal defect. In this case an edge dislocation has been created.

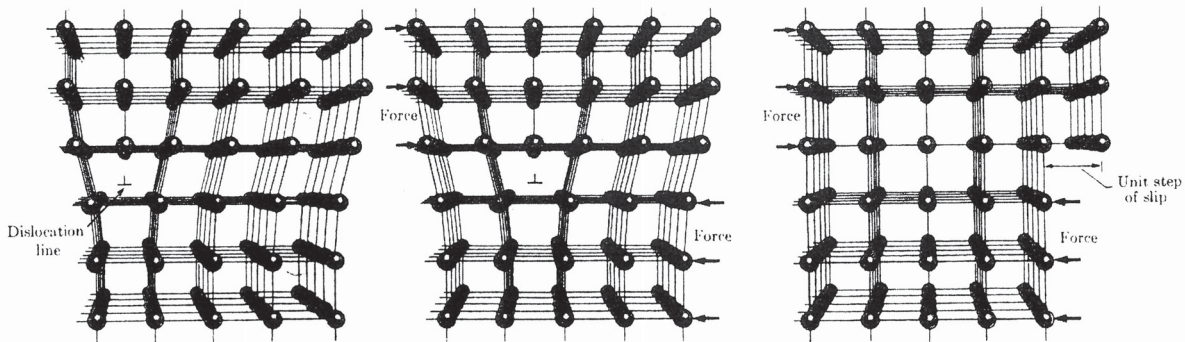
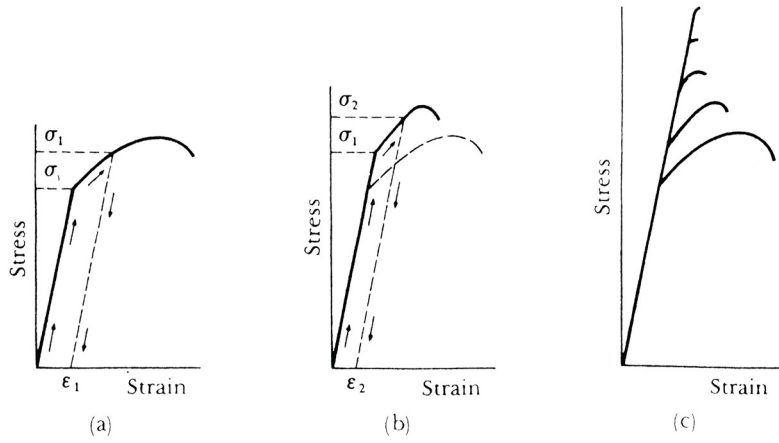
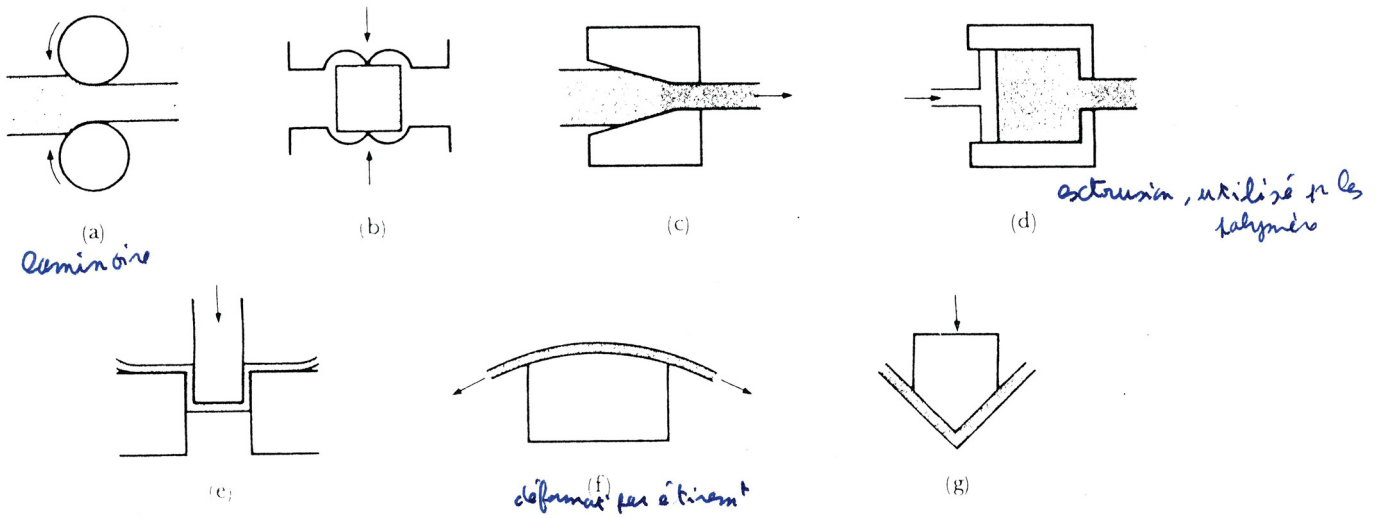


Fig. 5.5 An atomistic representation of an edge dislocation at several stages of the glide process, which produces slip. In the final panel the dislocation has emerged at the surface, leaving a slip step, and the crystal is left dislocation-free. (From A. G. Guy, loc. cit., p. 109.)



é volut' du σ prend
 une expression:
 $\sigma = K \epsilon^n$
 K compris entre 0,05 et 0,5

FIGURE 7-1 Development of strain hardening from the stress-strain diagram. (a) A specimen is stressed beyond the yield strength before the stress is removed. (b) Now the specimen has a higher yield strength and tensile strength, but lower ductility. (c) By repeating the procedure, the strength continues to increase and the ductility continues to decrease until the alloy becomes very brittle.



laminé

extrusion, utilisé p les polymères

deformation par étirement

FIGURE 7-4 Schematic drawings of deformation processing techniques. (a) Rolling, (b) forging, (c) drawing, (d) extrusion, (e) deep drawing, (f) stretch forming, and (g) bending.

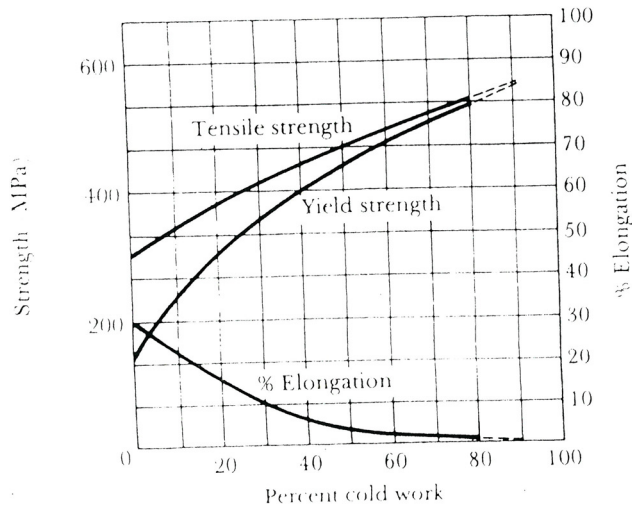


FIGURE 7-6 The effect of cold work on the mechanical properties of copper.

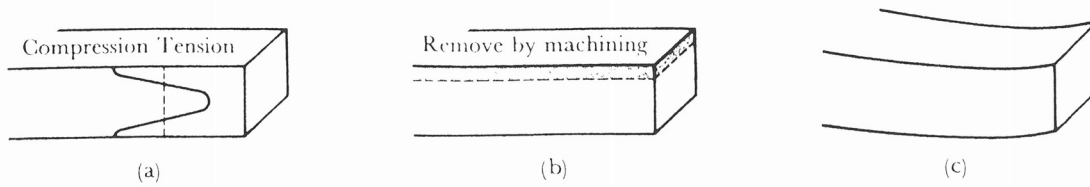


FIGURE 7-10 (a) Compressive residual stresses at the surface are balanced by tensile stresses in the center of a cold-worked bar. (b) If one surface is machined, part of the compressive stresses in that surface are removed, upsetting the stress balance. (c) To restore the balance, the bar distorts.

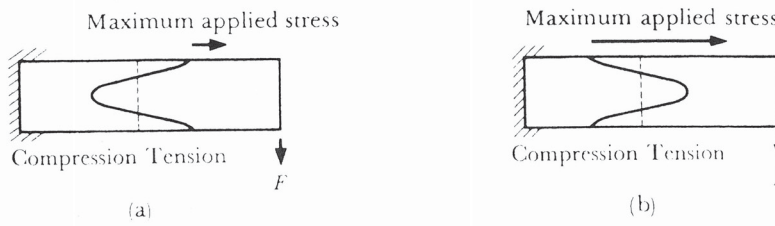


FIGURE 7-11 The compressive residual stresses can be harmful or beneficial. In (a), a bending force applies a tensile stress on the top of the beam. Since there are already tensile residual stresses at the top, the load-carrying characteristics are poor. In (b), the top contains compressive residual stresses. Now the load-carrying characteristics are very good.

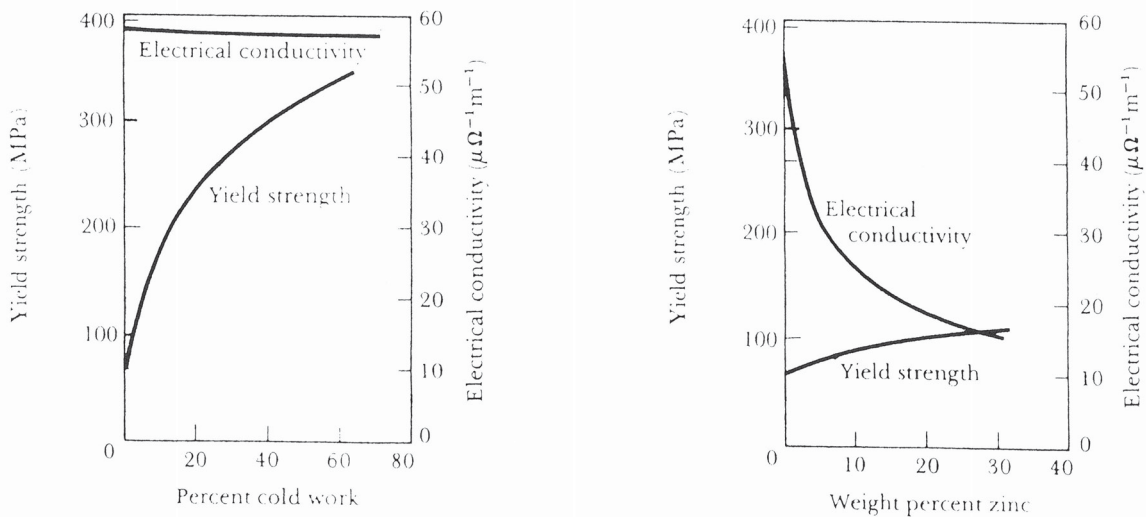


FIGURE 7-12 A comparison of strengthening copper by (a) cold working and (b) solid solution strengthening with zinc. Note that cold working produces a greater strengthening effect yet has little effect on electrical conductivity.

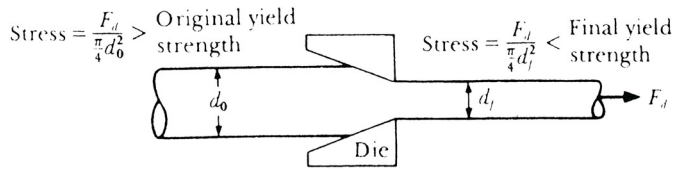


FIGURE 7-13 The wire-drawing process. The force F_d acts on both the original and final diameters. Thus, the stress produced in the final wire is greater than that in the original. If the wire did not strain harden during drawing, the final wire would break before the original wire is drawn through the die.

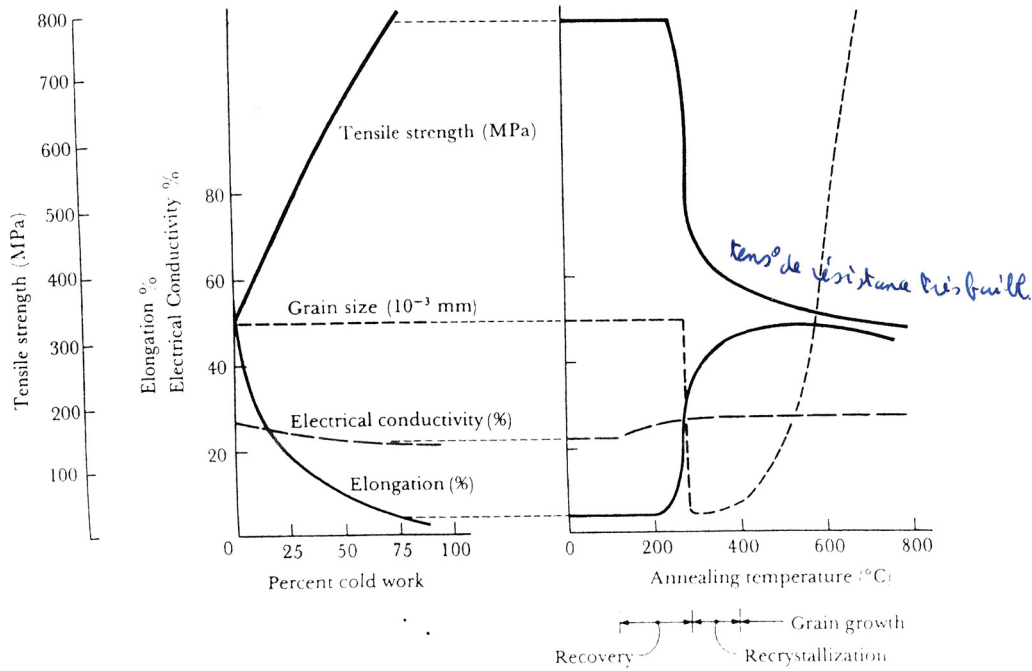


FIGURE 7-14 The effect of cold work and annealing on the properties of a Cu-35% Zn alloy.

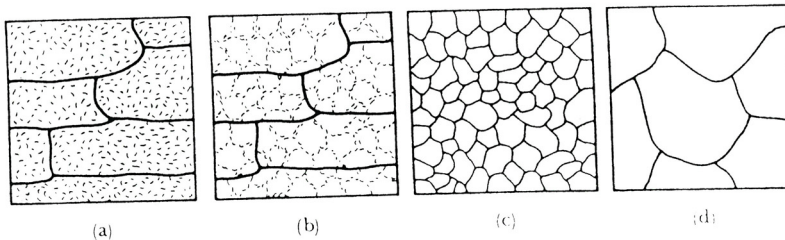


FIGURE 7-15 The effect of annealing temperature on the microstructure of cold-worked metals. (a) Cold worked, (b) after recovery, (c) after recrystallization, and (d) after grain growth.

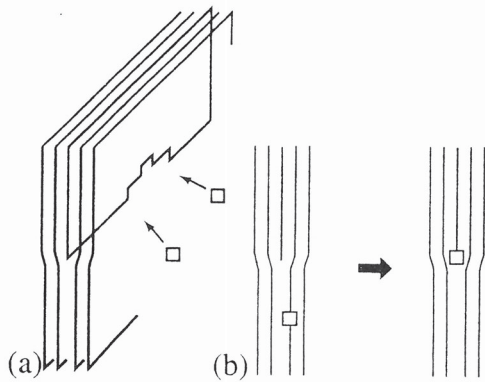


Fig. 6.8 Illustration of climb of an edge dislocation due to the absorption of vacancies, represented (a) in three dimensions and (b) in two dimensions.

Fig. 5.20 Stages of bowing out of a segment of dislocation into a loop which then becomes unstable and produces a full loop and the starting configuration over again. This is known as the Frank-Read process.

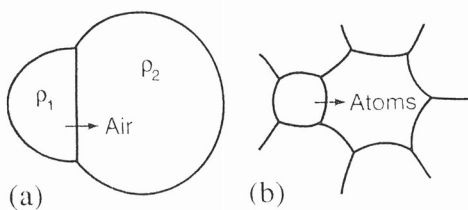
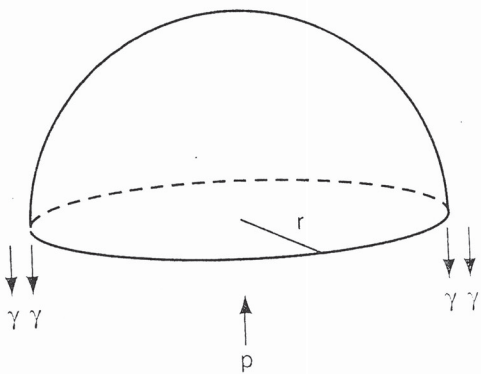
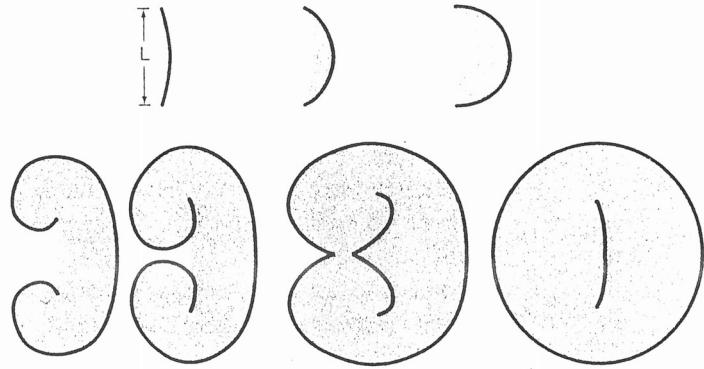


Fig. 6.11 (a) In a pair of soap bubbles the larger one grows at the expense of the smaller by diffusion of air through the connecting bubble wall, driven by the pressure difference. (b) In a polycrystal a large grain grows at the expense of its smaller neighbors by the jump of atoms from the smaller grains to the larger one.

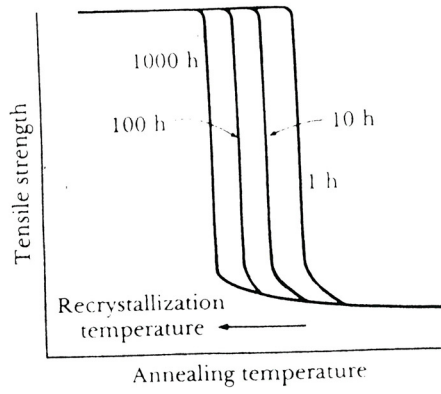


FIGURE 7-17 The effect of annealing time on the recrystallization temperature.

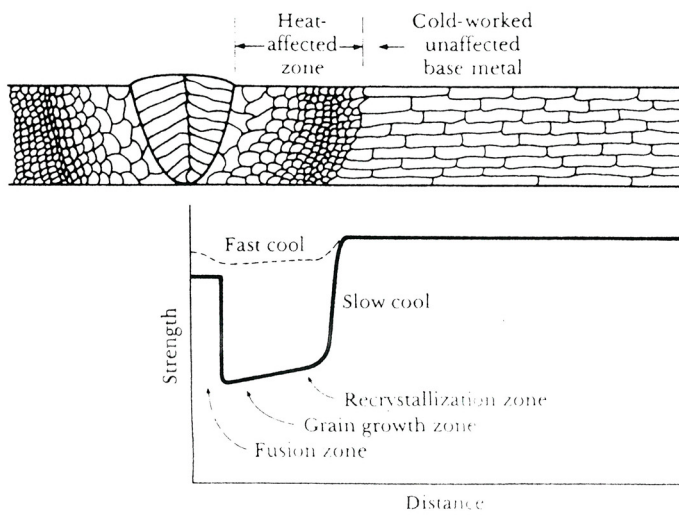


FIGURE 7-18 The structure and properties surrounding a fusion weld in a cold-worked metal. Note the loss in strength due to recrystallization and grain growth in the heat-affected area.

si on refroidit lentement perte de résistance mécanique au niveau de la soudure.

si on refroidit très vite il n'y a pas de perte de résistance mécanique.

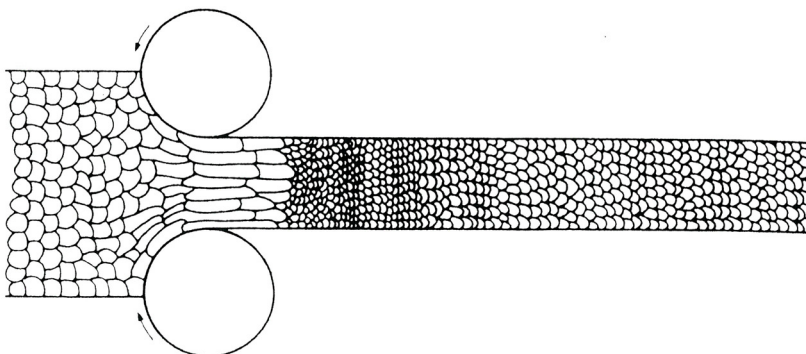
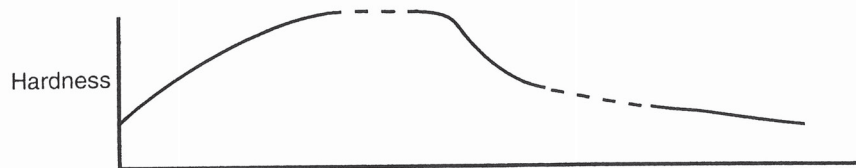
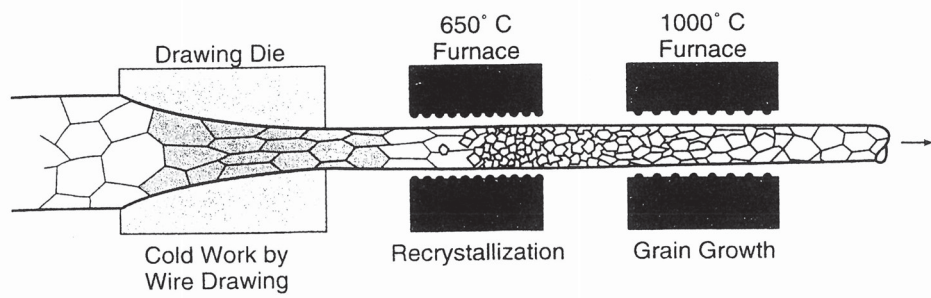


FIGURE 7-19 During hot working, the elongated, anisotropic grains immediately recrystallize. If the hot-working temperature is properly controlled, the final hot-worked grain size can be very fine.



Changement de phase des milieux binaires.

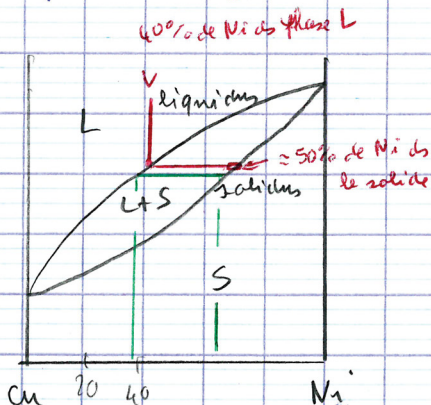
I Solutions solides

Règle de Hume : la taille de 2 atomes ne doit pas être \neq de \pm de 15%

- ils doivent avoir la même structure cristalline
- ils doivent avoir la même valence
- ils doivent avoir la même électronégativité

ex : Au et Ag \rightarrow valence de 1, même colonne périodique, même électronégativité
 $r_{Ag} = 1,445 \text{ \AA}$ $r_{Au} = 1,442 \text{ \AA}$ \Rightarrow très miscibles
 Ag et Cu $r_{Ag} = 1,445 \text{ \AA}$ $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ } miscibles
 valence 1, même colonne périodique, même électronégativité

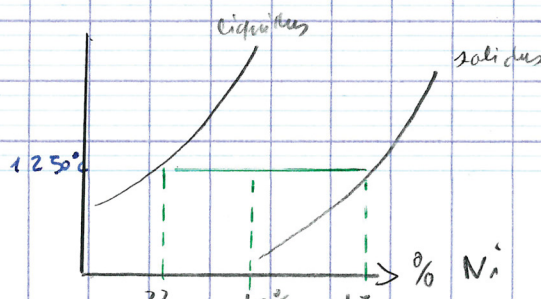
Si on joue sur la taille des atomes de la règle des 15% de manière gênée on renforce la propriété mécanique qu'on ajoute un petit élément



sur ce plan à 1250° , on voit que la [] de la liquide est \neq de la [] de la solide
 \Rightarrow tout ce ci sera conditionné par les phénomènes diffusifs

Le tomber à 40% de Ni de la solide il faut la $\theta \rightarrow$ diffusion

Règle du levier



\triangle pourcentage en poids

x : phase solide

x = fraction de Ni ds le solide

$$(\% \text{ Ni de } \alpha) \cdot x + (\% \text{ Ni de L}) (1-x) = \% \text{ ds l'alliage}$$

$$x = \frac{(\% \text{ Ni alliage}) - (\% \text{ Ni L})}{(\% \text{ Ni sol}) - (\% \text{ Ni L})}$$

$$x = \frac{40 - 32}{45 - 32} = 0,62 \quad \text{on a } 62\% \text{ ds } \alpha$$

A 1300°C on a 100% dans la phase liquide.

$$\text{A } 1270^\circ\text{C} \text{ on a } \% \text{ L } \frac{50-40}{50-34} \rightarrow 47\%$$

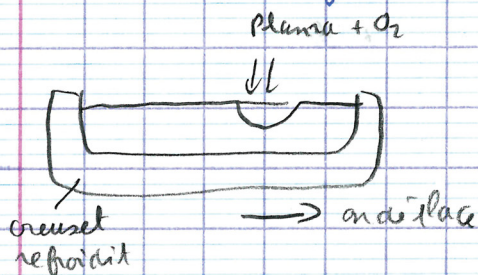
$$\% \alpha \frac{40-34}{50-34} \rightarrow 23\%$$

A 1200°C on a 100% en phase solide.

Si on refroidit trop vite, le matériau n'aura pas les propriétés mécaniques souhaitées.

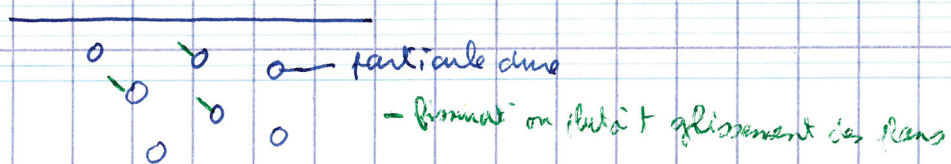
Principe de la fusion de zone

On chauffe et on tire au même temps un barreau, on va drainer vers le fond du barreau les impuretés

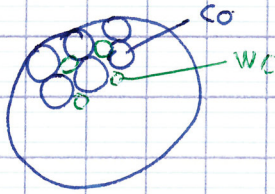


II Diagramme des syst non miscibles

On veut empêcher de fissurer ou le déplacement des plans



La fissure : ne rencontre les particules dures ce qui va empêcher la fissure. Ces particules doivent être réparties de façon homogène. Ces particules peuvent être des céramiques (ex WC au sein de Co)



on agglomère le Co et les WC

→ la forme des particules dures, elles ont la taille des grains et sont réparties

de façon homogène → ce qui empêche la fissure

voir tab 10-4

eutectic c'est passer d'une phase L à une phase $\alpha + \beta$

eutectoid c'est passer d'une phase solide à 2 phases solides ($\alpha + \beta$)

La majorité des transformats que l'on verra seront eutectoid

fig 10-5 repérage des \neq transformats sur le graph

fig 10-6 diagramme Sn-Pb

fig 10-7 et 10-8

on a 1 transformat eutectic α c'est du Pb

la phase eutectic on la voit sur la fig 10-9 on a 1 couche de α 1 couche de β 1 couche de α ...

L'eutectic a le caractère d'un corps pur

La diffus^o des phases solides, se fait au niveau des joints de grains

fig 10-12 on se place à l'eutectic

α Pb - 19% Sn

$$\% \alpha = \frac{97,5 - 61,9}{97,5 - 19} = 65\%$$

β : Pb 97,5% - β Sn

$$\frac{61,9 - 19}{97,5 - 19} = 55\%$$

Pb - 30% Sn

à 300°C L - 30% Sn

à 200°C $\alpha + L$

L : 55% de Sn

$$L = \frac{30 - 18}{55 - 18} = 32\%$$

α : 18% Sn

$$\alpha = \frac{55 - 30}{55 - 18} = 68\%$$

eutectic 183°C

184 $\alpha + L$

L : 61,9% Sn

$$L = \frac{30 - 19}{61,9 - 19} = 26\%$$

$$\alpha = \frac{61,9 - 30}{61,9 - 19} = 44\%$$

182

$$\alpha = \frac{97,5 - 30}{97,5 - 19} = 85\%$$

$$\beta = \frac{30 - 19}{97,5 - 19} = 14\%$$

⊙

$$\alpha = \frac{100 - 30}{100 - 2} = 41\%$$

$$\beta = \frac{30 - 2}{100 - 2} = 29\%$$

Si on revient à la structure en feuillet, c'est leur espacement qui est important.



R : taux de croissance (growth rate)

$$\lambda = c R^{-1/2}$$

c (cm) R (cm/s)

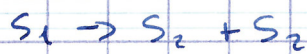
Fig 10-17

On utilise en génie des matériaux qui sont hypereutectic car par rapport à l'eutectic on a des gros grains ce qui entraîne une grande résistance du matériau → bonne résistance mécanique en jouant sur l'hypers ou l'hypoeutectic

Processés métallurgiques

ils sont basés sur la réaction eutectoïde

I Réaction Eutectoïde Fe - C



c'est la réaction à l'état solide

fig 11-12.

δ ferrite, γ phase austénitique c'est de l'austénite

α ferrite phase cémentite Fe_3C

ils ont le carbone bien mélangé au fer, ce qui va différencier ceci c'est la taille des atomes.

	Rayon	
Fe α	1,24 Å	La structure de la ferrite et de l'austénite diffère. ferrite BCC austénite FCC
Fe γ	1,29 Å	
Fe δ	1,27 Å	
C	0,71 Å	

FCC : cubique faces centrées

BCC : cubique centré

Si on regarde la distance interstitielle

sur le site $\alpha \rightarrow 0,36 \text{ \AA}$

site $\gamma \rightarrow 0,53 \text{ \AA}$

site $\delta \rightarrow 0,37 \text{ \AA}$

Le C est + petit que les atomes de fer, mais il est + grand que la distance interstitielle, il y a plus de place au C ds le site γ .

C'est à partir de la structure austénitique, le C se répartit ~~total~~ homogènement, on joue sur le refroidissement de l'austénite et avoir les phases que l'on veut. C'est à partir de

L'austénite que va se faire les transformatⁿ qui est contrôlé par le coeff de diffusion.

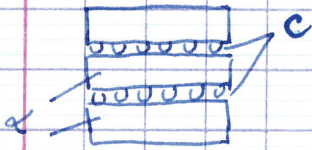
BCC



FCC



qd on arrive au pt 6,67 (eutectic) on a i allure géomé de Fe_3C



cette structure se nomme Pearlite (Pearlite)

→ eutectoïde

0,8% de C

+24°C → γ

+22°C $\gamma_{0,8C} \rightarrow \alpha_{0,035C} + Fe_3C_{6,67C}$

Règle des leviers.

$$\% \alpha = \frac{6,67 - 0,80}{6,67 - 0,035} = 88\%$$

$$\% Fe_3C = \frac{0,80 - 0,035}{6,67 - 0,035} = 12\%$$

Fig 11-15.

si on se place à l'hypo eutectoïde on a de l'austénite, dès qu'on passe la limite aux joints de grains apparaît la phase α .

et qu'on a passé la θ de l'eutectoïde on a la perlite

les grains de perlite est entourés d'une matière ductile.

si on se place à l'hyper eutectoïde → austénite qd on refroidit

on a Fe_3C au joint de grains et qd on repasse la θ de l'eutectoïde

on a de la perlite ⇒ on a 1 phase dure perlite entourés

d'une phase encore + dure Fe_3C → ça va casser.

ds le lim cas la fissure sera arrêtée par la perlite car α est ductile

mais de ce 2^{ième} cas toute la particule est dure → de sa classe.

C	unité élast ⁴ Yield (MPa) Strength	% elongat ⁴
0,2	295 323	36,5 27
0,4	353 374	31 28
0,6	372 421	23 18
0,8	376 524	25 11
0,95	379 500	13 9,5

Si on va + vite à refroidir, on change les propriétés mécan⁴
Ce qui conditionne la qualité du matériau c'est l'espacement des lamelles

\sqrt{DT} : gère l'échauffement

Si on ↑ refroidissement, ↑ propriétés mécan⁴
- taille des grains de perlites + petits
- à l'int des " on a des lamelles + resserrées

(voir fig 11-17) Ces propriétés mécan⁴ dépendent de la vitesse de transform⁴.

Fig 11-20 diagramme temps-température ↓ à l'eutectique 10,80
on regarde comment ça se forme et à quelle vitesse

A₁ : θ où on a presque de l'austénite.

au-dessus de A₁ on n'a que du δ.

on descend de 1°C P₀ : début de format⁴ de la perlite

à 550°C perlite apparaît au bout de 10³ au bout de 100³ il y a que de la perlite. qd on a passé P_f il y a que de la perlite à partir de là on peut faire toutes les transform⁴ → rien ne change.

à 550°C P₀ à 1 s → P_f à 10³ l'espacem⁴ des lamelles est réduit
on + on descend vite de θ + l'espacem⁴ des lamelles est petit

Si on descend plus vite, les lamelles n'ont plus le temps de se former et la place de la perlite on a de la bénite et austénite.

Si on descend la θ très vite on obtient après la martensite
 le transfé martensitique c'est le transfé pas contrôlé par la
 diffus^o, c'est le réorganisé de la structure cristalline c'est
 le réorganisé athermique (ne dépend pas du temps) (fig 11-23)

La martensite a le m^e nbre de c que dans l'austénite
 " " voit sa dureté \uparrow avec le pourcentage de carbone
 (voir 11-24) - Il y a d'autres matériaux, alliages qui font
 de la martensite. (11-26)

Il existe des alliages de mémoire

On forme de la martensite \rightarrow c'est très dur, alors on chauffe à feu
 on obtient une certaine quantité de bénite puis on refroidit à nouveau
 travail le reste de martensite \Rightarrow ainsi on a un matériau \ominus
 dure (fig 11-27)

II Les transfé temp-temperature de Fe-C

Pt sera de deux tous les p-constituants qu'on a, faudra classer
 ferrite, perlite, bénite ... qu'on a pu donner au produit
 les propriétés que l'on souhaite

Les aciers purs Fe-C n'existent pas, les temps associés aux θ st
 trop brefs, donc on ajoute qqc comme Mn, Si, Ni, Cr, Mo

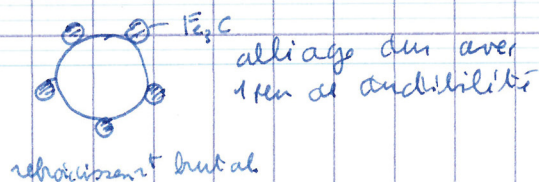
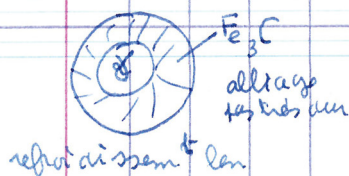
Si on prend un acier (10 50) hypoeutectoïque (voir fig 12-2)

qd on a le $\theta > A_2 \Rightarrow$ austénite, à feu + bas que A_2 on
 aura de l' α primaire après on aura de la perlite ou qqc d'autre

(fig 12-4) Et le travail à froid on va jusqu'à 0,20 de carbone
 et l'effaçer on fait le recuit au-dessus de la θA_1 ,

\Rightarrow ainsi on obtient les propriétés ammenés par le travail à froid

Si on est au syst hypereutectoïque on chauffe au-dessus A_{cc} et
 on refroidit brutalement (avec de l'eau, H_2O + sel)



si on chauffe à l' θ inférieur à $A_1 \Rightarrow$ on fabrique du Fe_3C
de Fe_3C la sementite

fig 12-8 qu'elle q — on descend en la A_3 et A_1 on fait de la ferrite on arrête, on reprend ce qu'on vient de faire. On baisse la θ on reproduit l peu de ferrite et après on a de la perlite —
qd on arrête — il y a de la ferrite qui s'est formé (c'est acquis),
après si on baisse la θ c'est à si on repasse la courbe au pt \bullet
si on s'arrête au pt \bullet on a c' composite de la ferrite et de la perlite on refroidit brutalement. On recommence la transformation on se situe au pt \bullet on garde ce qu'on a déjà formé en \bullet et après on va avoir en plus de la bénite car il reste du γ (puisque on avait pas dépassé la courbe Pf)
A partir du moment où on est en dessous de la θA_3 , l'austénite n'est pas stable.

qu'elle b.

— on obtient du $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma$

— on a de la sementite, de la perlite

si on s'arrête \bullet il reste du γ on refroidit brutalement on a
un peu de la bénite —

On veut former l'ingot on le refroidit brutalement à avoir le
massif de martensite, il y a l couche de martensite qui va se
former mais la martensite est froide alors que γ est chaud
 \Rightarrow tension \Rightarrow fissure.

Au lieu de tremper en dessous de la θ de format de la martensite
on va tremper au dessus il n'y a pas de martensite on laisse
refroidir tant qu'on ne forme pas de bénite et après on
le refroidit brutalement \Rightarrow bcf \ominus de contraintes

III Courbe temps température CCT

on va contrôler la vitesse de refroidissement temps température
 Le coeff h a bcp d'importance à le refroidissement

quantité de chaleur	$Q = S \times h \times \Delta T$	R en W/m^2K
si on prend H_2O	$R \approx 0,9 - 1$	vitesse de refroidi 44-47 K/s
H_2O agitée	≈ 4	190 K/s
H_2O saturée en sel	2	90 K/s
huile	0,25-0,30	16-20 K/s
huile High velocity	0,8-1	40-50 K/s
H_2O saturée en sel High velocity	5	230 K/s

courbe 12-16 si on se place entre $5^\circ C/s$ et $40^\circ C/s$, au départ on a de l'austénite, on descend on forme de la perlite, on croise la courbe P_f donc il n'y a + d'austénite, à la fin on a que de la perlite.

si entre $40^\circ C/s$ et $160^\circ C/s$ à la fin on aura de la perlite et de la martensite.

courbe 12-17 on se place entre $2^\circ C/s$ et $10^\circ C/s$ à la fin on aura de la ferrite, perlite et bénite.

Avec ces courbes les vitesses de refroidissement st contrôlables mais ces vitesses ne le sont pas en milieu industriel

$$\text{vitesse de refroidissement} = \frac{\text{épaisseur}}{K}$$

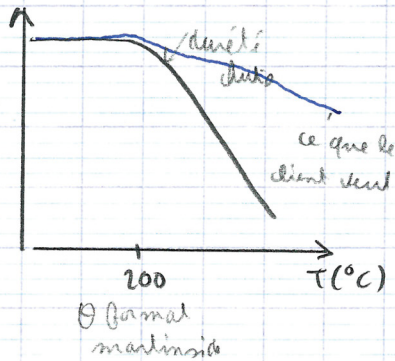
$$\text{flux de chaleur } \vec{q} = -K \text{ grad } T = -K \frac{\Delta T}{e}$$

Il faut modifier la vitesse de refroidissement \rightarrow contrôle + facile

Pr avoir de la martensite faut refroidir très vite, pas très facile de le faire. A partir de la martensite obtenue on la rechauffe pr avoir 1 matériau + dur.

ex: si on refroidit à 160 K/s \rightarrow martensite

Dès qu'on a dépassé la θ de formation de la martensite, elle perd de sa dureté. Donc on la réchauffe à avoir 99°C de + dur c'est le pb de durcissabilité (hardenabilité)



La « ce n'est pas avoir le matériau + dur ms c'est le matériau qd il est traité "perd vite sa dureté"

— refroidissement en 160 K/s

fig 12-18. à présent on a plus de fer avec du carbone 4340 → 0,4 C → 0,4 Mn ; 0,22 Si ; 1,8 Ni ; 0,8 Cr 0,25 Mo. Il y a leurs réact° avec leurs éléments. Pour obtenir la martensite on a la vitesse de refroidissement supérieure à 8°C/s => c'est mieux

Le fait d'ajouter des éléments modifie la θ de l'eutectoïde et aussi le pt où l'eutectoïde se fait. Mais on modifie aussi la θ à laquelle la martensite se produit

$$\theta_{M_s} = 539 - 36 \times C\% - 39 \times Mn\% - 39 \times Cr\% - 19 \times Ni\%$$

On veut modifier les courbes de durcissabilité

On a fait de la martensite, on réchauffe donc on se que le matériau reste dur ms qui garde l certaine malléabilité (fig 12-22) le 4340 à 300°C durciti 60 alors que le 1040 a 30 (fig 12-23)

on vend l'acier 8640 si on veut une durcissabilité supérieur à 58. le jamingy fait 25mm de diamètre

coeff d'échange H	distance jamingy
0,3	11
1	5
5	2

voir fig 12-24, 25

Autre technique, on chauffe la sfc d'un cylindre, on transforme en austénite, on refroidit ensuite rapide on obtient une fine couche de martensite \rightarrow ainsi on a 1 matériau assez ductible mais dur en sfc (fig 12-29, 30)

Pb de soudabilité des aciers (Weldability) fig 12-32

en fond (on dépasse le liquidus), mélange L et γ , ensuite on a du δ a gros grains... (adéma b)

Pb avec la soude \rightarrow oxydabilité de la soudure

si on mouille \rightarrow bonne soudabilité car bonne mouillabilité mais s'introduit d'oxyde pr limiter l'oxydat on met des poudre...

IV Aciers inox

fig 12-33; 12-34

Pour aciers inox il ya 1 structure ferritique.

qd on met du carbone bonne résistance à la corrosion mais très fragile (12-34 a)

Le syst Cr-C-Fe est 1 syst délicat car la zone austénit⁹ est très étroite, + il ya de Cr + la résistance à l'oxydat⁹ est meilleure. Fe Cr peut former 1 couche d'oxyde de Cr ms faut pas chauffer trop sinon il s'en va

Il ya 1 structure austénique pr cela on ajoute du C pr avoir 1 acier dur, + Ni pr avoir 1 compa^t austénit⁹ avec ce syst il n'ya pas de ferrite, bonne résistance à la corrosion, ductile. En géné on limite à 4-5% de C (fig 12-36)

Durcissement par précipité, on ajout Al, Nb, Ta (fig 12-37)

V Renforcement par dispersion

Fig 11-1

γ_m : l'énergie de surface de la matrice c.a.d ici α

γ_f : l'énergie de surface du précipité θ

$$\gamma_m = 2 \gamma_f \cos \frac{\theta}{2}$$

$\theta \sim 0^\circ \rightarrow \gamma$ dure $\rightarrow \gamma$ continu

$$\frac{\gamma_m}{2 \gamma_f} = \cos \theta = 1 \rightarrow \frac{\gamma_m}{\gamma_f} = 2$$

$\theta = 180^\circ \rightarrow$ sphérop.

exemple. Al - Cu

$$\theta = 180^\circ \quad \gamma_m = 2 \gamma_f \cos \frac{\theta}{2} = 2 \gamma_f \cos 90$$

$$\gamma_f = \frac{0,616 \text{ N/m}}{0} = \infty$$

Fig 11-5 ; 11-6

Fig 11-6 le phénomène de vieillissement dépend de la θ et du temps que l'on permet de diffuser

11-9 on se place en 1, on a $\alpha + \theta$ mais à la fin qd on \downarrow la θ on a $\alpha \rightarrow$ pas bon durcissement!

De m^e en 3.

En 5 ça marche bien on passe par 1 phase β et en suite on a $\beta + \theta$ on 4 on passe par la courbe de l'eutectic on aura 1 forme de feuillet et alors il n'y aura plus assez de place pour θ .

VI Fontes : cast - irons

1 fonte c'est du Fe + 2 à 4% en poids de C et éventuellement 0,5 - 3% de Si

Il y a 3 grands types de fontes fig 11-38

fonte grise a : c'est du fer ds lequel est réparti des chips de graphite. Elle est malléable, ductile ; le δ a 1 bonne conductivité therm^a donc avec le graphite on a la " , " , ensuite qd on froite du C, s'en va et le C va faire le glissement entre les ?.

fonte blanche b : on a du Fe_3C qui entoure les zones ductibles de fer \rightarrow très dure, très fragile

a et b st des fontes naturelles

c fonte avec des nodules de graphite

e' fonte de type vermiculaire

d fonte avec nodules sphériques.

Il ya 1 pb, il ya 2 états possibles (fig 12-39) qd on fait refroidissement.

qd on a $\delta + \text{L}$, le δ a du C primaire a l'int de l'austénite on baisse la T entre 1150° et 1130 on aura essentiellement

$\delta +$ graphite si on descend + bas on aura $\delta + \text{Fe}_3\text{C}$

donc on passe de la fonte grise à de la fonte blanche. De m'

pour $\alpha +$ graphite on $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.

on va ajouter du Si, la limite $\delta +$ graphite \nearrow en θ et la limite $\delta + \text{Fe}_3\text{C}$ \searrow en θ . (fig 12-40)

on a 1 zone $\delta + \text{L}$ + large si pouvoir contrôler la fabrication de graphite

carbone équivalent $\text{CE} = \% \text{C} + \frac{1}{3} \% \text{Si}$

pour 3,6% de C et 2,6% de Si c'est \bar{c} si on avait mis 4,6% C

Fe_3C , graphite à l'eutectic (12-39)

$$\text{C} \quad \frac{4,26 - 1,67}{100 - 1,67} \Rightarrow 2,6\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C} = \frac{4,30 - 1,70}{6,67 - 1,70} = 52,3\%$$

qd on refroidit il y a modif'cat' de la fonte.
On taille en biais (en cone) la fonte \rightarrow on réchauffe \rightarrow on trempe \rightarrow on obtient + ou - de la fonte blanche
(fig 12-43)

Le + commun c'est la fonte grise

Le graphite est mon au sein d'un matériau dur, il va combiner les ∇

+ on a 1% de CE + on limite la résistance en tract'

+ on a le % de C + on limite la résistance en tract'

Fonte blanche, c'est la fonte qu'on veut avoir car on peut la retravailler. $C < 2,5\%$ Si $< 1,5\%$ soit $CE < 3\%$

Le Pt si on la produit tel quel elle est inutilisable donc on lui rajoute du Cr, Mo, Ni \rightarrow améliore le traitement de cette fonte

On va essayer de décomposer la sément. No p on faire du graphite sous forme sphérique \rightarrow on fabrique 1 fonte blanche si 10 de malléabilité (1000°C)

Pz avoir 1 fonte nodulaire, il faut enlever le soufre, on passe par la phase liquide, on va désulfurer avec du CaC_2 ensuite on ajoute l'agent Mg, le Mg favorise les nodules de graphite. On prend 1 alliage Mg Fe Si, le Mg n'est + tout seul et donc ne s'évapore pas. Puis on met des inoculants.

La fonte vermiculaire marche bien tjrs avec le Mg mais il lui faut $> 0,015\%$ de Mg. faut pas de soufre.

La fonte est 1 bon syst pour amortir les vibrat°, dû à la présence de graphite.

exemple comment la diffusivité de la O

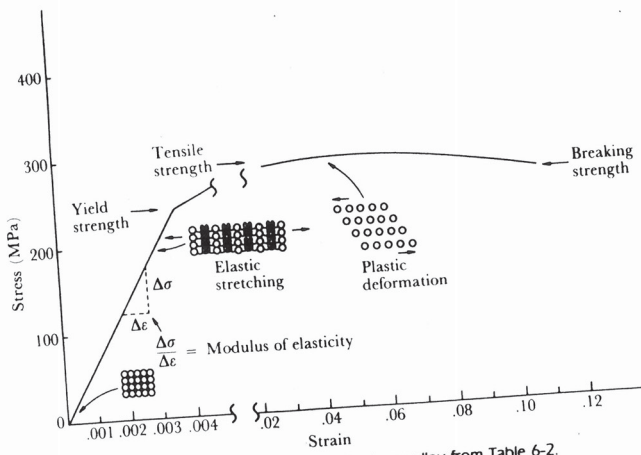


FIGURE 6-3 The stress-strain curve for an aluminum alloy from Table 6-2.

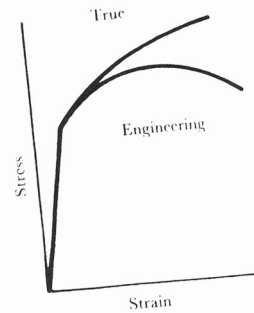
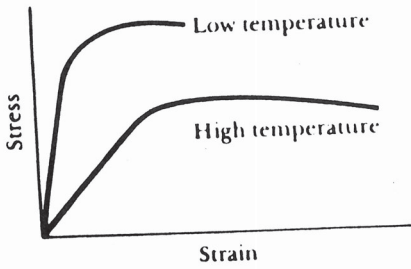
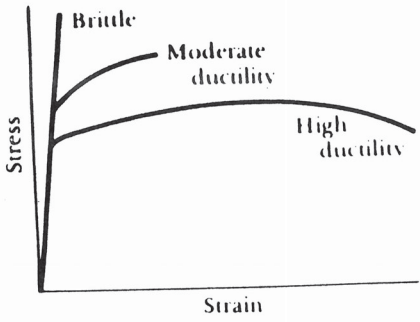
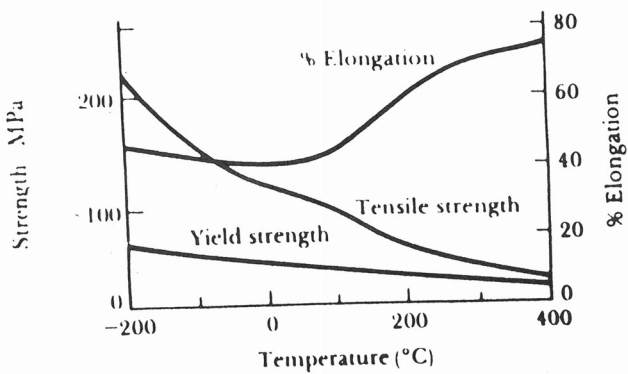


FIGURE 6-10 The relationship between the true stress-true strain diagram and the engineering stress-strain diagram.



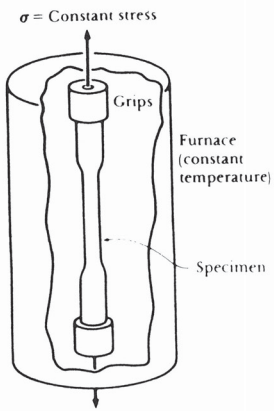


FIGURE 6-19 A specimen is placed in a furnace at an elevated temperature under a constant applied stress in the creep test.

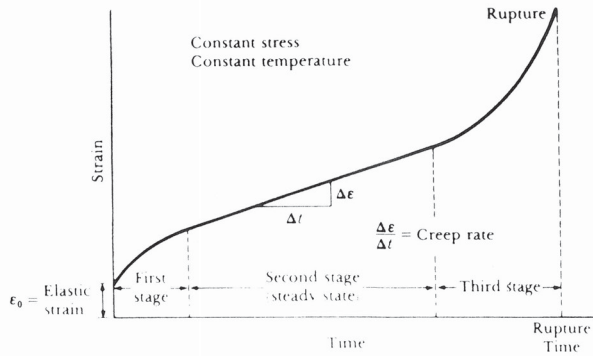


FIGURE 6-20 A typical creep curve showing the strain produced as a function of time for a constant stress and temperature.

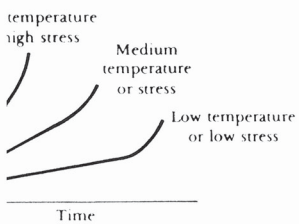


FIGURE 6-22 The effect of temperature or applied stress on the creep curve.

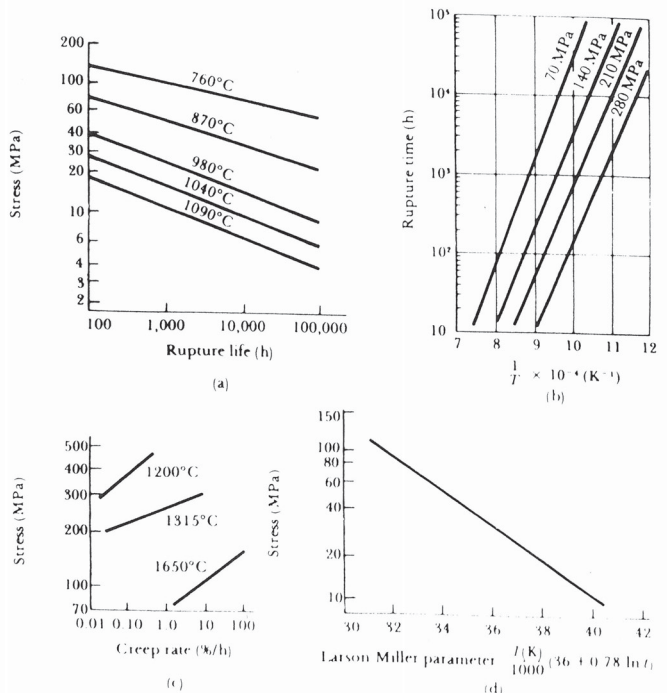


FIGURE 6-24 Results from a series of creep tests: (a) Stress-rupture curves for an iron-chromium-nickel alloy, (b) rupture time versus reciprocal temperature for a nickel heat-resistant alloy, (c) minimum creep rate curves for a tantalum alloy, and (d) Larson-Miller parameter for ductile cast iron.

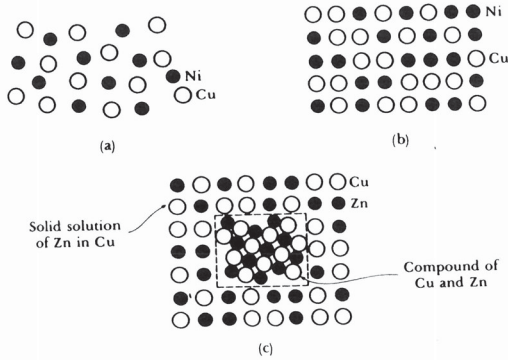


FIGURE 9-3 (a) Liquid copper and liquid nickel are completely soluble in each other. (b) Solid copper-nickel alloys display complete solid solubility, with copper and nickel atoms occupying random lattice sites. (c) In copper-zinc alloys containing more than 40% Zn, a second phase forms due to limited solubility of zinc in copper.

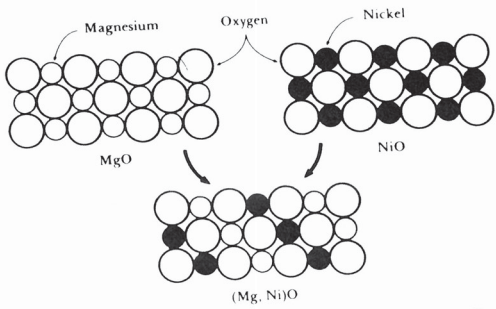


FIGURE 9-4 MgO and NiO have similar crystal structures, ionic radii, and valences; thus the two ceramic materials can form solid solutions.

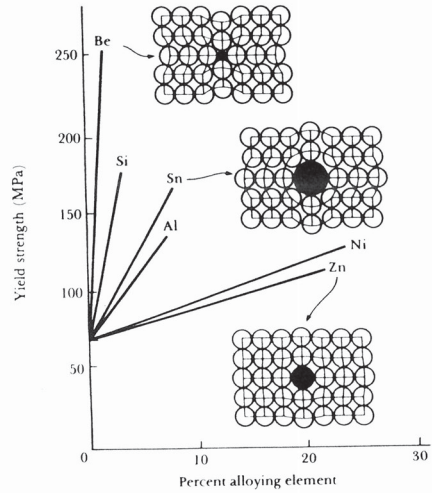


FIGURE 9-5 The effects of several alloying elements on the yield strength of copper. Nickel and zinc atoms are about the same size as copper atoms, but beryllium and tin atoms are much different from copper atoms. Both increasing atomic size difference and amount of alloying element increase solid solution strengthening.

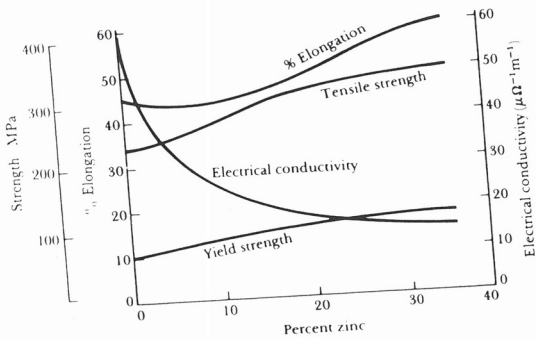


FIGURE 9-6 The effect of additions of zinc to copper on the properties of the solid solution-strengthened alloy. The increase in % elongation with increasing zinc content is not typical of solid solution strengthening.

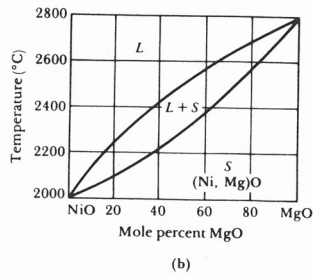
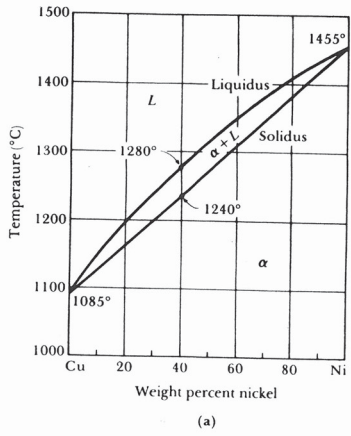
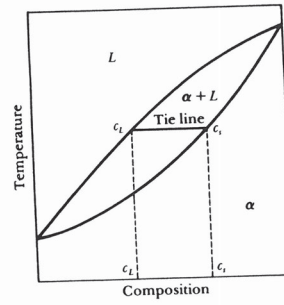


FIGURE 9-7 The equilibrium phase diagrams for the copper-nickel and NiO-MgO systems. The liquidus and solidus temperature are shown for a Cu-40% Ni alloy.



tie line in liquid

FIGURE 9-8 When an alloy is present in a two-phase region, a tie line at the temperature of interest fixes the composition of the two phases. This is a consequence of Gibbs phase rule, which provides only one degree of freedom.

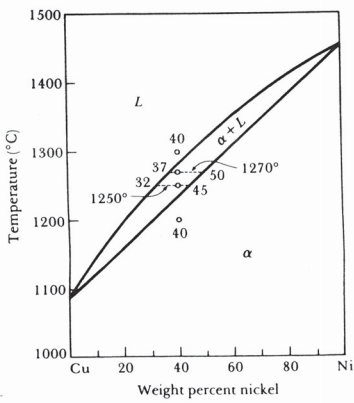


FIGURE 9-9 Tie lines and phase compositions for a Cu-40% Ni alloy at several temperatures.

alloy

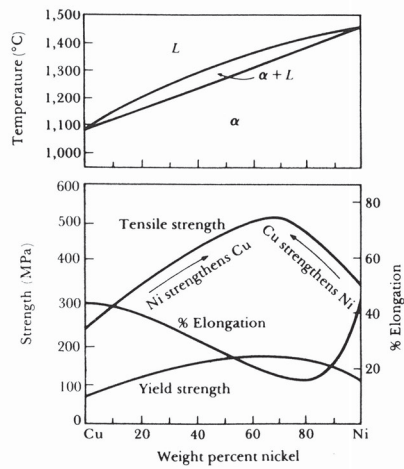


FIGURE 9-11 The mechanical properties of copper-nickel alloys. Copper is strengthened by up to 60% Ni and nickel is strengthened by up to 40% Cu.

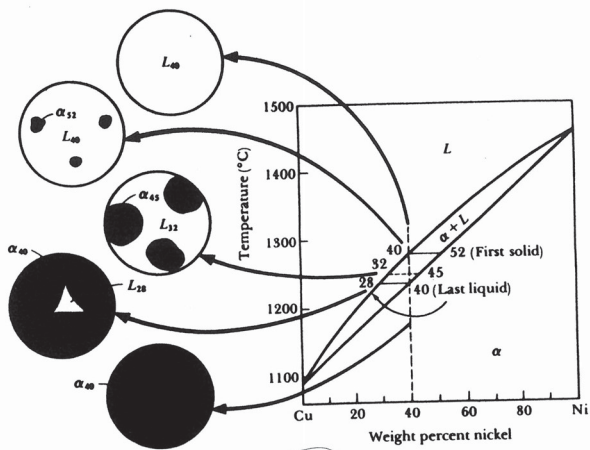


FIGURE 9-12 The change in structure of a Cu-40% Ni alloy during equilibrium solidification. The nickel and copper atoms must diffuse during cooling in order to satisfy the phase diagram and produce a uniform, equilibrium structure.

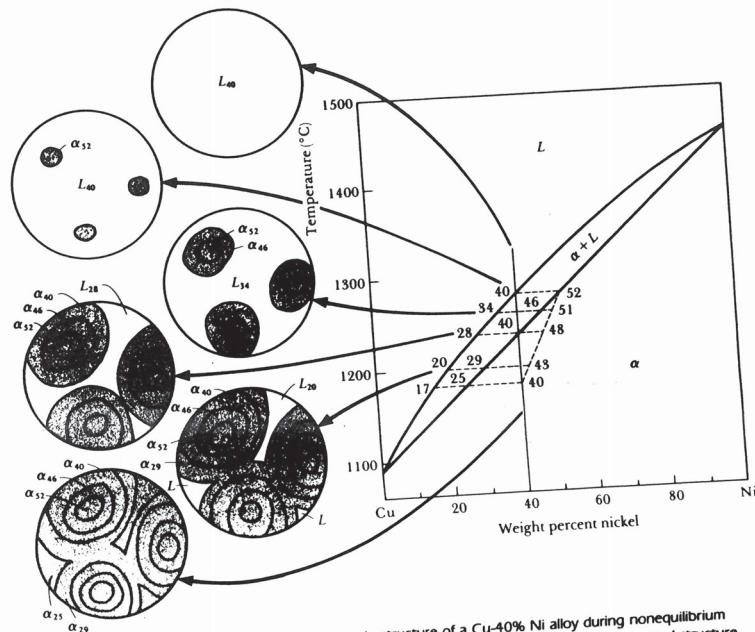


FIGURE 9-14 The change in structure of a Cu-40% Ni alloy during nonequilibrium solidification. Insufficient time for diffusion in the solid produces a segregated structure.

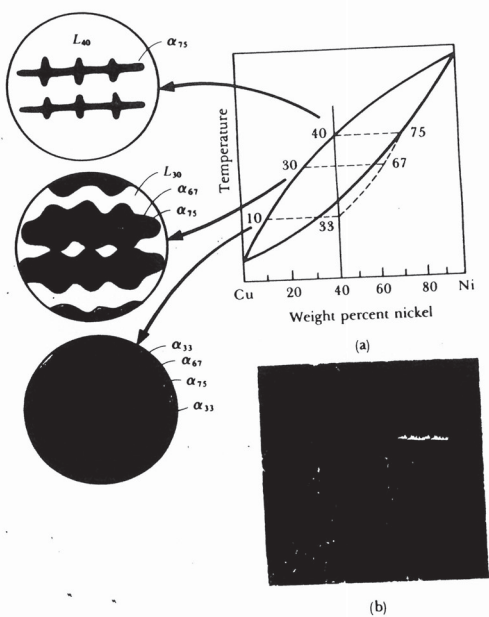


FIGURE 9-15 (a) Development of interdendritic segregation during solidification. (b) Photomicrograph of segregation in a copper-nickel alloy ($\times 75$).

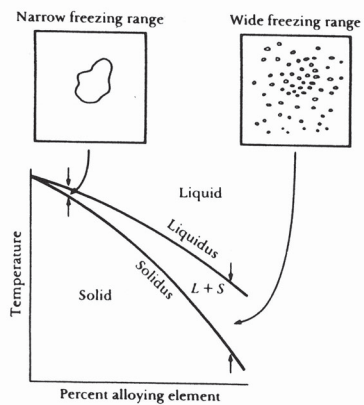


FIGURE 9-19 The effect of freezing range on shrinkage. Narrow freezing range alloys display concentrated shrinkage, while wide freezing range alloys contain dispersed shrinkage.

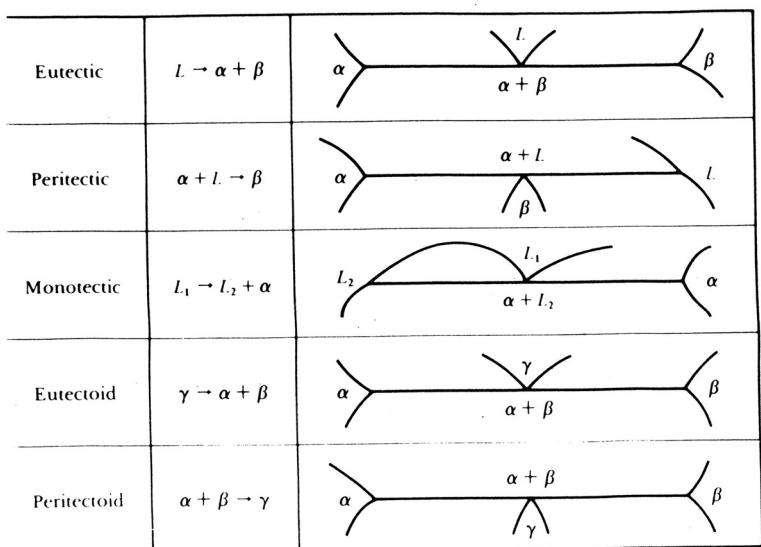


FIGURE 10-4 The five most important three-phase reactions in binary phase diagrams.

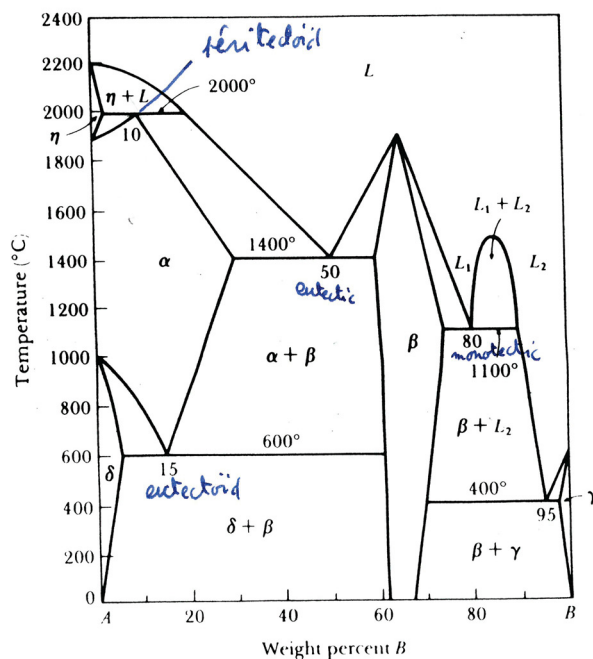


FIGURE 10-5 A hypothetical phase diagram for Example 10-2.

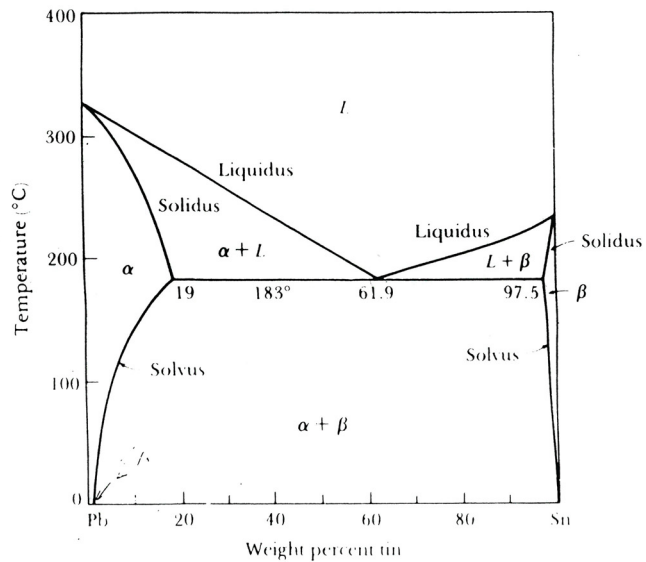


FIGURE 10-6 The lead-tin equilibrium phase diagram.

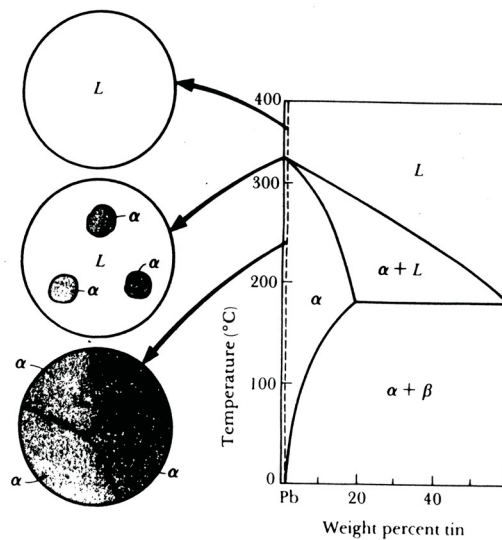


FIGURE 10-7 Solidification and microstructure of a Pb-1% Sn alloy. The alloy is a single-phase solid solution.

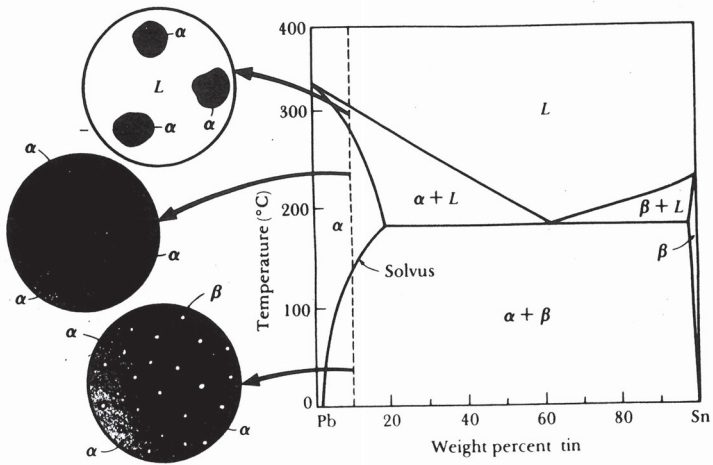


FIGURE 10-8 Solidification, precipitation, and microstructure of a Pb-10% Sn alloy. Some dispersion strengthening occurs as the β solid precipitates.

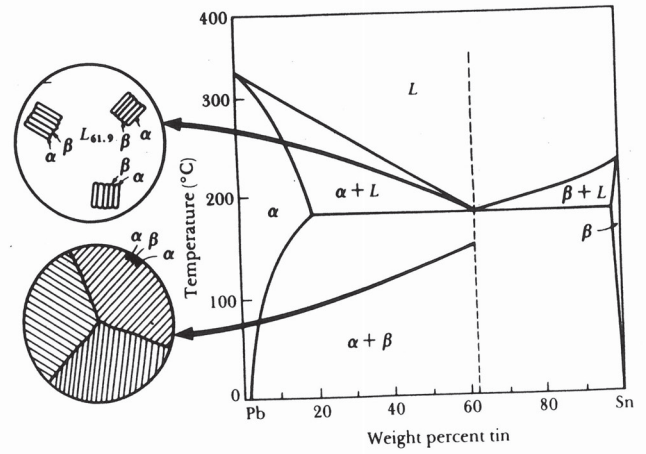


FIGURE 10-9 Solidification and microstructure of the eutectic alloy Pb-61.9% Sn.

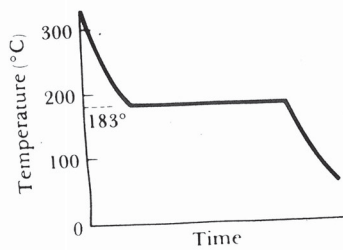


FIGURE 10-10 The cooling curve for a eutectic alloy is a simple thermal arrest, since eutectics freeze or melt at a single temperature.

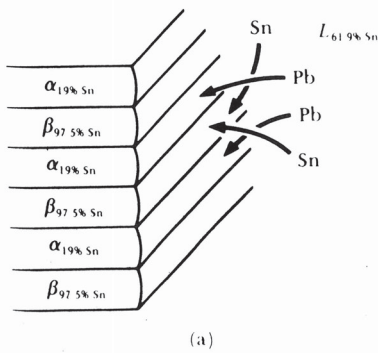


FIGURE 10-11 (a) Atom redistribution during lamellar growth of a lead-tin eutectic. Tin atoms from the liquid preferentially diffuse to the β plates and lead atoms diffuse to the α plates. (b) Photomicrograph of the lead-tin eutectic microconstituent ($\times 400$).

on est + ds la phase eutectic. autour de chaque on développe l'eutectic

si l'eutectic on a ds feuilles
 en a) on est à l'hypo-eutectic
 en b) on est à l'hyper-eutectic

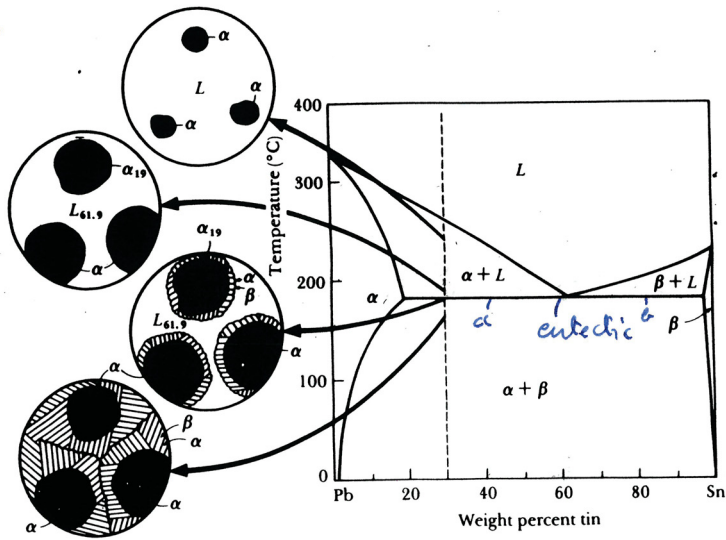


FIGURE 10-12 The solidification and microstructure of a hypo-eutectic alloy (Pb-30% Sn).

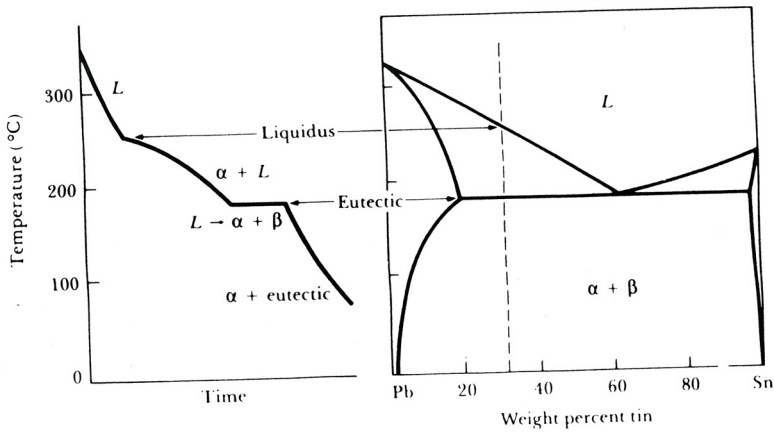
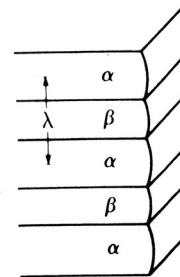


FIGURE 10-14 The cooling curve for a hypo-eutectic Pb-30% Sn alloy.



λ : espacement
 R : taux de croissance
 $\lambda = CR^{-1/2}$

FIGURE 10-15 The interlamellar spacing in a eutectic microstructure.

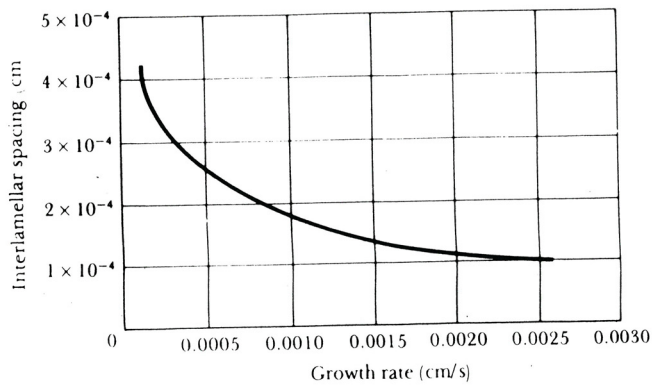
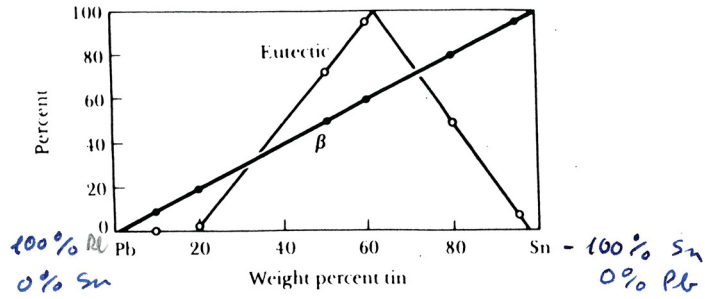


FIGURE 10-16 The effect of growth rate on the interlamellar spacing in the lead-tin eutectic.



au début format d'un
solent solide, ensuite dispers
des grains, augmentat de
l'eutectique → renforcement

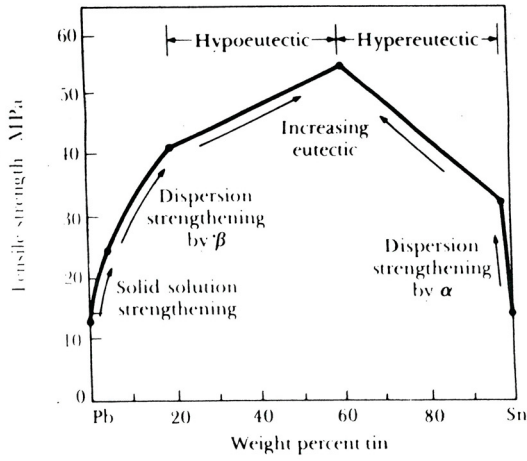
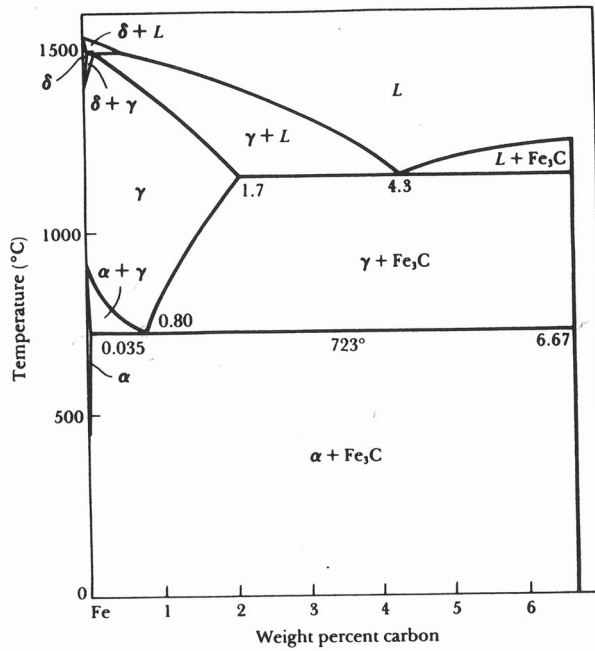


FIGURE 10-17 The effect of composition and strengthening mechanism on the tensile strength of lead-tin alloys.



15
 α : ferrite
 δ : austenite,
 phase cementite Fe_3C
 $\alpha + Fe_3C$: perlite

FIGURE 11-12 The Fe-Fe₃C phase diagram.

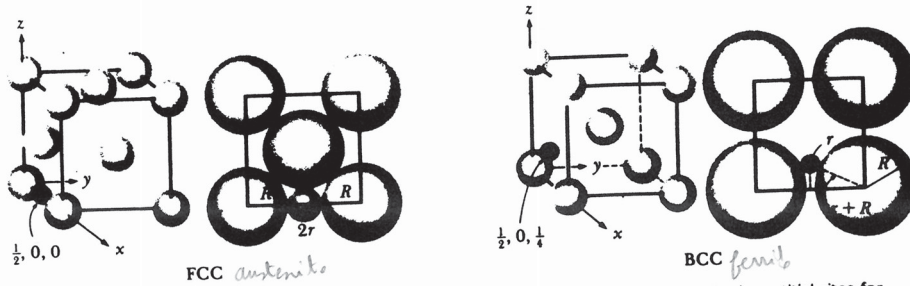


FIGURE 11-13 The unit cells of FCC and BCC iron, including the interstitial sites for carbon.

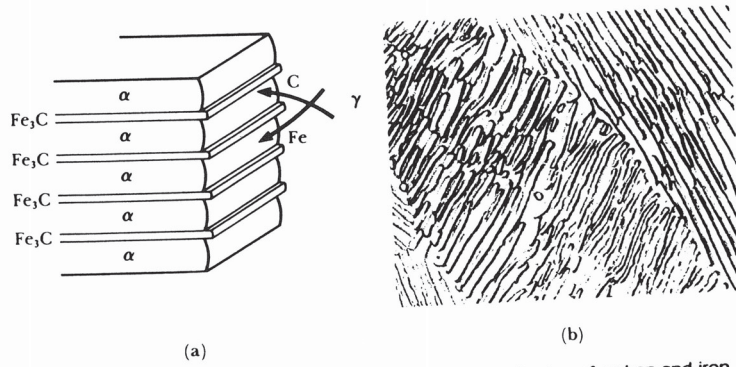


FIGURE 11-14 Growth and structure of pearlite. (a) Redistribution of carbon and iron. (b) Photomicrograph of the pearlite lamellae ($\times 2000$). From *Metals Handbook*, Vol. 7, 8th Ed., American Society for Metals, 1972.

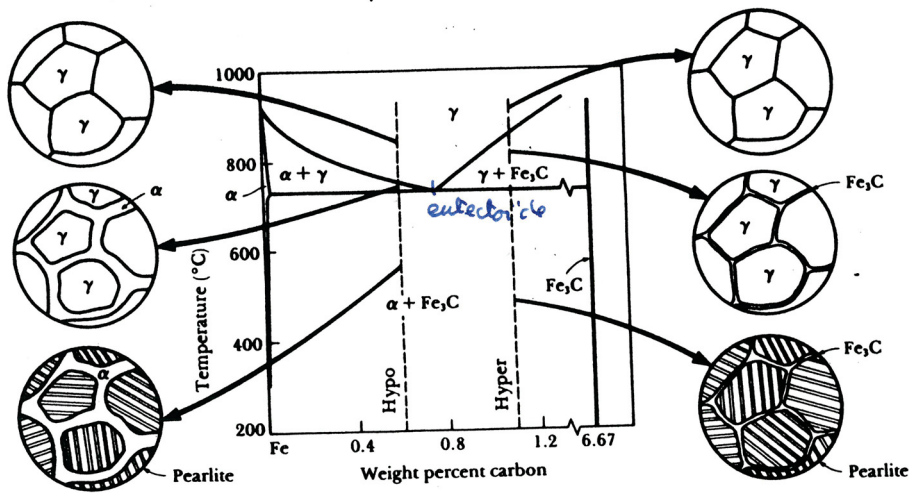


FIGURE 11-15 The evolution of the microstructure of hypoeutectoid and hypereutectoid steels during cooling in relationship to the phase diagram.

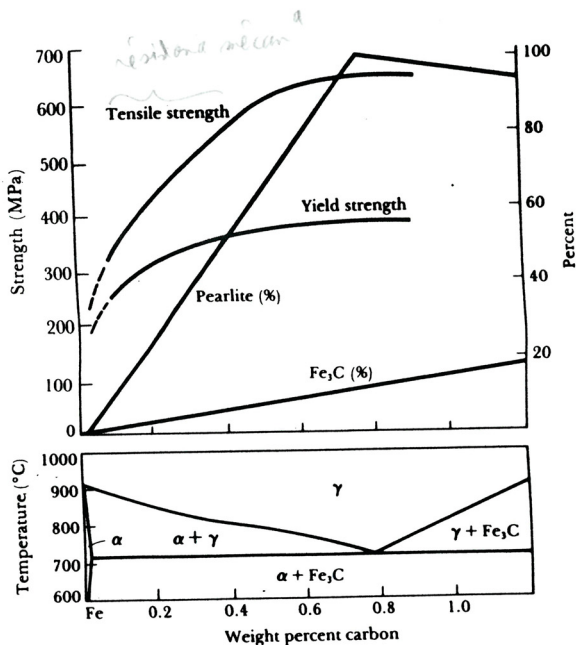


FIGURE 11-17 The strength, % Fe₃C, and % pearlite versus the carbon content in slowly cooled steels.

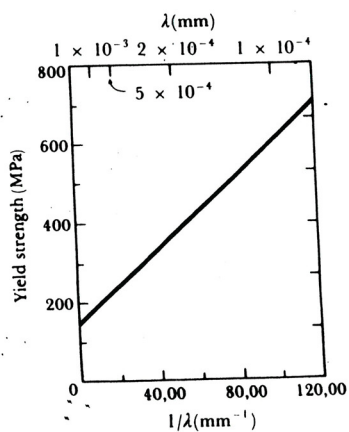


FIGURE 11-18 The effect of interlamellar spacing of pearlite on the yield strength of pearlite.

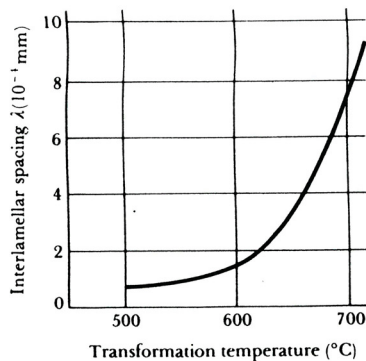
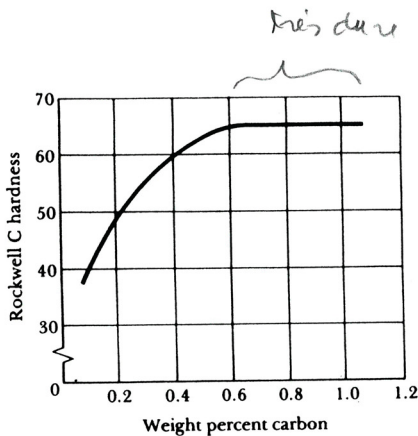
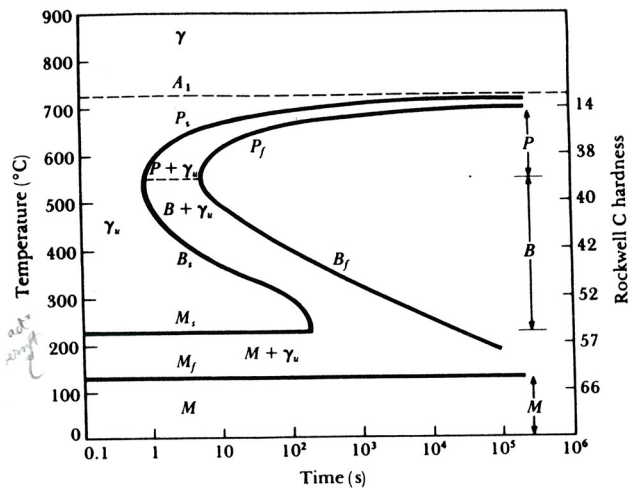


FIGURE 11-19 The effect of the austenite transformation temperature on the interlamellar spacing in pearlite.

le réduct de la taille est importante en fait de la θ .

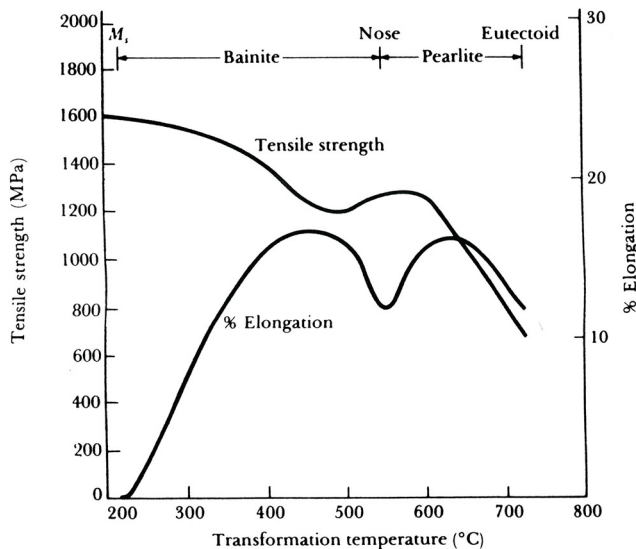


le % de C a l'air de 0,6 ne change rien à la dureté de la martensite

FIGURE 11-24 The effect of carbon content on the hardness of martensite in steels.

FIGURE 11-20 The time-temperature-transformation (TTT) diagram for a eutectoid steel.

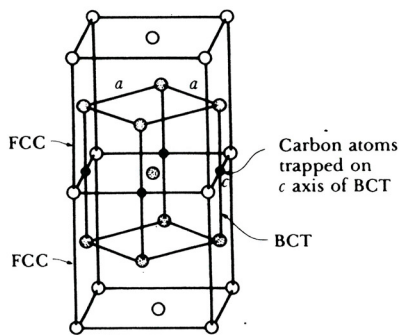
acier



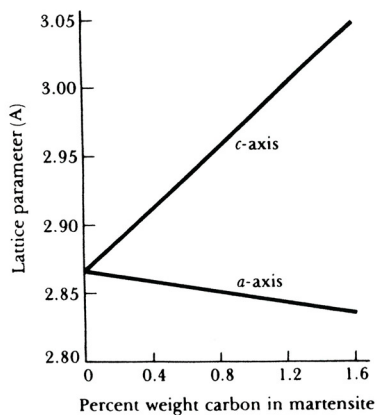
Au début faible résistance mécan. si on ↓ la vitesse de refroidissement → la résistance en tens° ↑ car on a la taille des lamelles.

résistance mécan° ↑ qd on passe de la perlite à la bainite ms % d'élongat° ↓

FIGURE 11-22 The effect of transformation temperature on the properties of a eutectoid steel.



(a)



(b)

on a 1 structure hexagonale qui dépend du pourcentage de carbone. on a de + an + struc hexa + on a de carbone.

FIGURE 11-23 (a) The unit cell of BCT martensite is related to the FCC austenite unit cell. (b) As the percent of carbon increases, more interstitial sites are filled by the carbon atoms and the tetragonal structure of the martensite becomes more pronounced.

l'alliage martincit⁹ son diamètre devient + qd que le tube
 on place le tube, on chauffe et l'alliage reprend sa forme initiale

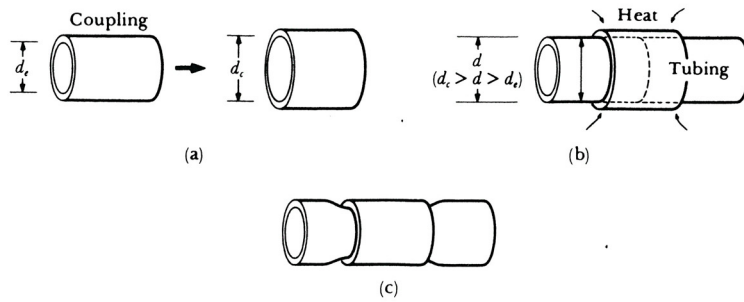


FIGURE 11-26 Use of memory alloys for coupling tubing. A memory alloy coupling is expanded (a) so it fits over the tubing (b). When the coupling is heated, it shrinks back to its original diameter (c)

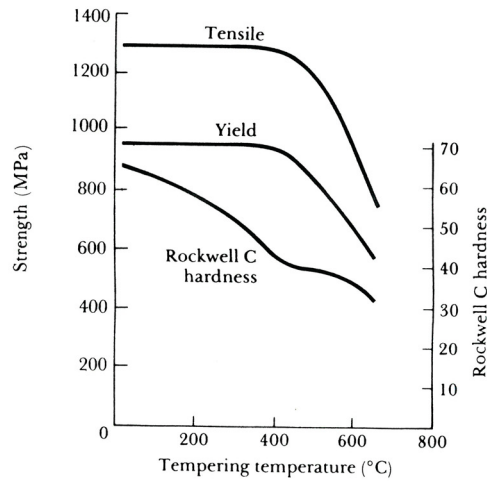


FIGURE 11-27 Effect of tempering temperature on the properties of a eutectoid steel.

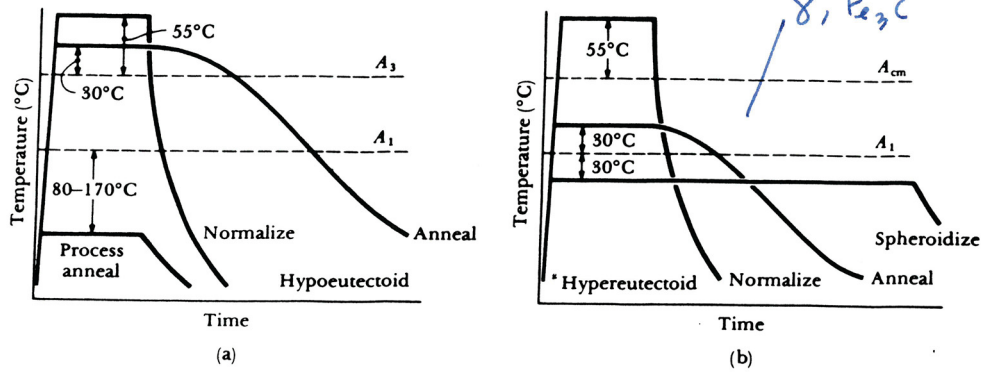


FIGURE 12-4 Schematic summary of the simple heat treatments for (a) hypoeutectoid steels and (b) hypereutectoid steels.

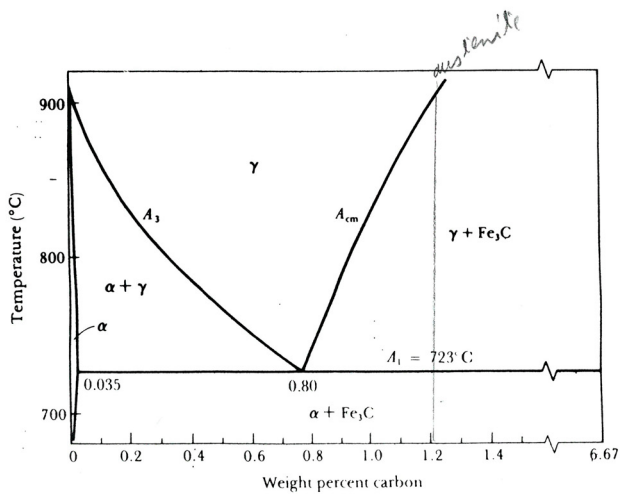


FIGURE 12-2 The eutectoid portion of the Fe-Fe₃C phase diagram.

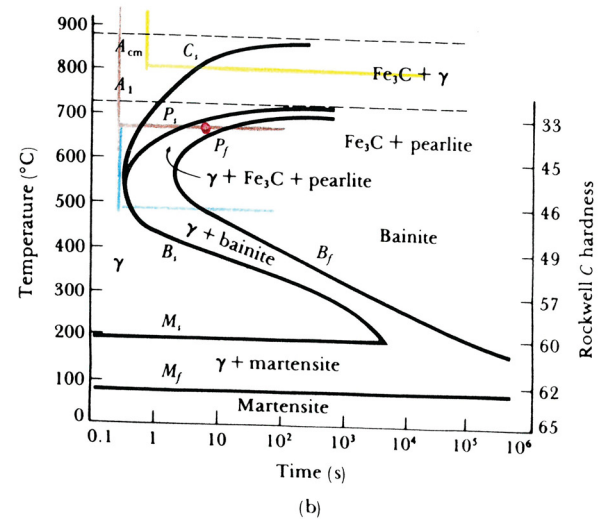
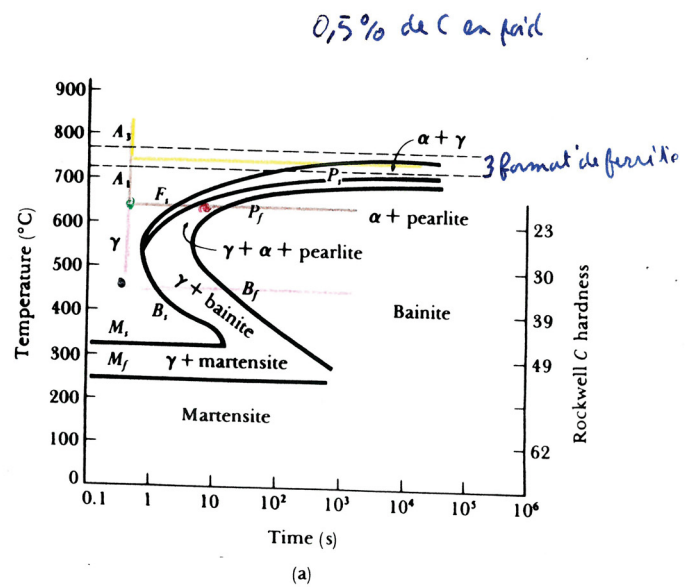


FIGURE 12-8 The TTT diagrams for (a) a 1050 and (b) a 10110 steel.

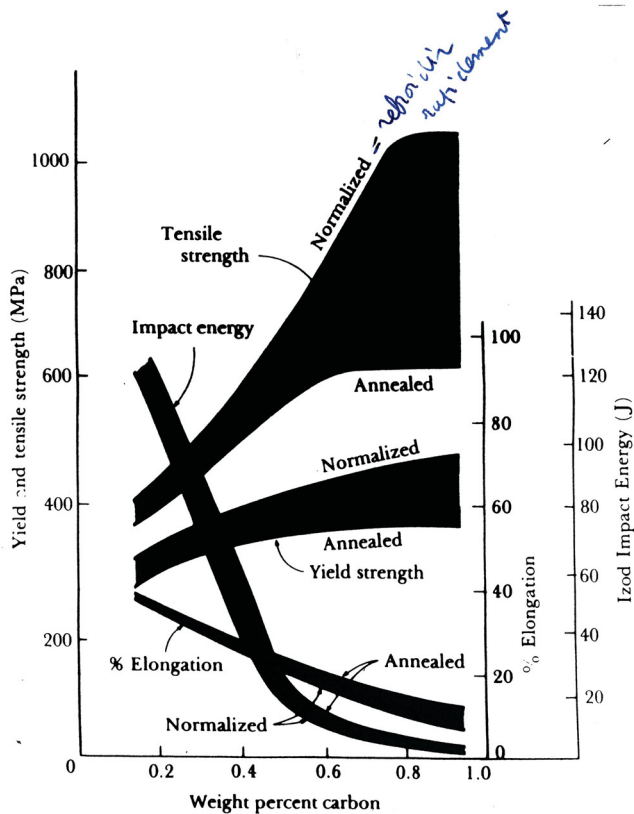


FIGURE 12-5 The effect of carbon and heat treatment on the properties of plain-carbon steels.

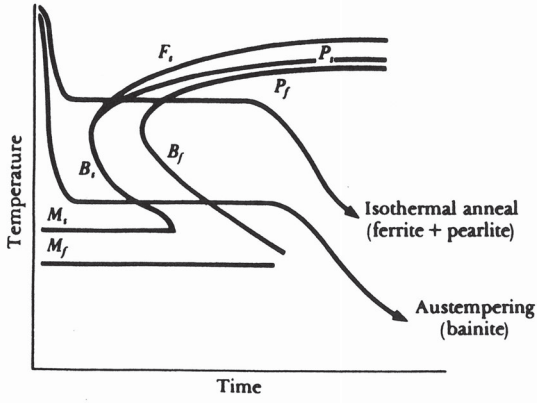


FIGURE 12-7 The austempering and isothermal anneal heat treatments.

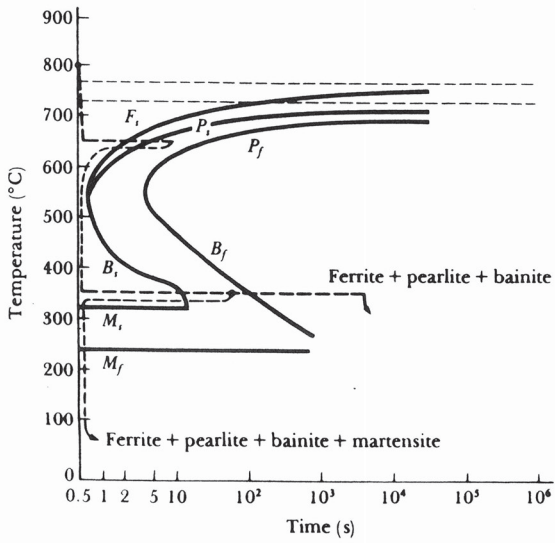


FIGURE 12-9 Producing complicated structures by interrupting the isothermal heat treatment of a 1050 steel.

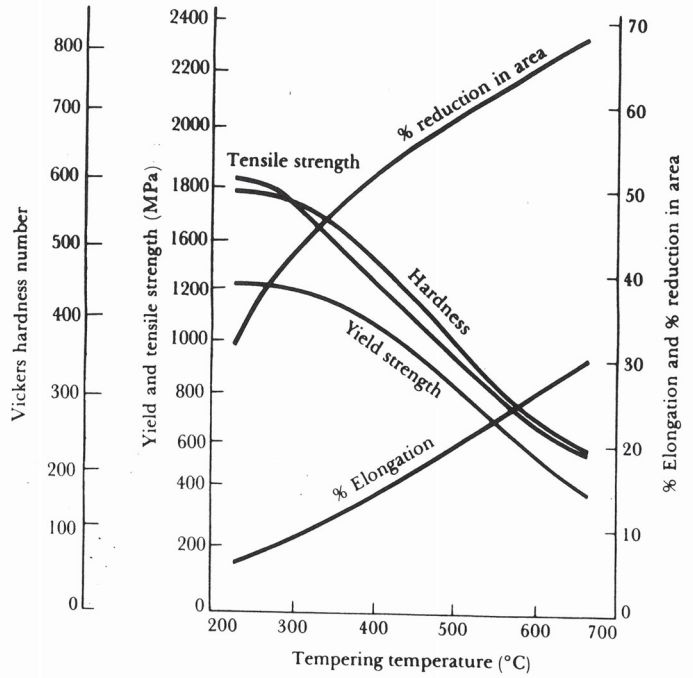


FIGURE 12-11 The effect of tempering temperature on the mechanical properties of a 1050 steel.

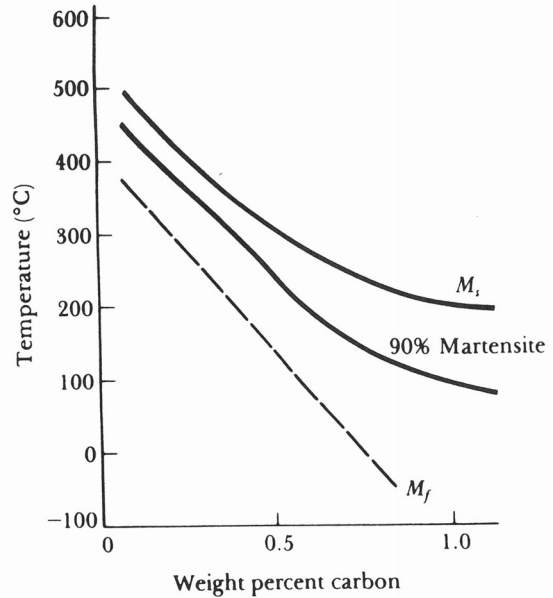


FIGURE 12-12 The effect of carbon on the M_i and M_f temperatures in plain-carbon steels.

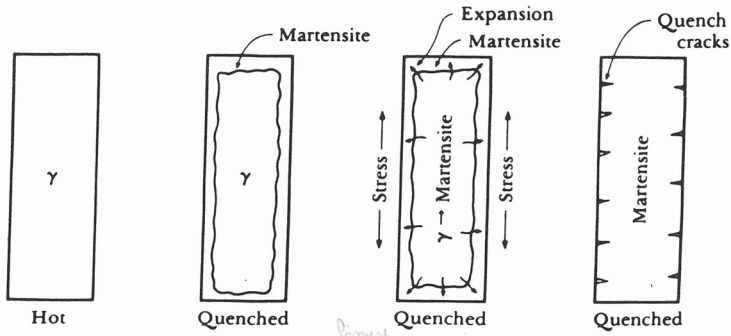


FIGURE 12-14 Formation of quench cracks due to residual stresses produced during quenching. The figure illustrates the development of stresses as the austenite transforms to martensite during cooling.

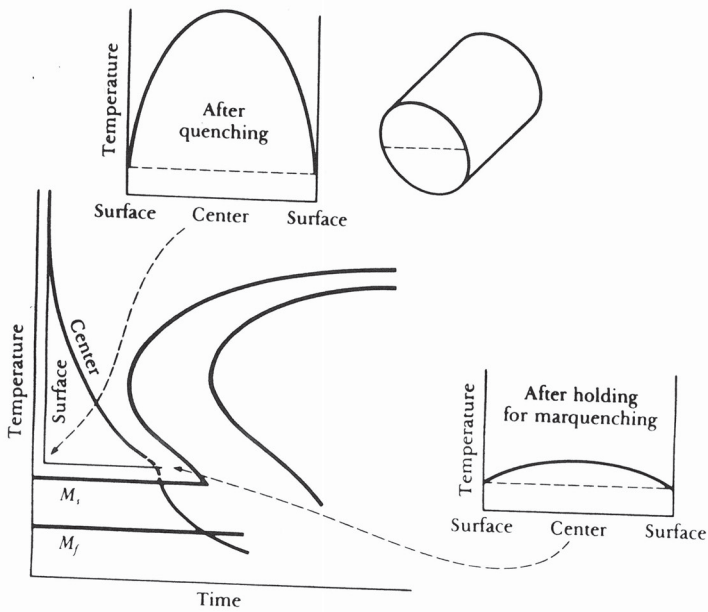


FIGURE 12-15 The marquenching heat treatment, designed to reduce residual stresses and quench cracking.

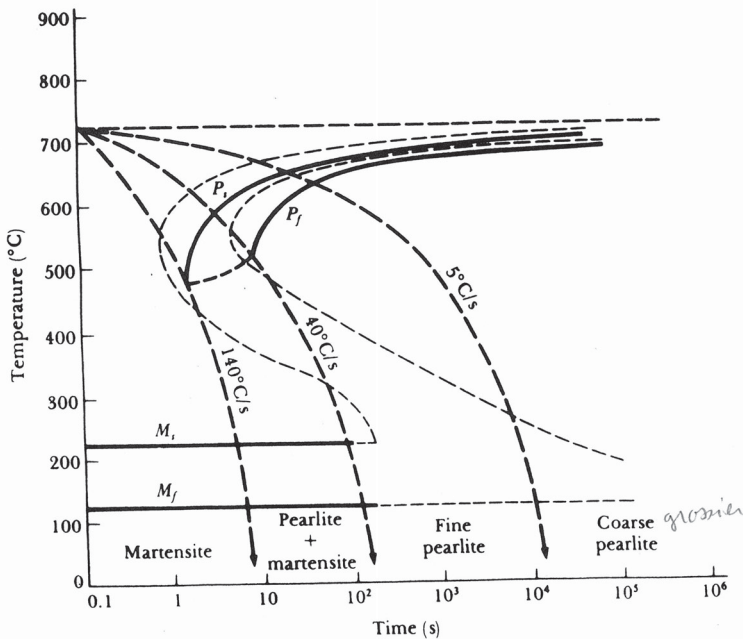


FIGURE 12-16 The CCT diagram (solid lines) for a 1080 steel compared with the TTT diagram (dashed lines).

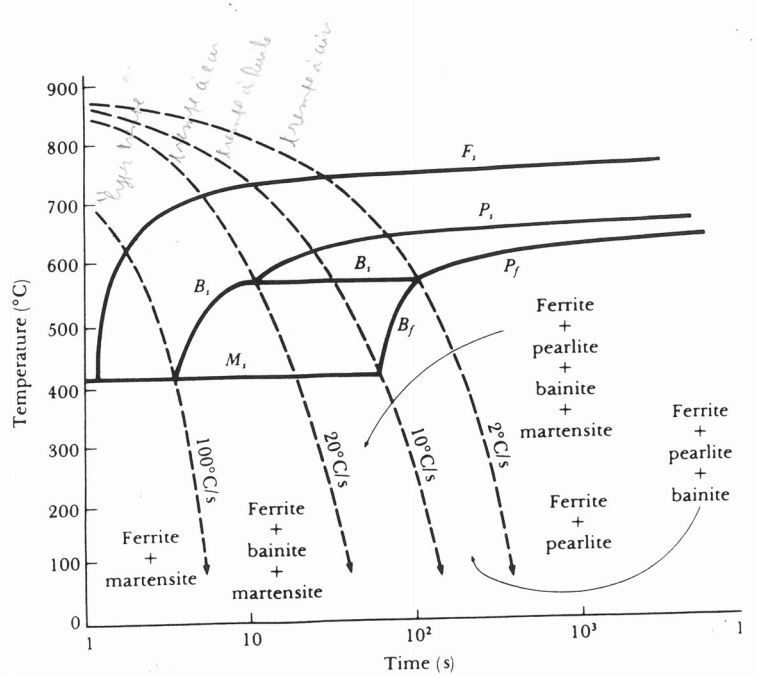


FIGURE 12-17 The CCT diagram for a 1020 steel.

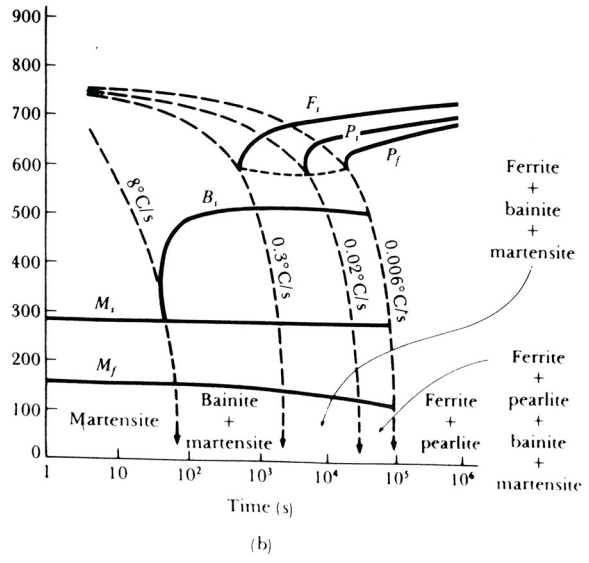
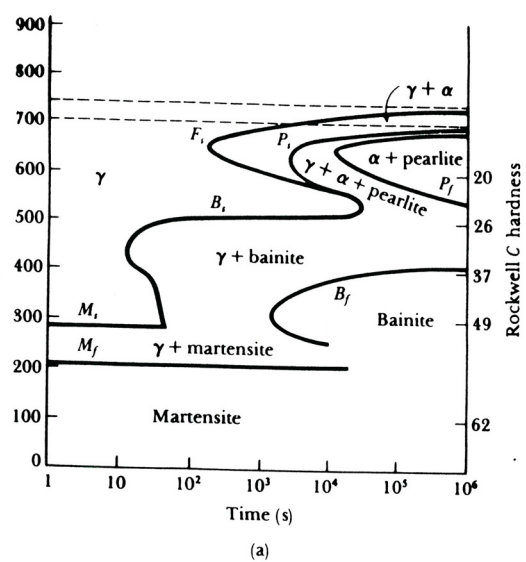


FIGURE 12-18 (a) TTT and (b) CCT curves for a 4340 steel. (817M40.)

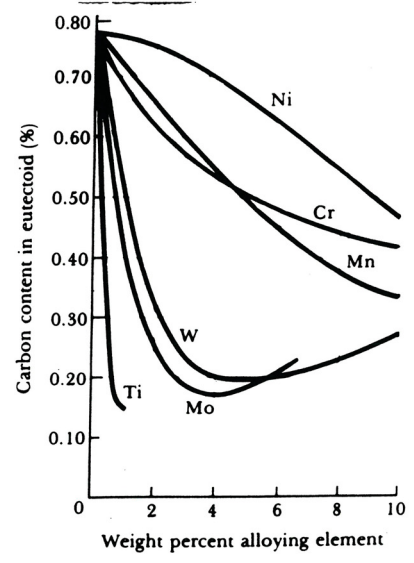
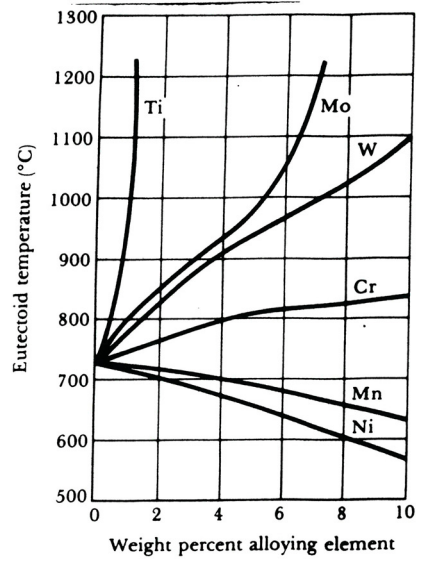


FIGURE 12-19 The effect of selected alloying elements on the eutectoid temperature and on the percent carbon in the eutectoid.

*modificat' de la θ de l'eutectoïde se fait
mais aussi le pt où " se fait*

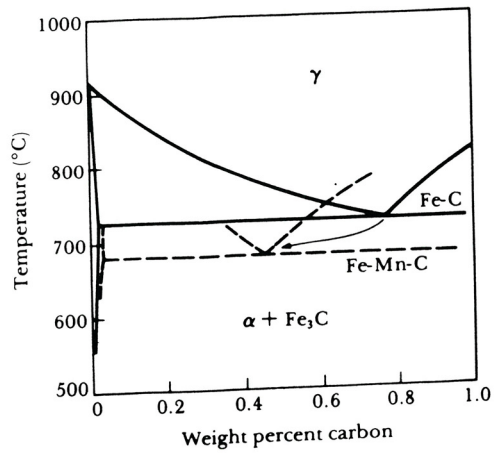
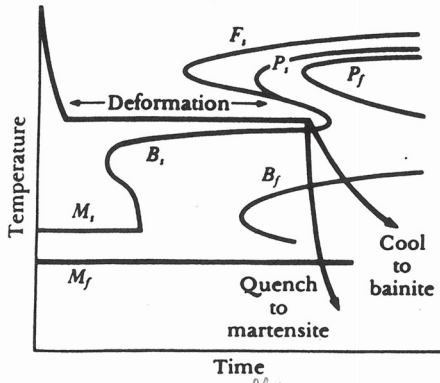


FIGURE 12-20 The effect of 6% manganese on the eutectoid portion of the Fe-Fe₃C phase diagram.



alliage
FIGURE 12-21 When alloying elements introduce a bay region into the TTT diagram, the steel can be ausformed.

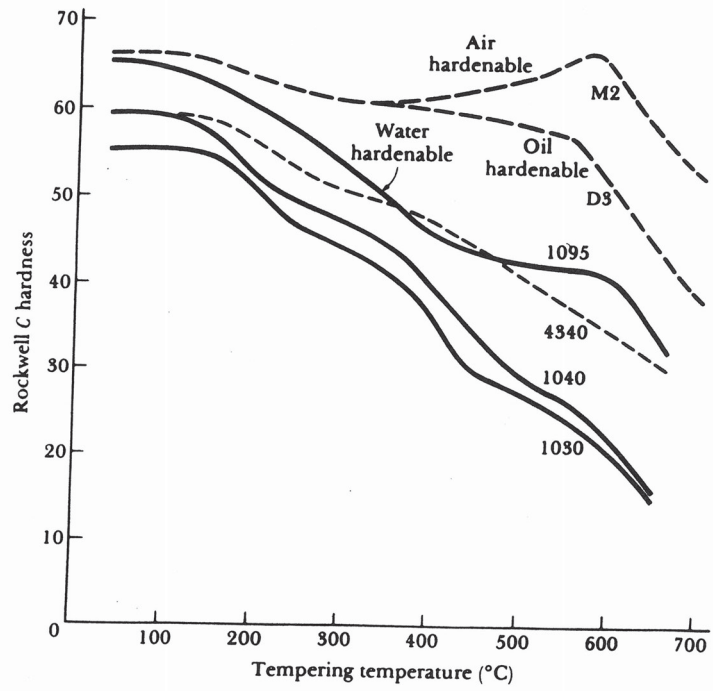


FIGURE 12-22 The effect of alloying elements on the tempering curves of steels. M2 and D3 refer to tool steels.

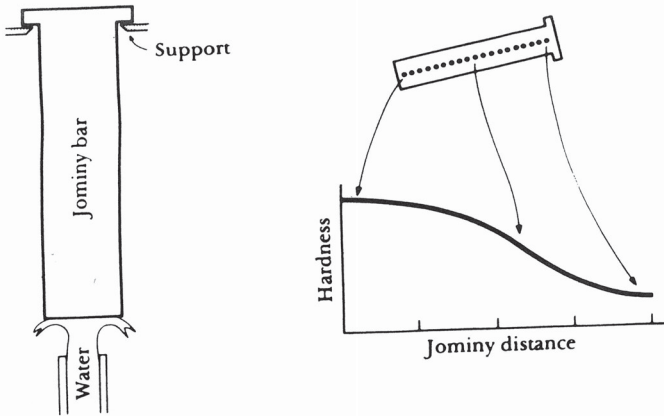


FIGURE 12-23 The Jominy test for determining the hardenability of a steel.

1 jominy c'est 1 barre dans laquelle on met de l'austénite, on la refroidit avec de l'eau. ad on s'éloigne le long du jominy il y a 1 gradient de θ on mesure la dureté en fonction de la distance du jominy

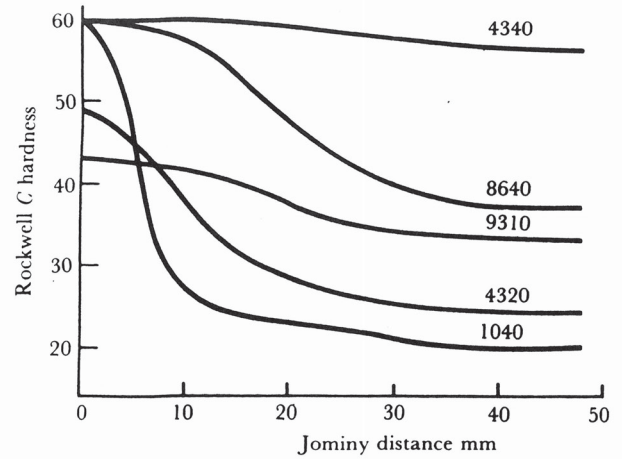


FIGURE 12-24 The hardenability curves for several steels.

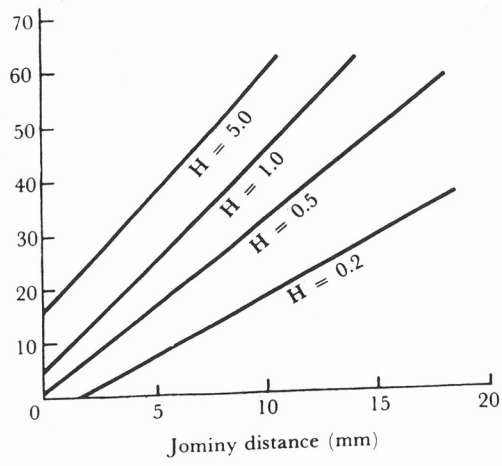


FIGURE 12-25 The Grossman chart used to determine the hardenability of a steel from the bar diameter and severity of the quench.

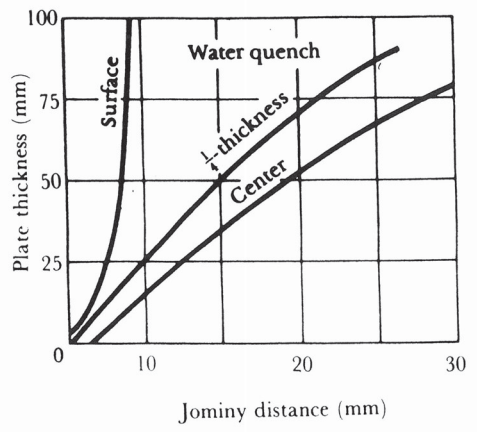


FIGURE 12-26 Effect of section size and location on the Jominy distance produced when quenching steel plate.

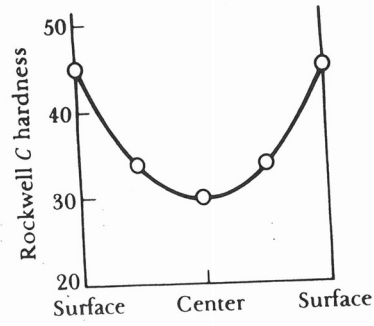


FIGURE 12-27 Hardness profile across the cross section of a 4320 quenched plate 50 mm thick.

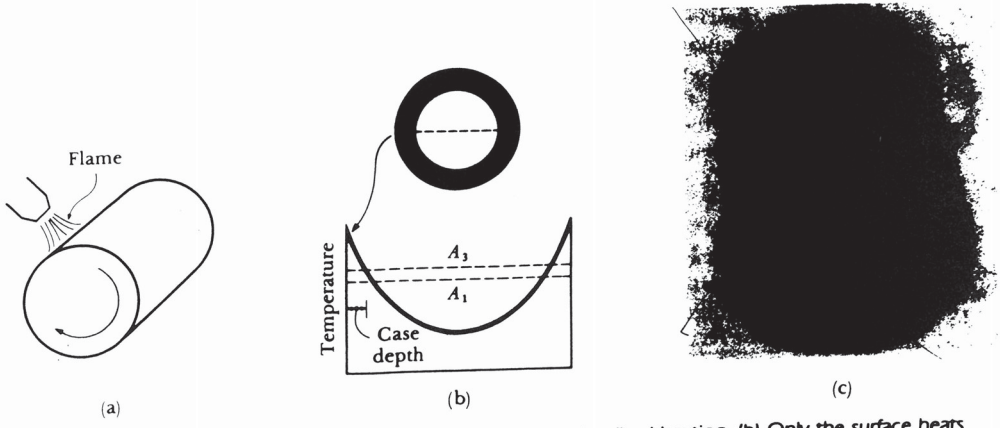


FIGURE 12-29 (a) Surface hardening by localized heating. (b) Only the surface heats above the A_1 temperature and is quenched to martensite. (c) The photograph shows the case depth in a surface-hardened 37.5 mm diameter 1050 steel automobile axle.

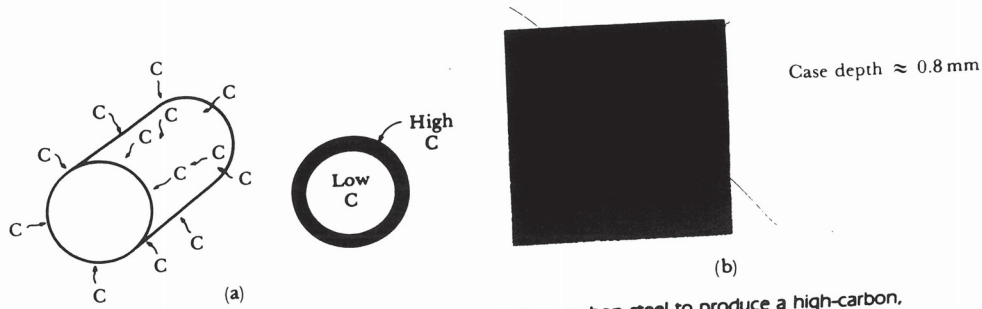


FIGURE 12-30 (a) Carburizing of a low-carbon steel to produce a high-carbon, wear-resistant surface. (b) The carburized case in a 1010 steel. The microhardness indentations show that the high-carbon case is harder than the low-carbon interior ($\times 25$).

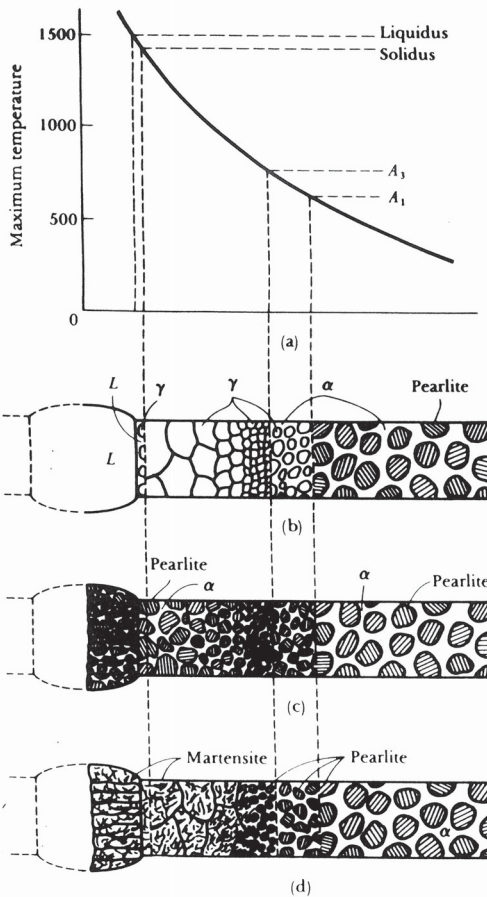


FIGURE 12-32 The development of the heat-affected zone in a weld. (a) The maximum temperature at any point, (b) the structure at the maximum temperature, (c) the structure after cooling in a steel of low hardenability, and (d) the structure after cooling in a steel of high hardenability.

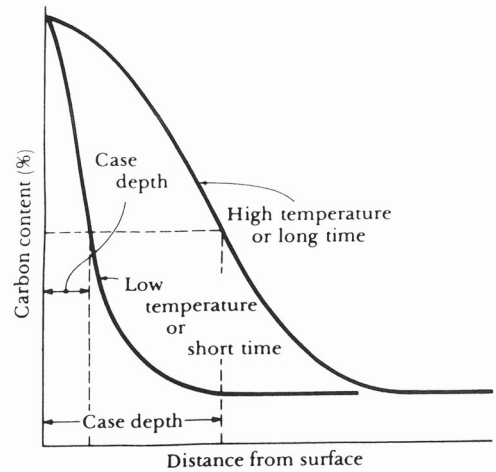


FIGURE 12-31 The case depth depends on the temperature and time of carburizing.

*refroidissement + rapide app'au C
on a de la martensite*

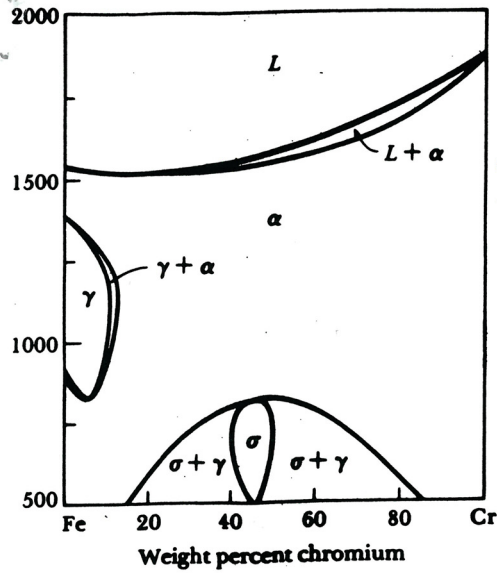
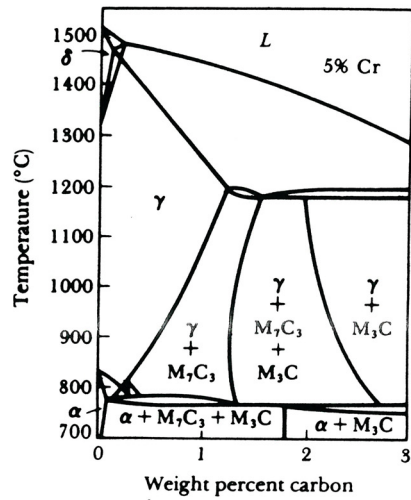
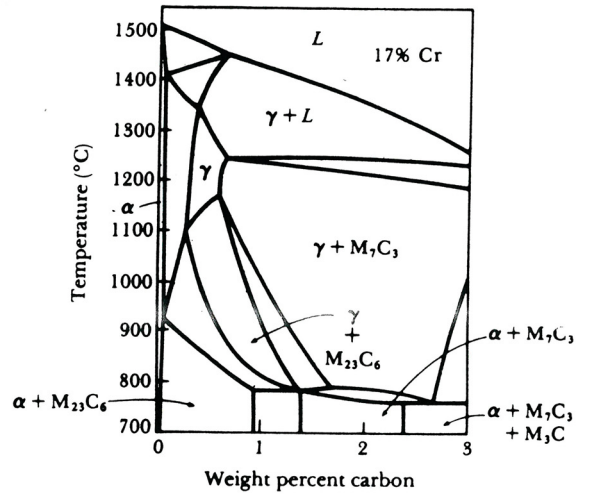


FIGURE 12-33 The Iron-chromium phase diagram.

on a 1 zone austénite très réduite, cela va poser des pb pour faire des aciers inox.



(a)



(b)

FIGURE 12-34 The effect of chromium on the iron-carbon phase diagram, shown as isopleths at (a) 5% Cr and (b) 17% Cr.

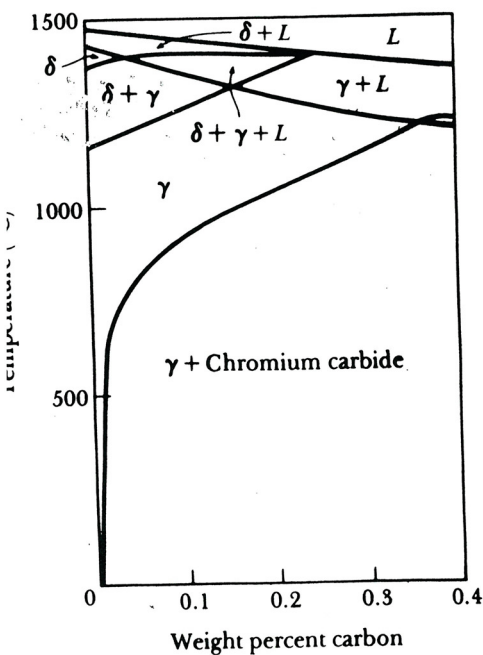


FIGURE 12-36 A section of the iron-chromium-nickel-carbon phase diagram at a constant 18% Cr-8% Ni.

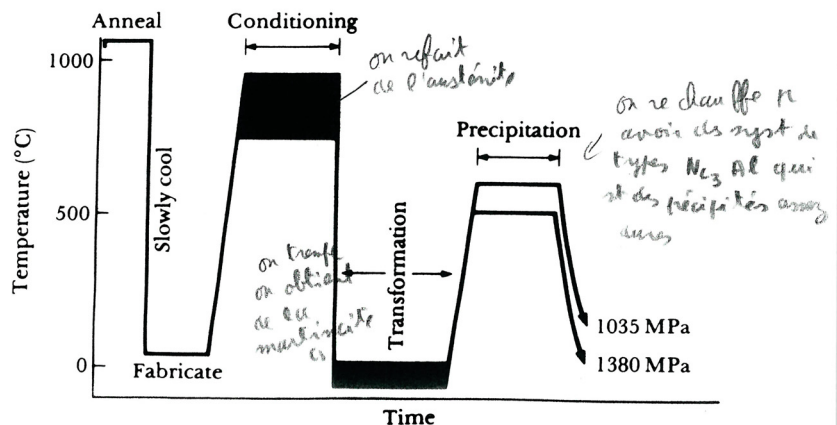


FIGURE 12-37 Schematic diagram showing the steps in the heat treatment of a PH stainless steel.

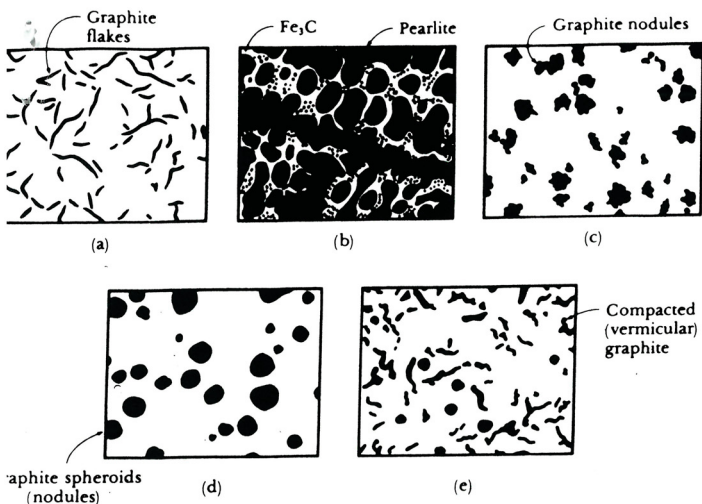


FIGURE 12-38 Schematic drawings of the five types of cast iron: (a) gray iron, (b) white iron, (c) malleable iron, (d) ductile iron, and (e) compacted graphite iron.

--- *compartement métastable*
 on part de L, on \searrow la θ , on traverse $\gamma + L$
 puis on \searrow la θ et selon la façon dont on s'y prend on a soit $\gamma + \text{graphite}$ ou $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$

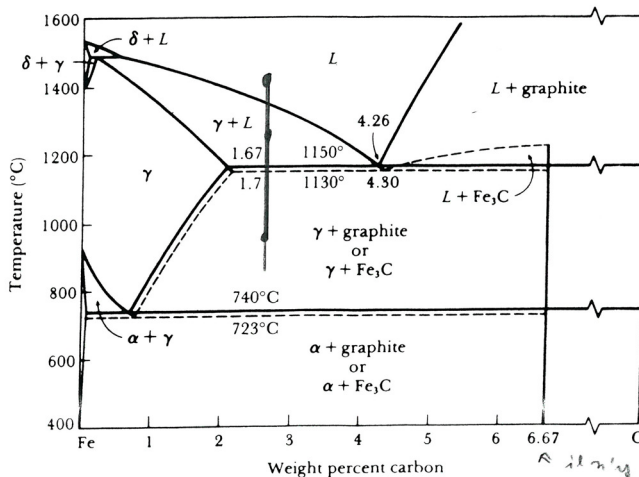


FIGURE 12-39 The iron-carbon phase diagram showing the relationship between the stable iron-graphite equilibria (solid lines) and the metastable iron-cementite reactions (dashed lines).

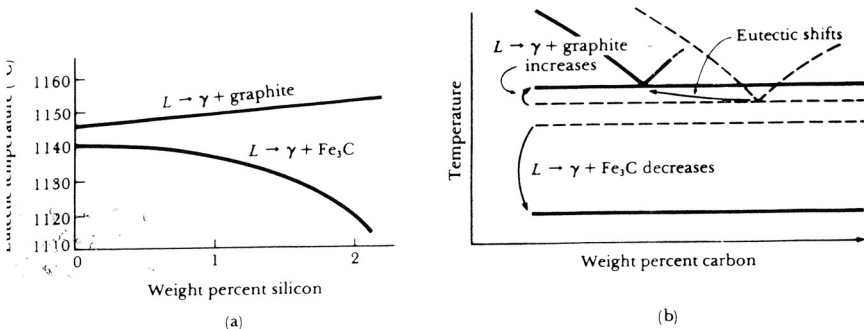


FIGURE 12-40 The effect of silicon on (a) the eutectic temperature and (b) the phase diagram. Increasing silicon increases the difference between the two eutectic temperatures and reduces the percent carbon in the eutectic.

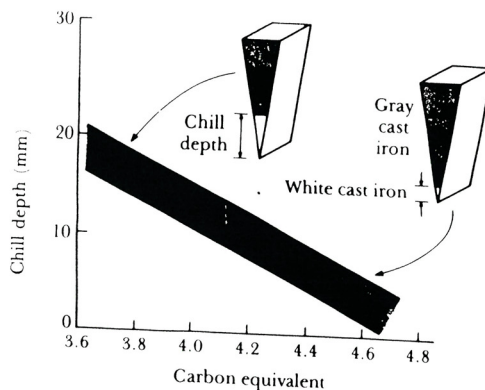


FIGURE 12-42 The relationship between chill depth and carbon equivalent. The wedge-shaped casting produces rapid freezing at the tip, giving white iron, and slower cooling at the thick end, giving gray iron.

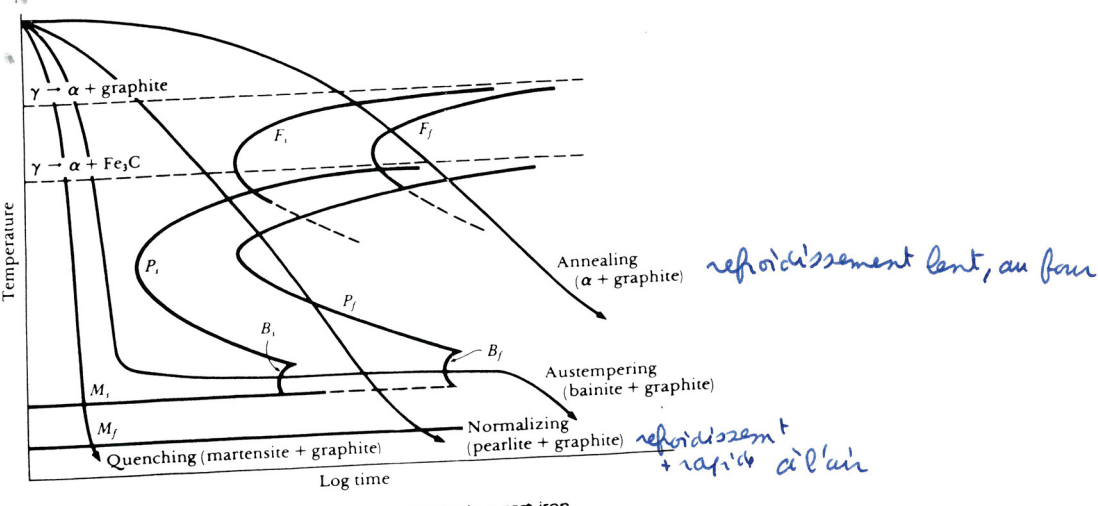


FIGURE 12-43 The transformation diagram for austenite in a cast iron.

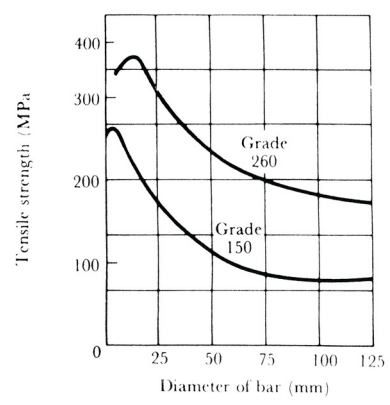


FIGURE 12-45 The effect of cooling rate or casting size on the tensile properties of two gray cast irons.

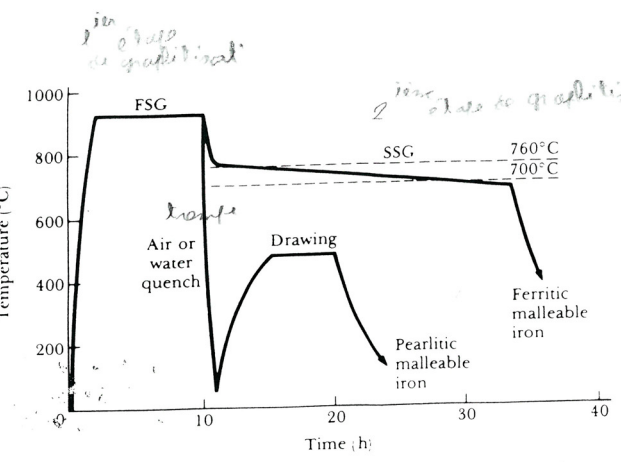


FIGURE 12-47 The heat treatments for ferritic and pearlitic malleable irons.

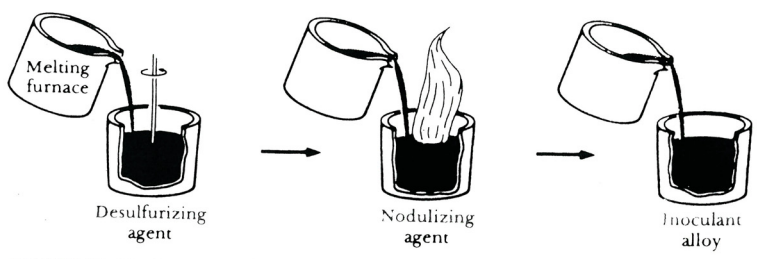


FIGURE 12-49 Schematic diagram of the treatment of ductile iron.

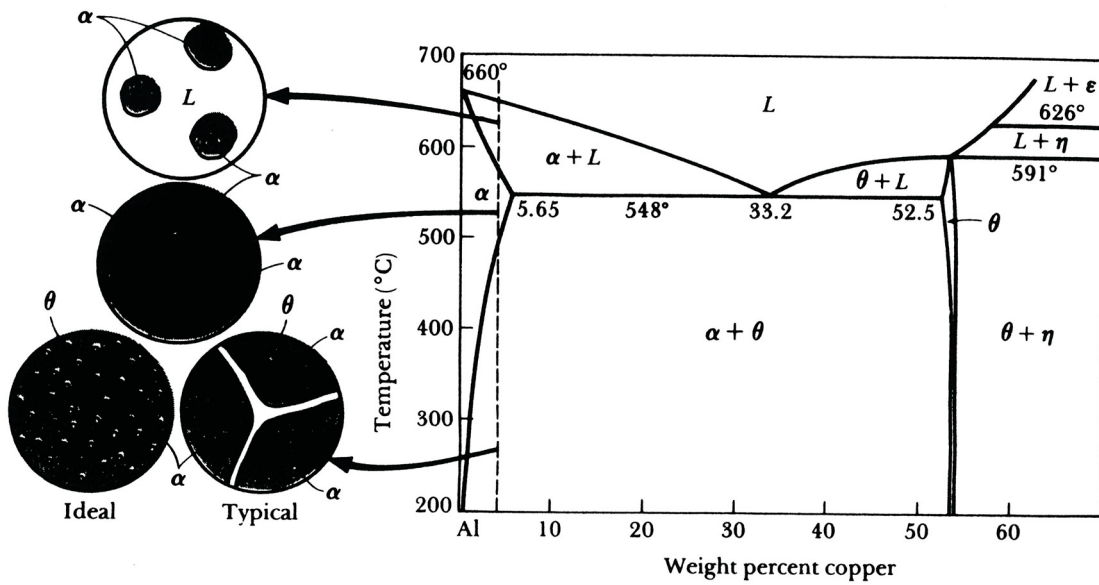
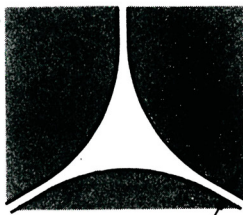
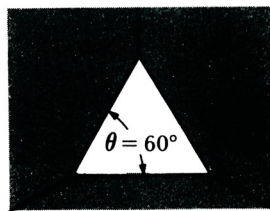


FIGURE 11-1 The aluminum-copper phase diagram and the microstructures that may develop during cooling of an Al = 4% Cu alloy.

La phase dure entoure
les phases molles



La phase n'est
+ continue



La phase dure est
sphérique.

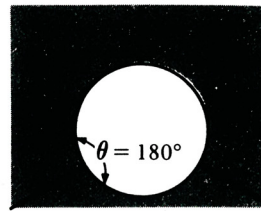


FIGURE 11-3(a) The effect of surface energy and the dihedral angle on the shape of a precipitate.

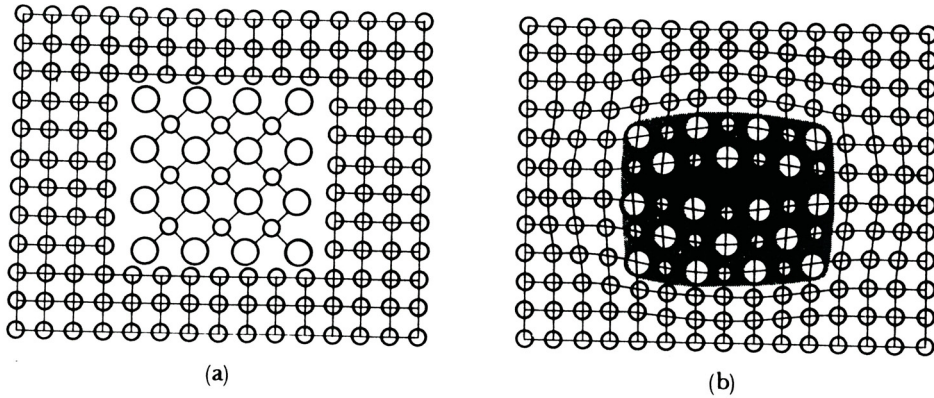


FIGURE 11-5 (a) A noncoherent precipitate has no relationship with the crystal structure of the surrounding matrix. (b) A coherent precipitate forms so that there is a definite relationship between the precipitate's and the matrix's crystal structure.

*précipité non cohérent, indépendant de la matrice
 " cohérent, on a déformé la matrice → influence sur le renforcement ou non de la matrice*

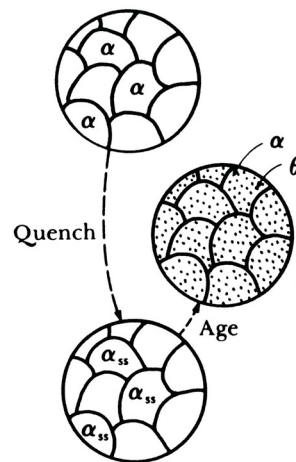
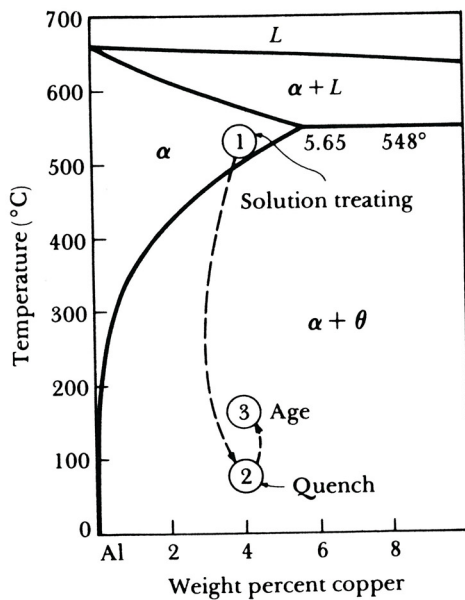


FIGURE 11-6 The aluminum-rich end of the aluminum-copper phase diagram showing the three steps in the age-hardening heat treatment and the microstructures that are produced.

qd on traite on ne laisse pas le temps au précipité de diffuser, ensuite on le réchauffe, on permet au composé θ de diffuser ainsi on a 1 renforcement bien meilleur

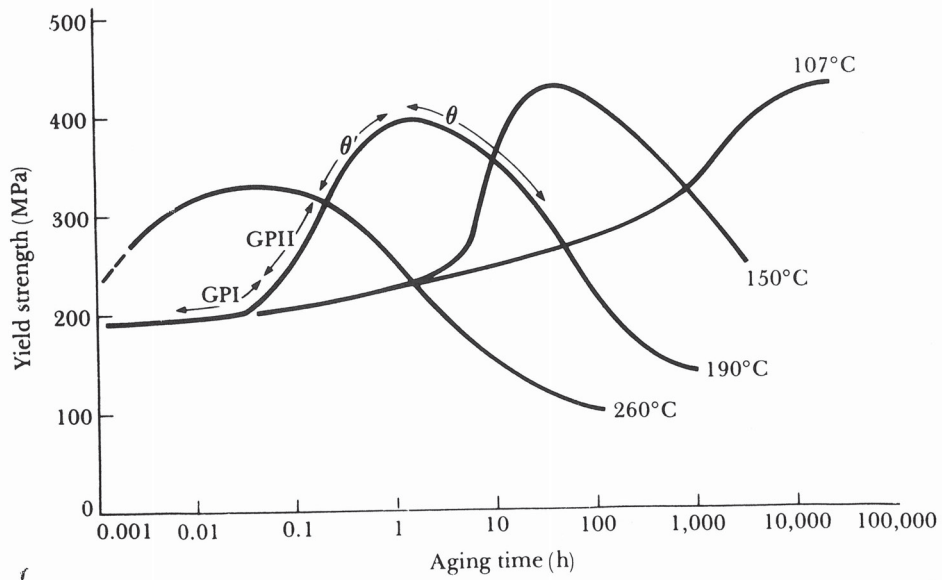


FIGURE 11-8 The effect of aging temperature and time on the yield strength of an Al-4% Cu alloy.

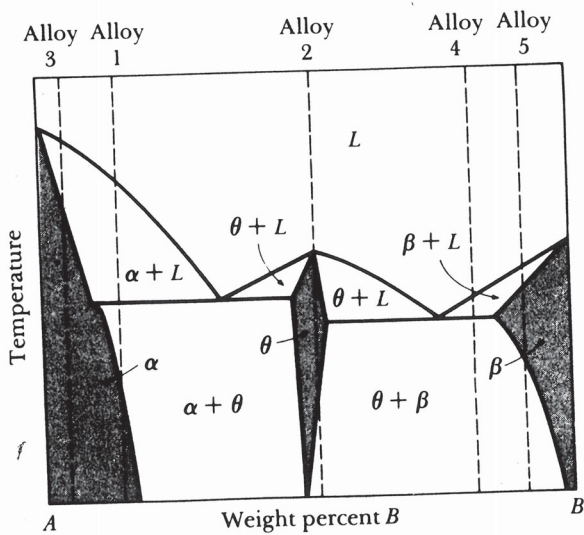
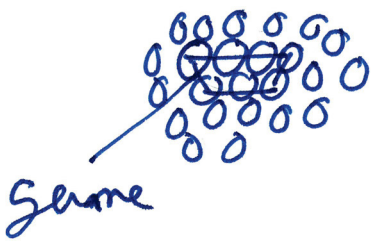


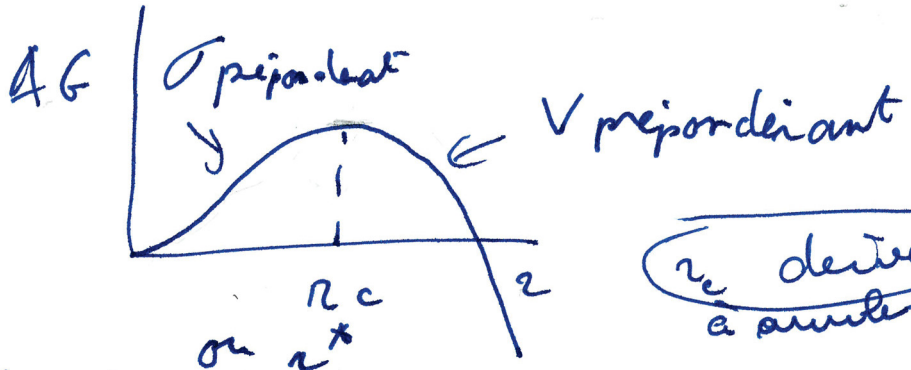
FIGURE 11-9 A hypothetical phase diagram for use in Example 11-8.

Nucleation homogène



$$\Delta G \text{ du germe} = \Delta G_v \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) + \sigma (4 \pi r^2)$$

avec r

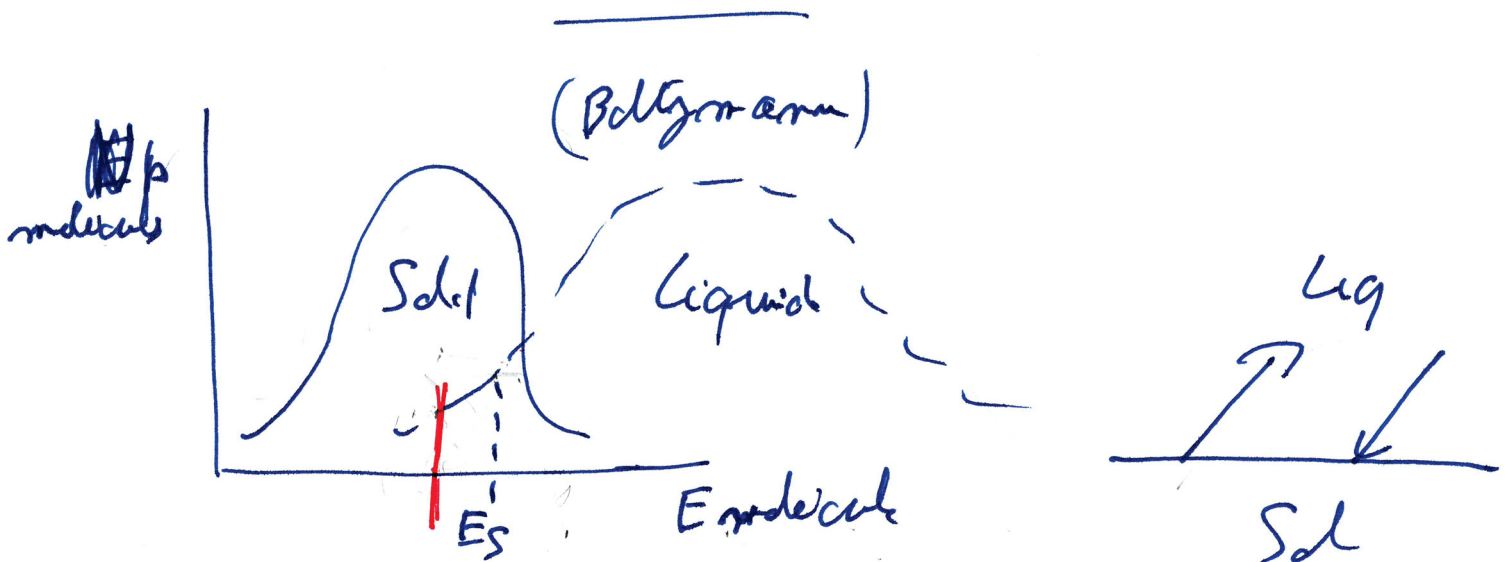


r_c dérivée à annuler

σ = énergie / unité de surface du germe
 ΔG_v = énergie / unité de volume

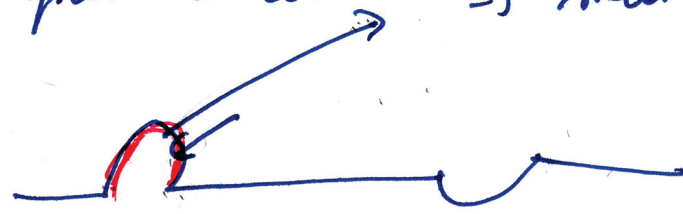
σ lié à l'interface Solide \leftrightarrow liquide

ΔG_v lié au ΔG entre les phases Solide et liquide



équilibre si départ = arrivée \Rightarrow marche solide et

$\Rightarrow E_v$ surfac
 si fosse
 ou creux



fosse atom moins tenus

Handwritten text in the upper left section of the page.

Handwritten text in the upper right section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the middle left section of the page.

Large block of handwritten text in the lower middle section of the page.

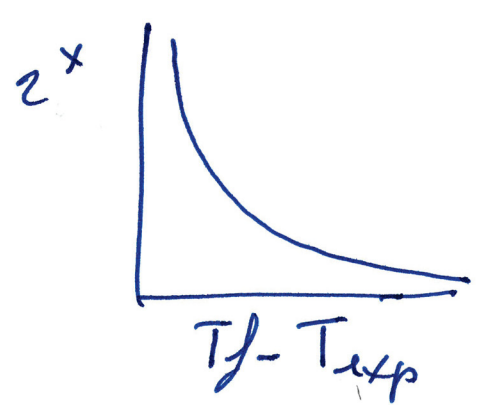
Large block of handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text in the lower right section of the page.

Large block of handwritten text at the bottom of the page.

et $T_{\text{diffusion}}$ une barre disparaît et un creux se comble. Equilibre L-S est à forme dynamique (comme celui du cône) et l'interface plan se stabilise.

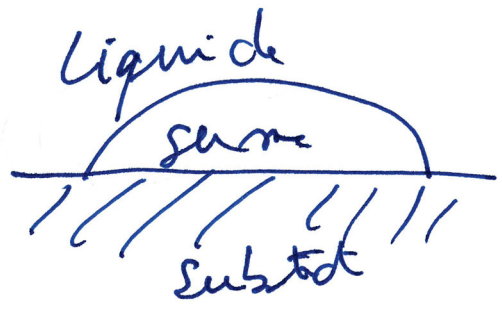
En comparant avec l'évolution d'un germe on peut dire qu'un germe est inférieur au r^* donc le r^* à T_f et ∞



en baissant la température d'un liquide on diminue la taille du rayon critique donc la surfusion est

nécessaire pour déclencher la nucléation.

Nucléation hétérogène



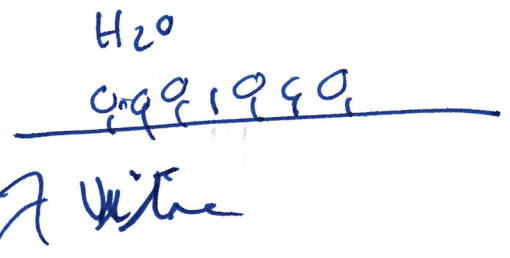
Sur le substrat il y a l'effet d'un germe à 2 dimensions pour permettre une interface S-L

c'est plus facile que de créer un germe à 3 dimensions surtout si le substrat "accorde" les molécules de liquide ex. verre SiO2 liaison hydrogène avec l'eau

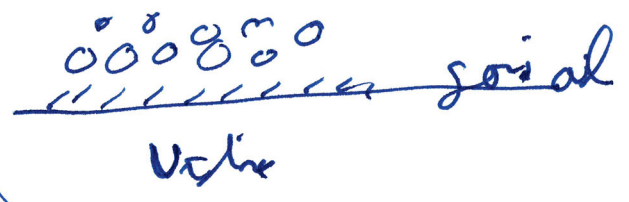
germination

in incubation

in dose



=> de but de orde pour la
1^e couche est n^e plus fine



I eau liquide meloite

ruglac => fine

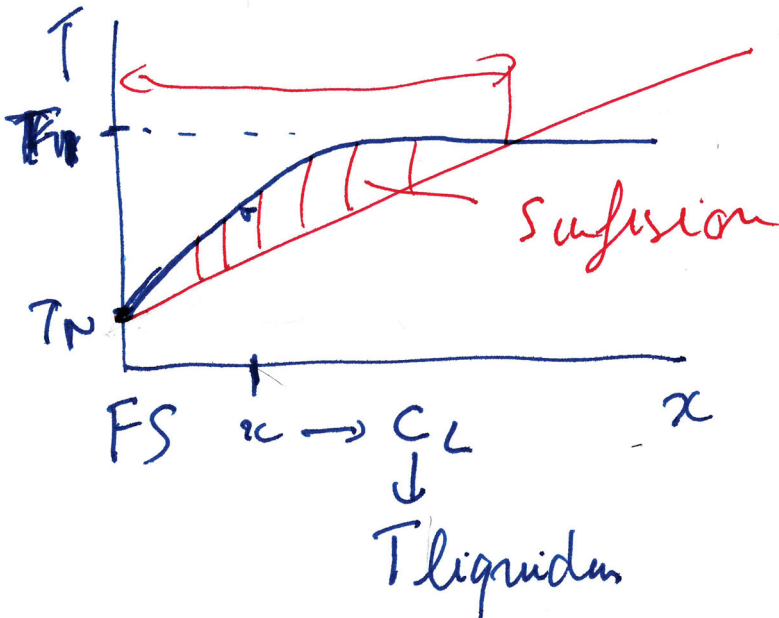
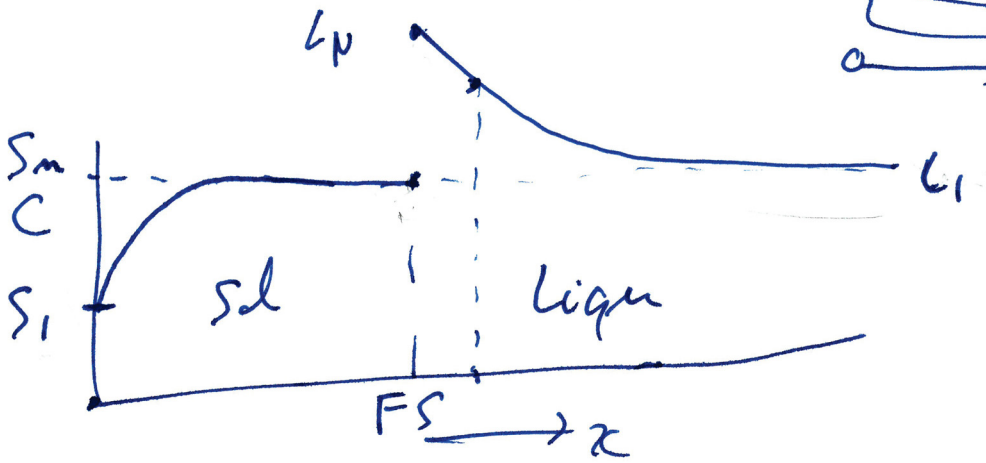
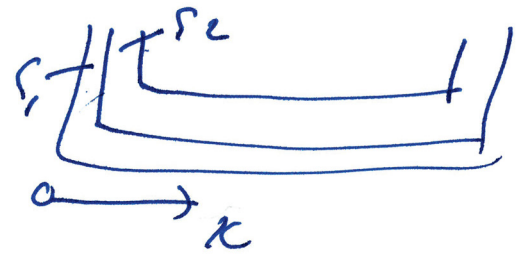
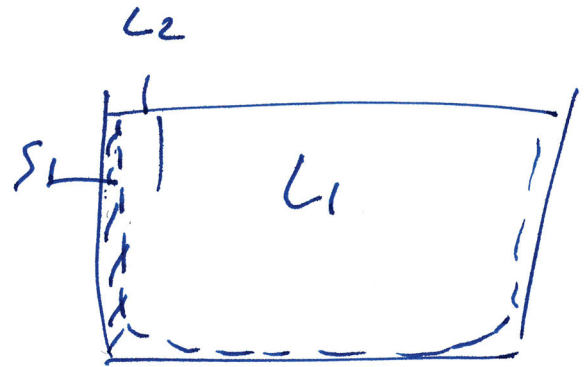
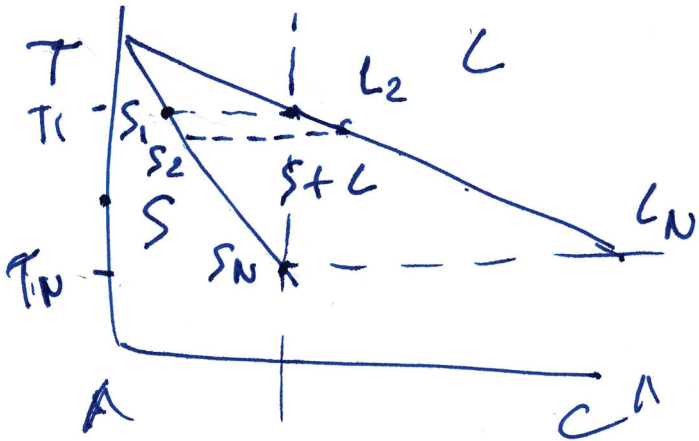
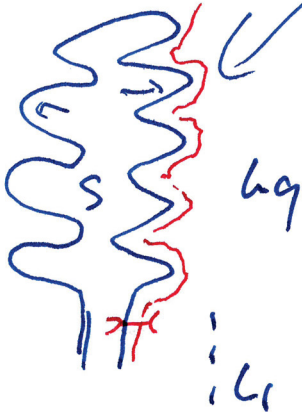
eau melition homogene - 30°C
heteroge ~ -2 à -5°C

=> bouillad finant.

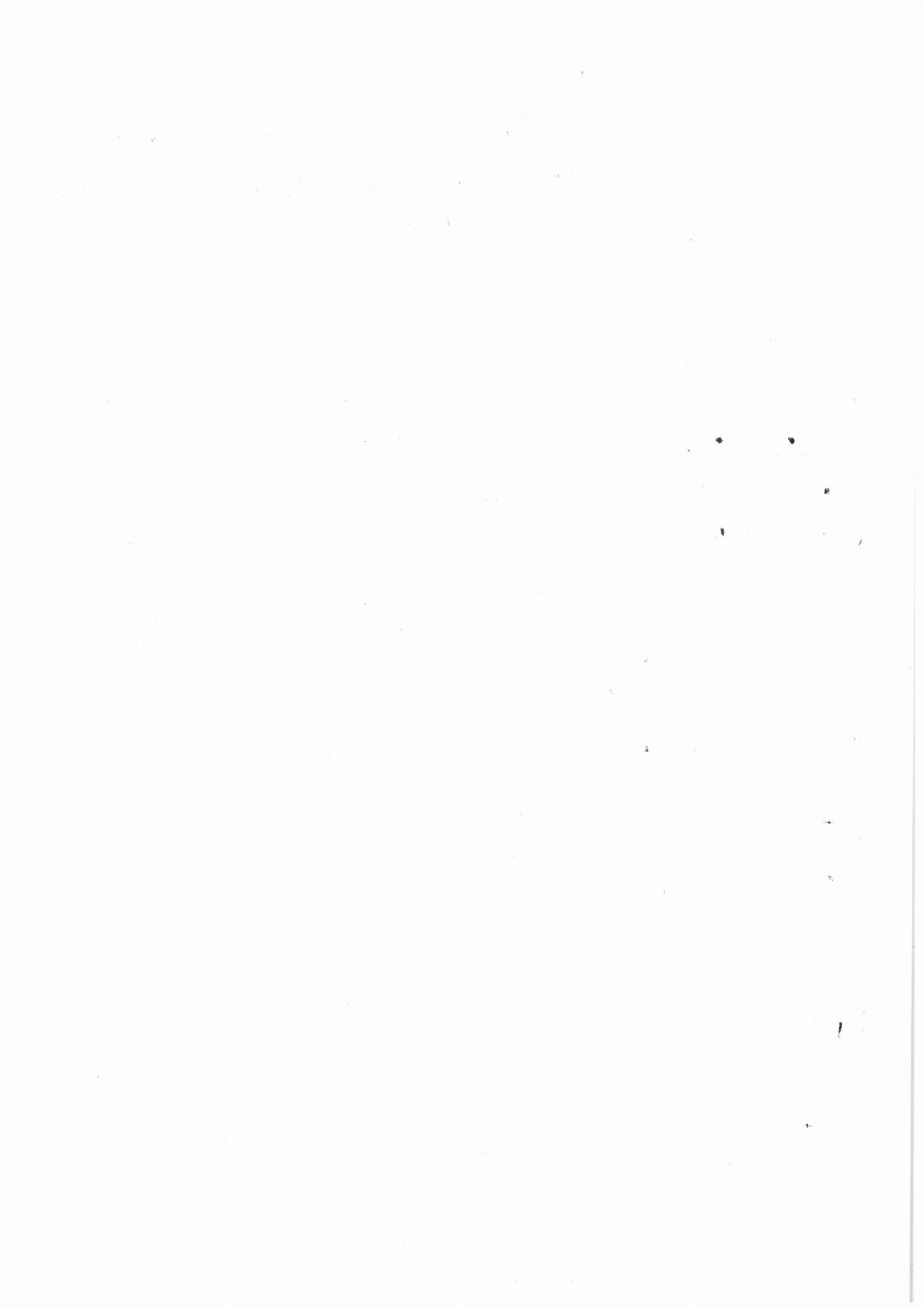
=> melition pas fusion en p granite
retant on ten uniquement permixtion heterogene
pour faire exp permixtion homogene il
faudrait des partic trop petites pour consider
la surfaa comme plane à l'echelle de l'atome.
dans l'espace on peut. Les model de G. Home
ont et valide dans l'espace => model de G. Hetero
possible

Desdrite

domaine de liquide en surface qui révèle les anisotropie de croissance des cristaux.

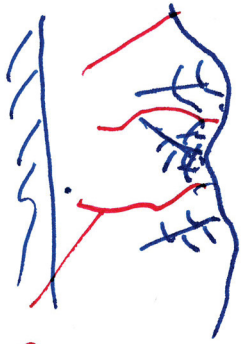


T_{eq} nivel de liquido
 P_b transfert de chaleur
 Fronte solidif 2 fases
 $\Rightarrow T_N$



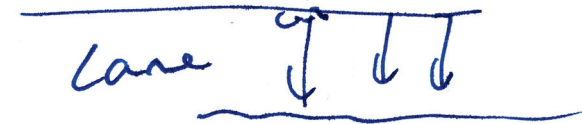
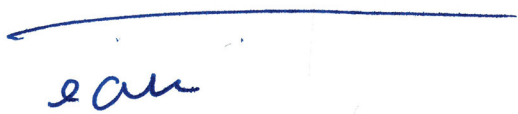
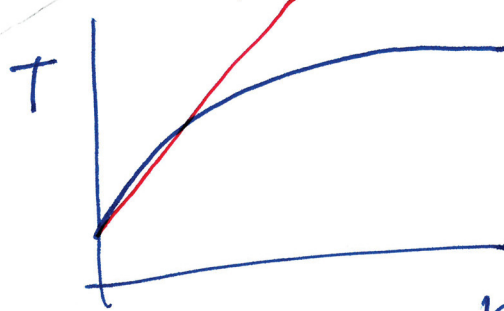
croissance colonnaire ~~est~~ réflexion faible
 => peu de branches latérales

(5)

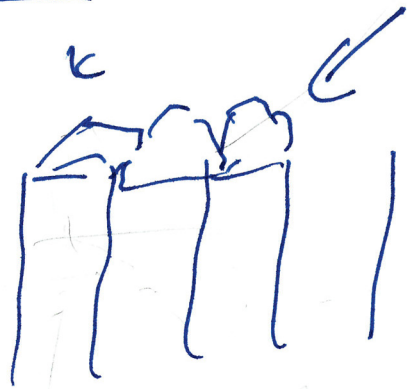


J. Grain

\sim fait plan



coûte Basaltique



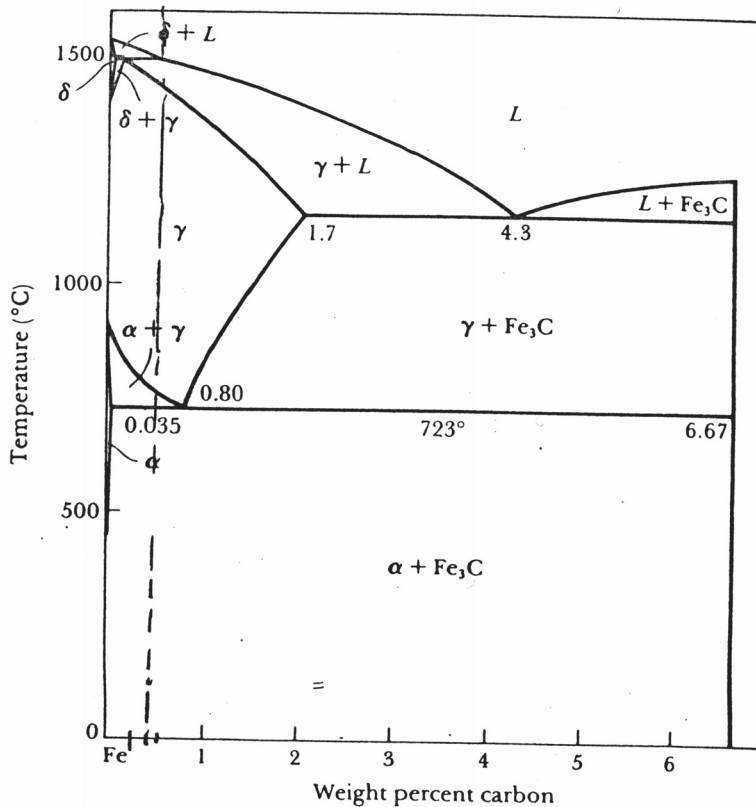
si il existe une impureté solide
 dans la zone de surfusion il
 peut y avoir germination hétérogène
 donc + de grains (ou grains)
 application aluminium en rogne de
 titane pour former oxyde de titane
 en réagissant avec l'air => appuies
 de grain pour coût aluminium

**Examen de DESS : Procédés
Janvier 2003
(1 h)**

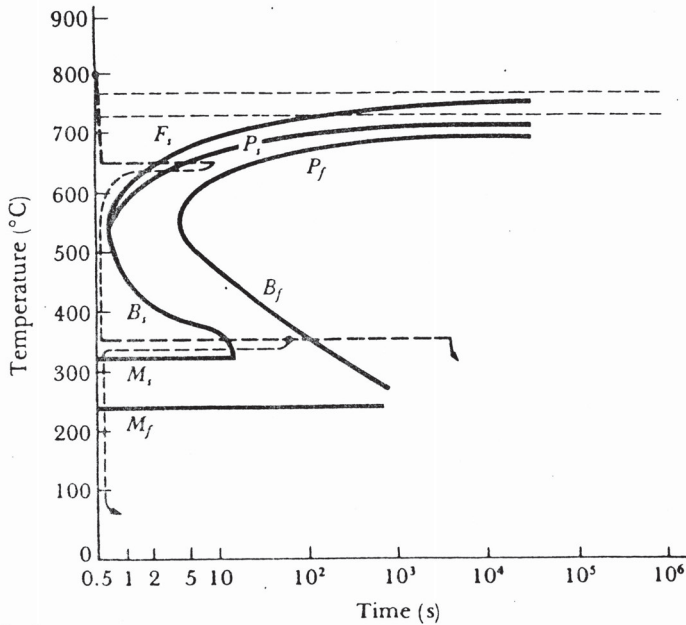
1) Quelle différence y-a-t-il entre une nucléation homogène et une nucléation hétérogène lors du passage liquide solide. Indiquer pourquoi en présence d'une paroi la nucléation hétérogène est la plus probable. Qu'est-ce que la surfusion et pourquoi est-elle nécessaire pour une croissance colonnaire ou dendritique. Qu'est-ce que le phénomène de recalescence. Dans l'expression du rayon critique pour la nucléation $r^* = 2 \sigma / \Delta G_v$ que représentent σ et ΔG_v . Quelle relation existe entre la température de fusion T_f , la chaleur latente de fusion L_f , la température de surfusion T_s et ΔG_v en numérique : $T_m = 1\ 358\ K$, $T_s = 1\ 086$, $L_f = 1\ 628 * 10^6\ J/m^3$, $\sigma = 177 * 10^{-3}\ J/m^2$. Démontrer que $r^* = 10,85 * 10^{-10}\ m$. Si le matériau est cubique face centrée avec un paramètre de maille de $3,615 * 10^{-10}\ m$ calculer le nombre de cellules unités dans un rayon critique et le nombre d'atomes

2) Comment varie le coefficient de diffusion avec la température. En quelle unité s'exprime-t-il. Qu'est-ce que la 2^e loi de Fick. Dans la fonction erf qui la représente (évolution des concentrations avec x/A où x est la distance quelle est l'expression de A ? Quelle conséquence peut-on en tirer quant à la relation longueur de diffusion, temps, température ?

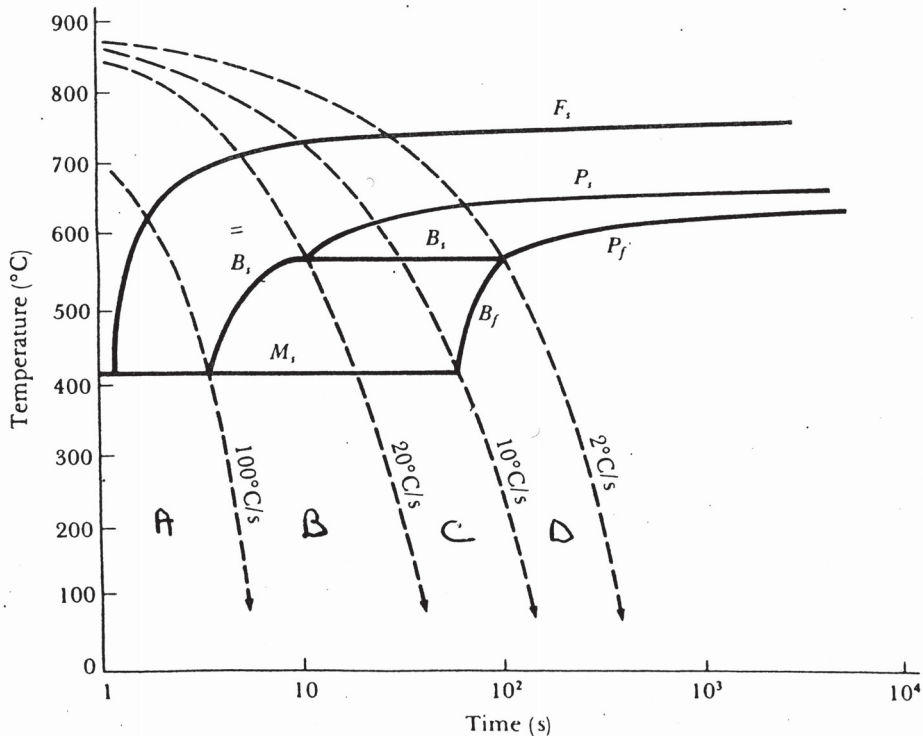
3) Commenter le diagramme fer-carbone ci-dessous et expliquer ce que l'on verra apparaître pour 0,4 % pds de C lorsque la température décroît de 1 600° C à 300° C avec un refroidissement très lent. Ne pas oublier d'indiquer ce que sont l'austérite γ , les ferrites δ et α , la perlite. Avec un refroidissement lent peut-on rencontrer de la bainite.



1) Expliquer la courbe temps-température ci-dessous pour un acier 1050. Que va-t-on obtenir si l'on refroidit brutalement de 800°C à 650°C maintenu pendant 10 s puis refroidi rapidement à 350°C et maintenu à cette température pendant 60 s puis refroidi brutalement à nouveau à 80°C. Qu'aurait-on obtenu si la température de 350°C avait été maintenue 3 600 s avant d'être abaissée à 80°C.



2) Expliquer pourquoi cette courbe n'est pas réaliste et pourquoi on utilise de préférence la courbe vitesse de refroidissement-temps comme celle représentée ci-dessous



3) Expliquer ce que l'on obtient en A, B, C, D. Quels procédés sont utilisés pour obtenir ces quatre courbes de refroidissement.

Molécules et agrégats

Les agrégats déposés : des briques pour construire des nanostructures

Lorsque l'on dépose des atomes sur une surface, ils s'agrègent entre eux pour former des particules, des agrégats. La déposition, sur des surfaces, d'agrégats libres préformés ouvre à la physique de la croissance des couches minces de nouvelles possibilités, notamment pour engendrer des morphologies inédites. Le schéma de nucléation et croissance développé pour la déposition d'atomes doit être revu pour tenir compte du nouveau degré de liberté qu'est la taille de l'agrégat libre déposé.

CONTEXTE HISTORIQUE

Le dépôt d'atomes ou de molécules sur des substrats a donné naissance à de nombreuses applications visibles dans la vie quotidienne : micro-électronique, pots catalytiques, stockage magnétique... Sous la pression du monde industriel, la recherche fondamentale s'est penchée sur l'étude du problème général de la croissance de couches par dépôts d'atomes sur des substrats. On parle de « couches minces » quand l'épaisseur des dépôts est de dimension atomique. Les difficultés techniques dans ce domaine tiennent à la dimension d'espace réduite et à la contamination par l'oxygène de l'air des surfaces et des espèces déposées, notamment dans le cas du silicium, qui est extrêmement réactif.

Depuis le début des années 70, le développement des techniques d'ultra-vide et l'accroissement des performances des outils d'analyse des surfaces ont permis de résoudre ces difficultés et d'aborder l'étude systématique des processus de croissance de couches atomiques par déposition. L'étape suivante a consisté à rendre

compte de la multitude des observations, croissance couche atomique par couche atomique ou, au contraire, croissance de particules individuelles, chacune de forme compacte ou ramifiée, etc., en introduisant le minimum de concepts de physique. Les processus de base ont été identifiés et intégrés dans un modèle, connu sous le nom de schéma de « nucléation et de croissance ». Les connaissances acquises sur les phénomènes physiques mis en jeu, obtenues parfois sur des cas d'école, donnent aujourd'hui naissance à des applications dans le monde industriel.

Le dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse est apparu vers la fin des années 80 comme une technique complémentaire à la déposition d'atomes. Les agrégats présentent parfois des propriétés spécifiques distinctes de celles de l'atome et du solide massif correspondant. Par exemple, l'or massif est inoxydable mais devient réactif quand il se trouve sous forme d'agrégats. Certains métaux de transition n'exhibent des propriétés magnétiques que sous forme d'agrégats. L'idée fut alors de transférer ces propriétés spécifiques aux couches minces en faisant croître celles-ci par dépôt d'agrégats préformés. Cependant, une fois qu'ils sont déposés, les agrégats migrent sur le substrat, s'agglomèrent entre eux et donnent

naissance à des structures à la morphologie complexe, tout comme le font les atomes. Pour expliquer ce que l'on observe, on transpose aux agrégats dans une première approximation le schéma de nucléation et croissance en considérant les agrégats comme des « super-atomes » (figure 1). Seule change l'échelle de taille de l'entité individuelle, le monomère, atome d'un côté ou agrégat de l'autre. Cette approximation a été en partie validée par des travaux menés par d'autres groupes que le nôtre, mais nous verrons qu'il est nécessaire d'adjoindre quelques ingrédients de physique pour rendre plus complet ce schéma. Dans notre travail, nous avons étudié le cas modèle d'agrégats d'antimoine déposés sur des surfaces de graphite maintenues à température ambiante. Cela permet d'observer une grande variété de phénomènes et de dégager les concepts physiques spécifiques aux dépôts d'agrégats. Nous verrons en conclusion que les nouvelles morphologies que nous obtenons ouvrent des perspectives de recherches fondamentales et appliquées dans de nombreux domaines.

NUCLÉATION ET CROISSANCE : L'OBSERVATION CHRONOLOGIQUE D'UN DÉPÔT

La figure 1 schématise la chronologie d'un dépôt d'atomes. Les

– Laboratoire Aimé-Cotton, UPR 3321 CNRS, université Paris-Sud, bât. 505 91405 Orsay cedex.

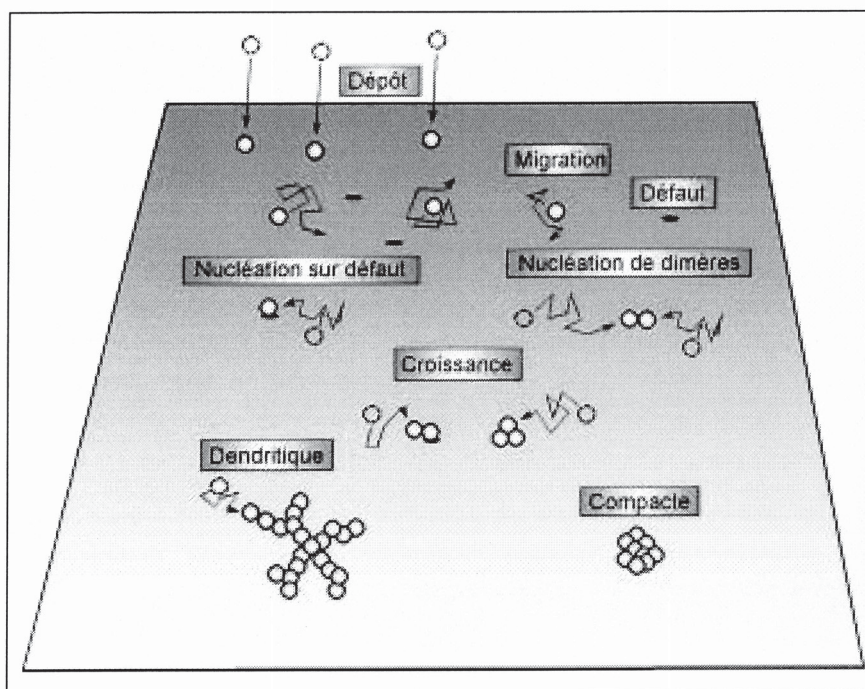


Figure 1 - Schéma du formalisme de nucléation et de croissance. Les étapes successives lors d'un dépôt d'atomes sont : le dépôt, la diffusion, la nucléation et la croissance des îlots. Les sphères modélisent les agrégats ou les atomes.

atomes sont déposés les uns après les autres en des positions aléatoires de la surface. Ils migrent ensuite selon un « mouvement brownien » au cours duquel ils passent d'un site atomique à un site voisin. Il se forme alors sur le substrat un gaz bidimensionnel d'atomes en mouvement : les adatoms. On entre ensuite dans la phase de nucléation pendant laquelle ce gaz se condense en particules polyatomiques ou « îlots », autour de germes qui se créent quand certains adatoms s'immobilisent sur la surface. Il y a, sur la surface, des défauts qui sont des sites d'accueil possibles, parce qu'ils présentent un puits de potentiel plus profond dont l'origine est variée : atomes manquants (lacunes), marches, impuretés absorbées... Quand un adatome « tombe » dans un défaut, il y est en général piégé indéfiniment. Cela donne lieu à une nucléation dite hétérogène, dans laquelle un agent extérieur est responsable de la formation des germes.

Une autre possibilité est qu'un adatome en rencontre un autre au

cours de sa migration. Il se forme alors une molécule à deux atomes, dont le coefficient de diffusion est considérablement réduit par rapport à celui du monomère, de sorte que l'on peut considérer ce dimère comme immobile. Le processus alimente une voie de nucléation dite homogène, dans laquelle le dimère constitue le germe initial.

On entre ensuite dans une étape de croissance où les adatoms libres s'agrègent aux germes fixes créés. La thermodynamique nous assure que dans la majorité des conditions expérimentales, les molécules de plus de deux atomes ne se dissocient pas. Ainsi, les germes grossissent irréversiblement et la proportion de la phase condensée s'accroît. Dans le cas des surfaces, le terme de nucléation regroupe une notion de fixation des germes ainsi qu'un concept thermodynamique de transition de phase. En phase gazeuse, pour laquelle il n'y a pas de fixation à considérer, un exemple de nucléation hétérogène est la formation de

gouttes d'eau ou de cristaux de neige autour de poussières microscopiques dans les nuages. Par ailleurs, le fonctionnement de notre source d'agrégats libres constitue un exemple de nucléation homogène.

Pour rendre compte de la forme individuelle des particules, on introduit les interactions entre les atomes et le substrat. De leurs intensités et des rapports entre elles dépend la possibilité pour un atome collé sur l'îlot de diffuser le long de sa périphérie pour trouver un site plus favorable, mais aussi de se détacher de la surface dans le cas de la croissance tridimensionnelle. Les possibilités sont très nombreuses. Dans le cas général, plus l'interaction avec le substrat diminue, plus la croissance est tridimensionnelle. Dans le cas extrême où la diffusion périphérique est interdite et où les adatoms restent collés sur le substrat, la croissance est ramifiée ou dendritique et les îlots s'appellent alors des dendrites. Le modèle « Diffusion Limited Aggregation » (DLA) permet la simulation de la croissance d'îlots dans un tel cas (encadré). Dans cette situation, la croissance est strictement bidimensionnelle. Nous verrons que ce modèle, en première approximation, s'applique bien aux dépôts d'agrégats.

La surface peut être observée à la fin du dépôt avec un microscope. Tout le problème est de remonter à la chronologie des processus de nucléation et de croissance grâce à la seule observation du résultat final. Ce qui nous permet d'établir un ordre chronologique est la relative petitesse du temps de diffusion moyen t_D que met chaque adatome à trouver son îlot. Ce temps s'obtient à l'aide des valeurs typiques des densités d'îlots et des coefficients de diffusion. Dans les conditions expérimentales habituelles, on trouve que t_D est de l'ordre de la seconde alors que le temps total du dépôt est de l'ordre de quelques minutes.

Dans le cas d'une nucléation sur défauts, t_D est aussi le temps moyen mis par un agrégat pour trouver un

défaut. C'est seulement au début du dépôt, quand les îlots ne sont pas encore formés, que les adatoms doivent trouver un défaut de la surface ou un autre adatome pour former un îlot. Lorsque le nombre d'atomes déposés (que l'on appelle la « couverture ») augmente, la densité d'îlots croît encore, mais on atteint rapidement un régime saturé. Aucune nouvelle particule n'est créée, car les adatoms se collent préférentiellement à un îlot déjà formé et l'on n'assiste plus qu'à un processus de croissance. La densité d'îlots est alors la densité d'îlots à saturation, notée N_s .

En résumé, les étapes de nucléation et de croissance sont successives. L'observation de plusieurs substrats avec des couvertures croissantes renseigne donc sur la croissance des îlots comme si l'on prenait des clichés successifs du même substrat au cours du même dépôt.

EXPÉRIENCE

Pour connaître en détail les mécanismes de diffusion, de nucléation et de croissance dans le cas des dépôts d'agrégats, nous avons observé des substrats de graphite en faisant varier non seulement la couverture mais aussi la taille des agrégats déposés. L'ensemble expérimental est composé d'une source d'agrégats, d'une enceinte de dépôt et de deux microscopes pour l'imagerie des échantillons. Il fonctionne sous ultra-vide ($P \leq 10^{-7}$ Pa) à l'exception du transfert vers le microscope électronique qui est fait à l'air.

La source d'agrégats fonctionne sur le principe d'une cocotte-minute. Dans un tel ustensile, la vapeur d'eau est maintenue sous pression par la soupape. Lorsqu'on la libère en ôtant le bouchon, elle est libérée dans l'atmosphère, produisant ce que l'on appelle abusivement un « jet de vapeur », constitué en réalité de fines gouttelettes d'eau. Leur formation est le résultat de processus de nucléation homogène et de croissance

de d'agrégats d'eau lors de la détente. Pour obtenir des agrégats d'antimoine, le principe est le même. L'antimoine se présente sous forme de grains métalliques de quelques millimètres de diamètre qu'on place dans un creuset. La vapeur d'antimoine, produite par chauffage par effet Joule, est mélangée avec un gaz porteur inerte (hélium-argon). L'ensemble est refroidi à la température de l'azote liquide, ce qui produit la condensation. La distribution de taille des agrégats est mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol. On modifie la taille moyenne $\langle n \rangle$ des agrégats produits en faisant varier les paramètres de contrôle de la source : pression des gaz porteurs, température du creuset, débit d'antimoine de la source grâce au diamètre du diaphragme de sortie. $\langle n \rangle$ peut varier entre quelques dizaines et plusieurs milliers d'atomes pour une dispersion de l'ordre de $\pm 25\%$ environ. Le débit de matière de la source est mesuré par une balance à quartz escamotable placée à la position future de l'échantillon qui recevra le dépôt. Elle nous fournit une valeur de la couverture sur la surface après multiplication par le temps de dépôt. On l'exprime en densité surfacique d'atomes (m^{-2}), en épaisseur équivalente (nm) ou en nombre de monocouches atomiques (MC). Pour l'antimoine, 1 MC correspond à une densité d'atomes de $1,05 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ et à une épaisseur équivalente de 0,312 nm.

La technique d'imagerie des surfaces la plus utilisée dans le monde est la microscopie électronique en transmission (désignée par l'acronyme anglais TEM, pour « Transmission Electron Microscopy »). Dans ce travail, nous avons plus particulièrement utilisé la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM, pour « Scanning Transmission Electron Microscopy »). Elle atteint des résolutions de l'ordre du nanomètre et permet une cartographie de l'épaisseur des îlots à la même échelle.

Nous avons aussi utilisé un microscope à effet tunnel (STM, pour « Scanning Tunneling Microscope ») qui établit un courant électrique par effet tunnel entre une pointe métallique très fine et la surface après établissement d'une différence de potentiel. Ce microscope est plus puissant et permet d'obtenir la résolution atomique dans le cas de surfaces bien planes. Dans le cas de surfaces avec des reliefs du même ordre de grandeur que la taille de la pointe (quelques nanomètres), les images sont difficiles à interpréter et la résolution chute dramatiquement.

Les substrats utilisés sont des graphites monocristallins. Le graphite est une phase du carbone composée de feuillets plans empilés les uns sur les autres et faiblement liés entre eux. À l'intérieur d'un feuillet, la liaison entre les atomes de carbone est très forte et ils s'arrangent suivant un réseau en nid d'abeille (figure 2A). Après avoir enlevé par clivage les derniers feuillets exposés à l'air et aux dépôts précédents, on chauffe le graphite à 600°C pendant plusieurs heures sous ultra-vide pour éliminer les molécules d'impuretés physisorbées. Après une telle préparation, la surface de graphite présente de larges terrasses plates à l'échelle atomique sur des étendues de plusieurs centaines de nanomètres. La distance entre atomes à l'intérieur d'un feuillet est de 0,142 nm. Dans une image STM, une légère interaction électrostatique entre les orbitales atomiques des atomes qui possèdent un voisin immédiat dans le feuillet sous-jacent fait qu'ils ne contribuent pas au courant tunnel. On ne voit que les atomes sans voisin qui s'agencent selon un réseau triangulaire dont le pas est de $0,142 \text{ nm} \times \sqrt{3} = 0,246 \text{ nm}$ (figure 2B).

DIFFUSION DES AGRÉGATS ET CROISSANCE DES ÎLOTS

La figure 3 représente des images de STEM à faible grandissement de différents dépôts d'agrégats pour

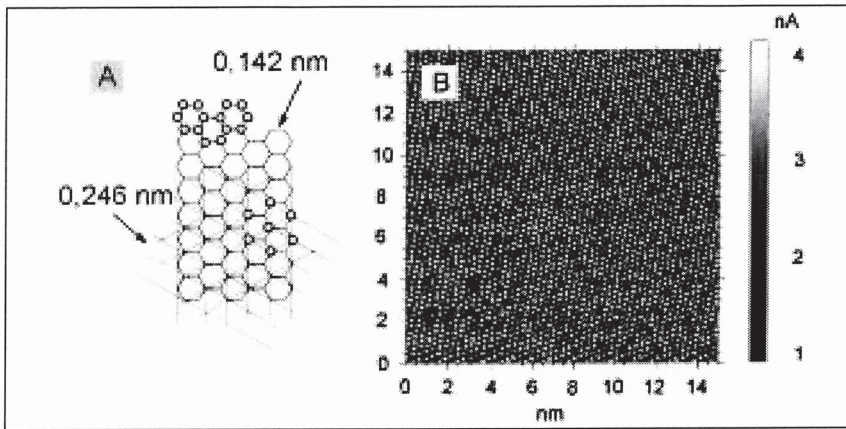


Figure 2 - A : agencement des atomes de carbone à l'intérieur d'un feuillet de graphite (0,142 nm entre atomes) et des atomes vus en microscopie à effet tunnel STM (0,246 nm). **B :** image de STM des échantillons de graphite. Le STM mesure le courant tunnel à altitude constante, l'échelle est une échelle de courant.

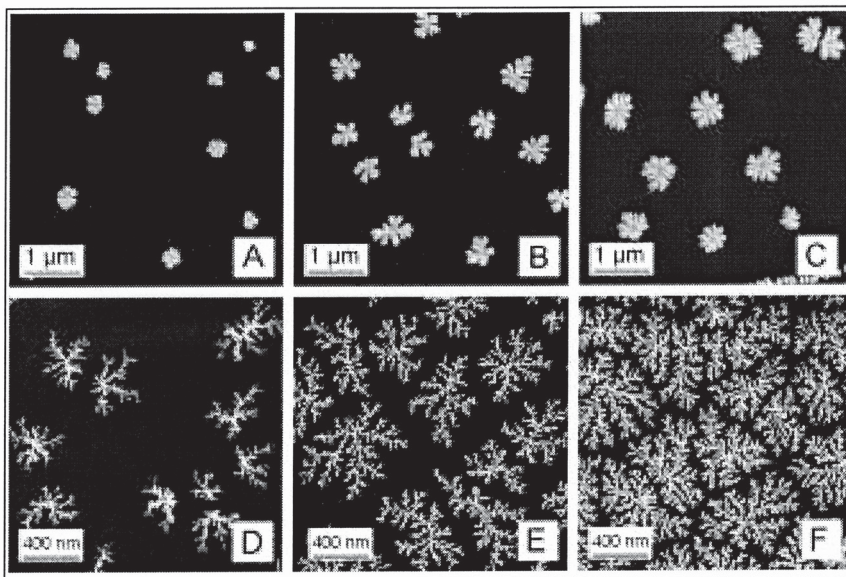


Figure 3 - Dépôts d'agrégats d'antimoine Sb_n sur graphite. ABC : $\langle n \rangle \leq 90$, couverture A : 0,5 MC, B : 1,8 MC, C : 2,6 MC. DEF : $\langle n \rangle \geq 500$, couverture D : 0,5 MC, E : 0,95 MC, F : 1,32 MC. La croissance des îlots est dendritique. La largeur des bras et la densité d'îlots varient avec la taille des agrégats déposés mais pas avec la couverture.

deux tailles moyennes d'agrégats et plusieurs couvertures. On peut observer sur ces images que lorsque la couverture augmente, chaque îlot grossit en s'étalant tout en maintenant des bras de largeur constante. Nous nous trouvons bien dans la phase de croissance pure puisque la densité d'îlots reste constante, égale à N_s .

On observe dans chaque image des îlots bien individualisés et ramifiés, les dendrites, qui comprennent

chacune environ $8 \cdot 10^3$ ($\langle n \rangle \leq 500$) et $3 \cdot 10^5$ agrégats ($\langle n \rangle \geq 90$). La forme de ces îlots est la preuve directe de la migration des agrégats sur la surface. Ce résultat surprend puisque les agrégats ont une taille supérieure à celle du dimère d'atomes, réputé être le germe immobile des dépôts atomiques. L'explication réside dans la très faible interaction de l'antimoine avec le graphite qui permet de telles amplitudes de mouvement.

Le coefficient de diffusion d'agrégats d'antimoine de 2 300 atomes sur du graphite a été mesuré de l'ordre de $3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ par un autre groupe. Si l'on adopte cette valeur pour les agrégats plus petits et la densité d'îlots de quelque 10^{12} m^{-2} , cela donne un temps de diffusion t_D de l'ordre de quelques secondes, ce qui justifie l'ordre chronologique esquissé précédemment. Nous aurons besoin au paragraphe suivant d'estimer l'intervalle de temps ΔT séparant deux arrivées d'un agrégat en un point donné d'un îlot. En divisant le temps total de dépôt par le nombre moyen d'agrégats constituant un îlot, nous estimons la durée qui sépare l'arrivée de deux agrégats sur un îlot de l'ordre de quelques millisecondes. Pour en déduire ΔT , il faut multiplier ce temps par le rapport du périmètre d'un îlot typique par le diamètre d'un agrégat. On trouve que ce temps vaut de l'ordre de la seconde.

MORPHOLOGIE D'UN ÎLOT

La forme dendritique des îlots fait penser au modèle DLA qui rend bien compte de la forme globale et de la dimension fractale dans le cas des grands agrégats déposés (encadré). Cependant, ce modèle n'explique pas la valeur de la largeur des bras des dendrites, notamment pour les petits agrégats déposés. Pour des tailles de 90 atomes, soit des sphères de 2,2 nm de diamètre, on obtient des îlots à larges bras (50 à 110 nm). Pour des tailles d'environ 500 atomes, soit des agrégats de 3,8 nm de diamètre, les dendrites ont des bras plus fins (4 à 12 nm). Il faut raffiner le modèle DLA, car nous ne pouvons pas remettre en cause l'origine diffusionnelle des dendrites, qui est une hypothèse fondatrice du modèle. L'explication réside dans la structure malléable des agrégats. Lorsqu'un agrégat touche un îlot en cours de croissance, tous deux tendent à former un objet unique ayant la forme d'équilibre la plus compacte possible par des mouvements

des atomes le long de la périphérie de l'îlot. On peut estimer la durée caractéristique τ de ce processus à partir du coefficient de diffusion atomique et du nombre d'atomes impliqués. τ croît extrêmement rapidement avec la taille des agrégats, entre la picoseconde pour quelques atomes et plusieurs secondes pour les grandes tailles. L'arrivée d'un autre agrégat au même endroit de l'îlot après un intervalle de temps ΔT , en doublant le nombre d'atomes à redistribuer, conduit à une augmentation du temps de relaxation qui se trouve dans les faits bloquée. Faire varier la taille des agrégats permet de passer d'un régime, où la reconstruction est rapide pour les petites tailles d'agrégats déposés ($\tau \leq \Delta T$), à un régime où elle devient négligeable pour les grandes tailles d'agrégats déposés ($\tau > \Delta T$). Dans ce dernier cas, la largeur des bras est presque égale à la taille des agrégats déposés. Il y a égalité stricte pour des agrégats d'environ 2 300 atomes pour lesquels la restructuration est absente.

La reconstruction est un processus tridimensionnel qui tend à épaissir les îlots. L'analyse quantitative des épaisseurs des îlots donne une épaisseur d'environ 10 à 12 nm pour $\langle n \rangle = 90$ et 2,5 à 3 nm pour $\langle n \rangle = 500$. Retenons pour la suite que déposer des petits agrégats donne naissance à des dendrites plus épaisses.

NUCLÉATION

N_s est mesurée en divisant le nombre d'îlots par la surface totale qu'ils occupent. Sur les images de la figure 3 (A, B et C), on dénombre ~ 11 îlots pour une surface de $5 \times 5 = 25 \mu\text{m}^2$, soit environ $N_s \simeq 4 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ pour $\langle n \rangle = 90$. Dans les images D, E et F, on en compte le même nombre mais pour une surface de $2 \times 2 = 4 \mu\text{m}^2$ soit $N_s \simeq 2,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ pour $\langle n \rangle = 500$. Nous pouvons extraire cette donnée de chaque image enregistrée

et en faire la moyenne. Les valeurs de N_s que nous avons obtenues en fonction de $\langle n \rangle$ sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

On a vu en introduction que deux types de nucléation existent dans le cas des dépôts d'atomes. On peut imaginer dans notre cas qu'un îlot se crée lorsqu'un agrégat trouve un défaut ou un autre agrégat. La compétition entre les deux types de nucléation dépend de la densité du gaz bidimensionnel d'agrégats en mouvement, donc du flux de dépôt F . Dans le cas d'une nucléation homogène, N_s augmente avec F . Dans le cas d'une nucléation hétérogène, N_s est invariante avec F et alors égale à la densité de défauts. Dans notre expérience, aucune variation de N_s avec F n'a pu être mise en évidence pour des agrégats déposés d'une taille comprise entre 4 et 300 atomes, ce qui prouve une nucléation sur défauts. Pour des agrégats de taille supérieure, on observe une légère dépendance de N_s avec le flux de dépôt, ce qui signifie que des événements de nucléation homogène viennent augmenter la densité d'îlots.

Les défauts du graphite sont dus aux conditions de préparation et sont intrinsèques à ce substrat. Il n'y a aucune raison *a priori* que la densité de défauts dépende de la taille des agrégats déposés. Comme N_s croît avec $\langle n \rangle$ (tableau), cela signifie simplement que les agrégats sentent différemment les défauts selon leur taille. Autrement dit, la taille des agrégats est une sonde sélective des défauts de surface du graphite. Le temps d'acquisition d'une image STM de l'ordre de plusieurs minutes fait qu'il n'est pas possible de trouver un défaut dans un temps de mesure raisonnable. Des expériences complémentaires ainsi que des tra-

vaux menés par d'autres groupes nous font penser que les défauts en question sont constitués par des impuretés issues du vide résiduel, qui s'intercalent entre les deux derniers feuillets des graphites lors de la longue période de chauffage préalable au dépôt. Ce type de défauts possède une distribution de taille et d'importance quasi uniforme.

CONSTRUCTION DE NOUVELLES MORPHOLOGIES

Nous avons déposé des agrégats de tailles différentes au cours de la même expérience pour construire des morphologies inédites.

C'est ce qui est illustré figure 4A où nous avons déposé d'abord des agrégats de 90 atomes puis des agrégats de 300 atomes. Comme on peut s'y attendre, on observe la croissance de dendrites à bras larges et épais (premier dépôt) puis la croissance de bras fins (deuxième dépôt) sur ces îlots. On a en quelque sorte composé les images de la figure 3. On observe aussi que des nouveaux îlots sont apparus lors du deuxième dépôt. Ce n'est pas étonnant car les agrégats plus gros sont plus sensibles aux défauts que les petits agrégats. La croissance sur les défauts linéaires du graphite fait l'objet du même effet sélectif de taille. En haut à droite de la figure 4A, on peut observer un alignement d'agrégats ainsi qu'une croissance dendritique perpendiculaire à bras fins. Il s'agit d'une marche du graphite que les gros agrégats du deuxième dépôt ont décorée, alors qu'elle avait été laissée libre après le premier dépôt. D'autres défauts linéaires décorés dès le premier dépôt sont clairement visibles sur les bords gauche et droit de cette image.

Tableau - Densité d'îlots à saturation N_s en fonction de la taille moyenne des agrégats déposés $\langle n \rangle$

$\langle n \rangle$	4	90	300	500	750	1 400
$N_s (\times 10^{12} \text{ m}^{-2})$	$0,20 \pm 0,15$	$0,33 \pm 0,20$	$1,8 \pm 0,70$	$3,3 \pm 1,1$	$5,1 \pm 2,0$	$8,4 \pm 3,5$

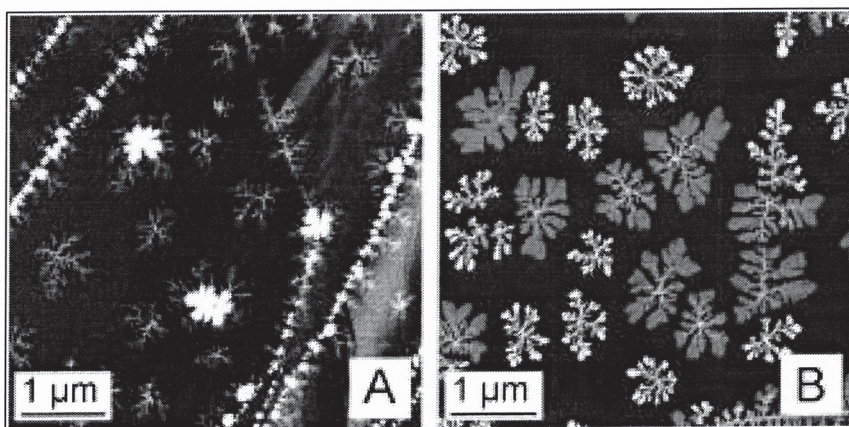


Figure 4 - Dépôts successifs d'agrégats d'antimoine avec deux tailles moyennes différentes. A : on dépose d'abord 2,0 MC d'agrégats Sb_{90} puis 1,0 MC de Sb_{300} . De nouveaux îlots apparaissent lors du deuxième dépôt et les marches sont décorées sélectivement suivant la taille des agrégats déposés. B : on dépose d'abord 0,5 MC d'agrégats de 300 atomes puis 2,0 MC d'agrégats de 90 atomes. L'effet du deuxième dépôt est de décorer différemment les dendrites de cœur, soit par des extrémités compactes et épaisses, soit par des pellicules étendues et plates.

En première approximation, un défaut est considéré comme un piège infiniment profond pour les espèces diffusantes, quelle que soit leur taille. La première idée qui vient alors pour introduire l'effet de la taille consiste à invoquer une différence dans la profondeur du puits énergétique de chaque défaut, ces derniers agissant comme un tamis à trous de taille variable. En ce qui concerne les marches du graphite, la profondeur du puits de potentiel est proportionnelle à la hauteur de la marche, c'est-à-dire au nombre de feuilletts la composant. Une étude complémentaire réalisée à l'aide du microscope à effet tunnel montre que les marches d'une hauteur monoatomique piègent les agrégats de 300 atomes. Ce pourrait être le cas de la marche en haut à droite de la figure 4A tandis que les défauts linéaires latéraux ont une hauteur plus élevée. Cette vision ne cadre pas avec l'uniformité des défauts sur les terrasses observée par ailleurs. On peut alors proposer une vision dynamique du phénomène de nucléation sur défaut pour introduire différemment l'effet de taille. Imaginons cette fois que le temps de résidence des agrégats sur un défaut t_R ne soit pas infini et qu'il augmente avec la taille des agrégats. Si

ce temps est suffisamment long pour qu'un autre agrégat touche l'espèce piégée sur le défaut au cours de son mouvement de diffusion, il se formerait alors un dimère. Celui-ci aurait un temps de piégeage augmenté qui permettrait à un troisième agrégat d'arriver sur ce germe stable en naissance, et ainsi de suite jusqu'à former un cœur de dendrite. Pour les petits agrégats $t_R < \Delta T$, tous les défauts ne sont pas vus tandis que pour les gros agrégats $t_R > \Delta T$, et tous les défauts sont décorés. Dans ce cas, la densité d'îlots à saturation atteindrait la valeur maximale donnée par la densité de défauts. Expérimentalement, le tableau ne reflète pas cette tendance puisque la nucléation homogène vient perturber les données en créant des îlots supplémentaires pour des agrégats d'une taille supérieure à 500 atomes.

En réalisant l'expérience inverse (figure 4B), on observe des dendrites à bras fins décorés d'extrémités compactes et épaisses (niveau de gris proche du blanc) comme attendu. On s'aperçoit néanmoins que deux morphologies coexistent sur la surface. Lors du deuxième dépôt, certaines fractales de cœur ont été décorées par de larges pellicules très étendues et moins épaisses (niveau de gris foncé). La mesure des hauteurs montre que

ces terminaisons sont plates et d'une épaisseur de l'ordre de 1,9 nm pour un cœur de 2,5 à 3 nm. Une étude par diffraction d'électrons montre que ces zones sont cristallisées avec une maille en accord avec le réseau graphite sous-jacent, signe d'une plus forte interaction avec la surface à cet endroit. Le caractère cristallin de ces extrémités peut s'expliquer par la présence de germes cristallins dans la dendrite de cœur, dont l'origine réside dans la nature cristallographique du défaut origine. Cela perturberait le substrat en modifiant la force de l'interaction.

CONCLUSION - PROSPECTIVE

Ce travail sur un cas d'école met en lumière un certain nombre de phénomènes physiques nouveaux par rapport au dépôt d'atomes dont il faut tenir compte pour les dépôts d'agrégats. Nous observons une croissance ramifiée des îlots dont la largeur des bras est variable avec la taille des agrégats déposés. C'est le fruit de la compétition entre le temps de relaxation et l'intervalle de temps entre deux arrivées d'un agrégat en un point de l'îlot. Nous avons montré que la nucléation sur défauts dépend de la taille des agrégats déposés, ce qu'on explique en concevant un temps de résidence fini sur le défaut variable avec la taille des agrégats. L'ensemble des observations pourrait alors s'interpréter comme étant la manifestation de la compétition entre trois processus ayant chacun leur temps caractéristique. Munis de ces outils et de leur maîtrise, on construit des nouvelles formes d'îlots dans le domaine de taille du nanomètre, des nanostructures.

Les perspectives de recherches ouvertes sont nombreuses. Citons-en deux. L'absorption de la lumière visible par des petites particules d'argent compactes sur une surface varie avec leur taille. Cette propriété est déjà très exploitée dans la recherche sur les détecteurs de pho-

Encadré 1

MODÈLE « DIFFUSION LIMITED AGGREGATION »

Le modèle « Diffusion Limited Aggregation » (DLA) est un modèle numérique apparu en 1981. Son but est de simuler sur un ordinateur la génération de formes fortement ramifiées observées dans la nature : décharges électriques en étoiles, croissance de cristaux, de polymères, de colonies de bactéries... Dans sa version bidimensionnelle, on fixe au centre du plan un atome modélisé par un disque plein qui sert de germe de nucléation. On fait diffuser ensuite un autre atome depuis une position extérieure jusqu'à ce qu'il trouve le germe. Il s'arrête et s'y colle alors irréversiblement. On réitère l'opération pour un grand nombre d'atomes. Des bras d'une largeur atomique poussent alors sur l'atome central, puis des bras sur les bras, et ainsi de suite jusqu'à donner naissance à des structures ramifiées. Aujourd'hui facile à simuler sur un ordinateur personnel (figure 5B), ce modèle est encore beaucoup étudié pour les propriétés fractales des objets qu'il engendre. L'accord visuel avec les images expérimentales (figure 5A) est frappant et peut être rendu plus quantitatif en mesurant la dimension fractale D_f . Cette dernière relie le rayon d'un îlot R en fonction de la quantité de matière M qu'il contient suivant la loi : $M \propto R^{D_f}$. Pour un îlot sphérique bidimensionnel $M = \rho \cdot \pi R^2$, où ρ est la densité du matériau qui le compose et R son rayon, ce qui donne $D_f = 2$. Pour un îlot quelconque, on intègre le signal de l'image contenu dans des cercles concentriques de rayons croissants centrés sur l'objet. Dans un tracé en échelle logarithmique, une droite apparaît dont la pente est la dimension fractale (courbes de la figure 5). Dans le cas de notre simulation et de l'expérience, on trouve $D_f \approx 1,7$.

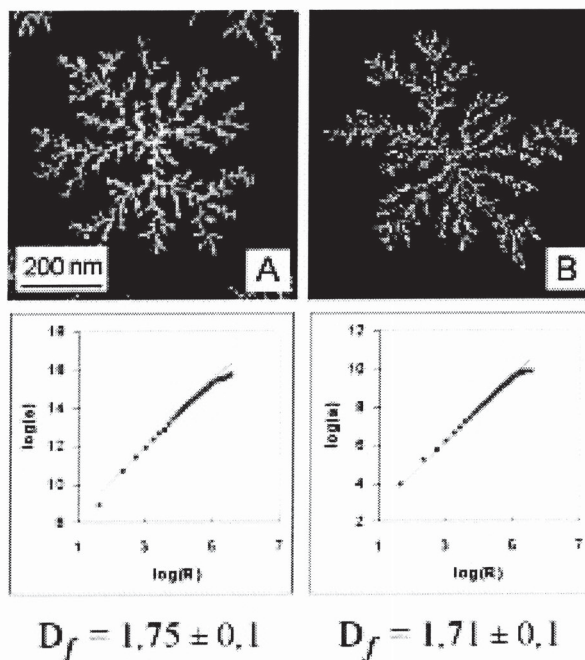


Figure - A : image de microscopie électronique de dépôt d'agrégats Sb_{500} sur graphite. B : îlot dendritique de 10 000 pixels générés par une simulation à base du modèle DLA sur un réseau carré. En bas, courbe donnant la masse M contenue dans le cercle d'intégration de rayon R . La pente de la droite donne la dimension fractale des objets $D_f \approx 1,7$.

tons ou pour l'élaboration de couches réfléchissant le rayonnement infrarouge pour le verre des pare-brise des voitures. L'absorption optique par des dendrites fractales d'argent est très peu étudiée et mal décrite par les modèles. Dans le domaine de la chimie, la catalyse hétérogène par les métaux nobles de certaines réactions se fait sur des petites particules de quelques atomes seulement. Le caractère réactif ne s'exprime qu'à des

échelles de taille du nanomètre et seulement sur des sites atomiques dotés d'un certain voisinage. La réactivité d'îlots dendritiques n'est pas connue du tout. Dans ces deux domaines, le dépôt d'agrégats est un outil qui permet de générer les formes d'îlots inédites pour aborder ces questions. Après une étape de recherche fondamentale que ce travail a en partie entamée, la phase d'exploitation est en instance de débiter.

Article proposé par :

Frédéric Carlier, frederic.carlier@lac.u-psud.fr

Travail réalisé avec C. Bréchnac, P. Cahuzac, C. Colliex, M. de Frutos, N. Feltin, N. Kébaïli, J. Le Roux, A. Masson et B. Yoon

POUR EN SAVOIR PLUS

Sur la physique des couches minces :

Villain (J.) et Pimpinelli (A.), « Physique de la croissance cristalline », Édition Eyrolles.

Sur la microscopie électronique :

Colliex (C.), *Collection Que sais-je ?*, « La microscopie électronique », Édition PUF.

Sur les formes fractales dans la nature :

Mandelbrot (B.B.), « Fractal Geometry of Nature », Édition Hardcover.

Chapitre V - La vitrification

V.1. La transition vitreuse

V.1.1 Description phénoménologique

V.1.2 Relation entre T_g et la température de fusion

V.1.3 Approche thermodynamique

V.1.4 Comportement relaxionnel du liquide près de T_g

V.2. Modèle cinétique de la vitrification V.2.1. La germination

V.2.2. Croissance cristalline

V.2.3. La vitrification

V.1. LA TRANSITION VITREUSE

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, les verres, qu'ils soient organiques ou inorganiques, présentent le phénomène de transition vitreuse. Avant d'aller plus avant dans l'étude de ces matériaux, il convient d'examiner de plus près ce phénomène.

V.1.1 Description phénoménologique

Un verre est le plus souvent obtenu par refroidissement d'un liquide. Une fois le verre formé, si on le soumet à un chauffage, on observe que diverses propriétés subissent un changement à une certaine température : densité, indice de réfraction, coefficient de dilatation linéaire, chaleur spécifique, viscosité, etc.. Cette température typique est appelée T_g . Il faut noter que T_g est caractéristique d'un verre ayant connu une certaine histoire thermique. Des verres de même composition, mais ayant été trempés depuis le liquide avec des vitesses de refroidissement différentes, n'auront pas le même T_g ; la figure V.1. symbolise un tel comportement : un même liquide refroidi avec des vitesses de trempes Q_1 , Q_2 , Q_3 , conduira à trois verres, de composition identique, mais présentant la transition vitreuse à T_{g1} , T_{g2} , T_{g3} .

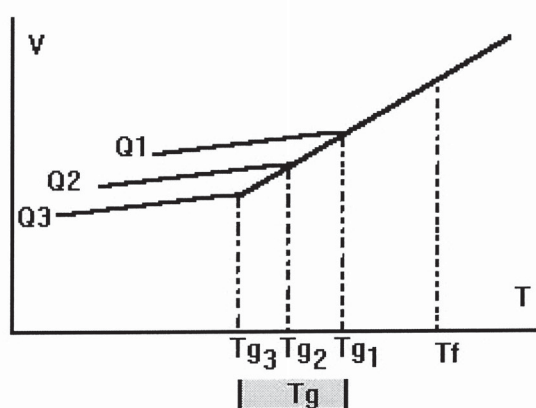
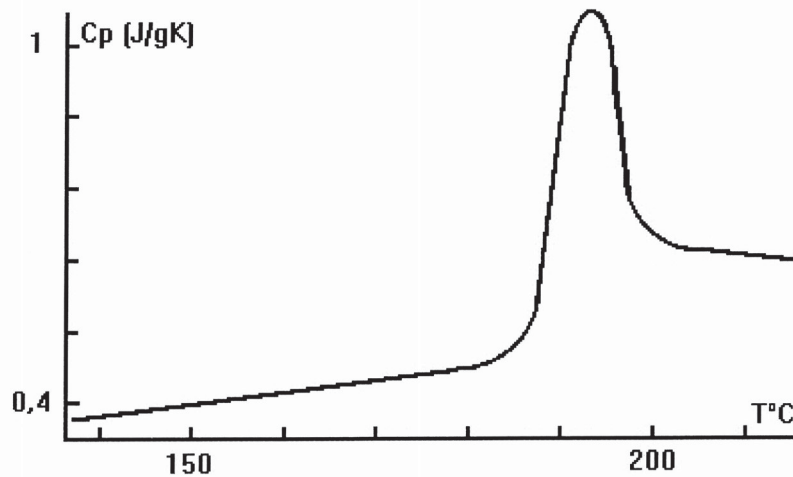


Fig. V.1. - Variation du volume spécifique d'un verre obtenu avec des vitesses de trempes différentes en fonction de la température.

A la température de transition vitreuse, les verres possèdent la même viscosité. Celle-ci est d'environ $10E13$ poise.

Fig. V.2.- Courbe DSC d'un verre du système TeO₂ - Ag₂O

Dans la pratique, T_g est mesuré par analyse thermique en suivant l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température. Deux méthodes sont mises en oeuvre : l'analyse thermique différentielle ou l'analyse calorimétrique différentielle (West, 1992). La figure IV.1. du chapitre précédent présentait une schématisation d'une telle analyse; la figure V.2. correspond à la variation du Cp d'un verre au voisinage du T_g (Zahra, 1992).

V.1.2 Relation entre T_g et la température de fusion

Le tableau V.1. réunit les T_g de différents verres organiques et inorganiques, le point de fusion correspondant ainsi que le rapport T_g/T_f. Ce dernier est d'environ 0,5 à 0,8 (Wong et Angell, 1976).

Verre	T _g (°K)	T _f (°K)	T _g /T _f
SiO ₂	1500	2000	0.75
verre à vitre	800	1000	0.71
B ₂ O ₃	500	723	0.72
Glycérol	180	291	0.64
Polyéthylène	163	483	0.40
ZnCl ₂	375	591	0.63

Tab. V.1. Relations entre T_g et T_f pour divers matériaux vitreux.

V.1.3 Approche thermodynamique

Soit un liquide soumis à un refroidissement; il pourra recristalliser en dessous de la température de fusion, T_f, ou conduire à un verre s'il n'a pas recristallisé avant T_g. La variation d'entropie du système est :

$$dS = \frac{C_p dT}{T} = C_p dn \quad ?$$

La figure V.3. représente la variation de la chaleur spécifique en fonction du logarithme de la température.

On démontre, qu'à une température T, inférieure à T_f, la différence d'entropie entre le verre et le cristal correspondant est

$$\Delta S = \frac{L_f}{T_f} - \int_r^v (C_{pl} - C_{ps}) \frac{dT}{T}$$

où L_f est la chaleur latente de fusion, T_f la température de fusion, C_{pl} et C_{ps} respectivement les chaleurs spécifiques du liquide et du solide.

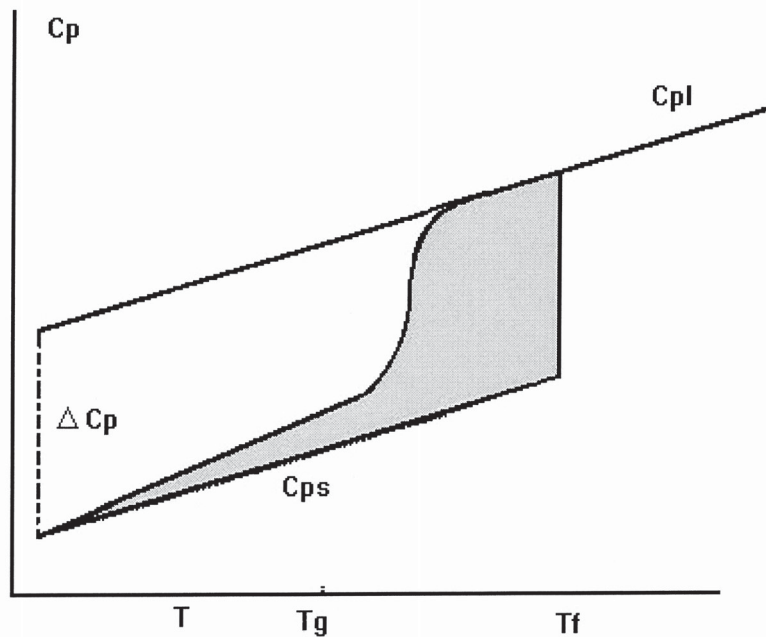


Fig. V.3. - Entropie excédentaire du verre par rapport au cristal

Le verre tentera de perdre cet excès d'entropie pour atteindre l'ordre du cristal. Mais à T_g , la viscosité est trop grande, la mobilité des espèces trop faible et le désordre correspondant à l'entropie excédentaire demeurera dans le matériau.

V.1.4 Comportement relaxionnel du liquide près de T_g

Dans l'état liquide, le C_p peut être scindé en deux parts :

$$C_{pl} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\text{vibr.}} + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\text{conf.}}$$

La première partie résulte des vibrations des entités qui constituent le liquide, l'autre de la position de ces entités les unes par rapport aux autres (configuration). L'ordre à courte distance dans le liquide étant très proche de celui du solide, il est logique de penser que les termes vibrationnels de l'équation précédente sont très voisins. Par contre, les configurations du solide et du liquide sont très différentes, le terme configurationnel du liquide étant beaucoup plus élevé que celui du solide. Lors du refroidissement, cet excès d'énergie est libéré, les entités se déplaçant au sein du liquide. Mais à T_g , la viscosité augmente brutalement, le temps de relaxation s'accroît, et le désordre configurationnel est gelé, l'équilibre correspondant à l'énergie minimum ne pouvant plus être atteint.

V.2. MODELE CINETIQUE DE LA VITRIFICATION

Il est important, à ce stade de l'étude, d'étudier pourquoi, dans certaines circonstances, il y aura formation d'un verre et non d'un cristal. Pour cela, on fait appel aux mécanismes de germination-croissance .

V.2.1. La germination

Lorsqu'un liquide est refroidi au-dessous de sa température de fusion, il aura tendance à cristalliser de façon à minimiser son énergie libre (Fig. V.4.).

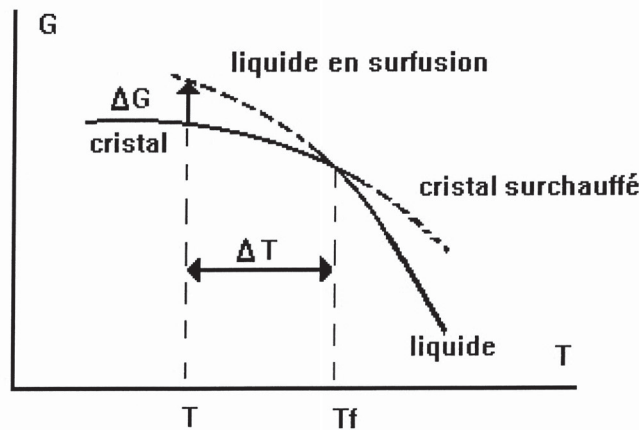


Fig. V.4. - Variation de l'énergie libre d'un composé liquide et solide près de la température de fusion.

Le phénomène de solidification n'est pas brutal; il commence par la formation au sein du liquide de petits agrégats appelés germes (Fig. V.5). La germination peut être homogène ou hétérogène. Dans le second cas, qui correspond en fait à la réalité expérimentale, la germination est entraînée par la présence d'impuretés solides ou, tout simplement, par le contact du liquide avec le récipient qui le contient.

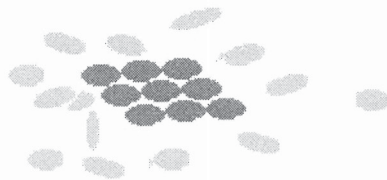


Fig. V.5. - Formation d'un germe.

Ces germes se forment et se dissolvent de façon continue. Pour une germination homogène, on détermine une vitesse de germination I ; elle correspond au nombre de germes formés par seconde et par unité de volume. A une température T , cette vitesse peut prendre la forme suivante :

$$I = \frac{Kn}{\eta} \exp\left(-\frac{16p \alpha^3 \beta}{3T_r (\Delta T_r)^2}\right)$$

où Kn est une constante,

eta, la viscosité du liquide,

alpha un paramètre sans dimension compris entre 1/4 et 1/2, suivant la nature du liquide,

beta = $\Delta H_f / T_f$, $T_r = T / T_f$, et $\Delta T_r = 1 - T_r$.

La représentation graphique de cette fonction montre que la vitesse de germination est très faible au voisinage de la température de fusion; les germes formés se redissolvent rapidement; cette vitesse est également faible loin de la température de fusion; la viscosité étant devenue importante, la diffusion des espèces au sein du liquide, diffusion nécessaire à la formation de germe, est devenue trop faible. C'est pour des températures intermédiaires que la vitesse de germination est importante.

V.2.2. Croissance cristalline

Quand des germes stables se sont formés, ils vont donner naissance à un cristal. Des atomes issus du liquide vont venir se placer sur les sites cristallographiques disponibles; d'autres, déjà localisés sur le cristal, vont repartir dans le liquide (Fig.V.6.).

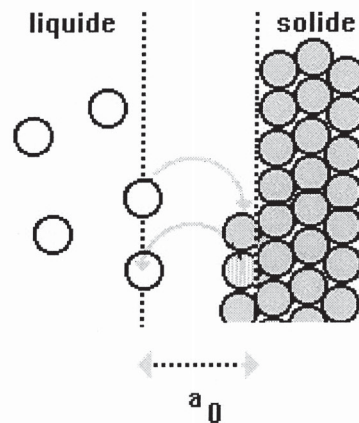


Fig. V.6. - Croissance d'un cristal.

Ce phénomène peut être décrit par une vitesse de croissance u ; pour une température T , inférieure à T_f , si a_0 est la distance de saut depuis le liquide vers le cristal, ΔG_v la différence d'énergie libre par unité de volume entre le cristal et le liquide, f , la fraction des sites sur la surface disponibles pour la croissance ($0 < f < 1$), la vitesse de croissance s'exprime par :

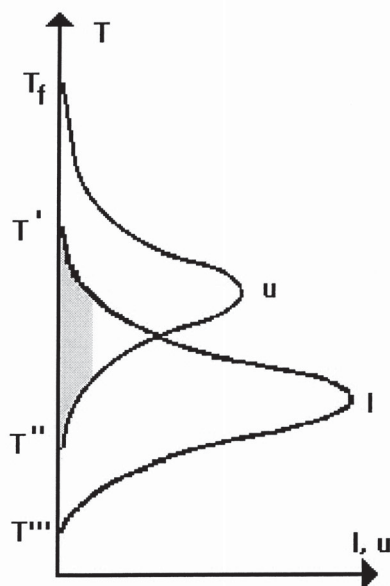
$$u = f \frac{RT}{3 a_0^2 N} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right) \right)$$

où N est le nombre d'Avogadro et R la constante des gaz parfaits. Comme dans le cas de la germination, il y aura une température optimale pour la croissance.

V.2.3. La vitrification

La formation d'un verre interviendra donc si, d'une part, le nombre de germes pouvant conduire à des cristaux n'est pas trop grand et si, d'autre part, la vitesse de croissance cristalline n'est pas trop élevée.

La figure V.7. illustre ce double phénomène. Au voisinage de la température de fusion, entre T_f et T' , le risque de former une phase cristalline est faible; en effet, la formation de germe est improbable et donc les cristaux ne peuvent prendre naissance. Entre les températures T' et T'' , au contraire, il existera un nombre important de germes qui donneront naissance à des cristallites dont la vitesse de croissance sera élevée. Pour l'obtention d'un verre, cette zone devra donc être franchie rapidement. Entre T'' et T''' , le risque de cristallisation est à nouveau faible, la vitesse de germination étant nulle.

Fig. V.7. - Evolution de la vitesse de germination I et de la vitesse de croissance u , en fonction de la température.

Sargeant et Roy (1968) ont proposé une méthode de calcul de la vitesse critique de trempe :

$$Q_c = \text{cste} \frac{k T_f^2}{\alpha_0 \eta}$$

où Q_c est la vitesse de trempe critique, α_0 la dimension des entités qui diffusent du liquide au solide, η la viscosité, T_f la température de fusion. Cette expression, bien qu'approximative, met en évidence quelques facteurs importants qui permettent de prévoir la vitrification :

- - Température du liquidus : plus la température de fusion ou du liquidus pour un verre multicomposant, est faible plus la vitrification est probable.
- - Viscosité : une viscosité élevée entraîne une mobilité faible au sein du liquide sous refroidi; c'est également une propriété favorable.
- - Polymérisation des espèces : plus les espèces diffusantes ont un volume important, moins elles seront mobiles; on voit donc l'importance de la polymérisation au sein du liquide.

Nous reviendrons au chapitre suivant sur l'influence de la liaison chimique sur ces différents facteurs.



Fig. V.8. - Schématisation d'une courbe TTT.

Dans la pratique, on ne connaît pas les paramètres précédents. On utilise alors une méthode expérimentale dite "TTT" (Temps - Température - Taux de transformation) pour préciser les conditions thermiques de la vitrification (Fig. V.8.). On mesure le taux de cristallisation d'un échantillon de verre qui correspond à la fraction volumique cristallisée. On considère que la vitesse de trempe critique correspond à un taux de transformation de $10E-6$:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{critique}} = \frac{T_f - T_n}{t_n}$$

La température T_n et le temps t_n correspondent aux coordonnées du nez de la courbe TTT. Dans le cas de la silice, Uhlman (1972) a mesuré une vitesse critique de $2 \cdot 10E-4$ °/s.

[Retour sommaire du chapitre](#)

Ce qui est établi

Lorsqu'un corps est à l'état liquide à une température inférieure à son point de fusion (de congélation, de cristallisation), on dit qu'il est en état de *surfusion*. Le phénomène alors observé est un retard à la transition de phase (la transition est le passage brusque d'un état physique stationnaire à un autre à une température donnée sous une pression constante et connue). Il est évidemment nécessaire que le corps étudié ne se décompose pas avant le changement d'état (à l'inverse de la bûche de bois qui ne s'évapore pas sans se décomposer en eau, minéraux...). La surfusion est un cas particulier de métastabilité. Lorsqu'un liquide est en surfusion, on dit qu'il est en équilibre métastable (entre liquide et solide) qui se distingue des autres états, stables, connus (tels que liquide, gazeux, solide) ; ce liquide devrait être passé à l'état solide mais un retard dû à l'absence de germe de cristallisation le conserve à la phase liquide. Ce phénomène ne peut avoir lieu qu'avec un corps très pur qui ne contient pas de ces germes cristallins. Par ailleurs, ce phénomène n'est pas extraordinaire, on sait que les propriétés des corps changeant d'état physique subissent des discontinuités mais celles-ci sont en générale très peu visibles, sauf bien sûr dans les systèmes hautement instables que nous étudierons plus loin.

Illustrons cette explication d'un exemple simple et qui plus est, reproductible chez soi. Isolons de l'eau pure (deminéralisée) de l'air ambiant, soit en la recouvrant d'une couche d'huile, soit en la diluant en gouttes au milieu d'une masse liquide de même densité. Placez votre système dans un congélateur, l'eau va alors entrer en surfusion. Et l'on peut ainsi abaisser la température jusqu'à -15°C sans que l'eau cristallise. Le principe de formation du verglas est identique à celui que je viens d'énoncer. C'est bien sûr le même phénomène qui affecta la crème glacée de l'ami à Erasto. L'eau n'est pas la seule à pouvoir surfusionner, les métaux, certains mélanges isotopiques, le phosphore et la glycérine le peuvent aussi.

L'état de surfusion (qui est par essence instable) ne peut perdurer ainsi indéfiniment, il cesse à une température dite de nucléation, en dessous de laquelle le liquide cristallise même en l'absence de tout germe de cristallisation et passe alors à un état stable : le solide. Cette nucléation ne se produit que par une orientation "chanceuse" des molécules dans l'espace et dans le temps de façon à obtenir la structure cristalline de la glace. Mais au dessus de cette température dite aussi *point de Schaefer*, la surfusion peut cesser grâce à la présence d'un germe qui peut être un cristal du corps manipulé, celui d'un corps isomorphe (ce corps et le liquide possèdent des analogies chimiques, des ions de même valence et des dimensions voisines), ou bien une impureté. La surfusion cesse également si le liquide est soumis à une action mécanique (vibrations du réfrigérateur). Il existe donc deux types de gel de l'eau : la nucléation hétérogène en présence de particules de forme cristallographique convenable, et la nucléation homogène (congélation spontanée) de l'eau très pure au point de Schaefer.

Reprenons, si vous le voulez bien, l'exemple de l'eau : dans les gouttelettes de certains nuages (elles sont d'une taille de l'ordre de quelques micromètres et 1L de nuage peut contenir cent mille à cinq millions de gouttelettes), l'absence de germes de congélation explique des surfusions intenses, qui peuvent avoisiner -41°C ! Au delà, nous l'avons vu, survient toujours (lorsque l'on dépasse cette température de nucléation) une congélation spontanée appelée congélation homogène. Cette solidification se fait avec une vitesse plus ou moins grande, et la température s'élève brusquement (temps si court qu'il n'a jamais pu être mesuré) jusqu'à atteindre celle de fusion normale de l'eau, c'est-à-dire 0°C . Notons que le degré de surfusion renvoie à la différence entre la température effective de congélation de l'eau (ici : -41°C) et son point de congélation (zéro degré). Plus le degré de surfusion est important, plus la surfusion est intense.



Dynamique des fronts de solidification

Gabriel Faivre, Silvère Akamatsu, Sabine Bottin-Rousseau

Texte développé et illustrations (English version)

Publications

Pour télécharger nos derniers articles (format .pdf) :

"Formation of grain subboundaries during directional solidification below the cellular threshold"

S. Bottin-Rousseau, S. Akamatsu and G. Faivre, soumis à PRL (Sept. 2001)

"Dynamics of a faceted nematic-smectic B front in thin-sample directional solidification"

T. Börzsönyi, S. Akamatsu and G. Faivre, accepté à PRE (Sept. 2001)

"The formation of lamellar eutectic grains in thin samples"

S. Akamatsu, S. Moulinet, G. Faivre, Metall. Mater. Trans. **32A** 2039 (2001)

Nous étudions les instabilités morphologiques que subit le front de solidification, i.e. l'interface solide-liquide en mouvement, lors de la solidification d'un alliage à partir du liquide. Ces instabilités engendrent des modulations à l'échelle du micron de la composition dans le solide, ou "microstructures de solidification". Leur étude relève de la physique des systèmes hors d'équilibre ou "dynamiques" (morphogénèse ou *pattern formation*). On considère des matériaux "non facettés" (les métaux et quelques cristaux moléculaires organiques) qui ont une cinétique interfaciale très peu anisotrope et rapide. La croissance est alors limitée par la diffusion. Dans un alliage binaire, la diffusion du soluté domine la dynamique de solidification. Le champ de diffusion, couplé à l'interface à la vitesse locale d'avancée de l'interface par rapport au liquide, est le facteur d'instabilité morphologique. La capillarité est, elle, le principal facteur stabilisant.

Les équations de la croissance limitée par la diffusion présentent des termes non-linéaires. Elles constituent un problème "à frontière libre", qui présente de nombreuses analogies avec d'autres systèmes expérimentaux, mais est impossible à résoudre en toute généralité. Les questions-clefs de physique fondamentale, qui ont été posées il y a une vingtaine d'années et que nous avons récemment clarifiées sont la sélection de la longueur d'onde dans les eutectiques lamellaires et les règles de sélection dendritique. En fait, un grand nombre de types de microstructures de solidification ont été découvertes, et de nouvelles questions théoriques surgissent.

Méthodes expérimentales

Nous utilisons l'alliage $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ comme alliage modèle. La solidification directionnelle d'alliages transparents a été inventée par Jackson et Hunt dans les années 60, et utilisée par la suite par de nombreuses équipes (comme celles de W. Kurz et de R. Trivedi). Nous utilisons des échantillons minces ($\sim 12 \mu\text{m}$). La dynamique de croissance est essentiellement bidimensionnelle et la convection dans le liquide est supprimée. Nous avons développé une technique d'obtention de grands monocristaux ou bi-cristaux. Le gradient thermique G imposé de l'extérieur est de l'ordre de 10 K mm^{-1} . Nos alliages sont préparés à partir de produits purifiés de zone. On ne peut cependant pas éviter la dissolution de gaz résiduels ($\sim 10^{-4} \text{ mol}$) dans le liquide pendant la préparation. Nous avons étudié les effets de ces impuretés en détail. En général, ils sont négligeables. Dans certaines conditions, cependant, on peut forcer la nucléation de bulles dans le liquide pendant la croissance, conduisant à d'intéressants régimes de croissance couplée solide-vapeur.

Croissance cellulaire et dendritique

Il a été montré théoriquement dans les années 80 que les dendrites n'existent que pour un niveau suffisamment élevé de l'anisotropie de la tension de surface γ ou du coefficient cinétique κ . Nous en avons fourni une nouvelle illustration expérimentale, et clarifié la nature de la morphologie de croissance qui apparaît quand l'anisotropie est trop faible pour que les dendrites existent. Pour cela, nous avons exploité le fait que nos échantillons sont bidimensionnels : l'anisotropie effective dépend de l'orientation du cristal par rapport au dispositif. Les dendrites inclinées sont souvent observées (axe [100] incliné d'un angle α_0 par rapport à l'axe de tirage z). La morphologie "dégénérée", découverte récemment, est observée quand l'angle α_0 est 45° . Le cas le plus spectaculaire est celui de la morphologie "en algue" ("seaweed") trouvée quand un plan (111) est parallèle à l'échantillon : le système est quasi isotrope, l'anisotropie effective est très petite. La morphologie en algue est, à la base, une assemblée de "doublons", soit des paires de doigts asymétriques. Contrairement aux dendrites, les doublons peuvent adopter n'importe quelle direction de croissance et subsistent de ce fait des instabilités qui les font disparaître par collision avec les voisins. Les doublons existent aussi quand l'anisotropie est forte, mais seulement à forte vitesse. L'anisotropie interfaciale joue aussi un rôle majeur dans la stabilité des fronts cellulaires ($V < 2V_c$, où V_c est la vitesse-seuil de l'instabilité de Mullins-Sekerka).

Fronts eutectiques lamellaires

Nous avons dressé une carte des morphologies (diagramme de stabilité) des fronts eutectiques lamellaires en fonction des paramètres pertinents (concentration de l'alliage, vitesse de solidification et espacement interlamellaire). Nous avons trouvé sept morphologies stationnaires ou permanentes (oscillantes), en très bon accord quantitatif avec le calcul numérique (A. Sarkissian et A. Karma). Nous avons étudié les bifurcations homogènes par brisure de symétrie correspondantes. Des avancées ont été faites dans le domaine de la

dynamique spatiotemporelle et la route vers l'intermittence et le chaos spatiotemporels.

Publications

G. Faivre, S. De Cheveigné, C. Guthmann, and P. Kurowski, Europhys. Lett. **9**, 779-784 (1989). *Solitary tilt waves in thin lamellar eutectics.*

B. Caroli, C. Caroli, G. Faivre, and J. Mergy, J. Cryst. Growth **118**, 135-150 (1992). *Lamellar eutectic growth of $CBr_4-C_2Cl_6$: effect of crystal anisotropy on lamellar orientations and wavelength dispersion.*

G. Faivre and J. Mergy : Phys. Rev. A **45**, 7320-7329 (1992); A **46**, 963-972 (1992). *Tilt bifurcation and dynamical selection by tilt domains in thin-film lamellar eutectic growth.*

J. Mergy, G. Faivre, C. Guthmann, and R. Mellet, J. Cryst. Growth **134**, 353-368 (1993). *Quantitative determination of the physical parameters relevant to the solidification of the $CBr_4-C_2Cl_6$ eutectic alloy.*

S. Akamatsu, G. Faivre, and T. Ihle, Phys. Rev. E **51**, 4751-4773 (1995). *Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin-film directional solidification of a non-faceted cubic crystal.*

S. Akamatsu and G. Faivre, J. Phys. I France, **6**, 503-527 (1996). *Residual-impurity effects in directional solidification: Long-lasting recoil of the front and nucleation-growth of gas bubbles.*

S. Akamatsu and T. Ihle, Phys. Rev. E **56** 4479-4485 (1997). *Similarity law for the tilt angle of dendrites in directional solidification of non-axially oriented crystals.*

M. Ginibre, S. Akamatsu, and G. Faivre, Phys. Rev. E, **56** 780-796 (1997). *Experimental determination of the stability diagram of a lamellar eutectic growth front.*

S. Akamatsu and G. Faivre, Phys. Rev. E **58** 3302 (1998). *Anisotropy-driven dynamics of cellular fronts in directional solidification in thin samples*

S. Akamatsu, and G. Faivre, Phys. Rev. E **61** 3757-3770 (2000). *Traveling waves, two-phase fingers and eutectic colonies in thin-sample directional solidification of a ternary eutectic alloy.*

S. Akamatsu, S. Moulinet and G. Faivre, Metall. Mater. Trans. **32A** 2039 (2001). *The formation of lamellar eutectic grains in thin samples*



Retour haut de page



Retour page Équipe



Présentation|Localisation|Enseignement|Recherche|Bibliothèque|Annuaire|Organigramme

AGREGATS ET NANOPHYSIQUE

Ce thème regroupe deux activités tournées vers la nanophysique : la physique des agrégats et la nanospectroscopie. La physique des agrégats étudie la construction de la matière atome par atome. Elle a connu un développement spectaculaire depuis une quinzaine d'années dans le domaine des agrégats libres pour lesquels la plupart des propriétés physiques de base ont été étudiées. Vue la richesse de ce seul domaine, l'activité du Laboratoire Aimé Cotton y est toujours soutenue. Cette avancée a permis d'aborder plus récemment l'étude de l'interaction avec une surface. Les agrégats constituent alors les briques élémentaires pour la construction de structures plus complexes à l'échelle nanométrique par dépôt, diffusion, coalescence sur la surface. L'activité sur les agrégats au laboratoire se tourne de ce fait vers la nanostructuration et la nanocaractérisation morphologique.

L'autre composante de ce thème est consacrée uniquement à la nanophysique. Elle caractérise les propriétés optiques à l'échelle de l'objet unique : spectroscopie de fluorescence de molécules individuelles et spectroscopie Raman d'objets nanométriques non fluorescents. Ce volet nanooptique développé au laboratoire est lié à la mise au point et à l'exploitation de méthodes originales de champ proche optique.

L'activité du thème dans son ensemble est soutenue par l'élaboration de modèles théoriques ou de simulations numériques. Les deux composantes du thème ont maintenant atteint un degré de maturité suffisant pour interagir.

LA PHYSIQUE DES AGREGATS

Les agrégats, ensemble formé d'un nombre fini d'atomes ou de molécules de même nature, constituent un état intermédiaire entre l'atome libre et le solide. Ce thème est développé au laboratoire depuis une quinzaine d'années. Deux principaux axes de recherche sont menés conjointement. Le premier est dédié aux propriétés fondamentales des agrégats libres, produits en jet moléculaire. Le second, dont la vocation à long terme est de nature plus appliquée, est consacré aux agrégats en interaction avec une surface. Il constitue l'extension naturelle des études réalisées sur les agrégats libres. Si les activités de base sont expérimentales, l'interprétation des résultats nécessite des modèles de plus en plus raffinés. Ceci a justifié la création d'un pôle théorique au sein du groupe dont l'activité est menée en liaison étroite avec celle des expérimentateurs.

LES AGREGATS LIBRES

*Catherine Bréchignac, Philippe Cahuzac, Nouari Kébaili,
Jérôme Leygnier, Isabelle Tighères*

L'étude des agrégats libres au laboratoire concerne les agrégats d'atomes "métalliques" contenant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes. La stabilité de ces édifices isolés, à nombre fini de constituants et la construction de la liaison métallique lorsque la taille croît, sont parmi les questions qui se posent. Nos expériences ont d'abord été développées sur les agrégats d'alcalins. Elles sont maintenant couramment étendues à des espèces à plusieurs électrons de valence par atome, comme les alcalino-terreux, les terres rares, les semi-métaux ainsi qu'à quelques composés oxydés. Le suivi de leurs propriétés avec la taille est basé sur la spectroscopie de photoexcitation et de photoionisation associée à une spectrométrie de masse.

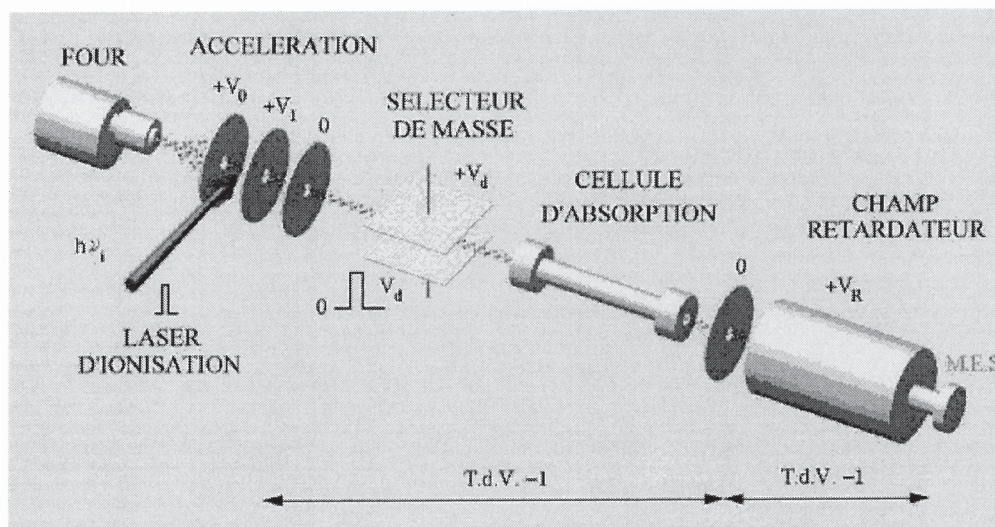


Figure 1 : Montage expérimental à double temps de vol en tandem. La cellule d'absorption est utilisée dans l'étude du transfert de charge par collision.

Les agrégats sont produits neutres par une source à condensation gazeuse. La photoionisation est assurée par une source laser en impulsions, couplée à un spectromètre de masse comprenant deux tubes de temps de vol en tandem (Figure 1). Le premier temps de vol permet la sélection en taille. Le second analyse les fragments de la dissociation unimoléculaire qui se produit pendant le premier temps de vol ou ceux de la photodissociation provoquée par l'interaction avec une seconde source laser ou par interaction collisionnelle. Cet ensemble permet de suivre, par exemple, l'évolution avec la taille de la stabilité des édifices ou l'établissement d'effets collectifs de type "plasmons" lors de l'excitation des électrons de valence, etc. Les résultats diffèrent selon la nature des atomes de l'édifice comme le montrent les quelques exemples donnés ci-après.

Pour les agrégats d'alcalins qui, avec un électron de valence par atome, constituent le prototype des agrégats "métalliques", la délocalisation des électrons de valence dès les plus petites tailles est le résultat majeur. Leur confinement dans un volume fini conduit à une structure électronique en couches avec une stabilité élevée aux fermetures de couches. Ceci est responsable des oscillations en "dents de scie" des énergies de dissociation, superposées à une évolution monotone vers l'énergie du solide. On peut opposer à ces résultats ceux obtenus à partir des agrégats de tellure et de sélénium [1]. Pour ces éléments, semi-conducteurs en phase condensée, on observe à la fois dans les canaux de dissociation et dans l'énergie de cohésion une évolution non monotone avec la taille dont l'origine peut être due à des modifications structurelles lorsque la taille croît.

Dans l'énergie de la fission par répulsion de Coulomb des agrégats multichargés, les canaux préférentiels impliquent des fragments à couches fermées, et une fission très dissymétrique pour les petites tailles, caractères explicables dans le cadre du modèle de la goutte liquide métallique quantique (jellium). Pour les tailles élevées ces caractères s'effacent et la contribution entropique domine, favorisant une fission plus symétrique [2]. Nos investigations les plus récentes nous ont amenés à étudier plus finement le rôle de l'entropie. En particulier, nous avons montré que les canaux de fission des petits agrégats de strontium triplement chargés sont profondément modifiés en fonction de la température [2]. Ceci constitue une étape supplémentaire dans l'étude de la thermodynamique des petits systèmes.

La réponse collective des électrons de valence à une excitation optique se détecte par l'existence d'une résonance géante qui domine la section efficace d'absorption. Son observation avec les agrégats d'alcalins sur un grand domaine de tailles montre que l'énergie de résonance croît avec la taille et tend vers la résonance dipolaire de Mie d'une sphère ayant les constantes diélectriques du solide. Il est remarquable que cette analogie se retrouve avec les agrégats de strontium ne contenant pas plus d'une centaine d'atomes, alors qu'avec deux électrons de valence par atome, ils ne sont pas métalliques aux petites tailles.

Le transfert de charge collisionnel est une voie originale pour sonder la structure électronique d'un agrégat. Nous étudions ainsi la "métallicité" d'agrégats hétérogènes contenant une phase métallique et une phase isolante (oxydes et hydroxydes d'alcalins) en fonction de leur composition. La grandeur physique caractéristique est la section efficace Σ associée au transfert. Nous en mesurons la valeur absolue en insérant dans le premier temps de vol une cellule produisant une vapeur métallique à basse pression, en général alcaline (Figure 1). Les valeurs mesurées qui dépendent étroitement de la stoechiométrie sont comparées à celles des agrégats d'atomes alcalins homogènes correspondants, dont le caractère métallique est bien établi (Figure 2). Ces transferts de charge peuvent s'accompagner d'un transfert d'énergie. Sa mesure est l'un des développements possibles de cette activité.

Les agrégats hétérogènes sont produits dans la source à agrégation gazeuse, par mélange de la vapeur métallique avec un gaz réactif. L'étude de la stoechiométrie du produit final en fonction des conditions dans la source, est l'image du processus de nucléation réactive de la vapeur, première étape vers une étude de la réactivité chimique des agrégats. Elle renseigne indirectement sur les structures électroniques et géométriques des espèces formées. Nous avons pu montrer par exemple que la nucléation réactive de la vapeur d'argent en présence d'eau et d'oxygène donne des produits de réaction très différents de ceux obtenus avec une vapeur alcaline [3]. On peut relier cette différence à la nature des liaisons, iono-covalente dans le cas de l'argent et ionique dans le cas des alcalins. Ceci illustre le rôle des électrons "d" des atomes d'argent dans l'agrégat. Des calculs de fonctionnelle de la densité donnent une idée des structures géométriques les plus favorables.

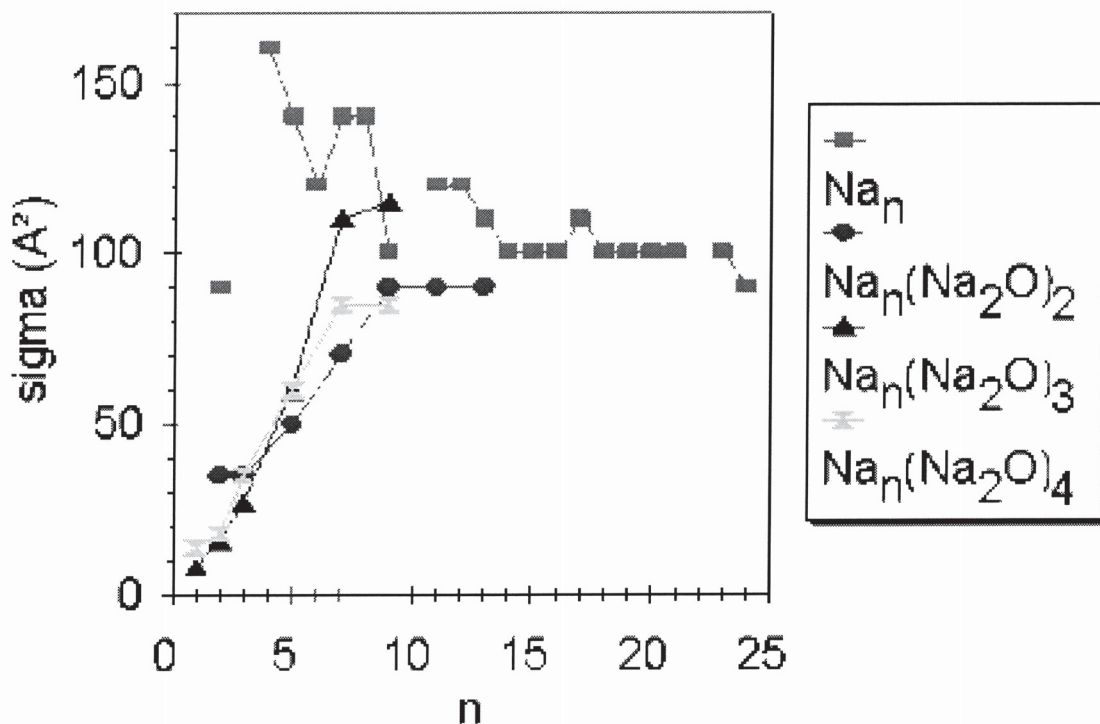


Figure 2 : Evolution avec la taille de la section efficace de transfert de charge pour différentes espèces (valeurs prises au maximum du profil de section efficace Σ en fonction de l'énergie de collision).

[1] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier, and N. Kebaili, *J. Chem. Phys.* 103, 6631 (1995).

[2] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kebaili and J. Leygnier, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4612 (1998).

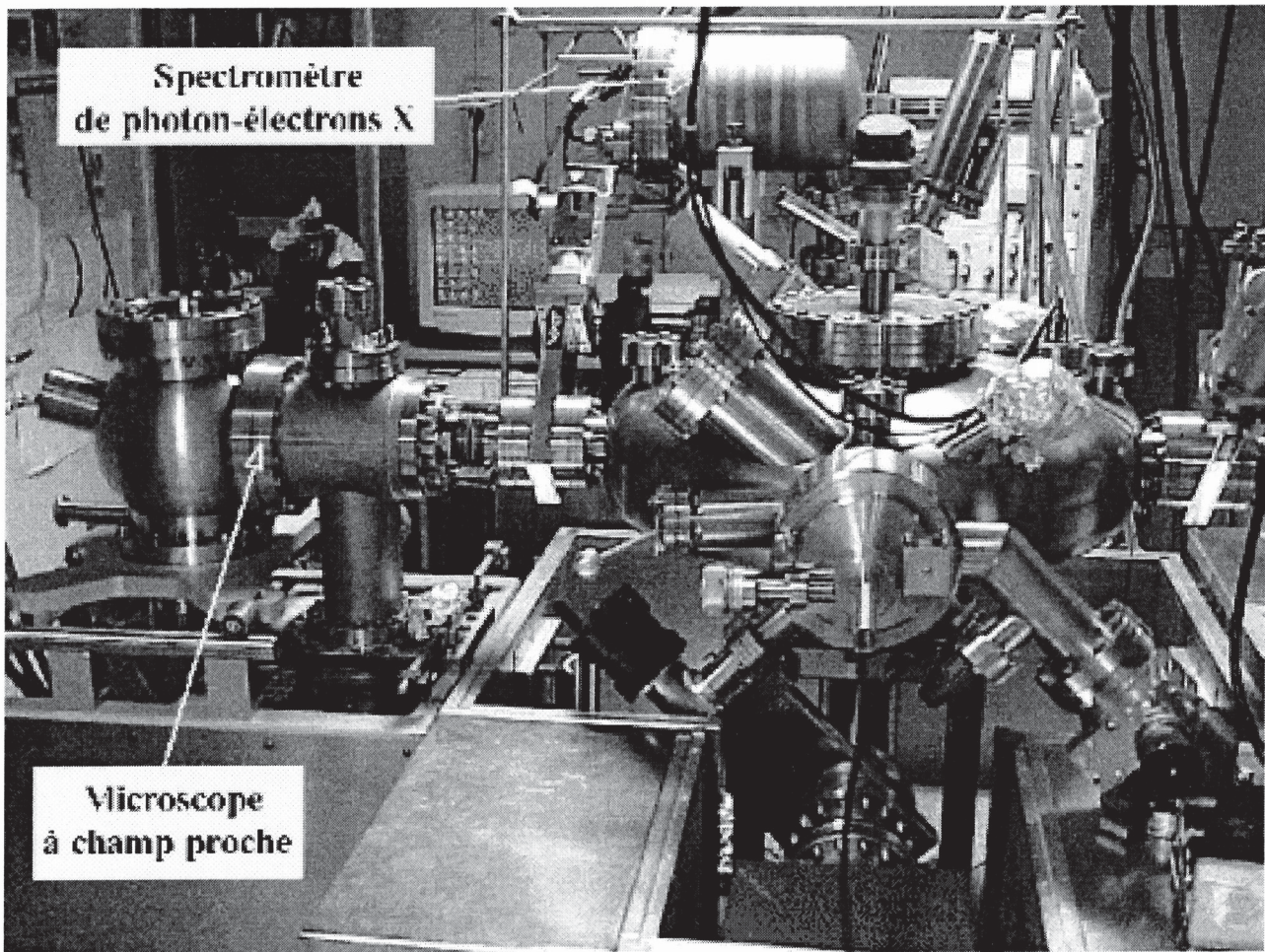
[3] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and I. Tignères, *Chem. Phys. Lett.* 303, 304 (1999).

LES AGREGATS EN INTERACTION AVEC UNE SURFACE

Catherine Bréchnignac, Philippe Cahuzac, Frédéric Carlier,
Christian Colliex, Nicolas Feltin, Marta de Frutos, Jan Hagen,
Jérôme Le Roux, Albert Masson, Bokwon Yoon

Aujourd'hui, la nanotechnologie est un domaine de recherche en pleine expansion. Ce terme générique rassemble sous un même nom l'ensemble des travaux de recherche menés en physique et en chimie sur des systèmes ayant une dimension caractéristique de l'ordre du nanomètre. A cette échelle, des propriétés physico-chimiques nouvelles et spécifiques apparaissent, qu'il s'agit d'étudier, de comprendre pour, plus tard, les contrôler. Les applications industrielles potentielles sont nombreuses : micro-électronique, catalyse hétérogène, stockage magnétique... Le dépôt d'agrégats préformés est une voie originale de synthèse de nouveaux matériaux qui a vu le jour au milieu des années 1980. La motivation est l'étude des propriétés physico-chimiques sur des morphologies contrôlées, à l'échelle du nanomètre.

Le laboratoire s'est investi dès 1990 dans cette thématique porteuse, en s'attachant à garder un esprit de recherche fondamentale. L'expérience s'articule autour de deux enceintes expérimentales et s'enrichit de l'utilisation de deux microscopes électroniques dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de microscopie électronique du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay (L.P.S., Orsay). Dans la première enceinte, une source produit un jet continu d'agrégats d'une taille moyenne contrôlée variant entre quelques dizaines et quelques milliers d'atomes. Elle est caractérisée par spectrométrie de masse à temps de vol. Les échantillons reçoivent le flux d'agrégats pendant des temps déterminés par la quantité de matière désirée et le débit de la source. Les échantillons sont ensuite transférés sous vide dans la deuxième enceinte qui comporte les outils d'analyse des surfaces (Figure 1) ou bien dans l'un des microscopes électroniques.



Nous disposons au total de plusieurs outils d'études spectroscopiques, cristallographiques et d'imagerie : microscopes électroniques en transmission au L.P.S. et microscopes à champ proche par courant tunnel (STM) et par force atomique (AFM) pour l'imagerie, spectroscopie de photo-électrons X, spectroscopie de perte d'énergie d'électrons, spectroscopie de rayons X et modes spectroscopiques du microscope à champ proche pour la spectroscopie, et enfin diffraction d'électrons et d'électrons lents pour la cristallographie. Nous pouvons ainsi étudier la structure électronique de l'état fondamental des échantillons (structure de bande) mais aussi les excitations du cortège électronique, problématique ancienne dans le groupe.

Les premiers travaux ont concerné le dépôt d'agrégats d'antimoine sur des substrats de carbone amorphe et sur graphite. Quelques images typiques obtenues en déposant des agrégats d'antimoine sur des échantillons de graphite sont représentées figure 2.

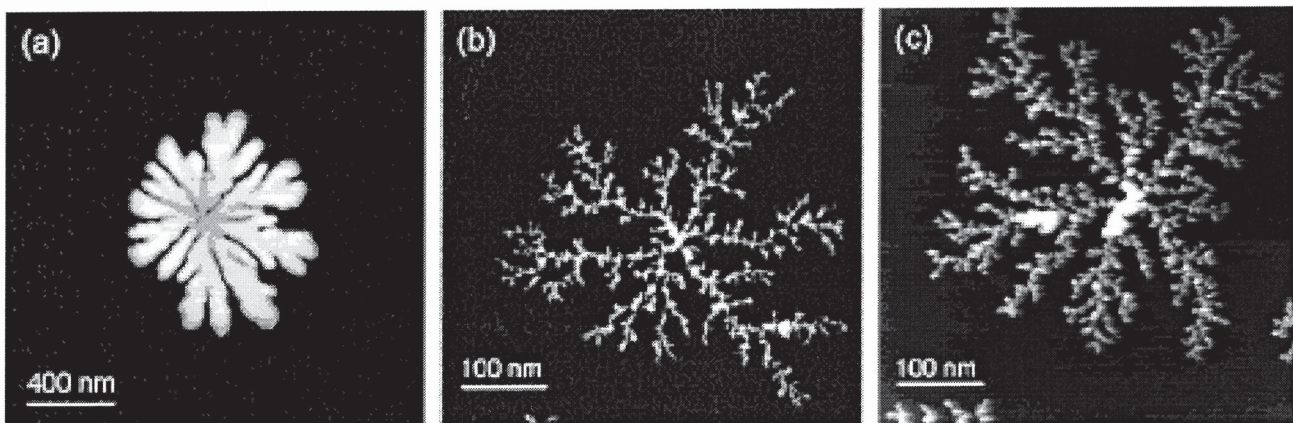


Figure 2 : Dépôt d'agrégats d'antimoine Sb_n sur du graphite. (a) $n=90$ pour une épaisseur de 1,9 nanomètres (6 monocouches atomiques); (b) et (c) $n=500$ pour une épaisseur de 0,3 nanomètres (1 monocouche atomique). (a) et (b) images de microscope électronique, (c) image de microscope AFM.

Les morphologies observées sont la trace de la complexité des processus ayant lieu lors du dépôt d'agrégats : migration des espèces sur la surface, nucléation par collisions agrégat-agrégat ou agrégat-défaut, croissance des îlots, coalescence. Ces processus universels ont fait l'objet d'une étude systématique pour le carbone amorphe [1-3] et le graphite [1,3]. Une croissance tantôt compacte tantôt dendritique a été observée selon la nature de l'interaction entre l'agrégat et la surface qui s'explique par la compétition entre ces divers

mécanismes. Pour les petites tailles d'agrégats, le temps de coalescence est rapide, comparé au temps d'arrivée des agrégats sur l'îlot en cours de croissance. Cela explique la morphologie à larges "bras" des dendrites de la figure 1(a), proche de la compacité. Pour des agrégats déposés plus gros, la coalescence est lente ce qui conduit à une croissance en îlots ramifiés (Figure 2(b) et (c)) et à des "bras" plus fins. Nous travaillons aussi sur la relaxation thermique des îlots dendritiques. Outre l'intérêt fondamental que cela comporte, le retour à l'équilibre de structures fractales est d'une certaine manière le processus inverse à la croissance ; il est gouverné par les mêmes phénomènes atomistiques individuels qui ont conduit à leur formation. Ce travail consolide la connaissance que nous en avons. Toutes ces observations s'adaptent parfaitement à la simulation numérique qui est faite au laboratoire. Cette dernière permet de remonter aux caractéristiques physiques des processus élémentaires évoqués, coefficient de diffusion des agrégats, temps de coalescence, cinétique de la relaxation...

Au laboratoire, nous nous intéressons au dépôt d'agrégats d'argent. Pour des nombres d'atomes inférieurs à mille, l'argent acquiert des propriétés électroniques distinctes de celles de l'atome simple et du solide massif. L'influence de la morphologie sur les propriétés électroniques de l'argent, dans cette échelle de taille du nanomètre et sur des morphologies inédites, s'intègre donc dans la problématique des nanotechnologies. Comme dans le cas de l'antimoine, la croissance des îlots d'argent est dendritique sur le graphite. L'influence de la morphologie sur les excitations plasmons est en cours d'étude ainsi que l'étude systématique de la nucléation-croissance.

D'autres travaux sont menés mettant en jeu d'autres couples agrégat-surface. La fabrication de jonctions tunnels par dépôt d'agrégats d'antimoine sur des surface d'alumine se fait dans le cadre d'une collaboration avec l'unité mixte de recherche Thomson-CNRS. Des agrégats d'antimoine sont déposés sur des surfaces d'alumine puis sont recouverts à nouveau d'aluminium que l'on oxyde *a posteriori*. Les agrégats semi-métalliques sont encapsulés entre deux couches isolantes. Ce travail nécessite l'emploi des techniques de caractérisation du laboratoire pour ce qui concerne la croissance des îlots d'antimoine sur l'alumine (AFM et XPS) et le savoir-faire de l'Unité Mixte de Recherche Thomson pour les mesures des jonctions tunnels présentes dans la multi-couche.

[1] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory and B. Yoon, *Z. Phys. D* 40, 516 (1997).

[2] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory and B. Yoon, *Phys. Rev. B* 57, R2084 (1998).

[3] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory and B. Yoon, *Proceedings of the Int. Symp. On Novel Materials*, (Nova Sci. Publisher, India) (1998).

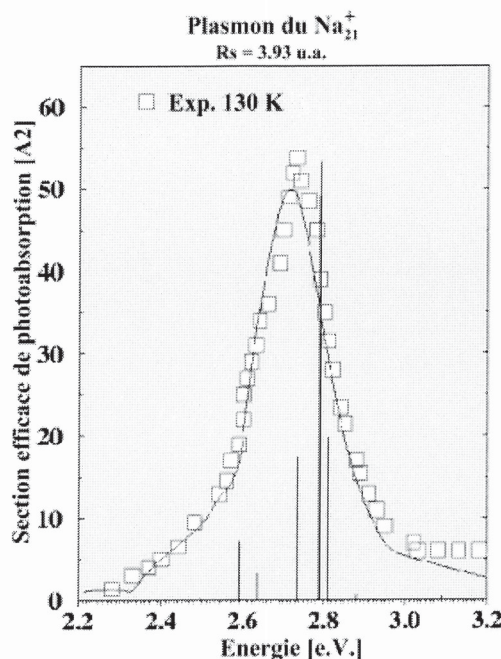
LES AGREGATS : UN EXEMPLE DE SYSTEME COMPLEXE.

Vladimir Akouline, Catherine Bréchnac, Alain Sarfati

Un agrégat composé d'une dizaine à quelques milliers d'atomes forme ce qu'on peut appeler un système quantique complexe : le mouvement des électrons est si fortement couplé au mouvement des noyaux atomiques qu'on ne peut séparer les états quantiques électroniques et nucléaires. Le système est si complexe qu'il ne peut être décrit à partir des premiers principes, mais il n'est cependant, pas assez grand pour qu'on puisse utiliser une description inspirée du liquide de Fermi. En fait les agrégats ne sont ni microscopiques, ni macroscopiques mais mésoscopiques. C'est pourquoi leur description théorique passe par le développement d'autres concepts.

La solution de ce problème est inspirée de la thermodynamique classique, où de simples hypothèses statistiques ont permis d'établir des lois générales. L'équivalent pour un système quantique réside dans l'approche développée par E. Wigner (initialement pour la physique nucléaire en 1953) qui suggère de faire une moyenne d'ensemble. En effet, pour avoir une image compréhensible d'un système physique, il est souvent inutile, voire inadéquat, d'en connaître tous les détails. On considère donc les agrégats de taille N donnée à température T non nulle comme un ensemble. Chaque agrégat est dans un état vibrationnel particulier, et est donc décrit par un hamiltonien individuel H_i . L'idée maîtresse de cette technique consiste à trouver un hamiltonien H_0 décrivant "en moyenne" cet ensemble, puis de faire l'hypothèse que la différence V_i entre H_i et H_0 est une perturbation aléatoire. Un calcul à tous les ordres de perturbation [1] conduit alors à une renormalisation de l'énergie ne dépendant que d'un seul paramètre caractérisant l'intensité moyenne de la perturbation aléatoire.

Dans le cas des agrégats d'alcalins, l'hamiltonien moyen est calculé par une méthode de champ moyen, dans l'approximation du jellium. Nous pouvons alors calculer les énergies de dissociation des agrégats d'alcalins [2] en introduisant deux paramètres, l'un décrivant la température de l'agrégat, l'autre d'éventuelles fluctuations de forme. Il est intéressant de remarquer que la fluctuation de forme permet de conserver l'énergie de l'agrégat constante même si sa température augmente, grâce à ce qu'on pourrait appeler " un réservoir de forme ". Autrement dit l'agrégat se déforme spontanément pour minimiser son énergie. Ceci n'est possible que jusqu'à une température critique qui correspond à une transition de phase, associé à la perte de la symétrie sphérique, que nous avons pu déterminer.



Ce même hamiltonien nous a servi de point de départ pour le calcul des sections efficaces de photoabsorption [3]. Ici, seule la température est modélisée comme une perturbation aléatoire.

Nous avons également appliqué la théorie des matrices aléatoires pour prendre en compte l'effet de taille finie dans le silicium nanoporeux. En effet, la luminescence des grains de silicium se situe dans le domaine visible, contrairement au silicium massif, et varie avec la taille de ces grains. L'idée d'utiliser les matrices aléatoires dans ce type d'effet provient du fait que la trajectoire classique des électrons dans ces agrégats a un caractère chaotique en raison de la diffusion sur les bords de l'agrégat.

Il peut paraître étonnant qu'un calcul basé sur un modèle aussi général soit en aussi bon accord avec l'expérience, mais en fait il est tout à fait cohérent qu'irrégularité et chaos, pour lesquels les matrices aléatoires constituent le langage naturel, soient primordiaux dans la description des propriétés de systèmes complexes.

[1] V.M. Akulin, *Phys. Rev. A*, 48 3532 (1993).

[2] V.M. Akulin, C. Bréchnignac and A. Sarfati, *Phys. Rev. Lett.* 75, 220 (1995).

[3] V.M. Akulin, C. Bréchnignac and A. Sarfati, *Phys. Rev B* 55, 1372 (1997).

NANOSPECTROSCOPIE

Joël Azoulay, Alain Richard, Anne Débarre, Paul Tchénio

La microscopie optique de champ proche a été développée par cette équipe dans le but d'observer le comportement optique de nanosondes et en particulier les spectres de fluorescence de molécules uniques. Les molécules uniques sont des sondes privilégiées de nombreux phénomènes physiques masqués lors de la détection simultanée de nombreux émetteurs comme c'est le cas dans les études macroscopiques : citons par exemple le suivi de la dynamique de reconformation de la matrice dans laquelle est piégée la molécule, l'analyse fine de processus biologiques pour lesquels la molécule peut être un marqueur spécifique. La microscopie de champ proche, par le gain en signal sur bruit qu'elle apporte, par la possibilité de détecter des signaux à température ambiante et d'utiliser des excitations impulsives, a étendu le champ d'investigation de la spectroscopie de molécules uniques à de nombreux systèmes matrice/molécule interdits en champ lointain.

La microscopie de champ proche dédiée à l'analyse de la fluorescence est une technique encore non mûre : l'approche la plus courante présente de sévères limitations. Elle consiste à utiliser une nanosource constituée d'une fibre optique étirée et métallisée dont l'ouverture, de l'ordre de 50 nm impose la résolution. Ces nanosources dont la reproductibilité est mal maîtrisée, sont très fragiles.

Nous nous sommes orientés vers la microscopie de champ proche optique sans ouverture. Un faisceau convenablement polarisé est focalisé sur une pointe métallique ou semi-conductrice. La théorie prévoit dans cette situation une exaltation très locale du champ électromagnétique sous la pointe qui devient une nanosource effective. Cette méthode a deux avantages majeurs. Les pointes du type de celles utilisées en microscopie à force atomique sont plus robustes, et leur fabrication est maîtrisée ; la puissance d'excitation de l'échantillon n'est plus limitée à une fraction de microwatts comme avec une fibre étirée. Ce type de microscopie n'ayant pratiquement pas été mis en oeuvre, nous avons réalisé plusieurs expériences pour en explorer les possibilités [1]. Le dispositif que nous avons réalisé combine la microscopie à force atomique pour l'excitation sous pointe et la microscopie confocale pour la détection. Cette dernière, poussée à ses limites, permet de détecter la fluorescence de molécules uniques, même pour une excitation en champ lointain (sans la pointe). Le dispositif est entièrement fibré. Il nous permet d'acquérir simultanément une image de la topographie de l'échantillon, une image de la fluorescence totale des émetteurs en tout point de cette image. Il s'agit donc d'une imagerie optique à

trois dimensions, $I(x, y, \lambda)$). Les corrélations entre les paramètres topographiques et optiques permettent une analyse fine des processus mis en jeu. Un exemple est donné sur la figure 1 où l'on observe l'image de molécules uniques de rhodamine 640 (concentration 10^{-10} mol/l) dispersées dans un film de 20 nm de polyvinylbutyral. Deux exemples de spectres sont montrés, pris pour deux émetteurs localisés différemment. Sur la partie basse de la figure, ces spectres sont regroupés : on note qu'un spectre donné présente plusieurs bosses, caractéristiques de réarrangements relatifs molécule/matrice au cours de l'acquisition (typiquement 60 s dans cette expérience). D'autre part la dispersion en sites de la matrice se traduit par l'existence de spectres différents d'un émetteur à l'autre

En présence d'une pointe fine en silicium, nous avons observé sur ce même type d'échantillon et sur certaines molécules un effet d'exaltation de la fluorescence dans une configuration où une composante importante de la polarisation est parallèle à la pointe [2]. La valeur modeste du facteur d'exaltation, s'explique par la compétition entre le processus attendu d'exaltation du champ excitateur sous la pointe et un processus de transfert non-radiatif de la molécule vers la pointe.

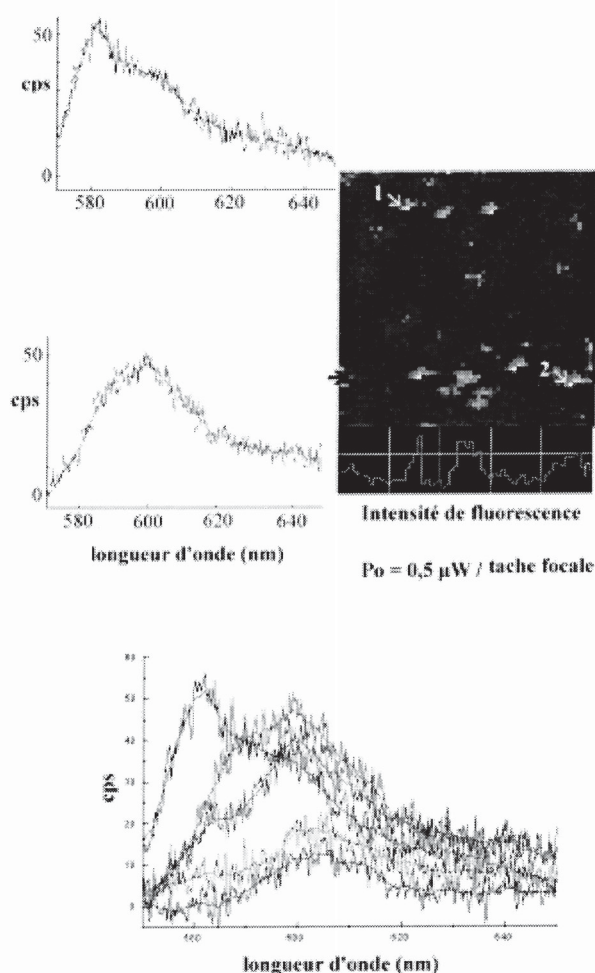


Figure 1 : Image de la fluorescence totale de molécules uniques de rhodamine 640 dispersées dans un polymère (PVB), image $4,8 \times 4,8 \mu m^2$, puissance excitatrice $0,5 \mu W$. En haut à gauche, spectres de fluorescence de deux émetteurs particuliers repérés par les positions 1 et 2 dans l'image (échelle verticale : nombre de coups de la photodiode à avalanche). En bas, spectres de cinq molécules différentes de l'échantillon.

L'autre volet de l'activité de ce groupe est la recherche de méthodes permettant de contourner le photoblanchiment rapide des molécules uniques excitées à résonance. Une des voies explorées est celle de l'acquisition de signaux Raman pour lesquels la photodégradation est absente. Cependant la section efficace de tels processus est très faible. Nous avons donc combiné la détection confocale de signaux Raman avec la méthode d'exaltation de surface de la diffusion Raman (SERS : Surface Enhanced Raman Scattering).

Les substrats que nous utilisons sont des substrats d'argent recuits. Les premiers objets auxquels nous nous sommes intéressés, en collaboration avec l'équipe d'Iijima (Japon) dans le programme " Nanotubulites ", sont les nanotubes monofeuillets. Découverts récemment, la structure particulière des nanotubes de carbone permet de prévoir des propriétés très spécifiques aussi bien dans le domaine mécanique qu'électrique. Les nanotubes n'étant pas intrinsèquement fluorescents, les études optiques utilisent la spectroscopie Raman. L'intensité des raies et leur distribution spectrale donnent des informations sur la distribution des diamètres et la chiralité des nanotubes.

Les prédictions théoriques confirmées par les études expérimentales distinguent trois régions dans le spectre. La région haute fréquence, autour du domaine $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ est une signature de l'existence de tubes monofeuillets si elle comprend plusieurs modes. La région basse fréquence, jusqu'à 400 cm^{-1} , correspond au mode de respiration des nanotubes. Elle est caractéristique de la

distribution des diamètres des nanotubes dans l'échantillon. Comme l'ont montré Rao et al, la région intermédiaire permet d'obtenir des informations sur la chiralité des nanotubes. Les spectres Raman obtenus sont souvent complexes en raison de la variété et du nombre de nanotubes excités simultanément. En effet plusieurs types de nanotubes de chiralités différentes peuvent conduire à des raies très voisines et l'interprétation des spectres devient complexe.

Nous avons entrepris des études de spectroscopie Raman sur des nanotubes de carbone monofeuillets avec pour objectif d'obtenir des signaux sur un nombre réduit de nanotubes. En combinant micro-Raman à 488 nm, SERS et dilution, nous avons pu sélectionner dans les échantillons une taille particulière de nanotubes et enregistrer leur spectre avec un rapport signal sur bruit satisfaisant comme le montre la figure 2, pour des temps d'acquisition allant de quelques secondes à la minute. Ces études devraient se poursuivre par l'analyse d'échantillons de nanotubes dispersés.

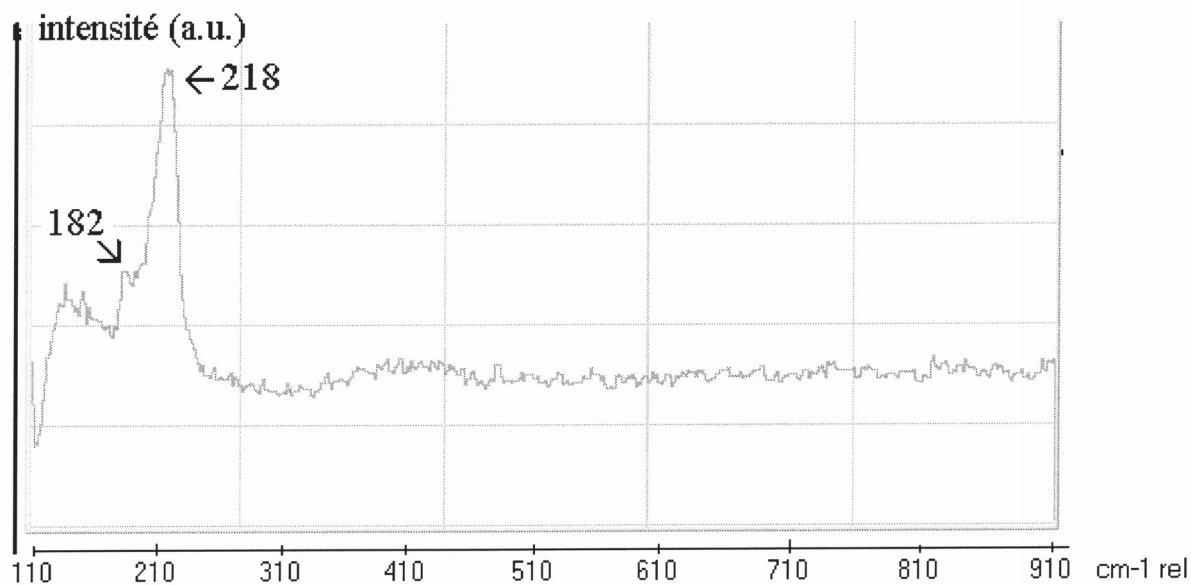


Figure 2 : spectre Raman dans le domaine basses fréquences de nanotubes monofeuillets excités à 488 nm.

[1] J. Azoulay, A. Richard, A. Débarre and P. Tchénio, à publier dans *Appl. Optics* (1999).

[2] J. Azoulay, A. Richard, A. Débarre and P. Tchénio, *J. of Microscopy*, 194, 486 (1999).

Croissance CVD et Optimisation : croissance de films de diamant par plasma

Alix Gicquel, François Silva, Khaled Hassouni



Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions
CNRS-UPR1311- Université Paris 13
99 Avenue Jean Baptiste Clément ; 93430 Villetaneuse

I- Introduction

Qu'est ce qu'un film de diamant ?

Depuis plus de vingt ans, le diamant a fait son apparition sous forme de couches minces. Ces couches (ou films) sont constituées de cristaux individuels plus longs que larges, coalescés entre eux mais séparés par un réseau de joints de grains, dû à la présence d'un angle de plus de $1,8^\circ$ entre deux cristaux adjacents : on parle de couches polycristallines. La Figure 1 illustre schématiquement la structure d'un film de diamant, et les photographies de la figure 1, les morphologies superficielles de films respectivement de $20 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur. On remarque que le film de plus grande épaisseur présente un réseau de joints de grains plus réduit. En d'autres mots, il y a d'autant moins de cristaux que le film est plus épais. En fonction des conditions d'élaboration des films de diamant, on peut réaliser toute une gamme de microstructures et de morphologies comme le montrent les photographies de la Figure 2.

Dans le cas où il n'existe pas de réseau de joints de grains, le film est monocristallin, ce qui se produit si l'on fait pousser du diamant sur un cristal unique de diamant, ou bien encore si l'on arrive à réduire l'angle azimutal (mosaïcité) existant entre deux diamants adjacents d'un film polycristallin. Grâce à ce moyen, il est possible de «souder» plusieurs petits cristaux monocristallins de diamant ensemble et de réaliser une couche monocristalline renfermant plusieurs cristaux individuels. Ce processus a pu être utilisé pour réaliser un monocristal proche du centimètre carré, en partant d'une mosaïque de diamants naturels, chaque diamant ayant une superficie de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ [1].

Depuis quand fait-on pousser du diamant et en particulier par la voie dite « métastable » ?

Bien que les premières tentatives de synthèse du diamant soient dues aux alchimistes du Moyen-Age, les premières expériences sérieuses ont eu lieu en 1890 par le chimiste français MOISSAN, qui eut l'idée d'utiliser des températures et pressions élevées, associées à l'emploi de solvant métallique (fer) du carbone, pour synthétiser du diamant par effet de trempe brutale du métal fondu saturé en carbone. Le diamant de plus faible volume spécifique devait pouvoir être obtenu en comprimant et chauffant fortement du graphite pour provoquer une cassure puis un réarrangement des liaisons carbone-carbone sp^2 en liaisons sp^3 . En fait, ce procédé revient à reproduire en laboratoire les conditions qui prévalaient jusqu'à il y a 2 milliards d'années, lors de la formation du diamant dans les profondeurs du manteau terrestre supérieur (200 à 300 km de profondeur), caractérisées par des fortes pressions et des hautes températures. Il fallut en fait attendre 1954, pour que la synthèse de diamant voit réellement le jour. Une équipe de la General Electric mit au point une méthode de croissance à haute pression (70 Kbar) et haute température (1600°C) en perfectionnant une presse hydraulique inventée en 1941 par le prix Nobel de physique Bridgman. Du graphite est dissout dans un solvant métallique (du nickel ou du fer ou

du cobalt) avec une grande solubilité et le système est porté à haute pression et haute température. Comme le diamant est beaucoup moins soluble que le graphite, le carbone se trouve en excès (en sursaturation) vis à vis de la phase solide de diamant (par rapport à ce que la thermodynamique prévoit), et comme les conditions sont celles de stabilité du diamant, le carbone se condense et cristallise dans la structure diamant. La primauté de ce succès sera revendiquée par une équipe suédoise de la firme ASEA qui avait produit, un an auparavant, sans l'annoncer publiquement, des petits diamants, par une méthode identique dont le principe repose sur les différences de solubilité du graphite et du diamant au sein d'un flux métallique. En 1961, un nouveau procédé de synthèse sans catalyseur métallique, mais sous des plus fortes pressions et températures (150 Kbar, 3500°C) fut découvert par Bundy, et la même année, un procédé de transformation quasi-instantanée graphite-diamant de taille micronique via l'onde de choc créée par l'explosion d'une charge fut testée par De Carli et Jamieson de l'Université de Chicago. Cette dernière méthode sera commercialisée en 1960 par la firme Du Pont De Nemours.

Mais c'est d'une autre voie de synthèse dont nous voulons discuter ici, bien que ce fut encore au milieu des années 50 que les principales idées furent développées, en particulier par Bridgman. Il avait en effet postulé l'existence d'une zone métastable de cristallisation du diamant, à basse pression et température modérée (10-100 mbar, 700-900°C). W. Eversole d'Union Carbide réussit en 1958, en décomposant thermiquement du méthane en présence d'hydrogène, à déposer des atomes de carbone sous forme de couche polycristalline à liaisons sp^2/sp^3 . Le taux de croissance était cependant très faible (0,001 $\mu\text{m}/\text{h}$) et la production de graphite résiduel très importante et pénible à éliminer si bien que les américains, réduisirent très fortement les recherches sur le sujet. Un certain confinement et un moindre souci de rentabilité permit aux soviétiques, regroupés depuis 1956 autour de Deryaguin et Spitsyn de l'Institut de Chimie-Physique de Moscou, d'accroître la vitesse de croissance d'un facteur 1000 et d'obtenir du diamant sous forme pure grâce à l'emploi d'hydrogène atomique en tant que « solvant » du graphite résiduel. Leurs résultats, présentés au cours d'une conférence vers 1978 excitèrent la curiosité de chercheurs japonais, notamment S. Matsumoto et Y. Sato du NIRIM, qui proposèrent l'utilisation de réacteurs à plasma pour produire l'hydrogène atomique, dès 1982. Ils démontrèrent la faisabilité du procédé de dépôt de diamant métastable à des vitesses suffisantes pour entrevoir un transfert industriel. Depuis 1987, une recherche intensive (a été et est) menée au Japon, aux USA et en Europe dans le but de comprendre les mécanismes élémentaires de formation de ce matériau dont les applications potentielles industrielles et militaires sont multiples. En effet, le diamant «CVD», produit dans des conditions dites "métastables", peut être obtenu sous forme de films, fibres, rubans, poudre, ce qui constitue un énorme avantage sur le diamant naturel.

II- Principe de formation du diamant métastable

Du point de vue thermodynamique, à la pression atmosphérique et à la température ambiante, le graphite et le diamant ne sont séparés que par une différence d'énergie libre de 0,02 eV et il y a donc une probabilité non nulle que les deux phases se forment simultanément lorsque l'on tente de synthétiser, dans ces conditions, l'une d'entre-elles, à partir de la condensation d'espèces radicalaires ou atomiques contenant du carbone. Pourtant, dans ces conditions thermodynamiques de basse pression, le diamant devrait se transformer spontanément en graphite qui est la forme stable du carbone. Cependant, la grande force des liaisons chimiques de type sp^3 se traduit par une grande barrière d'activation séparant les 2 phases du carbone (entre 7,4 et 11 eV, suivant les faces), ce qui rend le processus de graphitisation du diamant lent et improbable, certains diamants naturels existant depuis plus d'un milliard d'années. Le diamant se transforme cependant en graphite vers 1500 °C sous vide et est oxydé vers 600 °C en présence d'oxygène.

Le principe de formation de diamant sous des conditions métastables repose sur cette faible différence d'énergie libre de formation existant entre le diamant et le graphite. Une probabilité finie de germination et de croissance pour les deux formes allotropiques en résulte, en particulier dans des conditions où la cinétique joue un rôle primordial (réactions de gravure). Pour mieux comprendre le phénomène, nous devons faire appel à « la sursaturation » définie comme le rapport (supérieur à 1) de la pression partielle de l'espèce à déposer (ici une espèce réactive contenant du carbone) sur celle qu'elle serait si l'équilibre thermodynamique entre cette espèce en phase gazeuse et sa phase condensée était atteint. La sursaturation est ainsi directement reliée à l'enthalpie libre de la transformation. Tant que cette grandeur est supérieure à 1, le processus a lieu, lorsqu'il est égal à 1, l'équilibre est atteint et le processus de condensation s'arrête (la force motrice du processus devient nulle). Comme la sursaturation est toujours plus grande pour le graphite que pour le diamant (le graphite est plus stable que le diamant), le processus de dépôt du graphite est toujours favorisé par rapport à celui du diamant.

Dans les procédés CVD utilisés pour déposer du diamant, des atomes d'hydrogène sont produits dans le milieu réactionnel. Ces atomes réagissent de façon préférentielle avec le graphite par rapport au diamant pour former des composés volatiles, on dit qu'ils constituent des espèces de gravure. La phase graphite est alors consommée pendant ou avant même sa réelle formation, et la formation du diamant se trouve cinétiquement favorisée. Le résultat net des processus impliqués conduit à l'apparition de la phase diamant sous forme d'un film. L'hydrogène atomique joue en fait un deuxième rôle primordial au cours du processus : il stabilise la surface de diamant en saturant ses liaisons pendantes. Des sites de croissance de type sp^3 se forment alors lorsqu'un atome d'hydrogène de la phase gazeuse forme, avec un atome d'hydrogène adsorbé à la surface du diamant, une molécule d'hydrogène qui désorbe (Figure 3) [2-5]. Un site non saturé existe alors, et le radical CH_3 peut s'y adsorber dans la configuration sp^3 . Ce type de site n'existe que dans la mesure où le processus de recombinaison des atomes d'hydrogène ne s'effectue pas entre deux atomes d'hydrogène portés par deux liaisons de surface carbone – hydrogène adjacentes. En effet, dans le cas où deux atomes de carbone adjacents se retrouveraient non saturés au même instant, ils pourraient former une double liaison carbone – carbone, de type sp^2 qui donne alors l'avantage à la croissance de phase de type graphitique. Ainsi, la croissance cristalline de diamant fait-elle directement appel à une phase réactive constituée d'atomes d'hydrogène et de radicaux carbonés.

III- Processus de formation des espèces actives

Afin de produire une phase réactive constituée d'atomes d'hydrogène et de radicaux carbonés, on peut faire appel à plusieurs procédés. Le procédé basse pression le plus utilisé actuellement est celui de dépôt chimique en phase vapeur énergétiquement activé ou "CVD assistée" (Chemical Vapor Deposition, assistée). La recette est a priori simple : on utilise un mélange gazeux composé principalement d'hydrogène auquel on ajoute un zeste (quelques pourcents) d'hydrocarbures tels que le méthane à des pressions comprises entre 1 mbar et 1 bar. On dissocie ce mélange par apport d'énergie thermique (avec un filament en métal réfractaire chauffé à environ 2200°C), ou bien électrique (avec une décharge électrique à courant continu) ou encore électromagnétique (avec une décharge radiofréquence ou micro-onde, une lampe ou un laser émettant dans l'UV) [6]. Dans le cas d'une activation par décharge électrique (Figure 4), on crée un milieu réactif dit « plasma froid ». Le champ électrique externe permet un chauffage des électrons, qui transfèrent leur énergie aux molécules au cours de collisions. Le milieu résultant est faiblement ionisé, hors équilibre thermodynamique (2, voire 3 températures caractérisent le milieu), composé d'espèces carbonées réactives (atomes, radicaux, ions, molécules excitées) et surtout d'atomes d'hydrogène issus de la décomposition de l'hydrogène moléculaire. Les radicaux

carbonés et les atomes d'hydrogène sont dans un état de super-équilibre, la pression partielle d'une espèce est donc supérieure à ce qu'elle serait si l'équilibre thermodynamique était atteint. Typiquement, les températures des espèces lourdes atteignent 2000 K à 4000 K, la température des électrons se situe aux alentours de 15000 K, le pourcentage d'atomes d'hydrogène varie de 1 à 70 %, tandis que celui des radicaux responsables du dépôt n'excède pas 1 % de celui des atomes d'hydrogène [7-10]. Ces espèces carbonées viennent se condenser sur un substrat porté à environ 850 °C tandis que les atomes d'hydrogène jouent leur rôle d'espèces de gravure et de stabilisateur de liaisons de type sp^3 à la surface en croissance et créateur des sites de chimisorption (disponible pour la croissance). Un film de diamant « CVD » se forme progressivement.

Les caractéristiques globales des films telles que la pureté en phase diamant, la taille de grains, l'épaisseur, la morphologie, la présence d'une texture ou non (direction d'axes de croissance privilégiée), la rugosité superficielle, les contraintes internes, etc... dépendent fortement des conditions de croissance et conditionnent au plus haut point les propriétés d'usage des films. Afin d'élaborer le film qui convient à l'application visée in fine, il est donc essentiel de maîtriser les processus en phase gazeuse (plasma) contrôlant les concentrations superficielles des espèces à la surface du diamant en croissance ainsi que la température de surface qui gouverne la mobilité superficielle des espèces. Les résultats des études « plasma » par des moyens de modélisation et expérimentaux (mesures de températures et de densités d'espèces par spectroscopie d'absorption, de fluorescence induite par laser et d'émission) ont en particulier montré que [7-10] :

- la densité des atomes d'hydrogène à la surface du diamant est gouvernée par les processus de production en phase plasma (en général dans ces conditions dominés par la dissociation thermique), et de diffusion à l'interface plasma / surface. Une production importante d'hydrogène atomique demande en particulier de pouvoir *coupler une très forte puissance micro-onde dans le plasma* (Figure 5).
- la densité des radicaux CH_3 à la surface du diamant est gouvernée par un jeu de réactions chimiques équilibrées et extrêmement rapides qui se trouve en faveur de la production de radicaux CH_3 pour un domaine de conditions où la température du gaz est comprise entre environ 1700 et 2000 K et la densité d'hydrogène est la plus grande possible. Ces conditions locales apparaissent à l'interface plasma/surface et sont dominées par les gradients de températures et de densités d'hydrogène atomique à l'interface qui sont très abruptes. Une densité importante de radicaux CH_3 à la surface pourra donc être obtenue en maîtrisant les gradients de sorte à obtenir une température de l'ordre de 1800 K et une forte densité d'hydrogène atomique le plus proche possible de la surface (Figure 5).

IV- Processus de formation d'une couche de diamant

Mécanismes de croissance

La croissance cristalline du diamant procède phénoménologiquement de la même manière que la croissance cristalline d'autres matériaux, c'est à dire couche par couche comme l'ont montré Burton, Franck et Cabrera en 1951 [11]. Le modèle proposé par ces auteurs fait intervenir le processus d'adsorption d'une espèce de croissance à la surface du matériau en croissance, sa diffusion jusqu'à une marche de croissance enfin son incorporation dans le réseau cristallin (Figure 6). Ainsi, pour la croissance de diamant, faut-il faire intervenir les processus d'adsorption-diffusion-incorporation du radical CH_3 , espèce porteuse de carbone. Cependant, dans ce cas, d'une part le greffage du radical méthyle CH_3 est sujet à la création d'un site superficiel occupé préalablement par un atome d'hydrogène (Figure 3), d'autre part le processus de diffusion des radicaux CH_3 est hautement improbable. Ce dernier processus pourrait cependant bien être remplacé par un processus de diffusion des atomes d'hydrogène à la surface du diamant. Ce processus de diffusion, dans la réalité, pourrait correspondre soit à un processus

de diffusion proprement dit (qui demande toutefois de briser des liaisons covalentes C-H), soit à une succession de processus d'adsorption et recombinaison d'atomes d'hydrogène suivi d'un processus de désorption de l'hydrogène moléculaire, se produisant sur l'ensemble de la surface. Le bilan net global de ce jeu réactionnel mimerait alors un équivalent - processus de diffusion. En effet, la probabilité pour que le phénomène adsorption-recombinaison-désorption gouverne la densité de sites d'adsorption des radicaux CH_3 , est bien une fonction de la distance aux marches de croissance. Ainsi, même si, dans la réalité, le mécanisme de croissance procède de manière différente de celle décrite par Burton, Franck et Cabrera, le bilan net reste le même et nous considérerons par la suite que, phénoménologiquement, « tout se passe comme si » c'était les espèces carbonées qui diffusaient jusqu'à rencontrer une marche de croissance.

Selon Hartman [12], il existe trois types de faces cristallines : des faces « en coin » (kinked faces), des faces « en marches » (stepped faces), et des faces lisses (flat faces) (Figure 7). Les premières faces ne sont constituées que de coins et sont extrêmement rugueuses à l'échelle atomique : dès qu'une espèce de croissance est adsorbée sur un coin, elle est spontanément incorporée dans la matrice et le processus global ne fait pas intervenir de processus de diffusion qui présente une certaine barrière énergétique. Les deuxièmes faces ne sont constituées que de marches de croissance et le processus d'incorporation a également lieu spontanément. Enfin, les dernières ne contiennent que très peu de marches, et les espèces doivent diffuser sur la surface jusqu'aux marches de croissance avant d'être incorporées dans le réseau cristallin. Le processus de diffusion nécessite une certaine énergie cinétique des espèces pour dépasser les barrières énergétiques de diffusion, de plus la formation de marches de croissance (germination 2D) demande elle-aussi une certaine énergie. Ces deux phénomènes rendent le processus de croissance plus lent sur ce type de faces que dans le cas des faces rugueuses. Dans le cas du diamant, sous conditions de croissance CVD, en raison d'une reconstruction de surface de la face (100) saturée par des atomes d'hydrogène, seules les faces (110) sont rugueuses, tandis que les faces (111) et (100) sont toutes deux lisses. La face (110) se déplace donc très rapidement, alors que les faces (111) et (100) se déplacent lentement. En conséquence, sous conditions de croissance CVD, on n'observe pratiquement jamais de faces cristallines de diamant de type (110), et les vitesses respectives de déplacement des faces (100) et des faces (111) déterminent la forme des cristaux (Figure 8) [13, 14]. Ces dernières dépendent des conditions expérimentales, et le paramètre $\alpha = \sqrt{3} G_{100}/G_{111}$, où G_{100} et G_{111} représentent les vitesses respectives de déplacement des faces (100) et (111), caractérise la forme des cristaux de diamant qui peut aller du cube à l'octaèdre en passant par le cubo-octaèdre (Figure 8).

Croissance d'une couche polycristalline

Afin d'éviter une véritable étape de germination qui consiste en la création de germes à la surface d'un matériau par sursaturation superficielle en carbone du matériau, qui demande un certain temps, on peutensemencer la surface du matériau (le silicium par exemple) par des petits grains de diamant préalablement à l'étape de croissance cristalline. La méthode la plus classique consiste à placer le substrat, pendant une heure environ, dans une cuve à ultrasons contenant des particules de diamant de 1 à 45 μm de diamètre dans de l'éthanol. Cette méthode permet d'obtenir des densités de germes de croissance de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} , les germes étant distribués de façon aléatoire sur la surface de silicium, et ayant des dimensions de quelques nanomètres.

Une foisensemencé, le substrat est placé dans l'enceinte de dépôt et chaque petit cristal (germe) de diamant va alors croître car chaque face cristallographique va se déplacer par incorporation couche par couche de carbone dans le réseau cristallin. La possibilité de développer des films polycristallins texturés provient du fait que les différentes faces d'un cristal de diamant ne se

déplacent pas toutes à la même vitesse. Il est ainsi possible, en choisissant des conditions de croissance adéquates de privilégier le déplacement d'une face ou d'une autre (Figure 8).

En partant de grains de diamant orientés de façon aléatoire pendant l'étape d'ensemencement, les premiers instants de croissance sont tels qu'il y a à la fois croissance latérale et normale de tous les grains à la surface du substrat. En effet, tant que les cristaux ne sont pas jointifs, les facettes se déplacent dans toutes les orientations (croissance en trois dimensions), même si leurs vitesses de déplacement ne sont pas identiques. Lorsque les cristaux se sont rejoints (on dit qu'il y a coalescence), seules les faces presque parallèles à la surface peuvent continuer de se déplacer (seule la croissance normale à la surface a lieu). Après quelques dizaines de micro-mètres de croissance, on peut observer la formation de cristaux en colonnes, on parle de croissance colonnaire. Seuls certains cristaux se développent et ils englobent les petits cristaux dont la vitesse de croissance normale (au substrat) est plus faible. Après une cinquantaine de microns, ils sont seuls à exister et poussent tous parallèles entre eux et normalement à la surface. Il en résulte l'existence d'une fibre de croissance, normale à la surface et la formation de films dits texturés. On parle alors de croissance sélective dont le modèle a été élaboré par Van der Drift dans les années 60 (Figure 9) [15]. En choisissant les conditions de croissance, on peut favoriser l'une ou l'autre texture (Figure 2).

Comment faire varier une microstructure

Si l'on fait varier d'une part la sursaturation en radicaux CH_3 et la sursaturation en hydrogène atomique et d'autre part l'efficacité du phénomène de diffusion superficielle (température du substrat), la qualité des films et leur microstructure (texture et morphologie) varient fortement.

L'influence de la température du substrat, du pourcentage de méthane et de la densité de puissance micro-onde (qui gouvernent les sursaturations en H et CH_3 et l'efficacité de la diffusion superficielle) sur la qualité des films, leur texture et leur vitesse de croissance peut être résumée sur la Figure 10a. Dans le domaine de validité du modèle de Van der Drift, c'est à dire où la texture est définie par le paramètre α avec $\alpha = (3)^{1/2} V_{100}/V_{111}$, où V_{100} et V_{111} représentent les vitesses de déplacement des plans (100) et (111), l'évolution de la texture des films polycristallins est donnée par les diagrammes d'iso-paramètre α , en fonction de la température du substrat et du pourcentage de méthane (Figure 10a) [9, 10, 14].

Ce domaine est borné par un domaine (limité par la ligne $f_q = 80$ sur la figure) dans lequel la croissance cristalline du diamant est en compétition avec des réactions de dépôt/gravure de phases non diamant. Dans ce dernier domaine, le secteur de croissance des plans $\langle 111 \rangle$ devient d'abord instable et seuls les secteurs $\langle 100 \rangle$ peuvent exister. Il en résulte la croissance de films de texture $\langle 100 \rangle$ associée à une morphologie (100) (bases carrées). Pour de plus fortes sursaturations en radicaux carbonés, le secteur $\langle 100 \rangle$ est à son tour soumis à une germination de phases non diamant et il disparaît également. Le film prend alors une texture en « choux fleurs », caractéristique de films de mauvaise qualité cristalline. Une augmentation de la densité de puissance micro-onde permet de déplacer la ligne $f_q = 80$ vers la droite et d'augmenter, en conséquence, le domaine de validité du modèle de Van der Drift, qui conduit à des films de structures colonnaires de bonne qualité (Figures 10b). Ceci en raison de la production plus importante d'atomes d'hydrogène qui ont en particulier la propriété de graver les espèces non diamant.

A basses températures et sursaturations modérées, le domaine de croissance est également borné par un domaine où la croissance s'effectue par processus de multimaclage par « contact ». Dans ce domaine, les films polycristallins présentent une texture de type $\langle 110 \rangle$, car le multimaclage par contact ne peut s'effectuer que sur les plans (111).

L'introduction d'impuretés dans la phase gazeuse conduit également à une évolution des vitesses relatives de déplacement des plans cristallins (111) et (100) et donc à une évolution du diagramme de la figure 10a [16, 17].

V- Conclusion

Une démarche rationnelle de type Génie des Procédés a été appliquée à la croissance de films de diamant par processus CVD assisté par plasma microonde. Les moyens mis en oeuvre pour déterminer les processus et paramètres locaux clefs pour le procédé ont été des diagnostics, notamment spectroscopiques, la modélisation des écoulements plasmas et enfin des études orientées 'matériaux' avec une attention particulière aux mécanismes de germination et de croissance. Ces trois aspects interdépendants ont été abordés en parallèle avec une confrontation permanente des résultats issus des travaux leur correspondant. Ces travaux ont permis d'accroître les connaissances de la communauté. Aujourd'hui, on peut affirmer que pour la croissance de films de diamant par plasma :

- les vitesses de déplacement des plans cristallins les plus lents (111) et (100) sont contrôlées par les sursaturations en hydrogène atomique et en radicaux CH_3 , à la surface du plan cristallin.
- la densité superficielle d'hydrogène atomique est contrôlée par le terme de production en volume (qui dépend de la température du gaz, elle-même gouvernée par la densité de puissance couplée au plasma) et du processus de diffusion dans la couche limite à l'interface plasma/surface (qui dépend de la température du gaz, de la pression et de l'épaisseur de la couche limite) ;
- la densité superficielle en radicaux CH_3 est contrôlée par les gradients de température de gaz et de densité d'hydrogène atomique à l'interface plasma / surface. Une forte densité superficielle demande des gradients de température les plus abruptes possibles de sorte à atteindre des températures de l'ordre de 1800 K le plus proche possible de la surface, simultanément la densité d'hydrogène atomique doit être la plus grande possible.
- Pour une teneur en hydrogène atomique suffisante, et dans le domaine de validité du modèle de Van der Drift, la texture et la morphologie des films dépendent de la sursaturation en radicaux carbonés et de la mobilité superficielle (température de surface). Des textures de type <111> sont obtenues à faible sursaturation et température de surface élevée, alors que des textures de type <100> sont plutôt obtenues à plus forte sursaturation et plus faible température de surface.
- hors du domaine de validité du modèle de Van der Drift, la croissance de films multimaclés sont obtenus à relativement faibles températures et pour des pourcentages de méthane relativement élevés ($T < 700 \text{ °C}$ et $\% \text{ CH}_4 > 4 \%$). Tandis que des films de morphologie « choux fleurs » sont obtenus à forts pourcentages de méthane et plus fortes températures dès que la teneur en hydrogène atomique n'est pas suffisante pour éliminer les phases non diamant qui ont tendance à se co-déposer sur les faces cristallines du diamant. Ce phénomène se produit d'abord sur les faces (111), puis sur les faces (100) pour de plus fortes teneurs en méthane (sursaturation).

Références

- 1- C. Findeling-Dufour, A. Gicquel, R. Chiron ; « Growth of *large* single-crystal diamond layers : analysis of the junctions between adjacent diamonds », Diamond and Related Materials (12 pages) (publié en 1998)
- 2- T. R. Anthony, J. Am. Chem. Soc. Vol 113, 3270 – 3274 (1991)
- 3- Badzian, A. and R. C. De Vries (1987). "Crystallization of diamond from the gas phase. Part I." Material Research Bulletin 23: 385-400.
- 4- Badzian, A. R., T. Badzian, et al. (1988). "Crystallization of diamond crystals and films by microwave assisted CVD. Part II." Materials Research Bulletin 23: 531-548.
- 5- Harris, S. J. "Mechanism for diamond growth from methyl radicals." Applied Physics Letters 56 (23): 2298-2300 (1990);

- 6- Bachmann, P. K. and W. van Enckevort (1992). "Diamond deposition technology." *Diamond and Related Materials* 1: 1021-1034.
- 7- K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat et A. Gicquel, 'Modeling of H₂ and H₂/CH₄ moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition', *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18 (3), pp. 325-361, 1998.
- 8- M. A. Cappelli, T.G. Owano, A. Gicquel, and X. Duten "Methyl Concentration Measurements during Microwave Plasma-Assisted Diamond Deposition", accepté à *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2000, 20, 1, 1-12
- 9- A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, « CVD diamond growth under various environment », *J. Electrochemical Society* 147/6 2218 – 2226 (2000)
- 10- A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, « CVD diamond films : from growth to applications, *Current Applied Physics*, 1, pp. 479-496 (2001).
- 11- Burton, W. K., N. Cabrera, et al. (1951). "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces." *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 243: 299-358.
- 12- Hartman, P. and W. G. Perdok (1955). "On the relation between structure and morphology of crystals. I." *Acta Cryst.* 8: 49-52.
- 13- Spitsyn, B. V., L. L. Builov, et al. (1981). "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces." *Journal of Crystal Growth* 52(1981): 219-226.
- 14- Wild, C., P. Koild, et al. (1993). "Chemical vapour deposition and characterisation of smooth (100)- faceted diamond films." *Diamond and Related Materials* 2: 158.
- 15- Van der Drift, A. (1967). Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Research Reports*. 22: 267-288.
- 16- Locher, R., C. Wild, et al. (1994). "Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films." *Applied Physics Letters* 65(1): 34-36.
- 17- Locher, R., J. Wagner, et al. (1995). "Boron doped diamond films : electrical and optical characterization and the effect of compensating nitrogen." *Material Science and Engineering B* 29: 211-215.

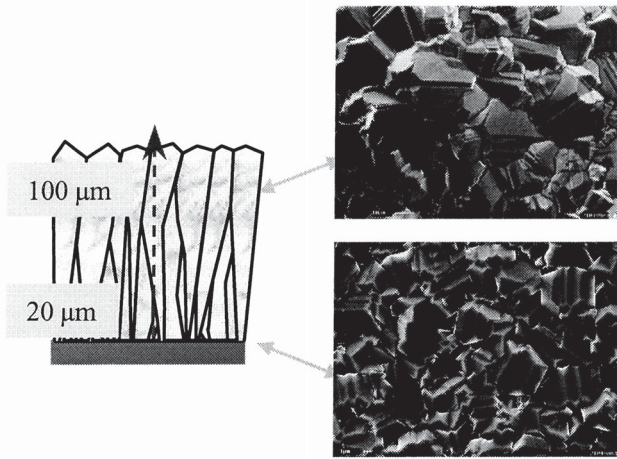


Figure 1 : microstructure et morphologies d'un film de diamant

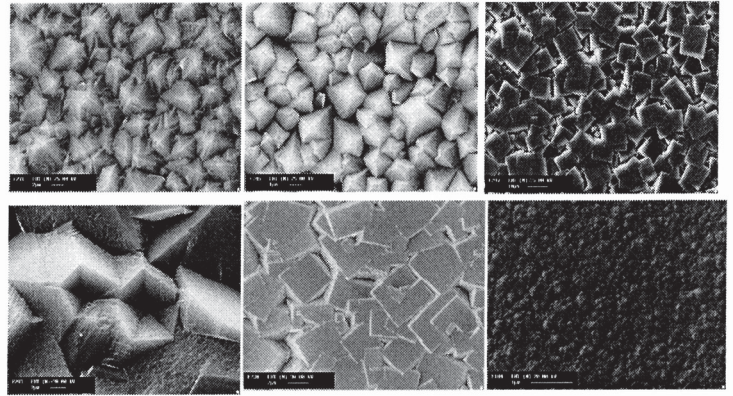


Figure 2 : Différentes microstructures et morphologies de films de diamant

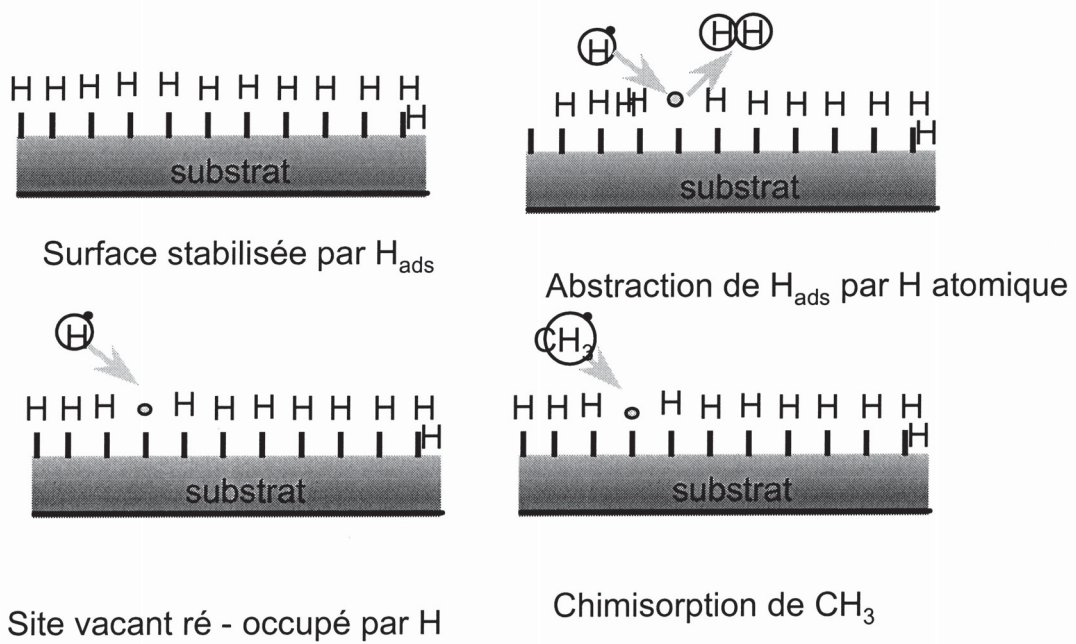


Figure 3 : Mécanisme réactionnel conduisant à l'incorporation de carbone dans la matrice de diamant.

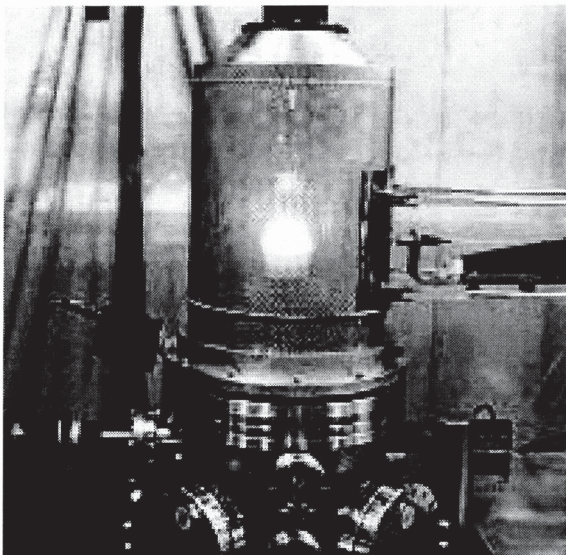


Figure 4 : Réacteur à plasma microonde de dépôt de films de diamant

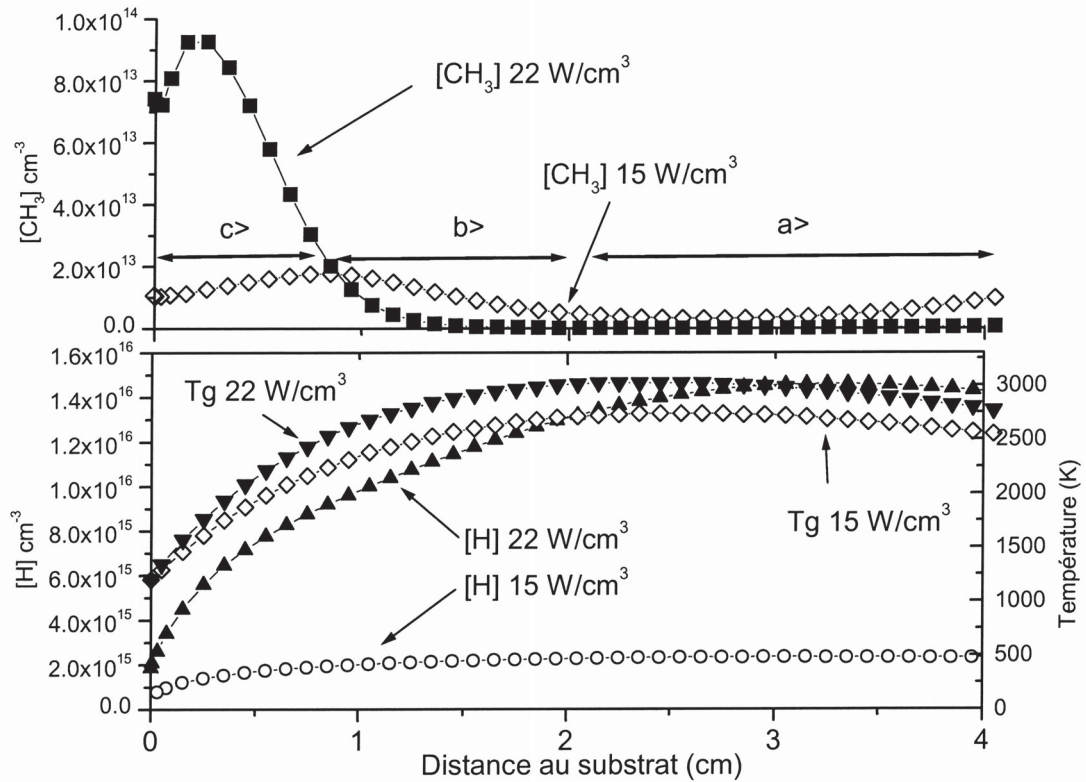


Figure 5 : Profils axiaux de la densité d'hydrogène atomique, de la température de gaz et de la densité des radicaux CH_3 , pour deux densités de puissance : $15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $22 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$.

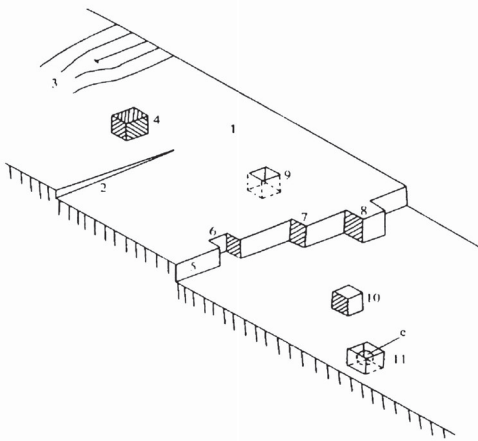


Figure 6 : Modèle BCF décrivant le mécanisme de croissance cristalline par écoulement de marches : Diffusion puis incorporation des espèces de croissance sur des marches.

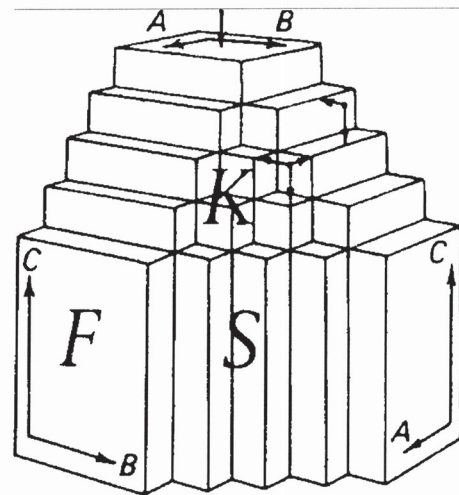


Figure 7 : Les trois types de faces cristallines : en coins (K), en marches (S), et lisses (F).

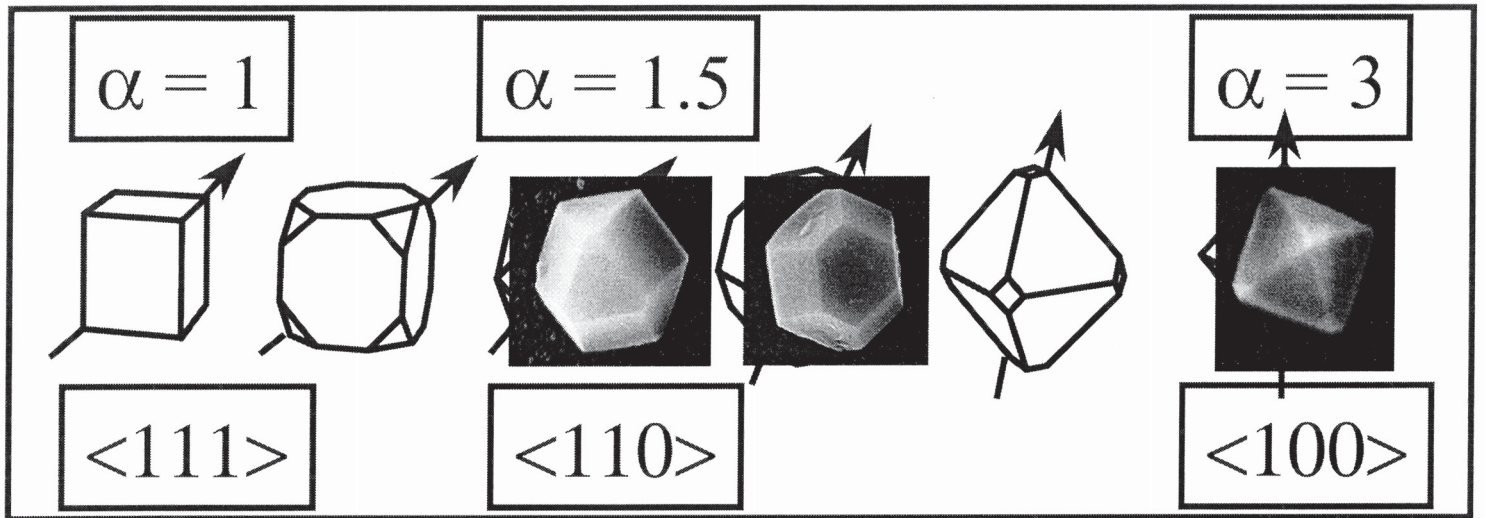


Figure 8 : Variation de la forme des cristaux en fonction du paramètre α avec $\alpha = (3)^{1/2} V_{100}/V_{111}$, où V_{100} et V_{111} représentent les vitesses de déplacement des plans (100) et (111).

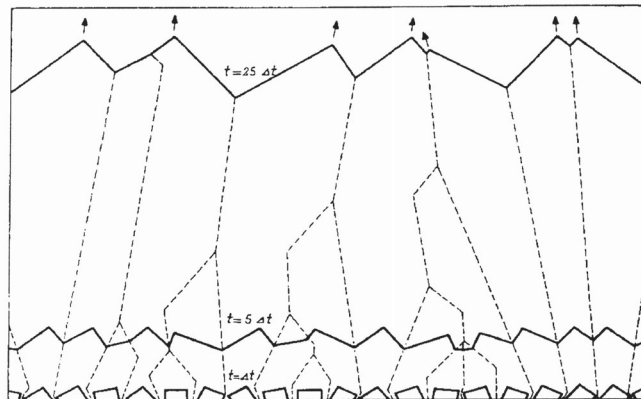
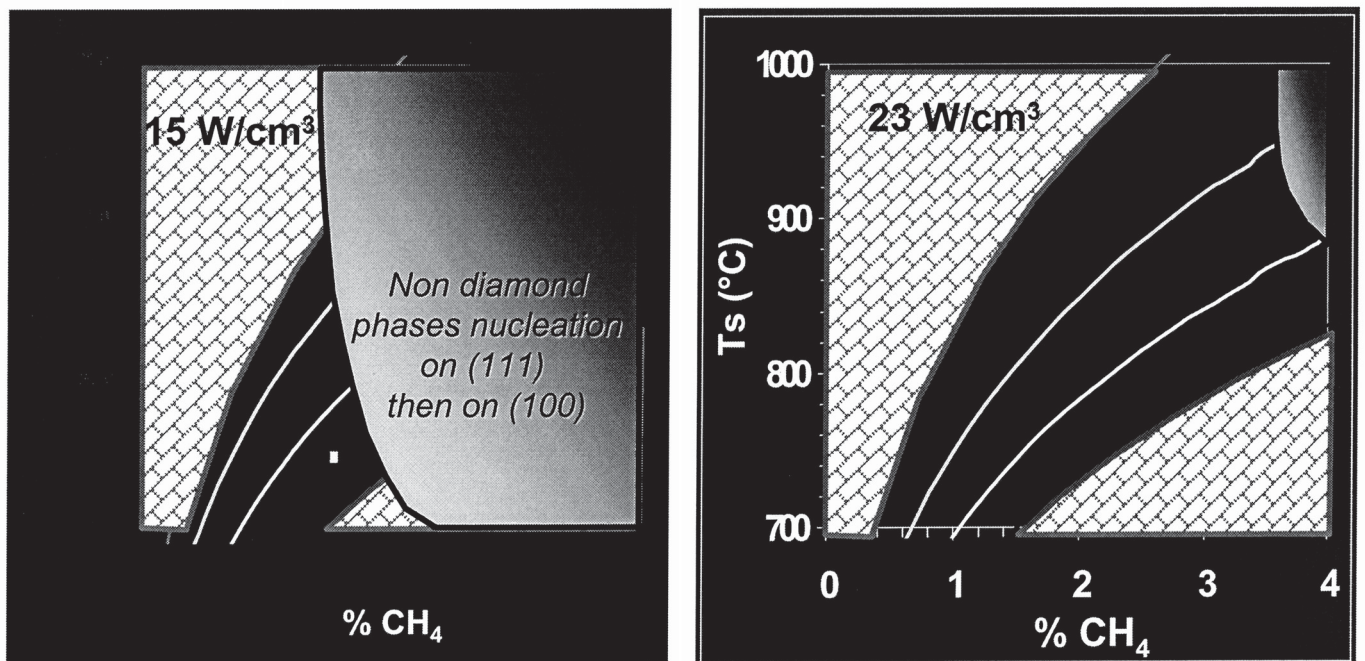
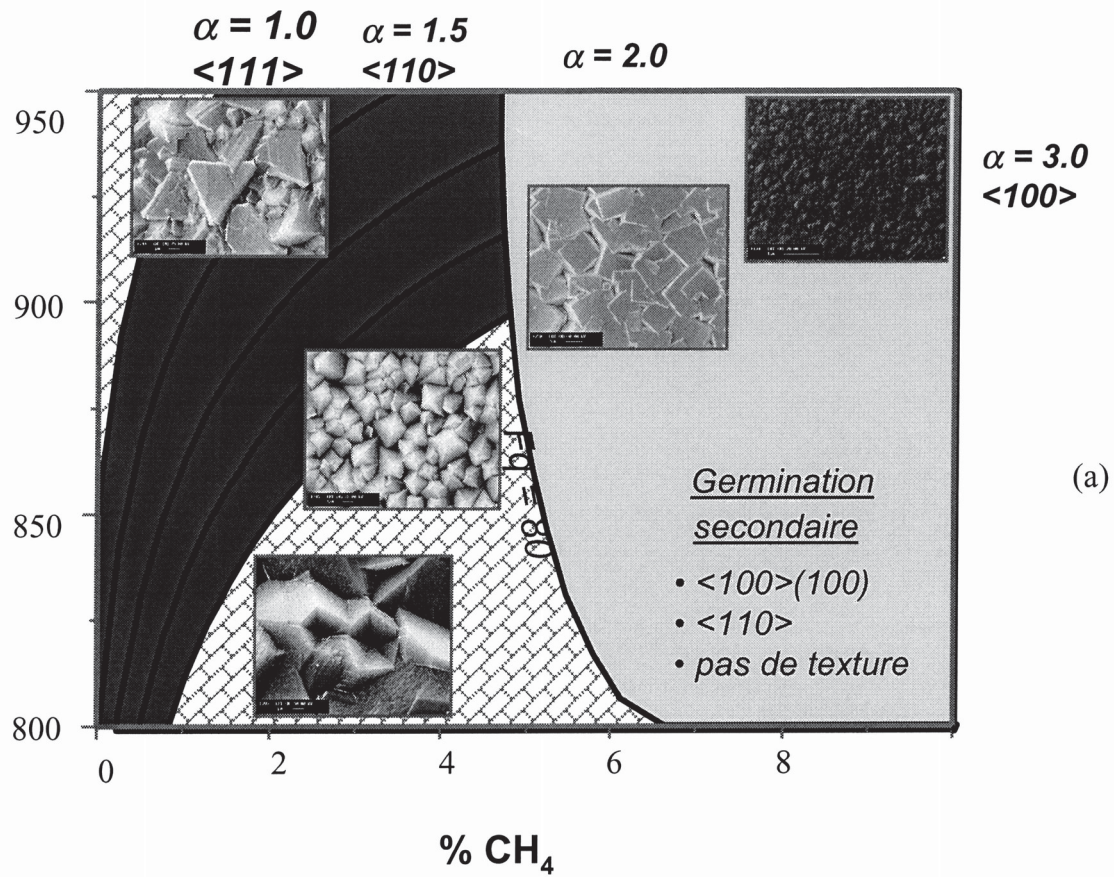


Figure 9 : Modèle de Van der Drift



(b)

Figure 10 : (a) Cartographie des microstructures (Iso- α).
 (b) Influence de la densité de puissance : 15 W. cm⁻³ et 23 W.cm⁻³.

