

3. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Mise au point de la méthodologie utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion

3.1.1. Présentation générale de la démarche adoptée

Ce paragraphe a pour objectif de présenter la démarche adoptée pour l'étude de la diffusion du chrome. Nous cherchons en effet à déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel pur et l'Alliage 600. Pour déterminer le coefficient de diffusion du chrome en volume, D_v , des monocristaux vont être utilisés (échantillons sous forme de plaquettes à l'état non déformé). Pour déterminer le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains, D_{jg} , des échantillons polycristallins seront utilisés, avec une taille de grains de 35 μm pour le nickel pur et avec une taille de grains de 25 μm pour l'Alliage 600. Pour étudier l'influence de la déformation sur la diffusion du chrome, les essais seront réalisés sur des éprouvettes de nickel et d'Alliage 600 monocristallin déformées à différents taux de déformation plastique. Le Tableau 3. 1 présente la matrice des essais réalisés. On peut noter que la plage de températures étudiée est comprise entre 400°C et 800°C. Il n'a pas été possible de réaliser des essais aux températures caractéristiques du milieu primaire REP.

Afin d'étudier la diffusion du chrome dans le nickel pur et l'Alliage 600, une fine couche de chrome est déposée par évaporation sous vide sur la surface des échantillons. Le marqueur isotopique ^{54}Cr est déposé sur la surface des échantillons en Alliage 600 alors que sur la surface des échantillons en nickel pur, du ^{52}Cr est déposé. Les conditions expérimentales utilisées pour faire le dépôt de chrome vont être présentées dans ce chapitre.

Les profils de diffusion seront déterminés par les techniques suivantes :

- la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) afin de déterminer le coefficient de diffusion en volume,
- la Spectrométrie Optique à Décharge Luminescente (GD-OES) pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans le nickel pur,
- la Spectrométrie Massique à Décharge Luminescente (GD-MS) pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans l'Alliage 600. En effet, cette technique permet via l'utilisation d'un spectromètre de masse de différencier les deux isotopes du chrome.

Matériaux	Type échantillon		Technique d'analyse	Gamme de températures étudiée [°C]	Coefficient de diffusion à mesurer
Nickel	monocristal	Plaquettes	SIMS	400-800	D_v
Nickel	monocristal	Éprouvettes	SIMS	500	D_d
Nickel	polycristal	Plaquettes	GD-OES	400-800	D_{jg}
A 600	monocristal	Plaquettes	SIMS	400-800	D_v
A 600	monocristal	Éprouvettes	SIMS	400-500	D_d
A 600	polycristal	Plaquettes	GD-MS	400-800	D_{jg}

Tableau 3. 1. Matrice des essais

3.1.2. Matériaux

Cette partie présente les matériaux utilisés au cours de cette étude.

3.1.2.1. Nickel pur monocristallin

Le nickel pur (99,98%) monocristallin a été fourni par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSME) sous forme d'un barreau (longueur 50 mm avec un diamètre de 18 mm) d'axe de croissance $\langle 001 \rangle$. Des plaquettes de dimensions $1,5 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ ont été utilisées pour étudier la diffusion du chrome en volume. Des éprouvettes, dont la géométrie est décrite sur la Figure 3.2, ont été usinées afin de déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans le volume en fonction du taux de déformation local. Les schémas de prélèvement des plaquettes et des éprouvettes sont présentés sur la Figure 3.1. Les plaquettes et les éprouvettes sont prélevées dans le même plan.

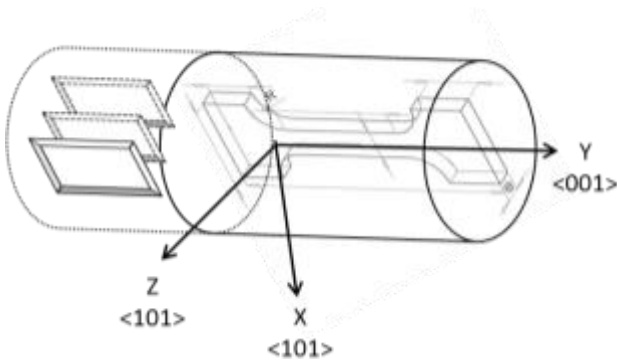


Figure 3.1. Schéma de prélèvement des plaquettes et des éprouvettes de Ni monocristallin

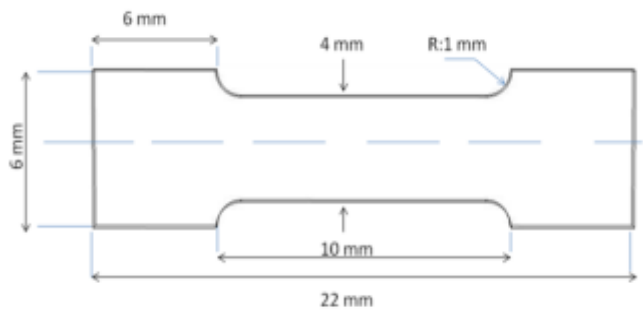


Figure 3.2. Dimensions des éprouvettes de Ni monocristallin

Des pointés EBSD ont été effectués sur la surface des plaquettes afin de vérifier leur orientation cristallographique. Les figures de pôles associées aux trois axes (X, Y, Z) du repère mentionné sur la Figure 3.1 sont présentées sur la Figure 3.3.

- l'orientation cristallographique $[1-10]$ (famille de directions $\langle 101 \rangle$), est colinéaire à la normale de la surface de l'échantillon nommée Z (Figure 3.3),
- l'orientation cristallographique $[001]$ correspond à la direction de croissance du monocristal axe (Y),

l'orientation cristallographique $[110]$ (famille de directions $\langle 101 \rangle$), est colinéaire à la direction (X)

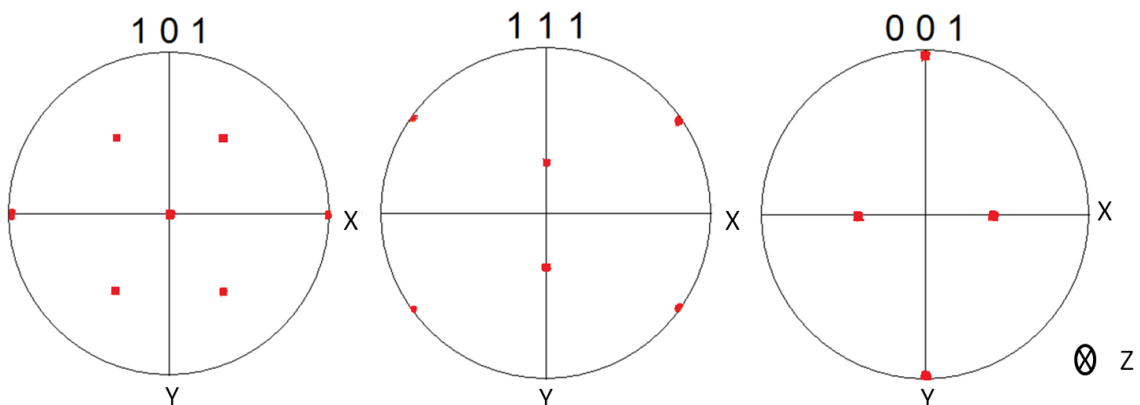


Figure 3.3. Figures de pôles obtenues pour le nickel monocristallin

3.1.2.2. Nickel pur polycristallin

Le nickel pur (99,98%) polycristallin a été fourni sous la forme de deux lots qui se différencient par leur taille de grains.

Un lot à gros grains a été fourni par l'ENSME sous forme d'un barreau CFR (coulé, forgé, recristallisé) avec des grains équiaxes d'un diamètre d'environ 1 mm. Des plaquettes ont été usinées avec les dimensions suivantes : $1,1 \times 6,5 \times 13 \text{ mm}^3$. Ces éprouvettes ont été utilisées pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome en volume en fonction de l'orientation cristallographique des grains. La Figure 3. 4 présente une vue de la microstructure du nickel pur par microscopie optique.

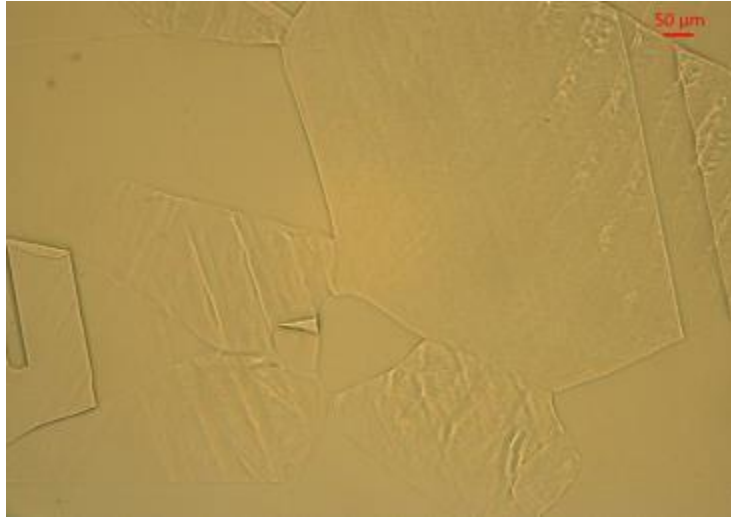


Figure 3. 4. Image en microscopie optique en lumière blanche du nickel pur polycristallin, lot 1

Le lot 2 correspond à du nickel pur polycristallin à petits grains (taille de grains de $35 \mu\text{m}$), matériau qui a été fourni par la Société Eramet. Des plaquettes avec les dimensions $1,1 \times 13 \times 13 \text{ mm}^3$ ont été usinées par électroérosion afin de déterminer le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains. La Figure 3.5 présente l'image de la microstructure en microscopie optique en lumière blanche de cette nuance.

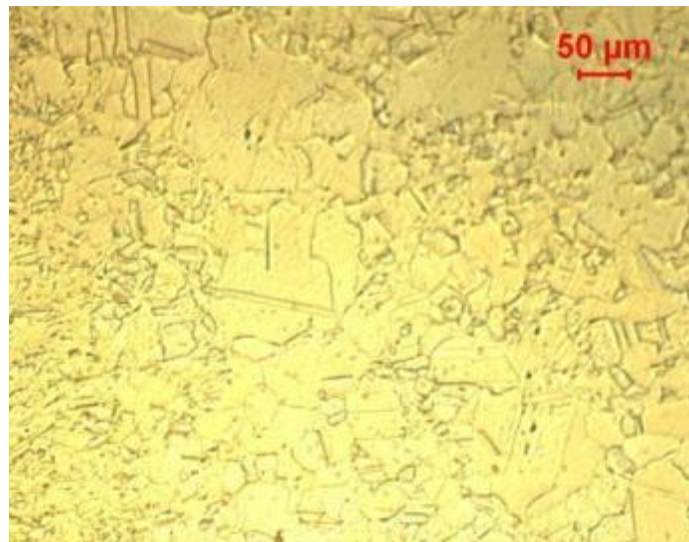


Figure 3.5. Image en microscopie optique en lumière blanche du nickel polycristallin, lot 2

3.1.2.3. *Alliage 600 monocristallin*

L'Alliage 600 monocristallin a été fourni par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sous forme d'un barreau de dimensions $160 \times 11 \times 11 \text{ mm}^3$ (Figure 3.6) et d'axe de croissance $\langle 001 \rangle$.



Figure 3.6. Image du barreau de l'Alliage 600 monocristallin

Le schéma de prélèvement et la géométrie des éprouvettes sont présentés sur la Figure 3.7. Des plaquettes de dimensions $1,1 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ ont été utilisées pour étudier la diffusion du chrome en volume. Une partie des éprouvettes a été utilisée pour étudier la diffusion en fonction de la déformation locale. La géométrie de ces éprouvettes est présentée sur la Figure 3.8.

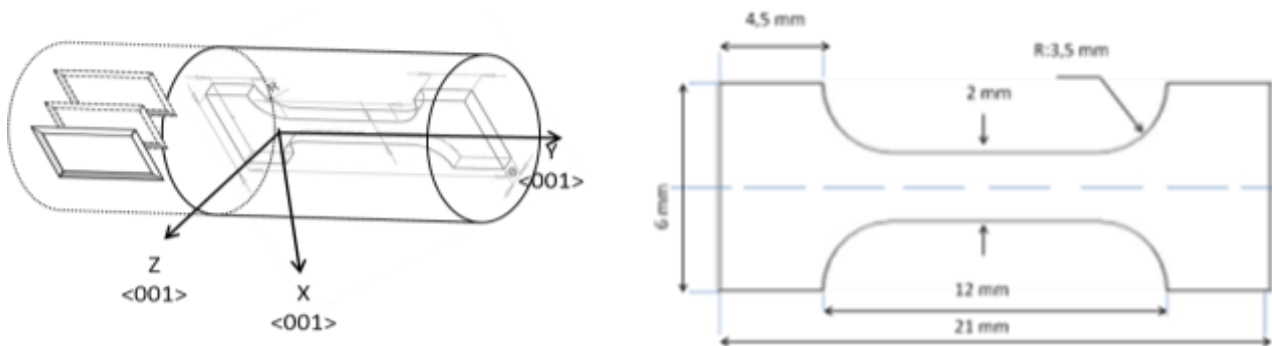


Figure 3.7. Schéma de prélèvement des plaquettes et des éprouvettes en Alliage 600 monocristallin. Figure 3.8. Dimensions des éprouvettes en Alliage 600 monocristallin.

Des pointés EBSD ont été effectués sur la surface des plaquettes afin de vérifier leur orientation cristallographique. Les figures de pôles perpendiculaires aux trois axes (X,Y,Z) du repère sont présentées sur la Figure 3.9: Nous vérifions donc ainsi le caractère monocristallin du barreau, avec les axes $\langle 001 \rangle$ parallèles aux trois directions du repères macroscopique (X, Y, Z).

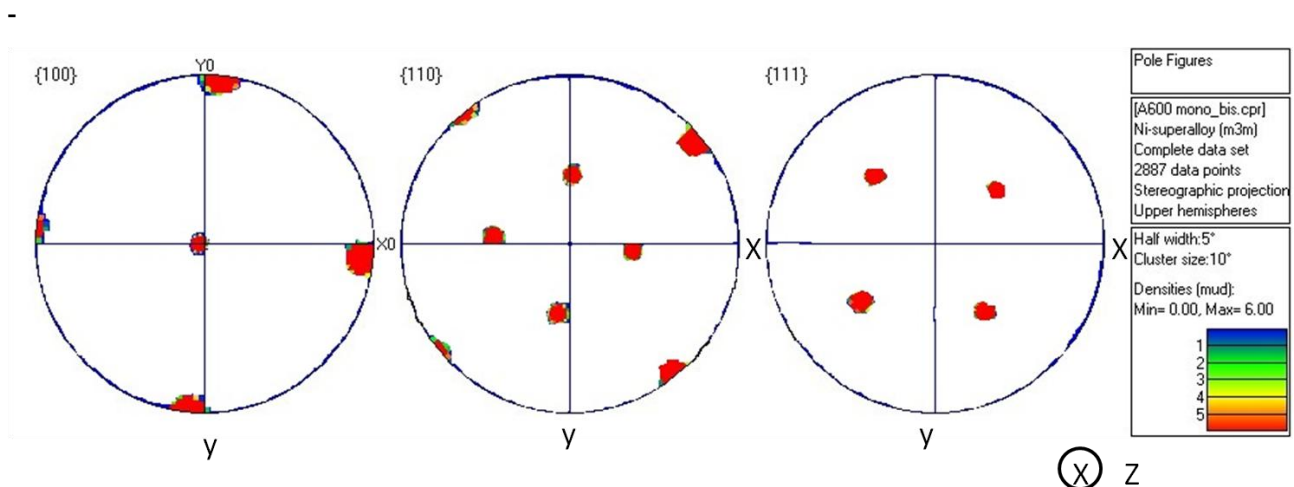


Figure 3.9. Figures de pôles de l'échantillon A 600 monocristallin

3.1.2.4. Alliage 600 polycristallin

L'Alliage 600 polycristallin a été fourni par le CEA (Figure 3.10). Ce matériau est issu de la coulée industrielle WL 344 dont la composition chimique (% massique) est présentée dans le Tableau 3. 2. Le matériau possède des précipités intragranulaires et intergranulaires. Ce matériau présente une taille de grains de l'ordre de 25 μm . Des plaquettes ont été usinées par électroérosion avec les dimensions suivantes 1,1x13x13 mm^3 afin d'étudier la diffusion du chrome aux joints de grains dans cet alliage.

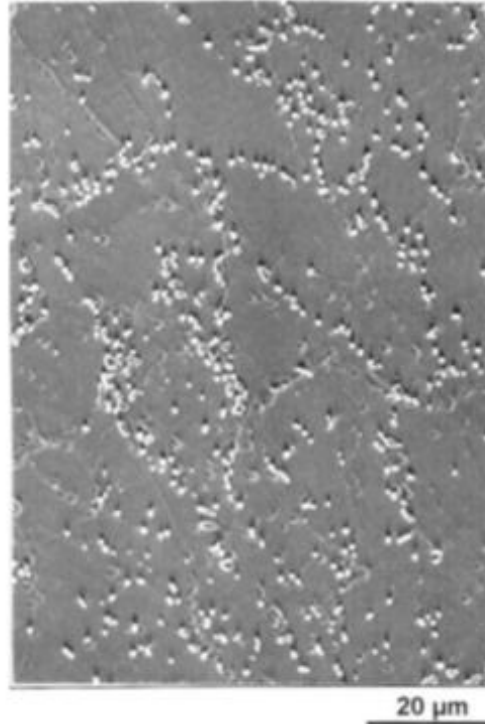


Figure 3.10. Microstructure de la coulée industrielle WL 344 de l'Alliage 600

Éléments	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	Cu	Co	P	Ti	Al
WL 344	72,8	15,8	9,6	0,06	0,82	0,31	<0,001	0,01	0,01	0,008	0,196	0,164

Tableau 3. 2 Composition chimique (% massique) de l'Alliage 600 polycristallin

3.2. Mise au point des conditions de dépôt du chrome

L'objectif de ce travail est de mesurer le coefficient de diffusion du chrome à partir d'essais validant les hypothèses de dépouillement de profils de diffusion vues au chapitre précédent (solution couche mince ou solution concentration constante en surface).

3.2.1. Choix de l'épaisseur du dépôt

Afin de déterminer l'épaisseur du dépôt de chrome à déposer en surface des échantillons, pour valider les hypothèses, le calcul suivant a été réalisé.

Le calcul a été réalisé en considérant la solution analytique du cas concentration constante en surface du régime C de diffusion, correspondant aux plus grandes profondeurs de diffusion pour les températures considérées (env. 300°C).

$$\frac{C_{jg}}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{jg} \cdot t}}\right)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$C_{jg}(x=0) = C_s = 1$$

$$C(x=500 \text{ nm}) = C_s/100 = 1/100$$

Le rapport de concentration de 1/100 correspond approximativement à la limite de détection donnée par les analyses SIMS. La distance de 500 nm correspond approximativement à la profondeur d'abrasion envisagée pour les analyses SIMS afin d'optimiser le temps d'abrasion, la résolution en profondeur et la limite de détection.

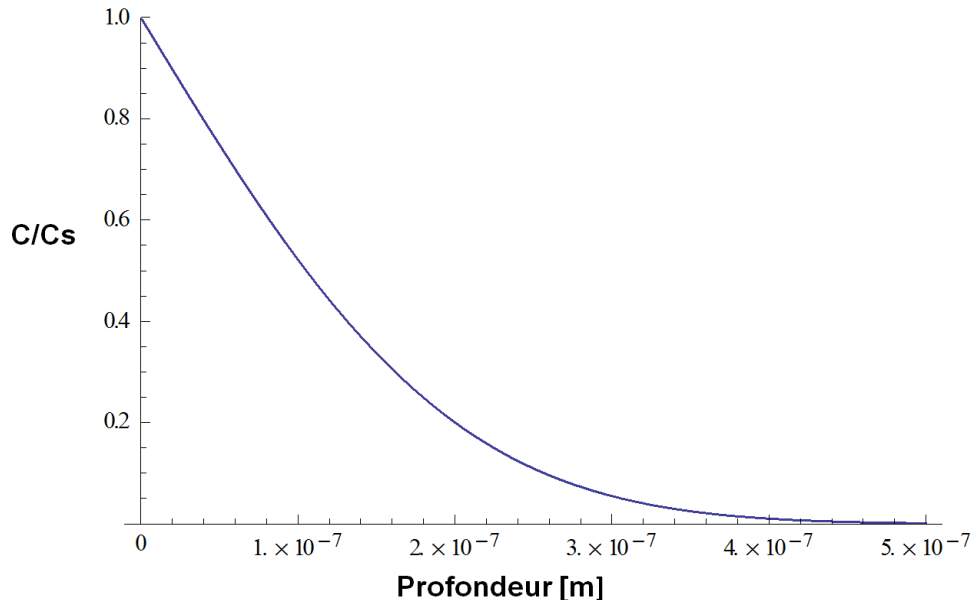


Figure 3.11. Profil de diffusion aux joints de grains à 300°C pour une durée de 2000 heures

Le coefficient de diffusion aux joints de grains utilisé pour ce calcul est celui obtenu par extrapolation à 320°C des données de [Pruthi, 1977]. Sa valeur est de $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Par intégration, la quantité moyenne de chrome qui aurait diffusé aux joints de grains serait alors de $1,3 \cdot 10^{16} \text{ atomes/cm}^2$, ce qui serait équivalent à une épaisseur de 1,24 nm soit 4 couches atomiques de chrome (le rayon de l'atome de chrome valant 0,14 nm). L'épaisseur de dépôt nécessaire pour vérifier le critère concentration constante en surface doit donc être strictement supérieure à 1,24 nm à 300°C.

On peut conclure qu'une épaisseur de 5 nm suffit pour se situer dans le cas d'une diffusion avec concentration constante en surface dans le cas des hypothèses utilisées.

3.2.2. Préparation des échantillons

Pour les essais de diffusion, tous les échantillons ont été polis selon le même protocole afin d'avoir un état de surface reproductible. Les échantillons ont été polis jusqu'au papier SiC 4000 sur une polisseuse automatique avec l'application d'une force de 5 N. Puis, les échantillons ont été polis sur feutres avec une pâte diamantée (3µm, 1µm). Une finition à l'aide d'une solution colloïdale d'alumine (OPA 0,1µm) est ensuite réalisée. La dernière étape de polissage a été effectuée sur table vibrante pendant 2 heures avec une finition à l'OPA (0,04 µm) sous une charge de 3,2 N afin d'éliminer l'écaillage de surface créé pendant le polissage mécanique. Les échantillons ont été ensuite nettoyés à l'acétone, à l'éthanol puis à l'eau déminéralisée et séchés à l'air comprimé filtré.

3.2.3. Dépôt de chrome par évaporation sous vide

Pour étudier la diffusion du chrome dans le nickel pur et dans l'Alliage 600, une couche de chrome est déposée sur la surface des échantillons. Le dépôt de chrome doit être non oxydé, homogène, et adhérent à la surface de l'échantillon. Ces caractéristiques permettront d'étudier la diffusion du chrome à l'état métallique dans des bonnes conditions de diffusion [Adda, 1966]. Les isotopes stables du chrome sont répertoriés dans le Tableau 3. 3. Dans le cadre de notre étude, nous allons utiliser de la poudre de ^{52}Cr (pureté: 99,6%) afin de déterminer le coefficient de diffusion du

chrome dans le nickel pur. L'isotope ^{54}Cr (pureté : 99,98%) sera utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans l'Alliage 600 afin de le distinguer du chrome présent dans l'alliage.

Élément	Isotope	Abondance naturelle (% atomique)
Cr	^{50}Cr	4,34
	^{52}Cr	83,79
	^{53}Cr	9,50
	^{54}Cr	2,36

Tableau 3. 3. Isotopes naturels stables du Cr

La technique d'évaporation sous vide a été choisie afin de mieux maîtriser l'épaisseur du dépôt et de minimiser les coûts associés à l'utilisation du marqueur isotopique ^{54}Cr .

Il s'agit d'une technique de dépôt de couches minces (d'épaisseur nanométrique) qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Le processus de vaporisation est obtenu par chauffage sous vide du matériau à déposer qui est dans notre cas, de la poudre de chrome (^{52}Cr ou ^{54}Cr). L'évaporateur utilisé est un appareil de type QUORUM K975X (Figure 3.12). Le procédé d'évaporation peut se décomposer en plusieurs étapes:

1. La poudre de chrome est déposée dans un creuset (source de l'évaporation). Le creuset est en molybdène et joue le rôle d'une résistance électrique (Figure 3.12).
2. Les échantillons à recouvrir sont positionnés en regard de la source d'évaporation à une distance de 5 cm.
3. La séquence d'évaporation est asservie sur la vitesse d'évaporation de l'espèce chimique utilisée et s'arrête dès lors que l'on atteint l'épaisseur désirée. La mesure de l'épaisseur est faite à l'aide d'une microbalance à quartz située le plus proche possible des échantillons.
4. La mise sous vide de l'enceinte de dépôt ($P < 10^{-4}$ mbar). L'enceinte à vide est connectée à un groupe de pompage, une pompe à palette qui permet de faire le vide primaire jusqu'à 10^{-3} mbar et une pompe turbo moléculaire qui permet d'atteindre 10^{-6} mbar. Un balayage à l'argon est utilisé avant le pompage pour limiter la pollution de la chambre.
5. L'évaporation de la poudre de chrome est faite par chauffage du creuset à haute température. L'intensité maximale que l'on peut appliquer lors de l'évaporation est de 100 A. Il faut préciser que l'intensité maximale que l'on peut utiliser pour une nacelle en molybdène est de 70 A. En effet, pour une intensité plus élevée, la nacelle peut s'évaporer et par conséquent polluer le dépôt.
6. Pendant cette étape, la croissance du dépôt se fait par la condensation de la vapeur de chrome sur le substrat jusqu'à la valeur désirée. La température de l'échantillon n'est pas mesurée pendant le dépôt.
7. Arrêt de l'évaporation et mise sous air de la chambre d'évaporation.

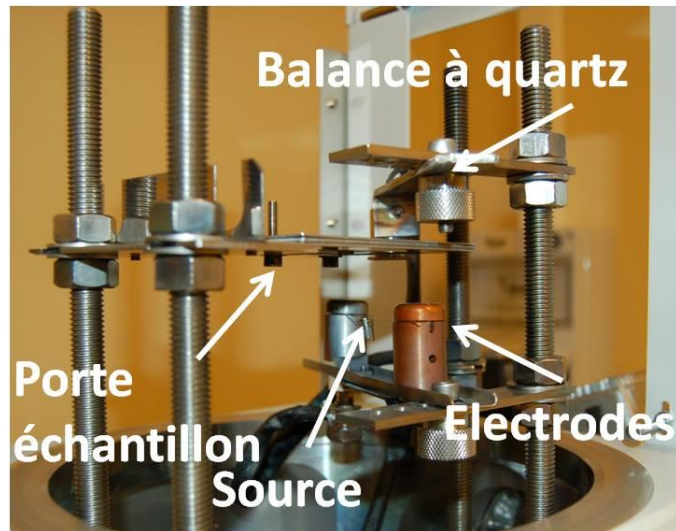


Figure 3.12. Image de la chambre de l'évaporateur QUORUM K975X.

Pour la suite, l'optimisation des conditions expérimentales du dépôt du chrome va être présentée.

3.2.4. Optimisation des conditions de dépôt du chrome

Pour étudier la diffusion du chrome, il est nécessaire de déposer en surface une couche de chrome métallique d'épaisseur contrôlée. De plus, pour pouvoir analyser les résultats des profils de diffusion, il faut que le dépôt soit homogène et non oxydé. En effet, lorsque le dépôt de chrome est à l'état oxydé, la diffusion du chrome va être perturbée par la présence de l'oxygène. L'oxydation du dépôt peut se produire :

- soit lors de l'évaporation, et elle dépendra alors notamment de l'intensité du courant appliqué et de la qualité du vide,
- soit après l'opération de dépôt lors de la remise à l'air.

Afin d'obtenir un dépôt avec les caractéristiques voulues, des essais préalables ont été réalisés en jouant sur les paramètres suivants : l'intensité du courant, la quantité de poudre de chrome dans la nacelle, l'utilisation ou non d'un balayage avec un gaz neutre. De plus, pour différencier le chrome présent dans l'Alliage 600 de celui issu de la diffusion du film de surface, les essais sont réalisés avec du chrome marqué isotopiquement (^{54}Cr). Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions qui permettront d'utiliser la plus faible quantité de poudre de chrome.

3.2.4.1. Analyse paramétrique

L'analyse paramétrique a été réalisée avec du chrome (^{52}Cr) sur des échantillons de mica dont la rugosité est négligeable. Puis, la reproductibilité a été vérifiée sur des échantillons de nickel pur et d'Alliage 600.

Au total, 4 échantillons de mica ont été utilisés. Pour le premier échantillon, 2,5 mg de chrome (^{52}Cr) ont été déposés dans la nacelle; l'évaporation a été réalisée sous une intensité de 40 A pendant 1-2 secondes. Pour le deuxième échantillon, le chrome restant dans le creuset après le premier dépôt a été réutilisé afin de vérifier si ce dernier était réutilisable afin de recycler la poudre de chrome. L'intensité et le temps d'évaporation restent les mêmes. Pour le troisième essai, l'intensité a été réduite à 28 A afin de minimiser l'oxydation du dépôt tout en augmentant le temps d'évaporation. De plus, la quantité de chrome a été réduite à 1,5 mg afin de déterminer si cette quantité est suffisante pour obtenir une épaisseur de couche suffisante. Pour le quatrième essai, les mêmes conditions que pour le premier essai ont été utilisées, mais avec le chrome résiduel du précédent dépôt (3), ceci afin d'évaluer l'état chimique de la poudre recyclée.

Échantillon	Masse de chrome (mg)	Pression (mbar)	Intensité du courant (A)	Durée d'évaporation (s)	Balayage au gaz neutre (Ar)
1	2,5	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	Oui
2	Masse restante	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	Oui
3	1,5	$8 \cdot 10^{-5}$	28	120	Oui
4	Masse restante	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	Oui

Tableau 3. 4. Matrice des essais des dépôts de chrome

3.2.4.2. Caractérisation du dépôt de chrome

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS) a permis de caractériser la nature des dépôts.

Cette technique permet :

- d'une part, d'identifier la composition élémentaire du substrat analysé (détection de tous les éléments sauf H et He)
- d'autre part, d'identifier le degré d'oxydation des atomes présents dans la matrice analysée. Autrement dit, il est possible de distinguer la contribution « métallique » et la contribution « oxydée » de l'élément analysé.

Les analyses par XPS ont été réalisées au Laboratoire d'Étude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA par Frédérique Miserque. L'appareil utilisé est un spectromètre Thermofisher Escalab 220i XL et 250 xi. La source des rayons X incidents est la raie K_{α} monochromatée de l'aluminium d'une énergie de 1486,6 eV. La surface de la fenêtre d'analyse est de 1 mm². La résolution en énergie des spectres obtenus est de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. La résolution en profondeur de cette technique vaut entre 2 nm et 10 nm en fonction des conditions d'analyse.

Les figures 3.13 à 3.16 présentent les spectres XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome. Sur ces figures sont superposées la courbe expérimentale (ronds noirs) et la courbe reconstituée (en rouge), qui comprend deux contributions également tracées :

- la première présentant un pic à une énergie de liaison de 574,2 eV correspondant au chrome sous forme métallique Cr^0 (courbe jaune) [Nishimura, 1989].
- la seconde présentant deux pics du niveau $2p_{3/2}$ à des énergies de liaison de 576,5 eV et 577,5 eV correspondant au chrome à l'état oxydé +3 (courbes vertes).

Les résultats mettent en évidence la présence de chrome métallique et de chrome oxydé, comme le montrent les figures 3.13-3.16, sur lesquelles figure le pourcentage atomique de chrome métallique (Cr^0) pour chaque échantillon testé. La Figure 3. 15 montre que le dépôt réalisé avec une intensité de 28 A est très oxydé (9% atomique de chrome métallique). Les analyses sur les trois autres dépôts montrent une bonne reproductibilité. Leur teneur en chrome métallique est comprise entre 60 % et 65 % atomique. Le fait de recycler le chrome entre deux séquences d'évaporation n'entraîne donc pas d'oxydation supplémentaire du dépôt.

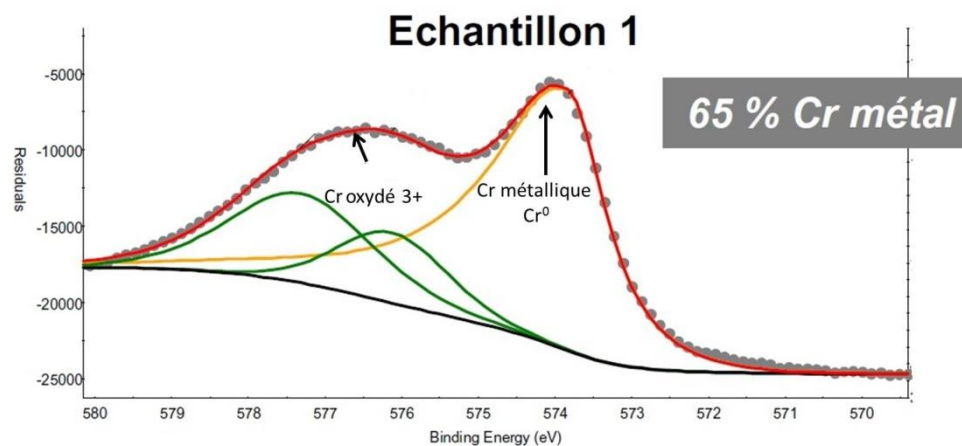


Figure 3. 13. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 1

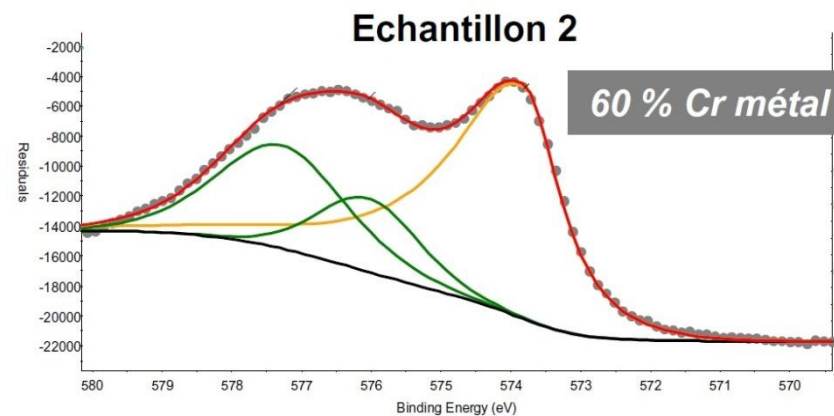


Figure 3. 14. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 2

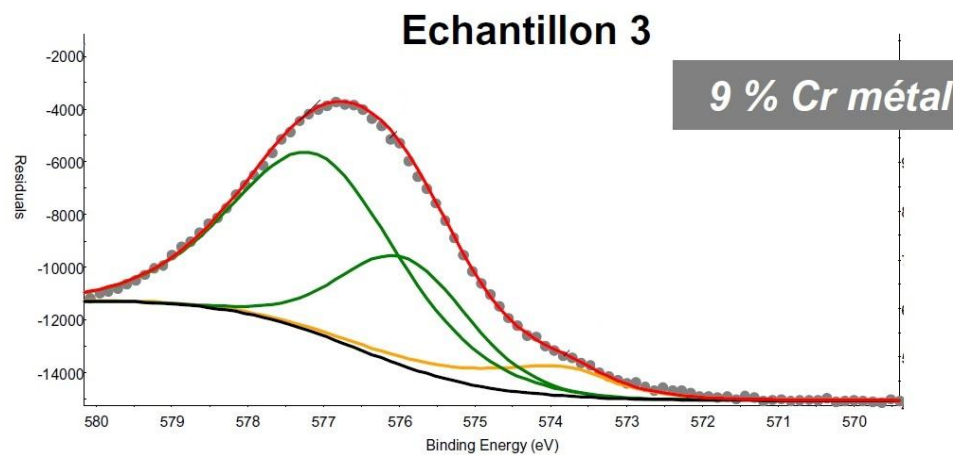


Figure 3. 15. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 3

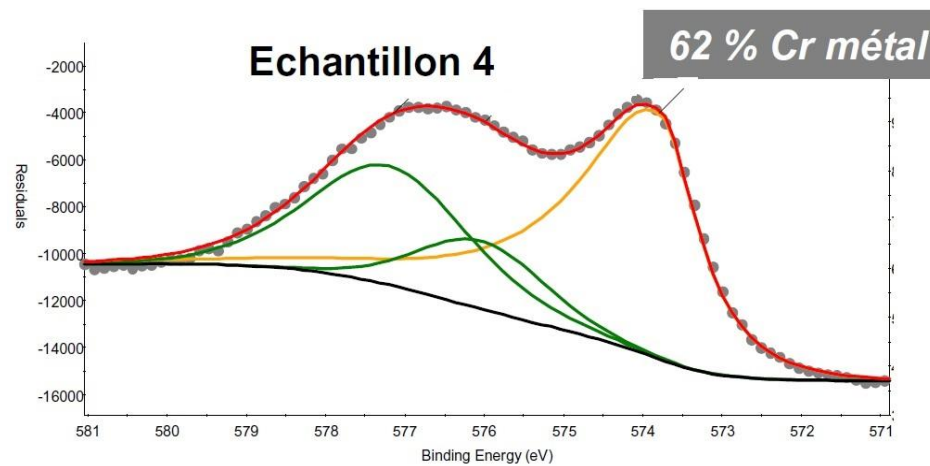


Figure 3. 16. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 4

Comparaison des spectres XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome

Les résultats des analyses effectuées montrent que les conditions utilisées pour le dépôt de chrome sur l'échantillon 1 sont satisfaisantes et répondent à l'objectif fixé d'obtenir un dépôt de chrome à l'état métallique, excepté à son extrême surface. Les conditions de dépôt de l'échantillon 1 ont donc été retenues, et la reproductibilité du procédé a été évaluée lors d'une seconde campagne d'essais.

Pour cette deuxième campagne, le dépôt a été réalisé sur des échantillons de mica, d'Alliage 600 et sur du nickel pur. Les résultats sont similaires à ceux de la première série de dépôts. Les pourcentages de Cr⁰ obtenus pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 3.5 et attestent de la reproductibilité du procédé.

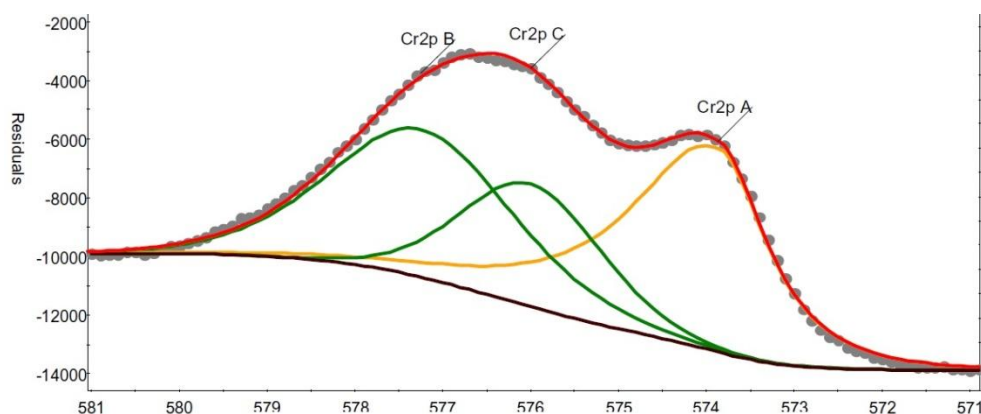


Figure 3.17. Spectre XPS de niveau 2p_{3/2} du chrome obtenu sur l'échantillon en nickel pur

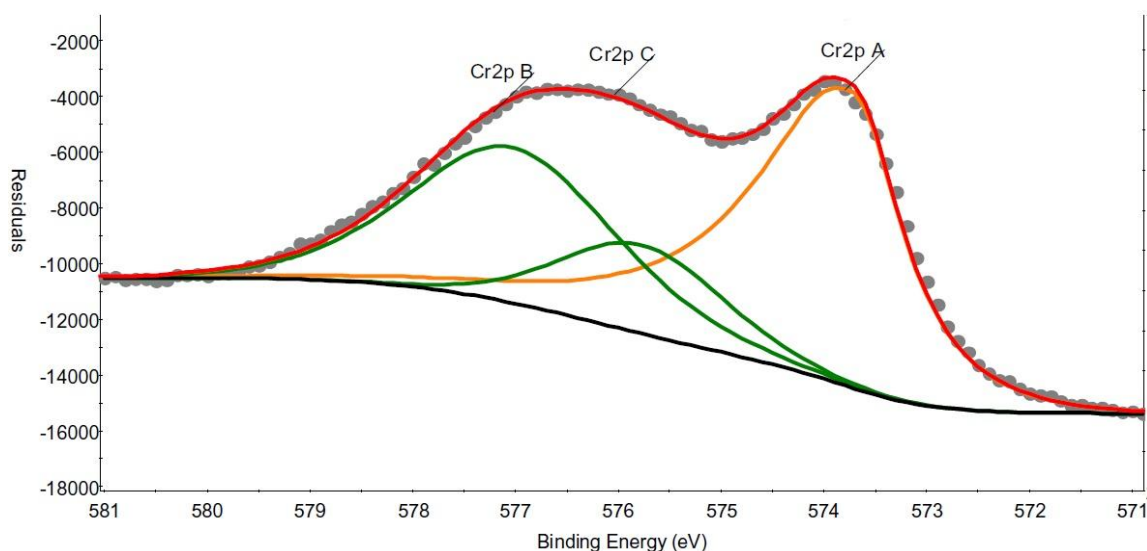


Figure 3.18. Spectre XPS de niveau 2p_{3/2} du chrome obtenu sur l'échantillon en l'Alliage 600.

Échantillon 1 Mica	Échantillon 2 Mica	Échantillon 3 Ni pur	Échantillon 4 A 600
63%	62%	56%	65%

Tableau 3.5. Pourcentage de chrome à l'état métallique sur les échantillons de la seconde campagne

Les figures précédentes (Figure 3.17 et Figure 3.18) mettent une nouvelle fois en évidence le fait que le dépôt de chrome présente deux contributions : une contribution du chrome à l'état oxydé et une contribution à l'état métallique. Afin de vérifier si l'oxydation du dépôt est une oxydation d'extrême surface, une analyse XPS couplée à une érosion ionique a été réalisée sur le dépôt du chrome déposé sur la surface d'un échantillon en nickel

monocristallin référencé Ep 1408. La Figure 3. 19 présente les spectres XPS des niveaux $2p_{3/2}$ du chrome obtenus sur cet échantillon avant érosion ionique et après érosion ionique. Celle-ci consiste en une exposition à des ions Ar^+ , d'énergie incidente de 1 keV, pendant 40 secondes. Le spectre expérimental représente la somme de la contribution du chrome à l'état métallique, Cr^0 (surface verte), et du chrome à l'état oxydé Cr^{3+} (courbe bleue). La courbe rouge représente la convolution des deux contributions (Cr^0 et Cr^{3+}) comparée aux points expérimentaux (points noirs).

On constate qu'après l'érosion des premières couches atomiques, on obtient un spectre de chrome associé à l'état métallique avec une énergie de liaison du pic de niveau $2p_{3/2}$ de 573,8 eV (l'énergie de liaison est calibrée à l'aide du pic C-1s du carbone de contamination fixé à 285,0 eV). Ce résultat confirme le fait que les premières couches de chrome à l'extrême surface du dépôt sont oxydées. Par contre, le dépôt à proximité du métal est bien sous forme métallique. L'oxyde présent à la surface de la couche de chrome avant érosion provient donc d'une oxydation due au contact avec l'air, survenue après l'opération de dépôt.

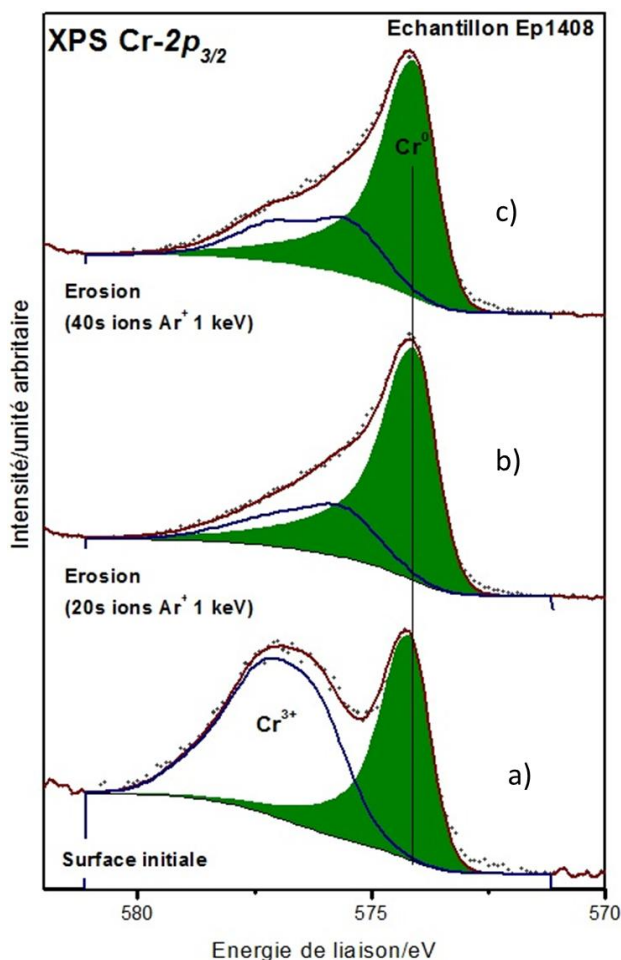


Figure 3. 19: Comparaison des spectres XPS avant et après érosion. a) dépôt initial, b) dépôt après une érosion de 20 secondes, c) dépôt après une érosion de 40 secondes.

Lors de la manipulation des échantillons, il a pu être vérifié que le dépôt du chrome réalisé sur les échantillons en nickel et en Alliage 600 était adhérent, ce qui est une autre des propriétés nécessaires pour notre étude. Afin de vérifier la calibration de la microbalance de l'évaporateur pour la configuration de dépôt utilisée, l'épaisseur du dépôt de chrome a été caractérisée par plusieurs techniques : XPS, AFM (*Microscopie à force atomique*) et interférométrie. Un échantillon de mica, sur lequel a été effectué un dépôt de chrome de 5 nm dans les conditions retenues (évaporation à une intensité de 40 A pendant 1-2 secondes avec une épaisseur de dépôt ciblée de 5 nm) a été caractérisé par les trois techniques

précédemment citées. L'échantillon de mica a été choisi en raison de sa faible rugosité de surface. Afin de faciliter les mesures d'épaisseur, un cache a été mis en place sur une partie de l'échantillon lors du dépôt pour créer une surface de référence et une marche avec la partie revêtue.

Le substrat de mica n'étant pas détecté lors de l'analyse XPS effectuée sans érosion, on peut en déduire que l'épaisseur du dépôt est supérieure à la profondeur d'analyse soit 10 nm. Par interférométrie, la marche entre une zone déposée et une zone non déposée est mesurée. La hauteur de la marche a été estimée à une épaisseur maximale de 20 nm, et, par conséquent, on en déduit que l'épaisseur moyenne du dépôt est inférieure à 20 nm.

Ce même échantillon a été caractérisé par AFM. La microscopie à force atomique est basée sur le principe de balayage de la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine (apex nanométrique) attachée à un micro levier qui permet de déplacer la pointe dans toutes les directions de l'espace, avec une résolution latérale de 30 Å et une résolution verticale inférieure à 1 Å [Rivoal, 2005]. Cette technique permet d'obtenir la topographie de surface de la zone cartographiée (Figure 3. 20). D'après les profils, la hauteur maximale des pics est comprise entre 20 et 25 nm. La moyenne de la hauteur est de 6-7 nm. Nous pouvons en conclure que l'épaisseur du dépôt de chrome est hétérogène et que le dépôt est donc constitué d'un film d'épaisseur moyenne de 6 à 7 nm qui peut atteindre localement 20 nm.

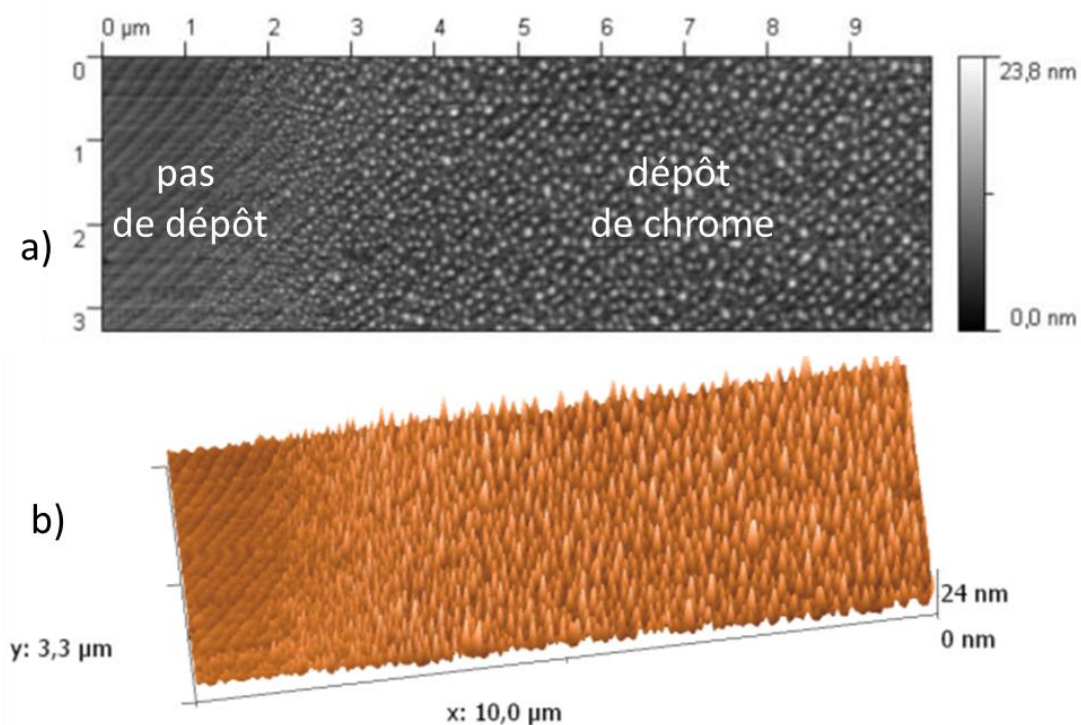


Figure 3. 20. Topographie de la surface du dépôt du chrome sur un substrat de mica mesurée par AFM. a) représentation 2D, b) représentation 3D. L'appareil AFM utilisé est un modèle AFM Picoscan en mode contact avec des pointes en nitrure de silicium et cantilevers revêtus en Au.

3.2.4.3. Choix des conditions expérimentales

L'objectif de cette étude paramétrique était d'obtenir un dépôt de chrome métallique sur la surface des échantillons qui soit non oxydé, adhérent et uniforme. Grâce à l'analyse XPS, les paramètres clés pour l'optimisation du dépôt ont pu être identifiés. Les bonnes conditions d'évaporation sous vide nécessitent :

- une très grande vitesse de dépôt, impliquant une très haute température (soit un paramètre intensité de courant de l'ordre de 40 A),
- une quantité de poudre d'environ 1,5 mg est suffisante et la charge de chrome peut être utilisée pour plusieurs dépôts successifs.

Le Tableau 3. 6 résume les conditions expérimentales d'évaporation sous vide du chrome qui ont été retenues afin d'étudier la diffusion du chrome en volume et aux joints de grains dans le nickle pur et l'Alliage 600.

Masse de chrome à déposer dans la nacelle [mg]	Pression [mbar]	Intensité du courant [A]	Durée d'évaporation [s]	Épaisseur de chrome à déposer sur le substrat [nm]
1,5	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	5

Tableau 3. 6. Conditions expérimentales d'évaporation

Le procédé de dépôt étant mis au point, des premiers dépôts seront réalisés sur le Ni monocristallin et polycristallin et sur l'Alliage 600. Après l'exposition de l'échantillon à une température comprise entre 400°C et 800°C, l'analyse du profil de diffusion du chrome permettra de mesurer un coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains.

3.3. Obtention des profils de diffusion

3.3.1. Choix des techniques expérimentales

Ce paragraphe a pour objectif de présenter le choix des techniques expérimentales utilisées pour obtenir les profils de diffusion.

Le SIMS a été choisi afin d'étudier la diffusion du chrome en volume sur des échantillons monocristallin de nickel et d'Alliage 600. Cette technique présente en effet l'avantage de pouvoir suivre dans la matrice plusieurs isotopes d'un même élément chimique. Enfin, travailler sur des matériaux monocristallins permet de limiter l'erreur due à une abrasion préférentielle qui dépend de l'orientation cristalline du grain.

La Spectroscopie à Décharge Luminescente a été utilisée afin d'étudier la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur et dans l'Alliage 600. Cette technique présente l'avantage d'analyser une zone de 4 mm de diamètre, ce qui permet de mesurer des coefficients de diffusion aux joints de grains sur les matériaux polycristallins (analyse sur une grande quantité de grains).

Dans la suite du document, une description détaillée de chacune des techniques utilisées ainsi que les choix des conditions expérimentales d'analyse vont être présentés.

3.3.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) a été utilisée afin d'obtenir le profil de diffusion du chrome en volume dans le nickel pur et dans l'Alliage 600. C'est une technique d'analyse de surface par abrasion. La plupart des analyses SIMS ont été réalisées au laboratoire GEMaC du CNRS à Meudon puis à Versailles par F. Jomard. Quelques analyses ont été réalisées par M. Quillec (société Probion à Bagneux).

Le SIMS utilisé est un appareil de type CAMECA IMS 4F et 7F. Les analyses SIMS ont été réalisées en utilisant un faisceau d'ions primaires O_2^+ d'une énergie de 4,5 keV. Une pression partielle d' O_2 de $6,6 \cdot 10^{-6}$ mbar a été utilisée en surface de l'échantillon afin de diminuer le taux d'ionisation de l'interface Cr/Ni. Le paragraphe suivant est dédié aux choix des conditions expérimentales SIMS.

3.3.2.1. *Principe*

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surface. La surface d'analyse est pulvérisée à l'aide d'un faisceau d'ions primaires de Cs^+ , O_2^+ , O^- , Ar^+ ou Ga^+ . Les ions secondaires émis sont ensuite extraits de la surface sous l'effet d'une polarisation électrique de 4,5 kV entre l'échantillon et l'électrode extractrice. Puis, ces ions sont séparés en fonction de leur masse et de leur énergie par un spectromètre de masse. Finalement, le détecteur permet d'obtenir une évolution de la concentration de ces éléments en fonction du temps d'abrasion et donc de la profondeur, connaissant la vitesse d'abrasion. Le matériau est abrasé sur une surface de $150 \mu\text{m}^2$ alors que la zone effective analysée correspond à un diamètre de $30 \mu\text{m}$ au centre du cratère d'abrasion afin d'éliminer les effets de bord. Le profil de diffusion obtenu représente l'évolution du nombre de coups en fonction du temps pour les isotopes analysés, ce qui revient à obtenir le nombre de coups en fonction de la profondeur d'analyse (on suppose qu'on a une vitesse d'abrasion constante dans un matériau homogène).

À chaque séance SIMS, une analyse est systématiquement réalisée sur un échantillon de référence qui est recouvert d'un dépôt de chrome en surface et n'a pas été traité thermiquement afin de vérifier la reproductibilité des conditions expérimentales d'analyse.

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- détection de tous les éléments. Elle permet de suivre les isotopes majoritaires et minoritaires d'un même élément chimique. La résolution en masse ($m/\Delta m$) est de l'ordre de 3500 à 5000,
- la sensibilité est inférieure à 1 ppm,
- la résolution en profondeur est de l'ordre du nm.

Les inconvénients de cette technique sont :

- la préparation de la surface de l'échantillon à analyser afin d'avoir une faible rugosité,
- la durée d'analyse qui peut être de plusieurs heures.

Le paragraphe suivant a pour objectif de présenter les choix des conditions expérimentales qui conviennent au mieux pour notre étude.

3.3.2.2. *Optimisation des conditions expérimentales pour les analyses SIMS*

Après avoir réalisé les dépôts de chrome, des analyses SIMS préliminaires ont été réalisées afin d'optimiser les conditions expérimentales. Pour cela, nous avons travaillé sur un échantillon de nickel monocristallin avec un dépôt de chrome de 6-7 nm d'épaisseur et avant traitement thermique de diffusion. Cet échantillon nous servira de référence. Les conditions expérimentales optimisées devront remplir les critères suivants:

- une bonne résolution en profondeur. La résolution en profondeur est estimée par la profondeur « nécessaire » pour que le signal du Cr chute d'une décade au passage d'une interface idéalement plane,
- un cratère final de faible rugosité.

Pour cela, nous avons testé différents modes d'abrasion sur le même échantillon:

- abrasion par des ions primaires Cs^+ ,
- abrasion par des ions primaires O_2^+ ,
- abrasion par des ions primaires O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 en surface (soufflage à l'oxygène).

3.3.2.2.1. *Abrasion ionique par des ions primaires Cs^+*

L'abrasion ionique a été réalisée avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ d'énergie 10 keV sous un angle d'incidence de 46° , l'échantillon étant polarisé à + 4,5 kV.

Initialement le profil brut est représenté par le nombre de coups par seconde en fonction du temps d'abrasion. Pour convertir le temps d'abrasion en profondeur, on utilise un facteur de

conversion qui est obtenu par le rapport entre la profondeur d'abrasion déterminée par profilométrie et le temps d'abrasion, ce qui suppose une vitesse d'abrasion constante entre la couche et le substrat. Le profilomètre que nous avons utilisé pour mesurer les cratères est un profilomètre à contact Dektak 8.

La Figure 3.21 représente les profils des isotopes ^{52}Cr (en vert), ^{58}Ni (en bleu) et ^{16}O (en rouge) en fonction de la profondeur. L'oxygène est suivi afin de caractériser l'état d'oxydation du dépôt de chrome et de déterminer si le taux d'ionisation à l'interface chrome/nickel est constant. Pour un dépôt de chrome sur du nickel pur avant tout traitement thermique, le profil du chrome devrait être stable en fonction de la profondeur jusqu'à l'interface dépôt/nickel. Le critère de positionnement de l'interface dépôt /substrat est présenté dans le § 3.4.1.

Les courbes de la Figure 3.21 montrent une variation de l'intensité du signal du chrome entre la surface et l'interface, dans la zone correspondant au dépôt de chrome. De plus, la résolution en profondeur est estimée à 12 nm/décade, ce qui est relativement élevé et peut induire une incertitude sur la mesure des profils de diffusion. Dans ce cas, des améliorations des conditions d'analyse sont nécessaires.

En ce qui concerne la rugosité de fond de cratère obtenu par l'abrasion avec des ions primaires de Cs^+ , la Figure 3.22 présente le profil de cratère obtenu par profilomètre. La profondeur moyenne de ce cratère est de $P = 324 \pm 14$ nm. Il faut remarquer que la rugosité en fond de cratère est relativement faible de ± 14 nm par rapport à la profondeur moyenne du cratère.

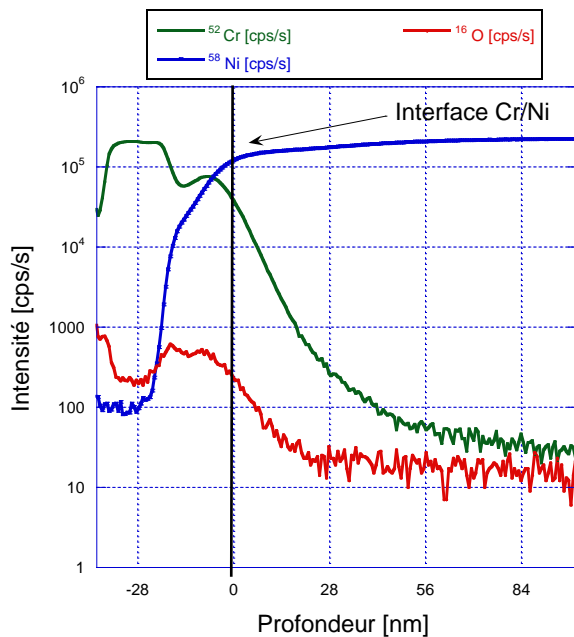


Figure 3.21. Profils du ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{16}O obtenus par abrasion par des ions primaires Cs^+

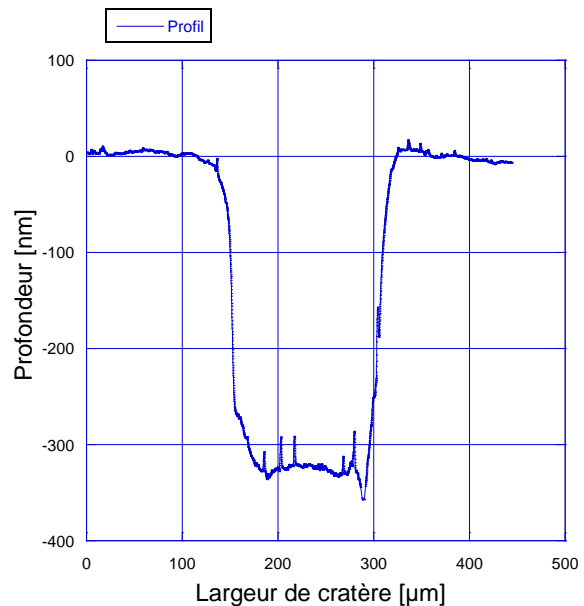


Figure 3.22. Profil de cratère obtenu par abrasion des ions primaires de Cs^+ . La vitesse d'abrasion correspondante est de 0,064 nm/s.

3.3.2.2.2. Abrasion ionique par des ions primaires O_2^+

Nous avons réalisé une analyse SIMS avec des ions primaires O_2^+ . Les conditions d'abrasion sont les mêmes que pour le cas d'une abrasion par des ions primaires Cs^+ . La Figure 3. 23 représente les profils des isotopes ^{52}Cr (en vert), ^{58}Ni (en bleu) et ^{16}O (en rouge) en fonction de la profondeur.

Sur cette analyse, la résolution en profondeur est améliorée, elle est de 4 nm/décade au lieu de 12 nm/décade. Toutefois, les analyses montrent qu'à l'interface dépôt / substrat, les signaux du chrome et de l'oxygène sont amplifiés. Cela pourrait être expliqué par une

modification du taux d'ionisation en raison de la présence d'une couche d'oxyde native à l'interface entre le dépôt et le substrat.

Sur la Figure 3. 24 est présenté le profil du cratère obtenu par l'abrasion avec des ions primaires O_2^+ . La profondeur moyenne de ce cratère est de $P = 101 \pm 30$ nm. Il faut remarquer que la rugosité en fond de cratère est relativement grande de ± 30 nm. Cette rugosité est associée aux conditions d'analyses. L'amélioration de ces conditions est donc nécessaire.

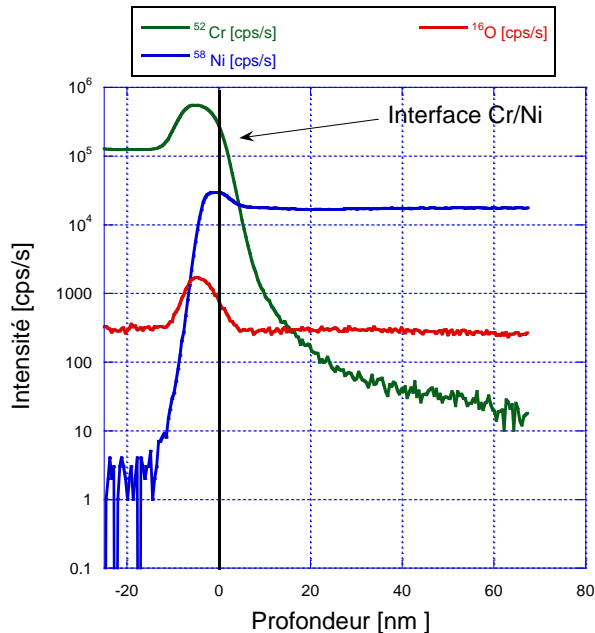


Figure 3. 23. Profils du ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{16}O obtenus par abrasion par des ions primaires O_2^+

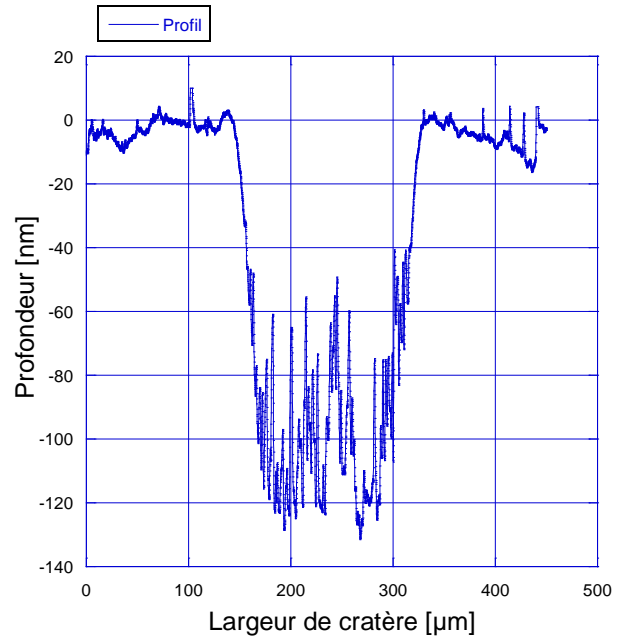


Figure 3. 24. Profil de cratère obtenu par abrasion des ions primaires O_2^+ . La vitesse d'abrasion correspondante est de $0,039$ nm/s

3.3.2.2.3. Abrasion ionique par des ions primaire O_2^+ avec une pression partielle d' O_2

D'autres conditions ont été testées, notamment l'analyse par ions primaires d' O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 (technique de soufflage à l'oxygène).

Les conditions d'abrasion sont les suivantes :

- énergie primaire de 10 kV,
- polarisation de surface de 4,5 kV,
- abrasion par ions primaires O_2^+
- pression partielle d' O_2 de $6,66 \cdot 10^{-6}$ mbar.

L'ajout d'un soufflage d' O_2 sur la surface de l'échantillon pendant l'analyse permet une oxydation homogène des particules à pulvériser. Par conséquent, les effets de modification du rendement d'ionisation sont atténués et cette technique permet d'homogénéiser la pulvérisation et d'améliorer la résolution en profondeur. La Figure 3. 25 représente les profils des isotopes ^{52}Cr (en vert), ^{58}Ni (en bleu) et ^{16}O (en rouge) en fonction de la profondeur d'abrasion. Le profil du chrome est stable jusqu'à l'interface dépôt / substrat et la résolution en profondeur est de 1 nm/décade.

Sur la Figure 3. 26 est présenté le profil de rugosité du cratère obtenu par l'abrasion avec des ions primaires d' O_2^+ en présence d'un soufflage d'oxygène. La profondeur moyenne de ce cratère est de $P = 32 \pm 3$ nm. Il faut remarquer que la rugosité en fond de cratère est faible.

Ces conditions sont donc jugées optimales pour l'étude de la diffusion du Cr par SIMS.

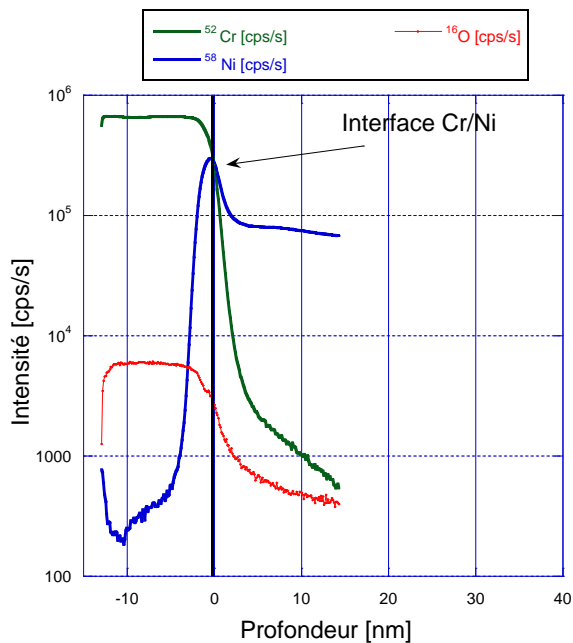


Figure 3. 25. Profils du ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{16}O obtenus par ions primaires d' O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 de $6,66 \cdot 10^{-6}$ mbar

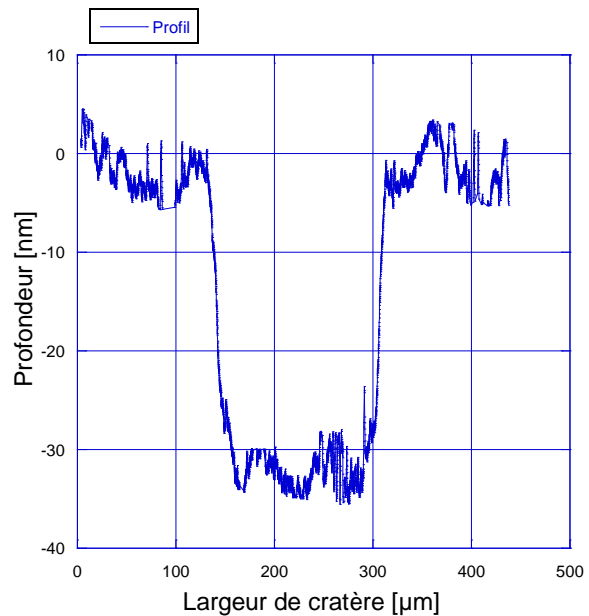


Figure 3. 26. Profil de cratère obtenu par abrasion des ions primaires O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 de $6,66 \cdot 10^{-6}$ mbar. La vitesse d'abrasion correspondante est de $0,01$ nm/s

3.3.3. Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) ou GDS (Glow Discharge Spectrometry en anglais) a été utilisée afin de déterminer le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur et dans l'Alliage 600 (Ni-15Cr-Fe). C'est une technique d'analyse de surface par érosion utilisant un plasma d'argon. Deux techniques de détection sont possibles :

- Spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES pour « glow discharge optical emission spectrometry »). Dans ce cas les éléments pulvérisés sont identifiés par la détection du rayonnement émis par leurs atomes excités, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément.
- Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GD-MS pour « glow discharge mass spectrometry »); Dans ce cas les éléments sont identifiés grâce à la séparation en masse de leurs isotopes ionisés.

3.3.3.1. Spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES)

La spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES) a été utilisée afin de déterminer les profils de diffusion du chrome dans du nickel pur. C'est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la distribution en profondeur des concentrations des éléments de la cible analysée. Le principe de la technique est basé sur l'érosion et l'excitation des espèces érodées par un plasma d'argon. Dans la configuration de type Grimm [Chevrier, 1988], utilisée dans ces travaux, le plasma d'argon est généré entre une anode cylindrique (4 mm de diamètre le plus souvent) et une cathode que constitue l'échantillon à analyser. Ensuite, les cations d' Ar^+ formés sont entraînés par la différence de potentiel vers la cathode et entrent en collision avec l'échantillon à analyser provoquant la pulvérisation des atomes du matériau vers le plasma. Ces atomes sont excités et ionisés dans le plasma et génèrent une émission de photons de longueur d'onde caractéristique

pour un élément chimique donné. Puis, le polychromateur sépare les raies caractéristiques des différents éléments dont les signaux sont détectés par des photomultiplicateurs.

Les analyses GD-OES ont été effectuées au Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces au CEA/Saclay par Michel Tabarant. L'appareil utilisé est de type «GD Profiler 2 » de marque Horiba. Cet appareil est équipé d'un générateur radio fréquence (RF) pulsé, ce qui permet notamment d'étudier les couches ultra-minces et les couches isolantes. La pureté de l'argon est de 99,9999%. Sachant que les échantillons de nickel pur utilisés ont une taille de grains de l'ordre de 35 μm , cette technique, qui sonde une surface de plusieurs mm^2 , permet de moyenniser l'information de la diffusion en volume et aux joints de grains. En revanche, elle ne permet pas de différencier les deux isotopes du chrome.

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- détection de tous les éléments,
- sensibilité de l'ordre de 1 ppm,
- résolution en profondeur de l'ordre du nm,
- durée d'analyse courte avec un taux d'érosion et analyse dynamique d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Les inconvénients de cette technique sont:

- la non différenciation des isotopes majoritaires et minoritaires d'un même élément chimique,
- les interférences possibles avec les raies d'émission de l'argon,
- la taille de l'échantillon qui doit être supérieure à 4 mm.

3.3.3.2. Spectroscopie massique à décharge lumineuse (GD-MS)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse a été utilisée afin de déterminer le profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr aux joints de gains dans l'Alliage 600. Le principe de fonctionnement de cette technique est similaire à la spectroscopie GD-OES excepté le fait que l'analyse est réalisée par un spectromètre de masse qui permet de distinguer les différents isotopes d'un même élément chimique. Dans notre cas, nous avons utilisé un appareil GD-MS dans lequel une décharge lumineuse de type Grimm est couplée à un spectromètre de masse à temps de vol à extraction orthogonale (o-TOFMS pour « orthogonal time of flight mass spectrometer »). Cette technique est aussi appelée « plasma profiling time of flight mass spectrometer » (PP-TOFMS) (Figure 3.27). Dans le cas du PP-TOFMS, les ions du plasma sont accélérés et focalisés jusqu'à une zone d'extraction où ils sont injectés par un champ électrique pulsé dans un tube de vol. Dans ce tube, les ions vont se séparer en fonction de leur vitesse qui dépend de leur rapport masse/charge. Les ions les plus lourds seront aux vitesses les plus faibles et mettront donc un temps plus long pour atteindre le détecteur placé à la sortie du tube de vol. Un spectre de masse complet est construit à partir de la mesure du temps mis par les ions pour atteindre le détecteur. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire de Horiba Jobin Yvon de Palaiseau par Agnès Tempez sur un appareil de type PP-TOFMS (Plasma Profiling- Time of Flight Mass Spectrometry). Pour cet appareil, un spectre couvrant l'ensemble des éléments du tableau périodique est acquis toutes les 30 μs . Cette rapidité d'acquisition pour tous les éléments et les isotopes est particulièrement adaptée à la vitesse d'érosion du plasma également très rapide et donc à l'analyse de couches minces et épaisses avec une haute résolution en profondeur. Enfin la rapidité de mesure du TOF et la configuration orthogonale utilisée (l'extraction des ions dans le TOF se fait à 90° par rapport au trajet de ceux-ci en provenance de la source) permet de mesurer le spectre complet à tout moment de la période de la source (de durée typique de l'ordre de la milliseconde) dans le cas du fonctionnement en mode pulsé. Ceci permet de sélectionner les zones de la période de la source où les signaux ioniques sont les plus intenses (généralement après l'impulsion RF – ionisation par les métastables d'argon) et de minimiser certaines interférences isobariques. Le pouvoir de résolution en masse ($m/\Delta m$) du PP-TOFMS est de 3500 ou 5000 à m/z de 208.

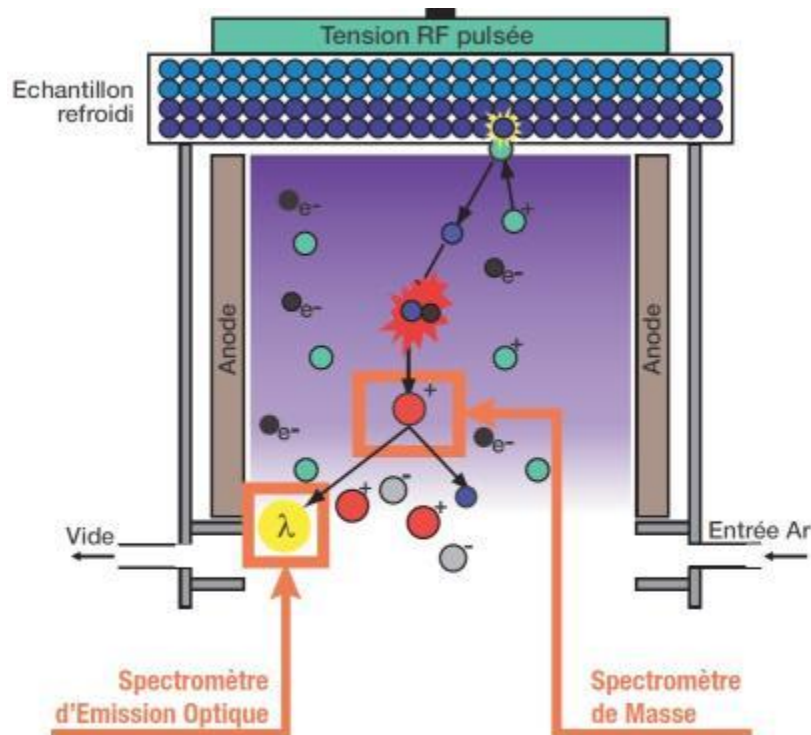


Figure 3.27. Schéma de principe de fonctionnement de la SDL [Tempez, 2012]
 Les avantages de cette technique sont les suivants :

- détection de tous les éléments,
- suivi des isotopes majoritaires et minoritaires d'un même élément chimique,
- sensibilité inférieure à 1 ppm,
- résolution en profondeur de l'ordre du nm, durée d'analyse courte, avec un taux d'érosion et analyse dynamique d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Les inconvénients de cette technique sont :

- les interférences isobariques (i.e. de même masse) avec les ions d'argon ou ions moléculaires,
- les niveaux élevés des signaux venant d'une contamination résiduelle (O, C, N, H₂O, CO, N₂...),
- la taille de l'échantillon doit être supérieure à 4 mm.

3.3.3.2.1. Mise au point des conditions expérimentales pour l'analyse par PP-TOFMS.

La résolution en profondeur des profils par PP-TOFMS comme toutes les analyses par érosion nécessite une érosion uniforme sur toute la surface exposée au plasma et donc la formation de cratères avec des fonds idéalement plats. En effet, des conditions de pression non optimales, des perturbations du plasma d'argon ainsi que des phénomènes de pulvérisation préférentielle sont généralement mises en évidence par des profils de cratères non plats. Par conséquent, sur un échantillon de référence en Alliage 600 polycristallin sans dépôt de chrome, deux conditions d'abrasion ont été testées:

1. abrasion avec une pression de 187 Pa et une puissance de 30 W (cratère 1, Figure 3. 28),
2. abrasion avec une pression de 175 Pa et une puissance de 30 W (cratère 2, Figure 3. 28).

La surface initiale de l'échantillon est polie miroir avec une finition par table vibrante à l'aide d'une solution à l'OPA ($0,04 \mu\text{m}$). À l'aide d'un rugosimètre par contact, la cartographie des cratères obtenus pour les deux cas d'abrasion a été tracée.

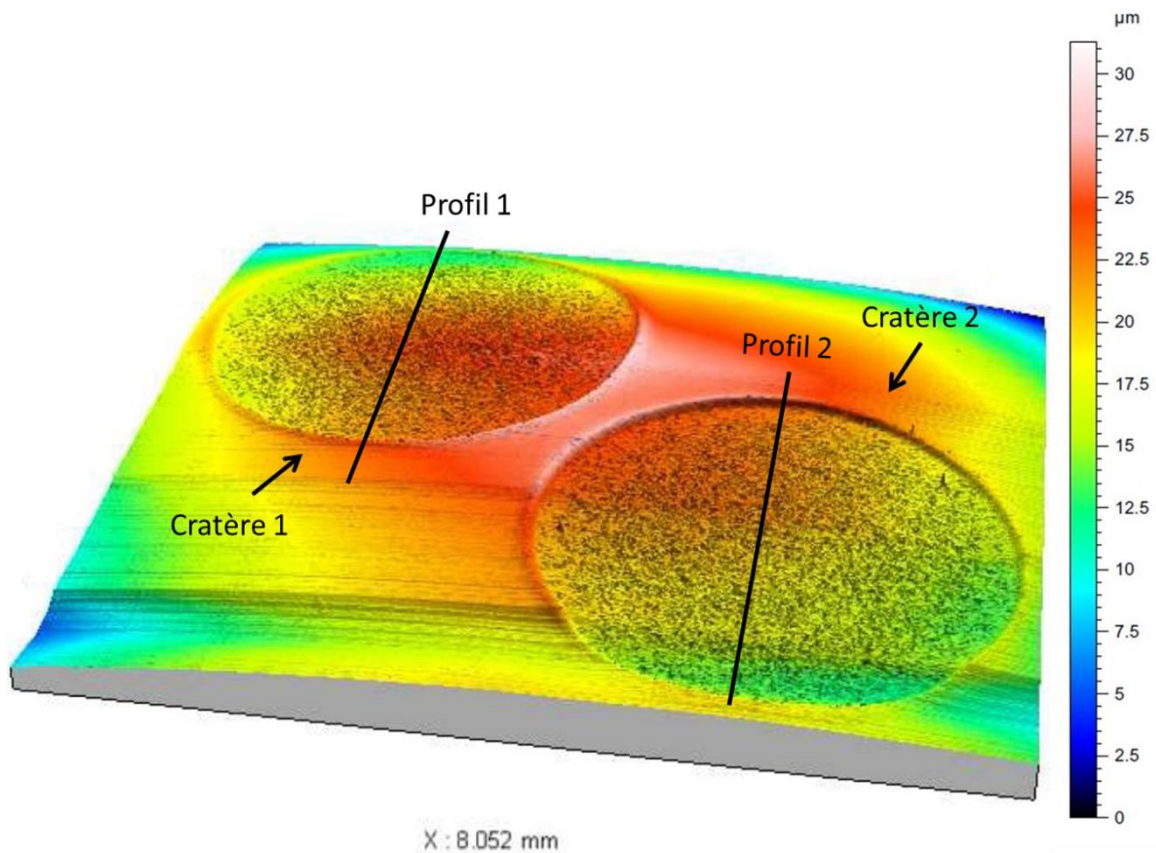


Figure 3. 28. Mesures des profondeurs des cratères par rugosimétrie (Alliage 600)

La Figure 3. 29 représente la superposition des profils des cratères 1 et 2. Cette figure montre que le fond du cratère 2 apparaît moins rugueux que celui du cratère 1.

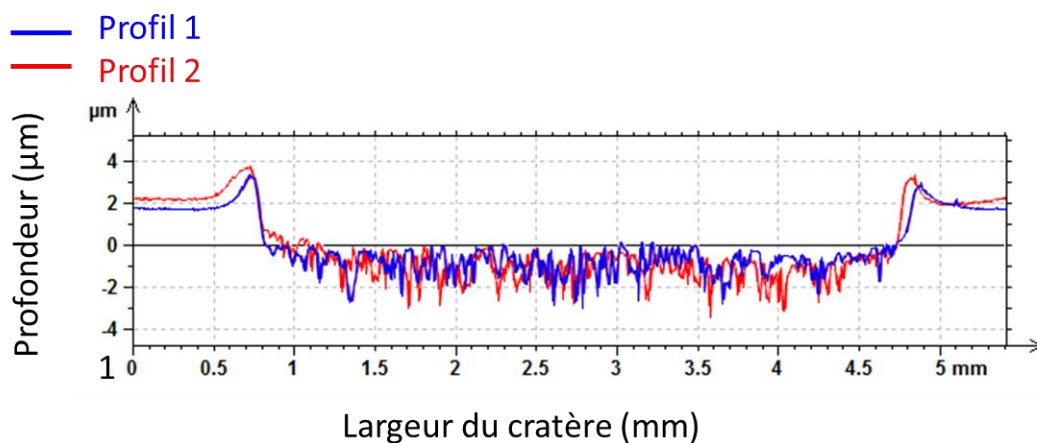


Figure 3. 29. Superpositions des profils des cratères GD-MS

Des mesures de rugosité ont été réalisées sur les mêmes profils redressés. Les valeurs de R_a , écart arithmétique moyen et R_z , hauteur entre la ligne de saillies et la ligne des creux pour chacun des cas d'abrasion considérés ont été calculées. Ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

Caractéristiques de rugosité	Cratère 1 (187 Pa)	Cratère 2 (175 Pa)
Ra (μm)	0,50	0,48
Rz (μm)	3,11	2,71

Tableau 3. 7. Paramètres de rugosité

Les valeurs du Tableau 3. 7 mettent en évidence que la rugosité est plus importante dans le cas d'une abrasion à 187 Pa (cratère 1) qu'à 175 Pa (cratère 2). La rugosité du cratère 1 peut s'expliquer par un phénomène de pulvérisation préférentielle. Ce phénomène est moindre, dans le cas de l'abrasion pour une pression partielle de 175 Pa. Par conséquent, il a été choisi de réaliser les analyses avec une pression partielle de 175 Pa.

3.3.4. Comparaison des profils obtenus par SIMS et par SDL

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les superpositions des profils de chrome obtenus par les trois techniques d'analyses (SIMS, GD-OES et GD-MS), afin de vérifier que les profils de diffusion du Cr dans le Ni pur obtenus sur un même échantillon sont comparables. La comparaison des profils obtenus par ces techniques a été effectuée sur 3 échantillons en nickel pur monocristallin d'orientation cristallographique <001> normale à la surface. Il s'agit:

- un échantillon pur monocristallin d'orientation <001> avec un dépôt de chrome de 7 nm déposé sur la surface de l'échantillon. C'est un échantillon de référence sans traitement thermique, référencé Ni Ref.
- deux échantillons purs monocristallins d'orientation <001> référencés Ep 1658 et Ep 1659 avec un dépôt de chrome de 7 nm déposé sur la surface de l'échantillon. Ces échantillons ont subi un traitement thermique de diffusion de 10 h à 600°C.

La Figure 3. 30 présente la superposition des profils du chrome (^{52}Cr) obtenus par les trois techniques SIMS, GD-OES et GD-MS sur les échantillons traités thermiquement à 600°C pendant 10 h.

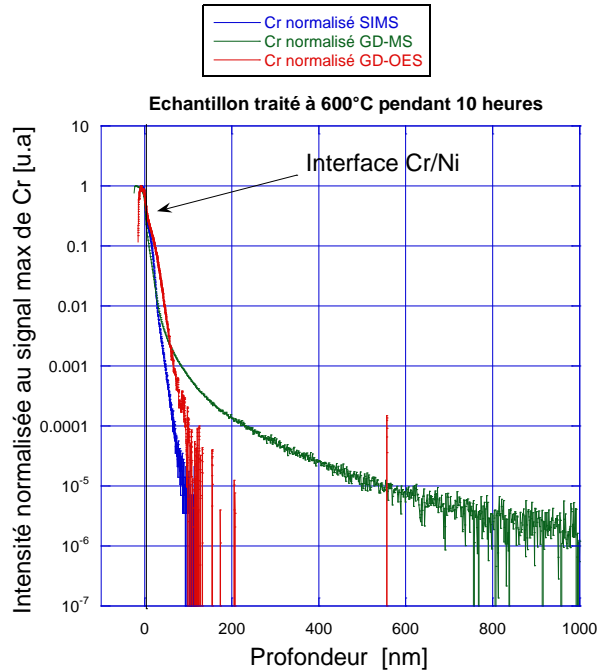


Figure 3. 30. Superposition des profils du Cr obtenus par différentes techniques sur un échantillon de nickel monocristallin traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures.

La Figure 3. 30 montre que les profils de diffusion obtenus par GD-OES et SIMS présentent la même allure et que le profil de diffusion s'étend sur une profondeur de 100 nm.

En ce qui concerne le profil de diffusion obtenu par GD-MS, ce profil est beaucoup plus étalé en profondeur (environ 650 nm) par rapport aux deux autres profils obtenus par SIMS et GD-OES. Deux explications sont avancées pour justifier cet écart, il s'agit :

- soit d'une abrasion non homogène du cratère associée à des effets de bord ce qui provoque un étalement du profil de diffusion du ^{52}Cr ,
- soit d'une interférence isobarique (i.e. de même masse) avec les ions d'argon (ArC , Ar est de masse 40 et C est de masse 12) qui vient contribuer au signal de la masse 52.

Cette interférence isobarique n'est pas possible dans le cas de la technique GD-OES puisque la séparation des éléments est réalisée d'après leur spectre de longueur d'onde.

Pour vérifier s'il s'agit d'un problème de rugosité de cratère, les profils des cratères obtenus par GD-MS ont été observés. Les figures 3. 31 et 3. 32 représentent les profils des cratères obtenus par GD-MS sur ces échantillons. La profondeur d'analyse est de 4,5 μm alors que la rugosité de fond de cratère est de $\pm 0.05 \mu\text{m}$. Les fonds de cratère présentent une rugosité faible au regard de l'étalement du profil du chrome. On peut conclure que ce n'est pas la rugosité de fond de cratère qui explique l'étalement du profil de diffusion.

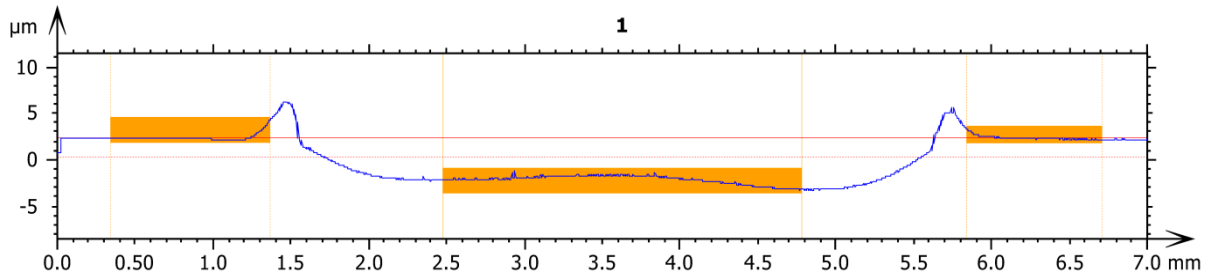


Figure 3. 31. Profil de cratère obtenu par GDMS sur l'éprouvette traitée à 600°C pendant 10 heures

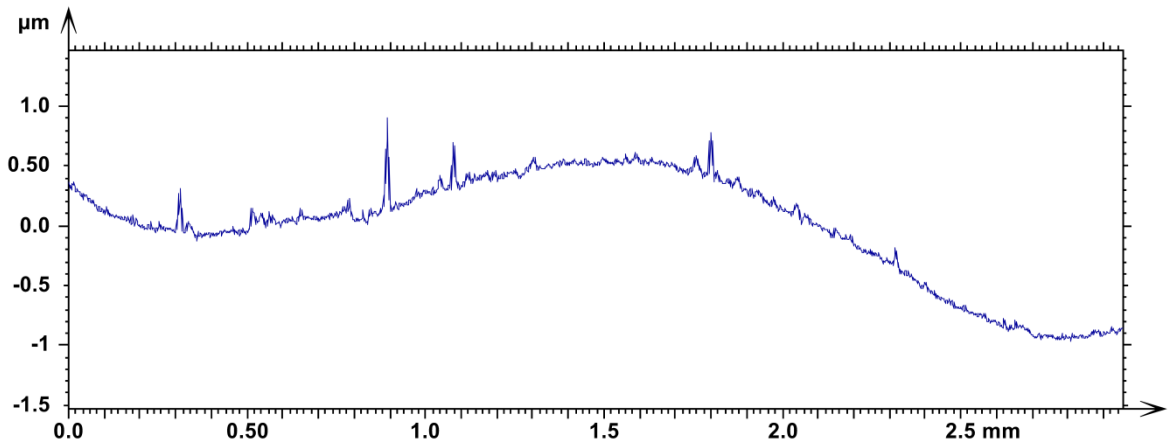


Figure 3. 32. Zoom sur le fond de cratère obtenu par GDMS sur l'éprouvette Ep 1659 traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures

Pour vérifier s'il s'agit d'une interférence isobarique, les isotopes minoritaires du chrome, dont le ^{50}Cr , obtenus par SIMS et GD-MS sont suivis.

La Figure 3. 33 présente les profils de diffusion de l'isotope ^{50}Cr obtenu par le SIMS et GD-MS sur l'échantillon traité thermiquement à 600°C en fonction de la profondeur. Les profils du ^{50}Cr tracés pour l'échantillon de référence sans traitement thermique sont également représentés. On peut remarquer que les profils de diffusion du ^{50}Cr obtenus par SIMS (profil vert) et par GD-MS (profil bleu) sur l'échantillon traité thermiquement à 600°C se superposent ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon de référence. L'effet de la résolution en profondeur est aussi mis en évidence pour les autres isotopes du chrome (^{53}Cr et ^{54}Cr). La comparaison des profils du chrome 50 montre que les deux techniques d'analyses donnent des résultats cohérents.

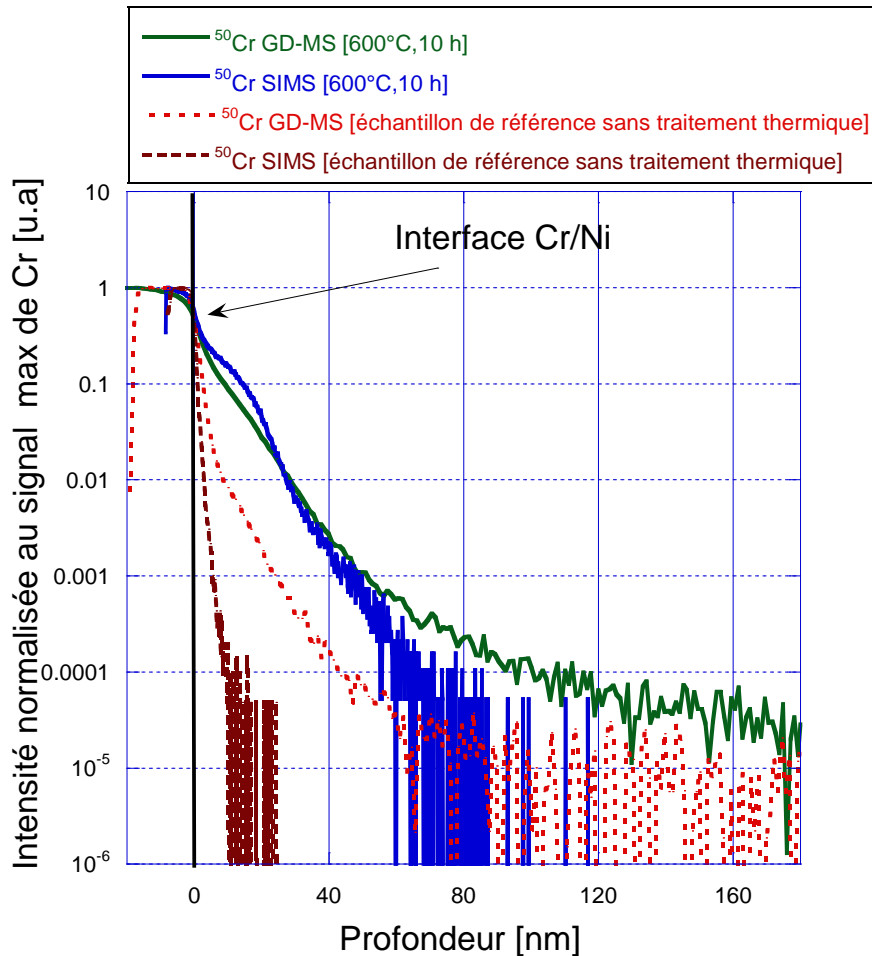


Figure 3. 33. Superpositions des profils de l'isotope ^{50}Cr obtenus par SIMS et GD-MS.

On peut donc conclure que l'anomalie d'étalement du profil de diffusion du ^{52}Cr observé par GD-MS serait due à une interférence isobarique à la masse 52 avec probablement les ions $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$.

Ce paragraphe montre que l'analyse des profils doit tenir compte des points suivants quelle que soit la technique utilisée:

- faire des analyses sur des échantillons de référence sans traitement thermique afin d'avoir une comparaison état de référence-état recuit,
- prendre en compte la rugosité des cratères,
- suivre les isotopes minoritaires (SIMS et GD-MS),
- prendre en compte les interférences isobariques pour la diffusion du ^{54}Cr et du ^{52}Cr dans l'Alliage 600 (SIMS et GD-MS).

Le paragraphe suivant a pour objectif de présenter la méthode détaillée de calcul du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains à partir des profils de diffusion expérimentaux obtenus.

3.4. Méthode de calcul du coefficient de diffusion à partir des profils de diffusion

3.4.1. Méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume

Ce chapitre présente la méthode détaillée de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume dans le nickel.

Un exemple choisi parmi les expériences réalisées dans ces travaux de thèse est présenté

de façon détaillée. Il s'agit d'un échantillon de nickel monocristallin (échantillon Ep 1409) avec la direction cristallographique <101> perpendiculaire à la surface analysée. C'est un coupon non déformé avec un dépôt de chrome (^{52}Cr) en surface de 6-7 nm et qui a subi un traitement de diffusion de 30 heures à 500°C. Après l'analyse par SIMS, l'exploitation des données expérimentales est faite avec l'aide du logiciel Kaleida Graph. La référence de cette analyse SIMS est G2 EP1409. Le fichier SIMS contient les données suivantes :

- les conditions expérimentales des analyses par SIMS (mode d'abrasion, intensité, temps total d'acquisition, etc...),
- les profils des éléments en [cps/s] en fonction du temps pour les éléments suivants : ^{12}C , ^{16}O , ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{62}Ni .

Pendant l'analyse SIMS, les isotopes majoritaires du chrome (^{52}Cr - concentration naturelle de 83,79%) et du nickel (^{58}Ni - 68,07%) ainsi que les isotopes minoritaires du chrome (^{50}Cr - 4,34%) et du nickel (^{62}Ni - 3,63%) sont suivis. L'objectif est de vérifier que les profils de diffusion du chrome suivent la même tendance pour les deux isotopes et de vérifier le rapport isotopique.

Les analyses SIMS sont arrêtées quand l'intensité mesurée atteint la valeur du bruit de fond, soit entre 1 et 10 [cps/s].

Sur la Figure 3. 34 sont représentés en échelle semi-logarithmique les profils des éléments suivis pendant l'analyse SIMS. On peut observer que le profil de nickel ^{58}Ni (représenté en rouge) atteint un maximum de 2.10^5 cps/s et devient ensuite stable à une valeur de 7.10^4 cps/s. Ce pic est dû au passage de l'interface dépôt/substrat. En effet, est dû à un changement de rendement d'abrasion entre le Cr/Ni.

Le coefficient de diffusion du chrome est calculé à partir du profil de l'élément ^{52}Cr qui est l'isotope majoritaire. La Figure 3. 35 représente en échelle semi-logarithmique les profils du ^{52}Cr et ^{58}Ni [cps/s] en fonction du temps [s].

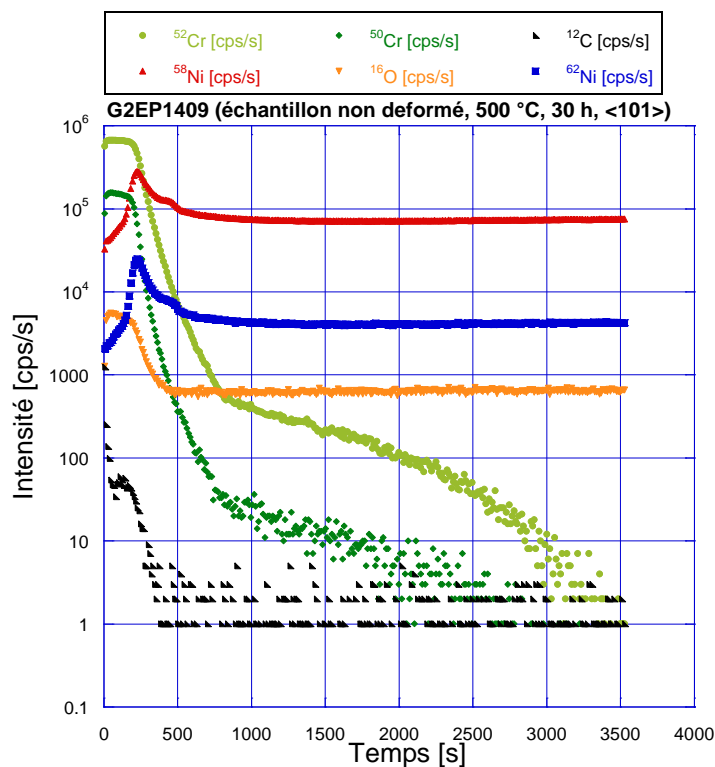


Figure 3. 34. Superposition des profils SIMS (échantillon G2EP1409 traité 30 h à 500°C)

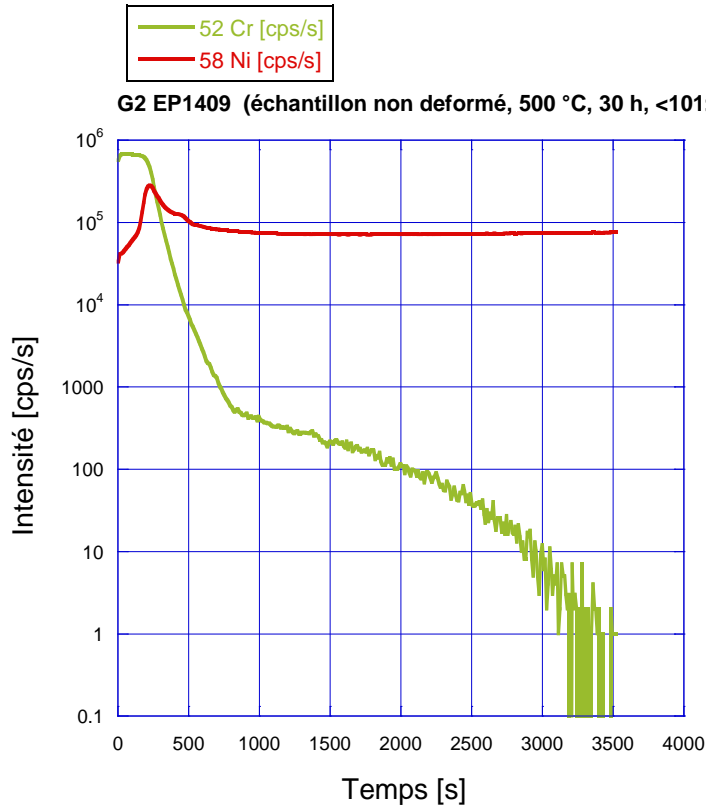


Figure 3. 35. Profils SIMS du ^{52}Cr et du ^{58}Ni

Le profil du chrome est normalisé par la valeur du signal stable du nickel mesuré dans la matrice afin de pouvoir comparer les différentes analyses SIMS entre elles et de s'affranchir ainsi des rendements d'abrasion. La profondeur du cratère d'analyse est mesurée par profilomètre. La vitesse d'abrasion en est déduite et est utilisée pour représenter le profil du chrome en fonction de la profondeur. Pour chaque cratère, trois mesures de profondeur moyenne du cratère sont réalisées. Pour cette analyse, les valeurs moyennes mesurées sur les 3 profils de cratère sont, respectivement, 110 ± 8 nm, 112 ± 10 nm et 116 ± 5 nm. La Figure 3. 36 représente le profil du cratère pour la profondeur de 112 nm. Les mesures de profondeur du cratère sont réalisées dans la zone centrale sur une largeur de $30 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la zone réellement analysée.

Pour cet exemple, la vitesse d'abrasion correspond à la profondeur 112nm divisée par le temps total d'acquisition (3533 s) soit $0,31 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. La Figure 3.37 représente le profil du chrome normalisé en fonction de la profondeur. On observe sur le profil de chrome que la première partie du profil est stable jusqu'à 7nm. Cette zone correspond au dépôt du chrome à la surface de l'échantillon. Puis, le profil change de pente entre 7 et 25 nm. Cette zone correspond au passage de l'interface dépôt de chrome / substrat en nickel. Puis, un nouveau changement de pente est mis en évidence entre 25 et 100 nm. L'analyse SIMS est arrêtée lorsque le bruit de fond est atteint, ce qui correspond à une intensité pour le signal de ^{52}Cr comprise entre 1 et 10 cps/s. La zone comprise entre 25 et 100 nm correspond, pour cet exemple, au domaine de diffusion du chrome. Elle permettra de déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel. Il est à noter que la position de l'interface Cr/Ni doit être déterminée précisément pour estimer le domaine de diffusion. Pour cela, la dérivée seconde du profil du chrome est calculée. En effet, la dérivée seconde permet de trouver le point d'inflexion du profil, qui sera considéré comme le passage de l'interface.

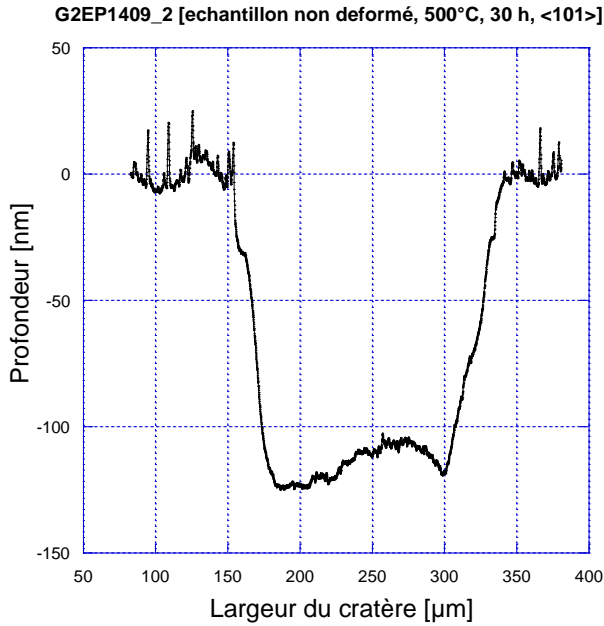


Figure 3.36. Profil de la profondeur du cratère

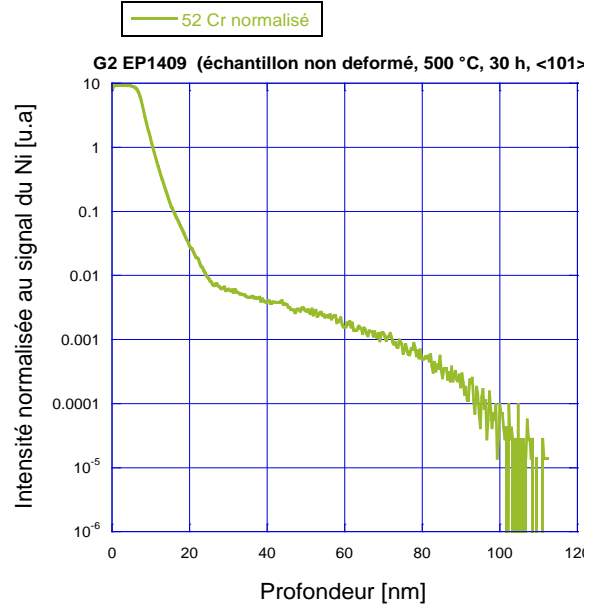


Figure 3.37. Profil de diffusion normalisé du Cr en fonction de la profondeur

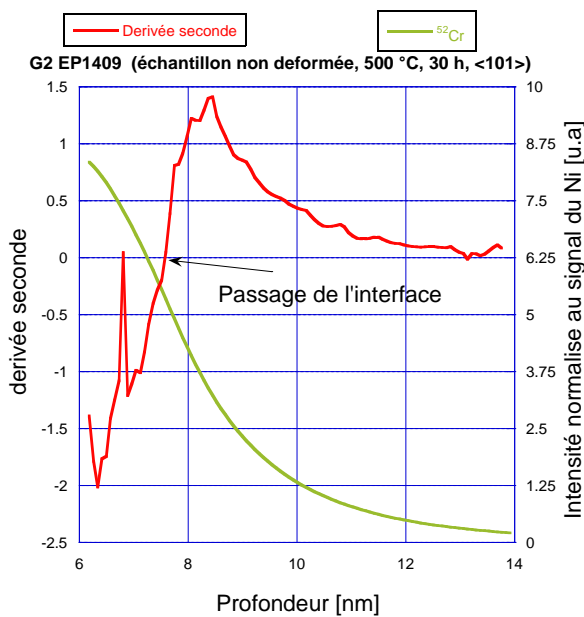


Figure 3.38. Superposition de la dérivée seconde et du profil du chrome

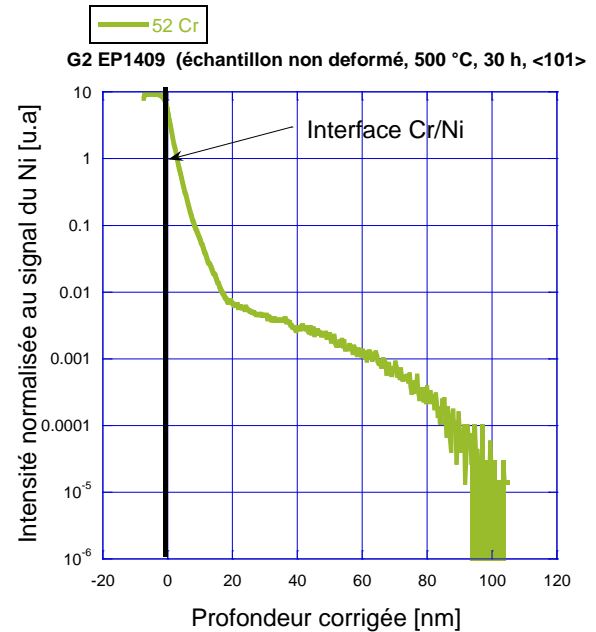


Figure 3.39. Profil de diffusion normalisé du Cr en fonction de la profondeur corrigée

Sur la Figure 3.38, le point d'inflexion de la dérivée seconde est situé à une profondeur de 7nm. Cette profondeur correspond à la chute du signal du ^{52}Cr de 40% environ (le signal maximal du Cr normalisé est de 10). La profondeur est ensuite corrigée de cette valeur, le passage de l'interface correspondant alors à l'abscisse 0 nm (Figure 3.39).

Pour calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, la solution de la deuxième loi de Fick est utilisée pour le cas de diffusion dans un solide semi-infini avec concentration constante de l'élément diffusant en surface.

L'exploitation du profil de diffusion du chrome à partir de cette analyse SIMS est faite entre 20 et environ 100 nm ce qui correspond au domaine de diffusion du chrome en volume.

L'ajustement de cette partie de la courbe a été faite selon la solution analytique de la deuxième équation de la loi de Fick pour le cas cité précédemment. Cette solution est donnée par l'équation 2.9 (du paragraphe 2.3.1).

La Figure 3. 40 représente la superposition de la courbe expérimentale avec la courbe ajustée à partir de l'équation 2.9. Le coefficient de diffusion obtenu est de:

$$D_v = 6,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Sur la Figure 3. 40, le coefficient m1 correspond à la concentration Cs et le coefficient m2 au coefficient de diffusion Dv.

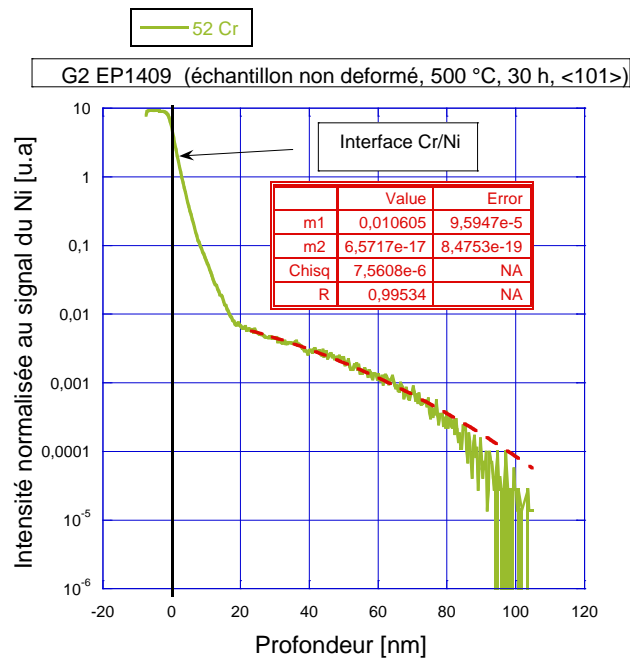


Figure 3. 40. Superposition du profil expérimental de diffusion du Cr et de la courbe ajustée (échantillon Ep 1409)

3.4.2. Méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains

L'utilisation des matériaux polycristallins permet d'étudier la diffusion en volume et celle aux joints de grains. Dans ce cas et pour les températures testées, on fait l'hypothèse que l'on est dans le cadre du régime B (cf. chapitre 2). Les conditions d'application seront vérifiées lors des analyses.

Dans la suite de ce chapitre, un exemple détaillé de la méthode de dépouillement est présenté. Il s'agit du cas de la détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains du chrome dans le nickel pur polycristallin (taille de grains $d=35 \mu\text{m}$) à partir d'un profil de diffusion obtenu par SDL (GD-OES).

L'échantillon est référencée "Ep 1419 NiCr_2". Cette analyse a été obtenue sur le coupon Ep 1419 avec un dépôt de chrome de 5 nm et un traitement de diffusion de 30 heures à 500°C. Comme pour le cas précédent, l'exploitation des données expérimentales est réalisée à l'aide de Kaleida Graph.

Les profils en % massique des éléments chimiques C, O, Ni et Cr sont mesurés en fonction de la profondeur en nm. La profondeur est calculée d'après la vitesse d'abrasion qui a été déterminée au préalable sur des échantillons étalons, dans notre cas, le nickel et le chrome. Dans le cadre de notre étude, ces profondeurs sont validées par des mesures de profondeur de cratère obtenues par profilométrie. Sur la Figure 3. 41 sont présentés en échelle semi-

logarithmique les profils du Cr, Ni, C et O en fonction de la profondeur exprimée en nm. Le profil du carbone met en évidence la contamination de la surface. Le profil du chrome présente un maximum à l'interface entre le dépôt et le substrat. Il pourrait indiquer la présence d'un oxyde natif à la surface du nickel avant l'opération de dépôt bien qu'il n'y ait pas de pic en oxygène à la même profondeur.

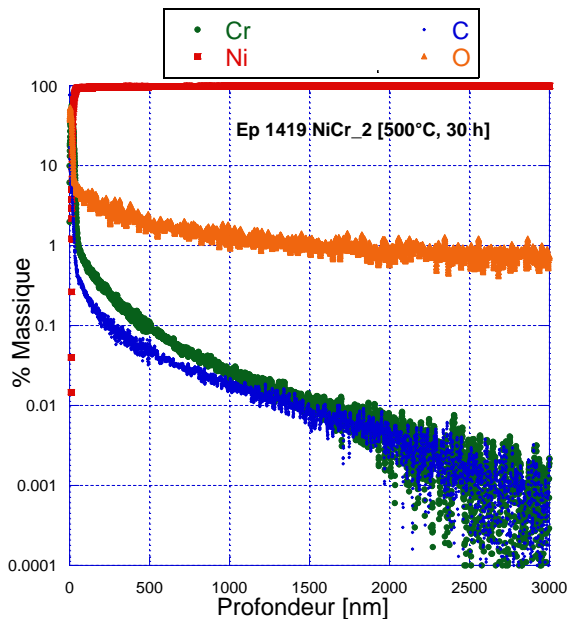


Figure 3. 41. Superposition des profils obtenus par GDOES

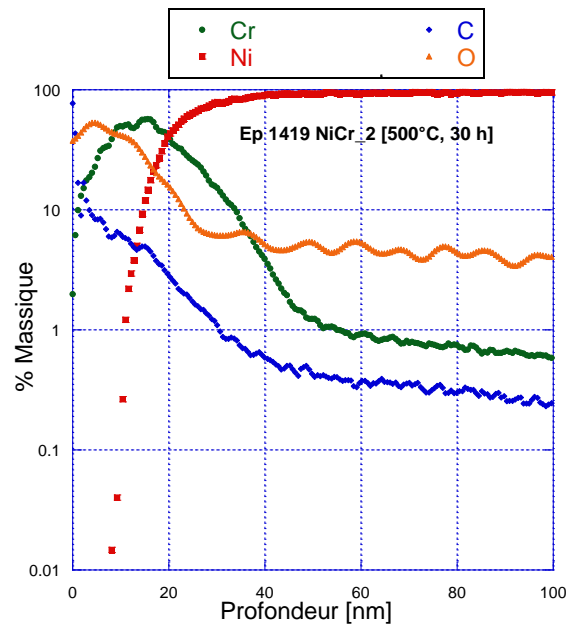


Figure 3. 42. Zoom sur la première partie des profils

Pour exploiter les profils de diffusion, le passage de l'interface Cr/Ni est défini par l'intersection des profils du Cr et du Ni, soit à une profondeur de 20 nm dans notre exemple. La profondeur est ensuite corrigée de cette valeur afin de positionner le point de départ du profil de diffusion au passage de l'interface Cr/Ni (Figure 3. 43).

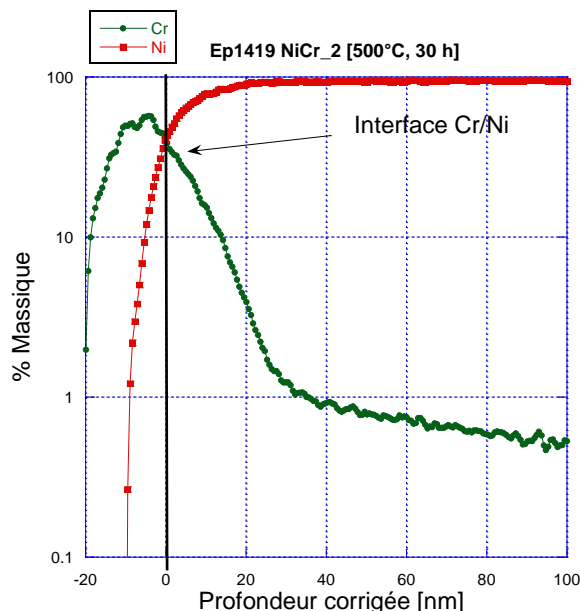


Figure 3. 43. Profils du Cr et Ni en fonction de la profondeur corrigée

Pour calculer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans le cas de la diffusion en régime B, la méthode de l'approximation de Whipple-Le Claire a été utilisée. Auparavant, la validité des critères du régime B est vérifiée. Le coefficient de diffusion en volume utilisé pour

le dépouillement est celui qui a été obtenu sur du nickel pur monocristallin sur un échantillon non déformé à 500°C (orientations <101>) soit $6,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La condition de validité du régime B est la suivante : $s\delta \ll (D \cdot t)^{1/2} < d/2$, avec :

- $\delta = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ (épaisseur du joint de grains) et $d = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ (taille de grains),
- $s = 1$ (facteur de ségrégation),
- $t = 30 \text{ heures}$ (durée du traitement de diffusion),
- $D_v = 6,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans notre cas, $(D \cdot t)^{1/2}$ vaut $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ et est bien compris entre $s\delta = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ et $d/2 = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

La condition de validité pour le régime B semble donc être vérifiée.

Sur la Figure 3. 45, on trace $\ln(\text{Cr})$ en fonction de la profondeur à la puissance 6/5. Le profil du chrome comporte alors 3 domaines. Le premier domaine (1) qui est présenté en zoom sur la Figure 3. 44 correspond à la diffusion du chrome en volume. Le deuxième domaine (2) correspond à la diffusion en volume et aux joints de grains (Figure 3. 45). Le troisième domaine (3) correspond à la diffusion aux joints de grains (Figure 3. 45). Nous allons nous intéresser uniquement au domaine (3).

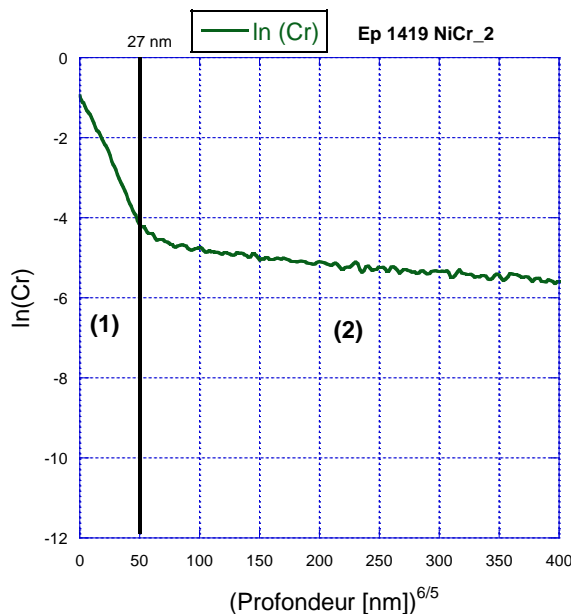


Figure 3. 44. Première partie du profil du Cr en fonction de la profondeur à la puissance 6/5

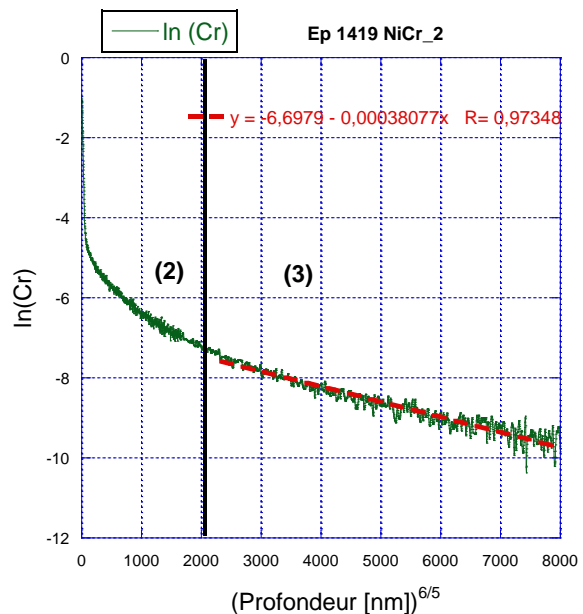


Figure 3. 45. Profil complet du Cr en fonction de la profondeur à la puissance 6/5

D'après le chapitre 2 le coefficient de diffusion aux joints de grains est déterminé à partir de la pente de la partie linéaire du graphe $\ln(\text{Cr})$ en fonction de la profondeur à la puissance 6/5 (domaine (3), Figure 3. 45). D'après l'expression de Whipple Le Claire, D_{jg} vaut alors $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette solution n'est toutefois applicable que lorsque le paramètre β est supérieur à 10 et le paramètre α est inférieur à 0,1. Les résultats du calcul de ces paramètres sont les suivants :

$$\beta = \frac{s \cdot \delta \cdot D_{jg}}{2 \cdot D_v \cdot (\sqrt{D_v \cdot t})} = 466$$

$$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2(\sqrt{D_v \cdot t})} = 0,018$$

Les conditions de l'approximation de la solution de Whipple-Le Claire sont donc respectées.

Le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel pur aux joints de grains peut donc être mesuré et vaut $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un traitement de diffusion à 500°C pendant 30 heures.

Cette méthode de calcul pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur et dans l'Alliage 600 a été appliquée à tous les échantillons analysés par SDL (GD-OES et GD-MS). Dans le cas particulier de la diffusion aux joints de grains du ^{54}Cr , des traitements spécifiques des interférences isobariques ont été mis en place, ils seront présentés dans la partie résultats.

3.4.3. Calcul d'incertitude sur la mesure du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains

Dans le paragraphe 3.4.1, la méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume a été présentée. Après les mesures des profils des cratères d'abrasion SIMS, nous avons montré qu'une légère différence existait entre les différentes mesures de profondeur de cratère. Au total, pour chaque cratère réalisé, 3 profils de profondeur sont mesurés.

Les mesures de profil de cratère montrent que le fond de cratère est rugueux. Cette rugosité est une conséquence des paramètres d'abrasion. Pour chaque cratère sont déterminés les paramètres suivants :

- Profondeur maximale et minimale pour chaque profil,
- Profondeur moyenne maximale et une profondeur moyenne minimale en considérant les trois profils mesurés pour chaque cratère.

Pour chaque échantillon testé, trois sources d'incertitude peuvent être prises en compte :

- incertitude due à la reproductibilité de l'analyse déterminée à partir de plusieurs cratères réalisés sur un même échantillon,
- incertitude due à la rugosité du fond de cratère pour chacun des trois profils de cratère mesuré,
- incertitude sur la moyenne des profondeurs moyennes déterminée à partir des trois profils pour un cratère.

Dans la suite de ce chapitre, le coefficient de diffusion du chrome va être calculé en estimant l'incertitude sur la valeur du coefficient de diffusion.

Un exemple de calcul d'incertitude est détaillé pour l'analyse SIMS qui a été présentée dans le chapitre 3.4.1. Il s'agit de l'échantillon de nickel pur monocristallin orienté <101>, référencé EP 1409, qui a subi un traitement de diffusion à 500°C pendant 30 heures. La référence de cette analyse est G2 EP1409. La méthode de calcul du coefficient de diffusion va être la même que celle présentée précédemment mais en considérant cette fois la profondeur maximale et la profondeur minimale obtenues sur un même profil de profondeur de cratère.

Nous rappelons que pour un même cratère, trois profils de profondeur ont été effectués. Le Tableau 3. 8 présente les mesures que nous avons obtenues pour chaque profil de cratère mesuré.

Référence SIMS	N° du profil	Profondeur du cratère (nm)		
		max	min	moy
G2 Ep 1409	Profil 1	118	102	110
	Profil 2	122	108	112
	Profil 3	121	111	116

Tableau 3. 8. Synthèse des mesures de profondeur pour le cratère G2 EP 1409

Nous rappelons que la mesure de la profondeur est faite au centre du cratère sur une largeur moyenne de 30µm. Cette zone centrale de 30µm (en rouge Figure 3. 46), correspond à la zone analysée par SIMS. La Figure 3. 46 représente le profil de cratère n°3 ainsi qu'un zoom (Figure 3.47) sur la zone centrale de fond de cratère afin de mettre en évidence sa rugosité. On mesure pour ce profil, une profondeur maximale de 121 nm et une profondeur minimale de 111 nm avec une profondeur moyenne de 116 nm.

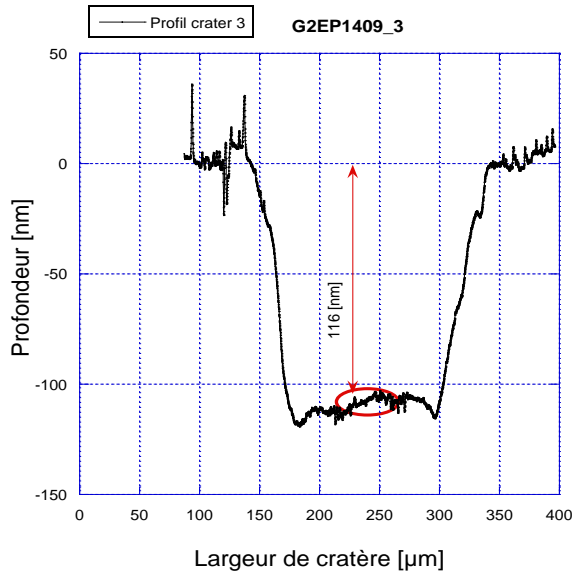


Figure 3. 46. Profondeur moyenne de cratère pour le profil 3

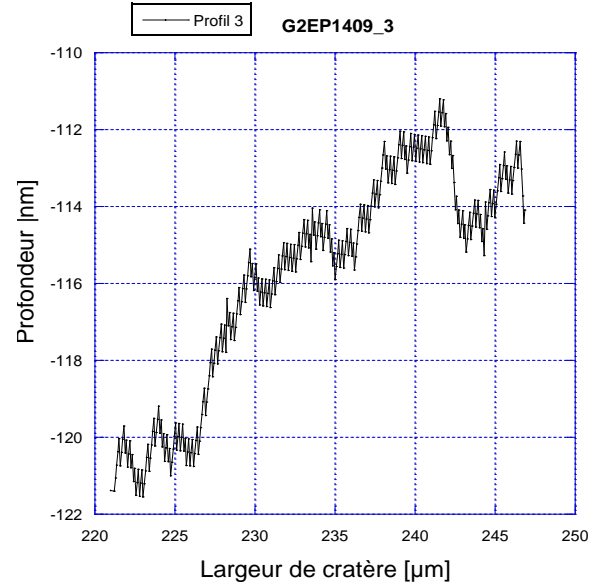


Figure 3.47. Zoom sur la zone centrale du cratère

Sur la Figure 3.48 est présentée la superposition du profil de diffusion du chrome dans le nickel en considérant dans un cas une profondeur maximale de 122 nm et, dans l'autre cas, une profondeur minimale de 111 nm.

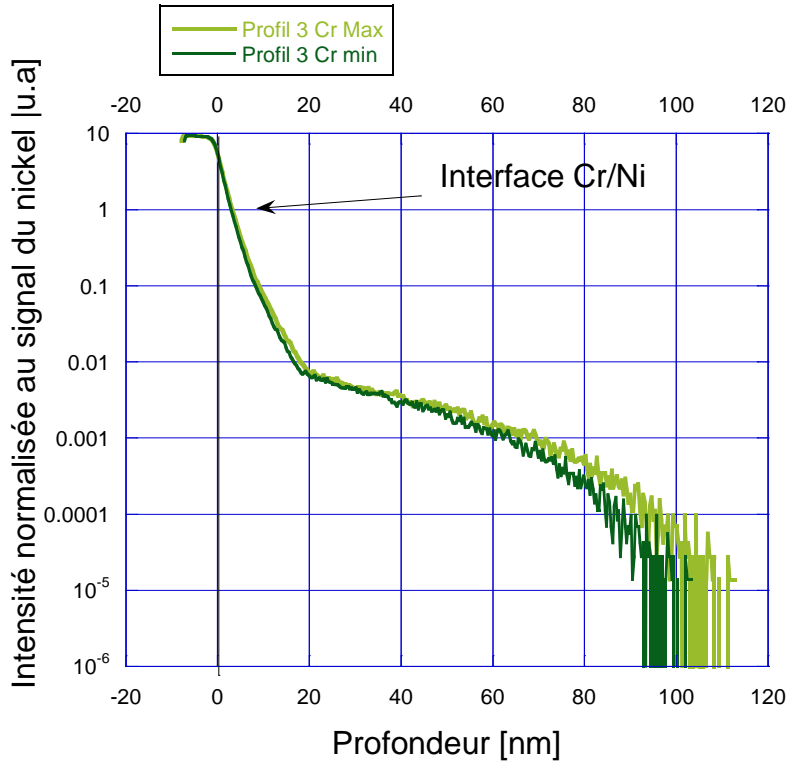


Figure 3.48. Exemple de superposition des profils du chrome obtenus en prenant en compte la profondeur maximale (profil vert clair) et la profondeur minimale (profil vert foncé) du profil n°3

Les figures 3.49 et 3.50 représentent l'ajustement de la solution théorique avec les profils obtenus à partir des mesures extrêmes de profondeur.

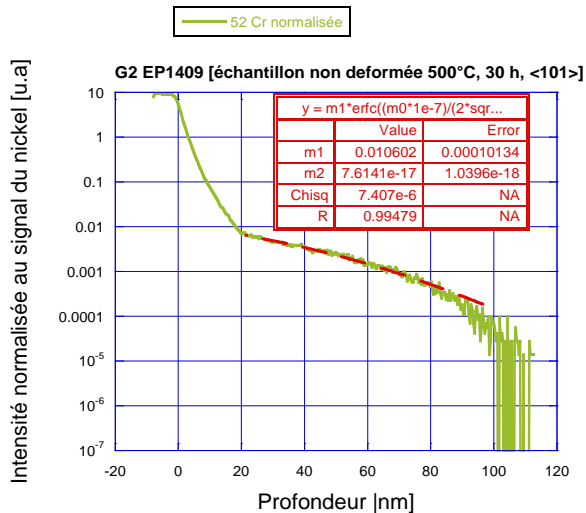


Figure 3. 49. Calcul du profil de diffusion du Cr pour la profondeur maximale

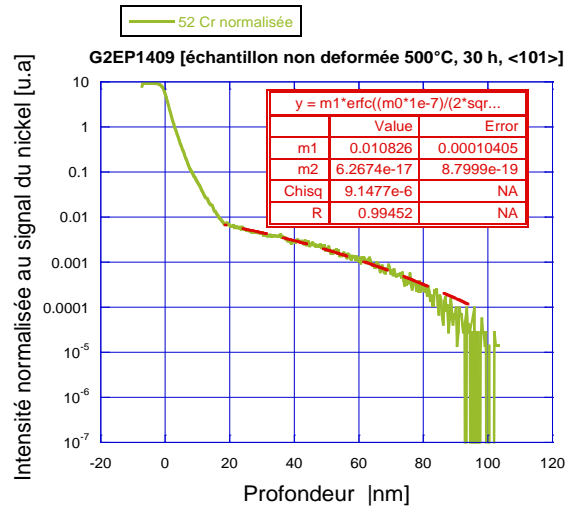


Figure 3. 50. Calcul du profil de diffusion du Cr pour la profondeur minimale

Les résultats obtenus sont respectivement $D_v \text{ max} = 7,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_v \text{ min} = 6,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit un écart de 18% entre les deux mesures. La valeur pour une profondeur moyenne de ce profil (116nm) est $D_v \text{ moy} = 7,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En conclusion le coefficient de diffusion exprimé avec l'incertitude due à la rugosité de fond de cratère pour ce profil vaut : $D_v = (7,0 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Sur le Tableau 3.9 sont présentés les résultats des coefficients de diffusion obtenus sur deux

analyses SIMS (G2 Ep 1409 et G3 Ep1409) réalisées sur l'échantillon Ep 1409 traité 30 heures à 500°C en prenant en compte les valeurs maximale, minimale et moyenne de la profondeur pour chacun des profils de profondeur de cratère. L'incertitude relative mesurée dans ce tableau est calculée de la manière suivante pour le profil 1 de l'analyse G2EP 1409:

$$I_r = \frac{Dv \max - Dv \min}{Dv \max} * 100 = \frac{6,9 \cdot 10^{-17} - 5,1 \cdot 10^{-17}}{6,9 \cdot 10^{-17}} = 26\%$$

Référence SMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Coefficient de diffusion Dv (cm ² /s)		
		P max	P moy	P min	Dv max	Dv moy	Dv min
G2 Ep 1409	Profil 1	118	110	102	6,9.10 ⁻¹⁷	6,1.10 ⁻¹⁷	5,1.10 ⁻¹⁷
	Profil 2	122	112	108	7,5.10 ⁻¹⁷	6,6.10 ⁻¹⁷	5,6.10 ⁻¹⁷
	Profil 3	121	116	111	7,6.10 ⁻¹⁷	7.10 ⁻¹⁷	6,2.10 ⁻¹⁷
G3 Ep 1409	Profil 1	110	103	98	8,2.10 ⁻¹⁷	7,1.10 ⁻¹⁷	6,9.10 ⁻¹⁷
	Profil 2	98	95	89	6,9.10 ⁻¹⁷	6,6.10 ⁻¹⁷	6,2.10 ⁻¹⁷
	Profil 3	100	94	90	7,5.10 ⁻¹⁷	7,1.10 ⁻¹⁷	6,9.10 ⁻¹⁷

Tableau 3.9. Synthèse des valeurs des coefficients de diffusion obtenus pour l'échantillon Ep 1409 (500°C, 30 h)

Dans ce qui suit, nous allons calculer l'incertitude liée à la reproductibilité du profil de profondeur pour un cratère donné. On peut constater que la valeur maximale du coefficient de diffusion obtenue pour le cratère G2 EP1409 est égale à 7,6 10⁻¹⁷cm²/s (profil 3). La valeur minimale est quant à elle égale à D_v = 5,1.10⁻¹⁷cm²/s (profil 1) soit un écart entre les deux valeurs de 32%.

L'incertitude ΔDv est calculée avec la méthode de l'incertitude statistique, et notamment la loi de Student. L'incertitude ΔDv est calculée avec les résultats que nous avons obtenus pour Dv max et Dv min sur les trois profils de profondeur afin d'avoir une plage plus large. L'expression de cette loi est la suivante :

$$\left[\bar{D}_{vmesuré} - t^{k-1} \cdot \sqrt{\frac{S}{n}}, \bar{D}_{vmesuré} + t^{k-1} \cdot \sqrt{\frac{S}{n}} \right] \quad (3.1)$$

$$\bar{D}_{vmesuré} = \frac{\sum_{i=1}^n Dv^i mesuré}{n} = \frac{(6,9 + 7,5 + 7,6 + 5,1 + 5,6 + 6,2) \cdot 10^{-17}}{6} = 6,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.2)$$

- Avec S l'écart type théorique (l'estimateur de la variance)
- n représente les nombre de mesures effectuées.
- t^{k-1} le seuil de confiance pour k le nombre de degrés de liberté

L'écart type est calculé avec la formule suivante :

$$S = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (Dv^i mesuré - \bar{D}_{vmesuré})^2 = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.3)$$

L'incertitude ΔDv est donnée par ΔDv = t · √(S/n), où t est un paramètre qui dépend du nombre de mesures n et du niveau de confiance choisi. Dans notre cas, le seuil de confiance t^{k-1} vaut

4,032 (pour k le nombre de degrés de liberté soit 5 et un intervalle de confiance de 99,5%).

Dans ce cas, le coefficient de diffusion D_v pour le cratère G2EP1409 vaut :

$$D_v = (6,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

On peut constater aussi que cette solution inclut les bornes maximale ($D_v \text{ max} = 7,6 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, profil 3) et minimale ($D_v \text{ min} = 5,1 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, profil 1). Nous avons réalisé le même calcul pour le cratère G3 EP1409 et nous avons trouvé: $D_v = (7,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Si on fait le calcul de l'incertitude sur les profondeurs moyennes pour le cratère G2 Ep1409, on obtient alors $D_v = (6,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce résultat montre la cohérence avec les résultats obtenus précédemment.

Le calcul d'incertitude a été effectué en tenant compte de toutes les valeurs maximales et minimales pour D_v (soit $n = 12$), qui ont été obtenues sur les deux cratères réalisés sur cet échantillon. Le seuil de confiance que nous avons choisi est 4,437 et correspond à $t = 99,99\%$. Le coefficient de diffusion obtenu est le suivant : $D_v = (6,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour Ep 1409 traité 30 heures à 500°C, le coefficient de diffusion en volume D_v vaut :

$$D_v = (7 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pour la suite de nos calculs, la loi de Student a été utilisée pour déterminer l'incertitude sur le coefficient de diffusion pour tous les échantillons sur lesquels nous avons fait des analyses SIMS.