

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BENCHEBHA Mohamed Amine Et TIBA Asmaa

Le 09 Novembre 2020

Thème

**Elaboration et caractérisation des couches minces CrN CrAlN
obtenues par pulvérisation**

Devant le jury composé de :

Mr. IREKTI Amar	Maître de conférences A - FS-UMBB	Président
Mr. BOUAMERANE Mohamed Said	Maître assistant A –ISTA-UMBB	Examineur
Mr .AKNOUCHE Hamid	Professeur –ISTA-UMBB	Promoteur

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné la force pour réaliser ce travail que nous souhaitons qu'il atteindra nos aspirations, si Dieu le veut.

On exprime toute nos reconnaissances à Monsieur Hamid AKNOUCHE, Professeur à l'université M'hamed Bougara - Boumerdes qui nous a formé à la recherche. Il a été pour nous un guide efficace et nous lui devons beaucoup pour les précieux conseils qu'il nous a donnés. Merci pour votre encadrement, votre soutien, et votre amitié. La grande patience, les encouragements et l'amabilité dont il a fait preuve ont contribué à la finalisation de ce manuscrit.

Un grand merci à Monsieur Amar IREKTI, Docteur et maître conférence à l'université M'hamed Bougara- Boumerdes pour ses conseils éclairés, et ses qualités humaines.

On adresse nos plus vifs remerciement à membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Que toute personne ait de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, accepte nos grands et sincères remerciements.

Dédicaces

A nos parents

A nos frères et sœurs

A toutes nos familles

On dédie notre mémoire

Glossaire

A	Efficacité courante
A (mm²)	Surface
AlN	Nitride d'aluminium
Ar	Argon
BN	
C	Diamant
Cr	Chrome
CrN	Nitride de chrome, phase cubique
Cr₂N	Nitride de chrome, phase hexagonale
CrSiN	Chrome-Silicium-Azote
DRX	Diffraction des rayons X
Hv	La dureté
CDT	Coefficient de dilatation thermique
CVD	Chemical Vapor Deposition
D.C	Courant continu
E	L'équivalent électrochimique dans g / C
E (GPa)	Module d'Young
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
EDX	Analyseur à dispersion d'énergie X
F(N)	Force
hkl	Indices de Miller
I	Densité de courant
keV	Kilo électronvolt
kV	Kilovolt
Kα	Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MBE	Epitaxie par Jets Moléculaires
MEB	Microscope Electronique à Balayage
mTorr	milliTorr
Mo	Molybdène
OMCVD	Dépôt chimique en phase vapeur par organométalliques
PACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PIII	Plasma Immersion Ion Implantation
PVD	Physical Vapor Deposition.
PUMA	Pulvérisation Magnétron
R.F	Radio fréquence
RPE	Régime de Pulvérisation Elémentaire
RPC	Régime de Pulvérisation Composite
Rq	Moyenne quadratique de rugosité
S	Surface
SDRS	Système de spectroscopie différentielle de surface
SiC	le carbure de silicium
SiO₂	Dioxyde de silicium
SRIM	Stopping and range of ions in matter
T(s)	Temps
Ti	Titane

TiN	Nitruire de Titane
UHV	Ultra vide (Ultra-High-Vacuum)
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
W	Poids
WC-Co	Carbures cémentés
WDS	Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde
YbCuO	Oxyde mixte de baryum, de cuivre et d'yttrium
α	Coefficient d'influence
Θ	Angle de diffraction
λCo	Anticathode de cobalt

Table des matières

Résumé	
Introduction général	14
Introduction	17
I. Classification des matériaux durs.....	17
I.1 Choix de matériaux.....	19
II. Généralités sur les couches minces	23
II.1 Notions sur les couches minces	23
II.2 Principe de dépôt de couches minces	24
II.3 Classification des techniques de dépôt	25
II.3.1 Méthodes physique.....	25
II.3.1.1 La pulvérisation cathodique.....	25
II.3.1.2 Dépôt par évaporation	28
II.3.1.3 L'Epitaxie par Jets Moléculaires	29
II.3.1.4 Ablation laser.....	31
II.3.2 Méthodes chimiques.....	31
II.3.2.1 Etalement par centrifugation (spin on)	31
II.3.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	31
II.3.2.3 Dépôt Electrolytique	32
II.3.2.4 Méthode sol gel	33
III. Techniques de dépôt de couches minces par pulvérisation.....	36
III.1 Principe de la pulvérisation magnétron	36
III.2 Pulvérisation magnétron en mode réactif	39
III.3 Machine de dépôt utilisé : « PUMA »	40
Introduction	43
IV. Techniques de caractérisation des couches minces.....	43
IV.1 Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	43
IV.1.1 Diffraction de Rayons X.....	43
IV.1.2 Granulométrie Laser	44
IV.1.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)	44
IV.1.4 Mesure du taux de porosité.....	45
IV.2 Techniques de caractérisation mécaniques	46

IV.2.1	Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test) et essai Daimler	46
IV.2.2	Détermination des contraintes résiduelles	47
IV.2.3	Indentation	48
IV.2.4	Tribométrie	49
IV.2.5	Identification de la micro dureté	49
V.	Synthèse des couches minces à base de nitrure de chrome	52
V.1	Synthèse des dépôts CrN	52
	Introduction	52
V.1.1	Etude structurel	52
V.1.1.1	Morphologie et la microstructure	53
V.1.1.2	Diffraction des rayons X.....	53
V.1.1.3	Topographie de surface et rugosité.....	55
V.1.2	Etude tribologique.....	56
V.1.2.1	Coefficient de frottement de CrN.....	56
V.1.2.2	Taux d'usure.....	57
V.1.3	Comportement mécanique	58
V.1.3.1	Dureté et module d'élasticité.....	58
	Conclusion partielle.....	59
V.2	Synthèse des dépôts CrAlN	59
	Introduction	Erreur ! Signet non défini.
V.2.1	Caractérisations structurale, microstructurale et morphologique	59
V.2.2	Caractérisations mécaniques	64
V.2.2.1	Contraintes résiduelles.....	64
V.2.2.2	Dureté et adhérence	65
	Conclusion partielle.....	67
VI.	Méthodologie numérique	69
VI.1	Présentation du logiciel SRIM.....	69
VI.1.2	Les collisions binaires élastiques.....	70
VI.1.3	Les collisions inélastiques	71
VI.1.5	Distributions en énergie des atomes pulvérisés	76
VI.1.6	Distributions angulaires des atomes pulvérisés	77
VI.2	Etude les caractéristiques de flux des particules pulvérisées des cibles « Simulation SIRM »	78

VI.2.1 Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM.....	78
VI.2.2 Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM.....	79
VI.2.3 Taux de pulvérisation de la cible	79
VI.2.4 Distributions en énergie des atomes pulvérisés	81
Conclusion générale.....	86
VII. Références bibliographiques	87

Liste des figures

Figure I.1 : Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques. .	17
Figure II.1: Classification de techniques de dépôt de couches minces	25
Figure II.2: Schéma de la pulvérisation cathodique	26
Figure II.3 : Schéma montrant les différentes interactions à l'intérieur d'un plasma lors du processus de dépôt par pulvérisation.....	27
Figure II.4 : Creuset d'évaporation thermique.....	28
Figure II.5: Principe du canon à électrons.....	29
Figure II.6 : Schéma de l'épitaxie par jet moléculaire	30
Figure II.7 : Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud).	32
Figure III.1: Trajectoires électroniques	36
Figure III.2: Principe de la pulvérisation magnétron.	37
Figure III.3: Exemples d'arrangements de cathodes magnétron.....	38
Figure III.4: Courbes caractéristiques pour un dépôt en mode réactif : (a) pression partielle de gaz réactif, (b) vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif.	39
Figure III.5 : Représentation schématique et photos (vues de l'extérieur et de l'intérieur) de la machine de dépôt PUMA. Le système de spectroscopie différentielle de surface (SDRS) implémenté sur cette machine est représenté sur le schéma du haut.....	40
Figure IV.1: illustration de la loi de Bragg	43
Figure IV.2 : Photographie de dispositif de mesure de la granulométrie (LERMPS /Montbéliard).....	44
Figure IV.3 : Photographie du MEB	45
Figure IV.4 : Photographie de l'appareil de carbonisation	45
Figure IV.5 : Critères qualitatifs de caractérisation de l'adhérence d'un revêtement par essai DAIMLER.....	47
Figure IV.6 :a) Imagerie en 3D par profilomètre optique de la surface d'un revêtement MoN obtenu sur Si, b) mesure de son rayon de courbure.	48
Figure IV.7: Dispositif de mesure de la micro dureté (LERMPS/Sevenans).....	49
Tableau IV.8 : Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisations employées..	50
Figure V.1: Images MEB des sections transverses des films de CrN	53
Figure V.2: Analyse par diffraction des rayons X de couches réalisées à différents pourcentages d'azote dans le plasma en configuration Bragg-Brentano.	53
Figure V.3: Diffractogrammes des dépôts de CrN et CrAlN	54
Figure V.4 : Images AFM (5x5) μm^2 de CrN	55
Figure V.5: Images AFM (5x5) μm^2 de CrN.....	55
Figure V.6: Evolution du coefficient de frottement des revêtements de CrN.....	56
Figure V.7: Evolution des coefficients de frottement de revêtement de CrN	56
Figure V.8: Corrélation entre dureté et résistance à l'usure des couches en fonction de l'épaisseur des couches	57
Figure V.9 : volume d'usure	57
Figure V.10: Évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur.	58
Figure V.11: Relation propriétés mécaniques/rapport N/Cr.	58

Figure V.2.1: Spectres EDS des films CrAlN déposés sous différentes tensions appliquées à la cible d'aluminium: (a) - 500V et (b) - 900V	59
Figure V.2.2: Pourcentage atomique des différents éléments en fonction de la tension appliquée à la : a) cible d'aluminium (-900V Cr), b) cible de chrome (-900V Al)	60
Figure V.2.3: Morphologie des films de CrAlN déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible d'aluminium.....	61
Figure V.2.4 : Morphologie des films de CrAlN déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible de chrome.....	62
Figure V.2.5 : Diffractogrammes des films de CrAlN obtenus avec différents pourcentages d'aluminium.	63
Figure V.2.6 : Evolution du pourcentage atomique de chaque élément en fonction de la tension appliquée à la cible d'Al	63
Figure V.2.7 : Contraintes résiduelles en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN.	65
Figure V.2.8: Dureté et module d'Young en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN.....	65
Figure V.2.9 : Comportement à fortes charges des revêtements de CrAlN obtenus à différentes proportions d'aluminium.	66
Figure VI.1: Interaction binaire ion - atome.	70
Figure VI.2 : Processus inélastiques pendant l'interaction projectile – atome cible.....	71
Figure VI.3. Interface du logiciel SRIM-2008.	73
Figure VI.4 : Angle d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ et angle azimuthal $\phi_{\text{éjct}}$ des atomes pulvérisés.....	75
Figure VI.5 : Distributions en énergie normalisées des atomes pulvérisés de l'Al, Cr et Ti par bombardement d'ions argon, obtenues pour 7×10^5 ions incidents.....	76
Figure VI.6 : Distribution angulaire normalisées (a) de l'angle d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ et (b) de l'angle azimuthal $\phi_{\text{éjct}}$ des atomes de l'Al, Cr et Ti par bombardement d'ions argon, obtenues pour 7×10^5 ions incidents.	77
Figure VI.7 : Qngle d'incidence des ions éjectés.....	78
Figure VI.8 : Présentation graphique des tensions appliquées en fonction d'ev/atome.....	79
Figure VI.9 : Tension des cibles en fonction d'atome/ion	80
Figure VI.10 : Nombres d'atomes pulvérisés en fonction de la tension appliquée.....	80
Figure VI.11 :Le pourcentage d'atomes pulvérisés en fonction de la tension appliquée.....	81
Figure VI.12 : Le pourcentage atomique en fonction de la tension appliquée.....	81
Figure VI.13 : Courbe de distributions en énergie des atomes pulvérisés	81
Figure VI.14 : Courbe de la distribution angulaire normalisée de l'angle d'incidence $\alpha_{\text{éject}}$...	82
Figure VI.15 : Courbe de la distribution angulaire normalisée de l'angle azimuthal $\Phi_{\text{éject}}$	82
Figure VI.16 : Présentation graphique des tensions et les angles d'éjection et d'incidence....	83

Liste des tableaux

Tableau I-1: Propriétés mécaniques et physiques des matériaux durs	18
Tableau I-2 : Matériaux durs et leurs propriétés	20
Tableau IV-1: Conditions du test de rayure mono passe à charge croissante	46
Tableau VI-1 : Paramètres d'entrées et de sorties de TRIM.	73
Tableau VI-2 : Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM.	74
Tableau VI-3 : Conditions de dépôts des couches CrAlN	78
Tableau VI-4: Les paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM	79
Tableau VI-5 : Taux de pulvérisation des cibles.....	79
Tableau VI-6 : Le nombre d'atomes pulvérisés	80
Tableau VI-7 : Les énergies sublimation	82
Tableau IV-8 : tableau des tensions appliqués et les angles obtenus.....	85

Résumé

Ce travail de recherche bibliographique porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces. L'élaboration a été réalisée par la pulvérisation cathodique, c'est une technique physique très utilisée dans la recherche scientifique.

Les revêtements à base de nitrure qui sont utilisés dans l'industrie pour la protection des outils de coupe ont été étudiés dans le but de l'amélioration de ses caractéristiques physicochimiques, mécaniques, tribologiques, et morphologiques. Cette étude compte tenir des travaux précédents et des résultats prometteurs avaient été obtenus en utilisant des films à base de nitrure.

Mots clés : couches minces, pulvérisation, nitrure, CrAlN, SRIM.

Abstract

This bibliographic research work focuses on the development and characterization of thin layers, the development was carried out by sputtering, it is a physical technique widely used in scientific research.

Nitride-based coatings which are used in industry for the protection of cutting tools have been studied with the aim of improving its physicochemical, mechanical, tribological, and morphological characteristics. This study takes into account previous work and promising results had been obtained using nitride-based films.

Keywords: thin films, sputtering, nitride, CrAlN, SRIM.

ملخص

ركز هذا البحث الببليوغرافي على تطوير وتوصيف الطبقات الرقيقة ، وقد تم التطوير عن طريق الرش ، وهي تقنية مادية مستخدمة على نطاق واسع في البحث العلمي.

تمت دراسة الطلاءات القائمة على النيتريد المستخدمة في الصناعة لحماية أدوات القطع بهدف تحسين خصائصها الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية والترايولوجية والمورفولوجية. تأخذ هذه الدراسة في الاعتبار الأعمال السابقة والنتائج الواعدة التي تم الحصول عليها باستخدام الأفلام القائمة على النيتريد.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة ، الرش ، النيتريد ، CrAlN ، SRIM

Introduction général

Introduction général

Dans de nombreuses applications industrielles, il est nécessaire de réaliser des couches minces de qualité sur des substrats de formes ou de caractéristiques différentes. Il existe plusieurs procédés de dépôt de couches minces, parmi lesquels la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante. Le développement en laboratoire d'un revêtement fonctionnel avec des propriétés données représente un travail scientifique long et dur, reconnu par plusieurs publications et communications. Ils ont permis de pousser très loin la compréhension de la physique de base du processus. La majorité de ces recherches procède d'une méthodologie descendante qui permet d'avoir un réservoir important d'informations indépendantes. Les couches minces sont des couches de matière de très faible épaisseur, typiquement inférieure à dix microns, déposées à la surface d'un matériau appelé substrat. Elles peuvent être utilisées à plusieurs fins, comme, par exemple, la protection d'un objet contre les agressions chimiques (corrosion) ou mécaniques (frottement, usure, ...), ou pour créer des surfaces ayant des caractéristiques spécifiques (hydrophilie, biocompatibilité, conductivité électrique, ...) : on parle alors de fonctionnalisation de surface. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs et elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi. En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemple : chocs, abrasion, érosion, corrosion, stabilité chimique, étanchéité, frottement, etc. Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, d'une part, d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques de traitement de surface et d'autre part, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs et réfractaires.

Dans ce travail de recherche, un certain nombre de données sont énumérées concernant surtout l'élaboration et quelques résultats de caractérisation des films en CrN et CrAlN. Ce mémoire se divise en quatre chapitres, ainsi qu'une introduction générale et aussi une conclusion générales et quelques perspectives.

Dans le premier chapitre, une large dissertation sur le classement des matériaux durs et leurs caractéristiques.

Le second chapitre est dédié à la théorie des couches minces en générale ou le lecteur trouvera les différentes méthodes d'élaboration de ces couches minces.

Le troisième chapitre, donne des informations plus précises sur la méthode d'élaboration par pulvérisation, ainsi que les différents paramètres de réglages pouvant influencer les propriétés de la couche mince.

Le quatrième chapitre, rend compte des différentes méthodes de caractérisation d'une couche mince.

Quelques résultats de certains auteurs sont donnés dans le chapitre suivant.

Une partie simulation, sous environnement d'un logiciel SRIM termine ce mémoire, il donne quelques résultats surtout du taux de pulvérisation des films CrAlN, les résultats de simulation confortent les résultats expérimentaux avancés dans le chapitre cinq.

Chapitre I

Classification des matériaux durs

Introduction

Les techniques pour l'amélioration des caractéristiques des pièces mécaniques sont nombreuses, on se limitera à l'étude de certaines méthodes qui se résument par les techniques de revêtements en matériaux durs et aussi par des traitements structuraux et superficiels des pièces mécaniques en contact et des outils destinés à enlever la matière.

En premier lieu une étude sur les matériaux durs a été faite, suivie d'une étude sur les techniques et moyens d'élaboration des revêtements durs [1].

I. Classification des matériaux durs

Dans le but de réaliser des revêtements de protection pour outils de coupe ou pièces mécaniques, Holleck (1986) a établi une classification de matériaux en fonction de la nature de leur liaison chimique. Cette classification a été élargie en incorporant certains siliciures. La position des matériaux sur la figure I.1 rend compte de la nature de leur liaison chimique et donc de leurs propriétés attendues [2].

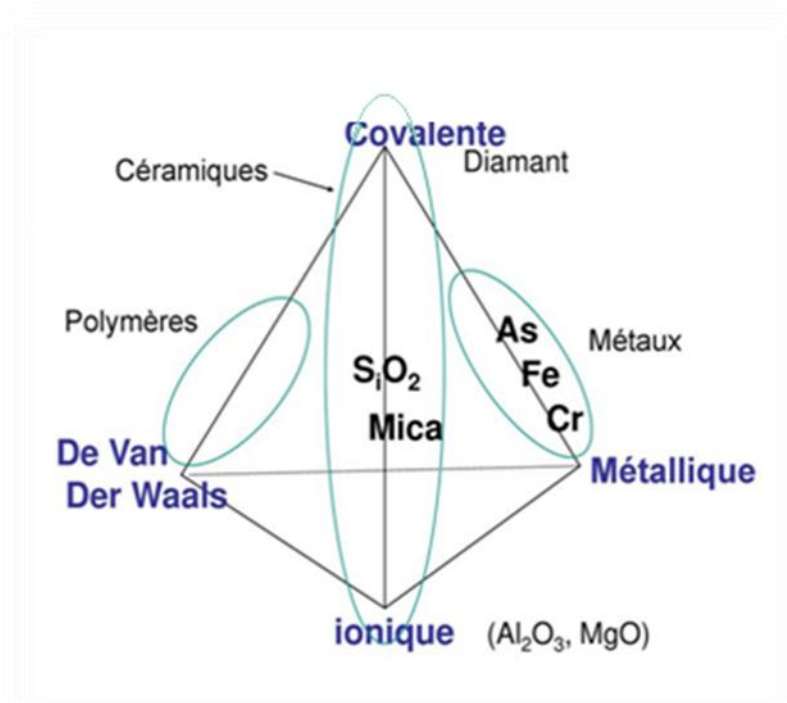


Figure I.1 : Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques.

Cette classification regroupe les matériaux durs en trois catégories :

- les matériaux à **caractère métallique** : borures, carbures et nitrures de métaux de transition,
- les matériaux à **caractère covalent** : carbures et nitrures de silicium, d'aluminium, de bore, ainsi que le diamant,
- les matériaux à **caractère ionique** : oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane... . [3].

Les propriétés d'un matériau varient en fonction de la position de celui-ci dans la figure I.1. Ainsi, les matériaux à caractère métallique présentent en général une bonne ténacité et une bonne adhérence, car en général, les interfaces cohérentes ou semi cohérentes (présentant une faible énergie d'interface) sont développées avec les substrats métalliques, les matériaux à caractère covalent montrent une dureté très élevée et enfin, les matériaux à caractère ionique présentent une bonne stabilité chimique.

Cette classification sert à comprendre le comportement de ces matériaux comme revêtements durs pour une application particulière. L'application de ce type de films pour la protection des surfaces a connu un grand essor depuis une vingtaine d'années.

Tableau I-1: Propriétés mécaniques et physiques des matériaux durs

Type des matériaux	Matériau	densité	Point de fusion (°C)	Dureté Vickers (Hv)	Module de Young (GPa)	Résistivité électrique (pn cm)	Coefficient de dilation thermique (CDT°10 K ⁻¹)
Métalliques	TiB ₂	4.50	3225	3000	560	7.0	7.8
	TiC	4.93	3067	2800	470	50	8.0-8.5
	TiN	5.40	2960	2300	250	25	9.4
	ZrB ₂	6.11	3245	2300	540	6	5.9
	ZrC	6.63	3445	2560	400	42	7.0-7.4
	ZrN	7.32	2982	1600	510	21	7.2
	VB ₂	5.05	2747	2150	510	13	7.6
	VC	5.41	2658	2900	430	53	7.3
	Vn	6.11	2177	1560	460	85	9.20
	CrB ₂	5.58	2188	2250	540	18	10.5
	CrN	6.11	1050	1100	400	640	23
	WC	15.72	2776	2350	720	17	3.8-3.9
Covalents	B ₄ C	2.52	2450	4000	441	5.10 ⁵	4.5 (5.6)
	BN	3.48	2730	5000	660	10 ¹⁸	xxx
	C (diamant)	3.52	3800	8000	910	10 ²⁵	1.0
	SiC	3.22	2500	2600	400	8000	4.5
	Si ₃ N ₄	3.19	1900	1720	210	10 ¹⁸	2.5
	AlN	3.26	2250	1230	350	10 ¹⁵	5.7
Ioniques	Al ₂ O ₃	3.98	2047	2100	400	10 ²⁹	8.4
	TiO ₂	4.25	1867	1100	205	xxx	9.0
	ZrO ₂	5.76	2677	1200	190	10 ¹⁶	11 (7.6)
	HfO ₂	10.2	2900	780	xxx	xxx	6.5
	MgO	3.77	2877	750	320	10 ¹²	13
Substrats	W	19.3	3410	xxx	407	30	4.45
	WC-6Co	xxx	xxx	1500	640	xxx	5.40
	Acier rapide	xxx	xxx	800-1000	250	xxx	12-15
	HSS						

Les propriétés de divers matériaux durs sont données dans le tableau I.1, tout en sachant que ces propriétés sont dépendantes de la technique d'élaboration. Il existe un grand nombre de composés possédant une dureté élevée. Cependant, pour réussir la conception d'un revêtement, il est nécessaire de faire une bonne sélection des matériaux ainsi qu'une bonne sélection de la technique d'élaboration, en prenant en compte des critères thermodynamiques, mécaniques et physiques [4].

Les caractéristiques qu'on peut tirer de ce tableau sont les suivantes :

- Tous ces matériaux possèdent une dureté et un point de fusion élevés,
- Comme la fragilité est liée à la dureté, les matériaux à liaison ionique exhibent une faible résistance à la fissuration,
- Le module d'Young des matériaux à liaison ionique est le plus faible,
- Le coefficient de dilation thermique (CDT) augmente, en général, des matériaux à liaison covalente vers les matériaux à liaison métallique, en passant par les matériaux à liaison ionique.

Quant aux substrats, il existe une température limite de dépôt pour éviter une transformation potentielle (recristallisation, transformation de phases ou vieillissement). Ainsi, la température de dépôt limite pour les aciers rapides doit être inférieure à 700°C, alors que pour le tungstène et le carbure cémentés il n'y a pas de limite, en raison de leur point de fusion élevé [4].

I.1 Choix de matériaux

Les revêtements durs les plus utilisés dans les laboratoires et en industrie pour lutter contre l'usure des outils coupants sont principalement constitués à base de nitrures et/ou de carbures des métaux de transition (Cr, Ti, Mo, W, etc.). Chauhan a sélectionné des revêtements durs en utilisant différents critères et de multiples approches : il a utilisé la technique de préférence par ordre de similarité de solution idéale et l'approche Ashby pour classer et sélectionner ces revêtements durs en tenant compte des propriétés du revêtement. Un compromis entre le ratio (H/E^*) et (H^3/E^{*2}) a été pris en compte pour déterminer le revêtement dur optimal. H étant la dureté du film, et E^* le module d'Young effectif du système film-substrat. Un revêtement avec un très haut degré de corrélation entre H et (H^3/E^{*2}) est un revêtement de meilleure résistance à l'usure.

Le Tableau I.2, regroupe la majorité des matériaux durs, certaines de leurs propriétés et leur classement selon Chauhan. Cette classification hiérarchique technique est utilisée pour mieux analyser la liste des matériaux en fonction de leurs propriétés physiques et comportements mécaniques, et peut être ainsi utilisée comme une référence rapide par les concepteurs et les ingénieurs. D'après Chauhan, le diamant (C) est le meilleur revêtement parmi les matériaux sélectionnés car il est classé au rang numéro 1, suivi de BN, B_4C et Si_3N_4 . Ces matériaux constituent le groupe de revêtements covalents les mieux classés [5].

Tableau I-2 : Matériaux durs et leurs propriétés

Matériaux		Densité	α	Point de fusion	Dureté (H)		Module d'Young (E)		H^3/E^{*2}		Classement
		(g/cm ³)	($\times 10^{-6} K^{-1}$)	(°C)	(kN/mm ²)	(GPa)	(kN/mm ²)	(GPa)	(10^3 kN/mm ²)	(GPa)	
C	covalent	3.52	1	3800	8000	100	910	1050	618	0.91	1
BN		-	1.2	-	5000	-	660	-	287	-	2
B ₄ C		2.52	4.5	2450	3500	40	441	441	220	0.33	3
Si ₃ N ₄		-	2.5	-	1720	-	210	-	115	-	4
VC	-	5.41	7.3	2648	2900	29	430	430	132	0.13	5
SiB ₆		2.43	5.4	1900	2300	23	330	330	112	0.11	6
LaB ₆		-	6.4	-	2530	-	400	-	101	-	7
ZrC		6.63	7.2	3445	2560	25.6	400	400	105	0.11	8
SiC		3.22	5.3	2760	2600	26	480	480	76	0.08	9
TiC		4.93	8.3	3067	2800	28	470	470	99	0.10	10
TiB ₂		4.5	7.8	3225	3000	30	560	560	86	0.09	11
B		2.34	8.3	2100	2700	35	490	470	82	0.19	12
WC	composé	15.72	3.85	2776	2350	23.5	720	720	25	0.02	13
CrN	composé	6.12	2.3	1050	1100	11	400	400	8	0.09	14
ZrB ₂	-	6.11	5.9	3245	2300	23	540	540	42	0.04	15
NbB ₂		-	8	-	2600	-	630	-	44	-	16
Al ₂ O ₃	ionique	3.98	8.4	2047	2100	21	400	400	58	0.06	17
W ₂ B ₅	-	-	7.8	-	2700	-	770	-	33	-	18
VB ₂		5.05	7.6	2750	2150	21.5	510	510	38	0.04	19
Cr ₃ C ₂		6.68	11.7	1810	2150	21.5	400	400	62	0.06	20
AlN	covalent	3.26	5.7	2250	1230	12.3	350	350	15	0.02	21
ZrO ₂	ionique	5.76	11	2677	1200	12	190	190	48	0.05	22
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CrB ₂	-	5.58	10.5	2188	2250	22.5	540	540	39	0.04	27
ZrN		7.32	7.2	2982	1600	16	510	510	16	0.02	28
TiO ₂	ionique	4.25	9	1867	1100	11	205	205	32	0.03	29
TaC	composé	14.48	7.1	3985	1550	15.5	560	560	12	0.01	30
TiN	composé	5.4	9.4	2950	2100	21	590	590	27	0.03	31
Mo ₂ C	-	9.18	8.05	2517	1660	16.6	540	540	16	0.02	32
BeO		-	9	-	1500	-	390	-	22	-	33
VN		6.11	9.2	2177	1560	15.6	460	460	18	0.02	34
WC-6Co		-	5-40	-	1500	-	-	640	-	-	-
HSS		-	12-15	-	800 - 1000	-	-	250	-	-	-

Les matériaux de rang allant de 5 à 8, à l'exception de SiB_6 , sont des revêtements métalliques covalents. Ils constituent le second meilleur choix de revêtements durs surtout dans le cas où l'emploi des revêtements covalents est soumis à un cahier des charges complexe. Le groupe des matériaux de rang allant de 9 à 12, comprend un mélange de deux revêtements covalents (SiC et B) ainsi que deux matériaux métalliques. Il constitue un troisième choix de revêtements durs pour des applications exigeant des performances moyennes. Ces trois groupes hautement classés ne comprennent que des matériaux métalliques et covalents dont les propriétés sont très proches, avec une prédominance du groupe des matériaux covalents.

Les revêtements céramiques (ioniques) ont des performances relativement inférieures. Certes les films covalents sont globalement de meilleurs revêtements de surface durs classés devant les revêtements céramiques (ioniques), cependant, leur adhérence sur des outils relativement moins durs (tels que HSS, WC-Co) est de mauvaise qualité. De plus, leur densité, stabilité thermique, et leur adaptabilité aux multicouches sont très faibles à cause de la différence entre leur état de contraintes internes initial et à haute température (Tableau I.1).

En outre, le caractère très dur rend le revêtement fragile à cause de sa faible ténacité.

Il est donc important de trouver une combinaison de matériaux permettant d'obtenir un matériau présentant de bonnes propriétés anti-usure, mais cette tâche n'est pas aisée à réaliser.

Nous pouvons conclure que la dureté seule ne permet pas de définir la résistance à l'usure d'un revêtement. Par exemple, bien qu'il occupe le 31^{ème} rang, le revêtement TiN a été utilisé pour revêtir des outils coupants dans le but de lutter contre l'usure en raison de ses propriétés remarquables, et ce depuis de nombreuses années. En effet, sa densité et son coefficient de dilatation thermique sont plus élevés que C , BN , B_4C et Si_3N_4 . Ce revêtement a évolué par l'addition du Carbone et/ou d'aluminium pour améliorer davantage sa résistance à l'usure [6].

Chapitre II

Généralités sur les couches minces

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de films minces. Nous allons donc décrire les différentes méthodes de préparation des couches minces.

L'élaboration des revêtements en couches minces se fait par deux principales méthodes :

- physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation,
- chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées surtout dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées [7].

II. Généralités sur les couches minces

II.1 Notions sur les couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi-dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure utilisée pour son élaboration, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il en résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [5].

II.2 Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisés. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

A/ Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

B/ Milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

C/ Gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [8].

Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation) [8].

II.3 Classification des techniques de dépôt

La classification de méthodes est présentée sur le schéma de la figure suivante :

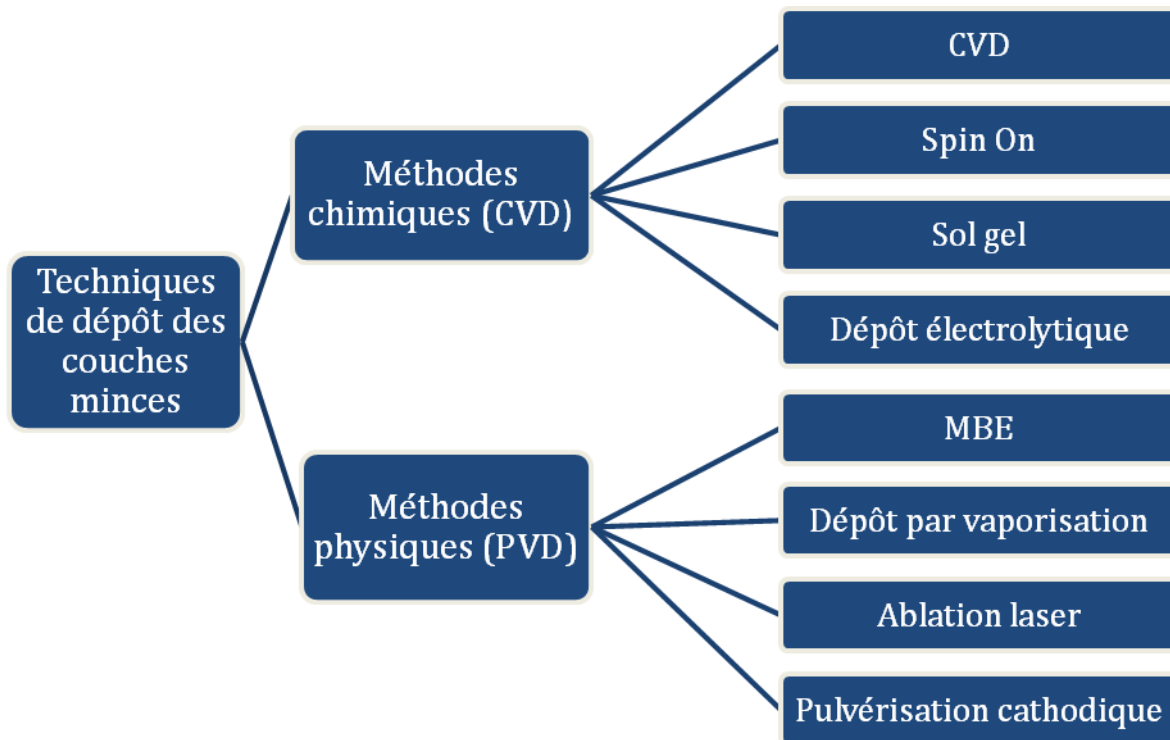


Figure II.1: Classification de techniques de dépôt de couches minces

II.3.1 Méthodes physique

II.3.1.1 La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de différentes dimensions suivant la machine de dépôt. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode), le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (c'est une électrode qui est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres).

Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge autoentretenue si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure ci-dessous c'est une diode plane qui possède une cathode de diamètre variant entre 10 et 30 cm tandis que la distance cathode anode se situe entre 5 et 10 cm.

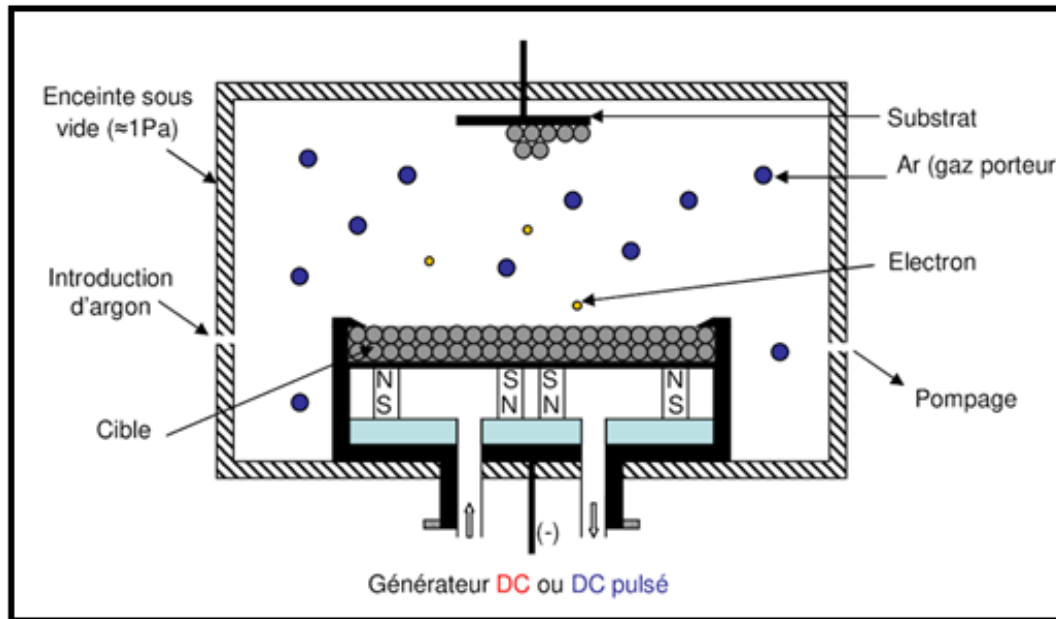


Figure II.2: Schéma de la pulvérisation cathodique

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la configuration géométrique, on distingue les modes suivants :

- 1- Le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode) ou la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est appliqué exclusivement pour la préparation des couches minces.
- 2- le procédé radiofréquence R.F (pulvérisation cathodique radio fréquence), pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiaux.
- 3- le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr).
- 4- Le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales [7].

Une grande partie du potentiel électrique appliqué entre l'anode et la cathode est consommée dans l'espace obscur de Crookes au voisinage de la cathode. L'épaisseur de celui-ci varie de 1 à 4cm selon la pression et la densité de courant. Par conséquent, Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 102 Pa, un champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établi entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode.
- Des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs (généralement des ions d'argon Ar^+) contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative [9].

Lorsqu'un ion heurte la cible soit il est réfléchi (probablement il repart neutre), soit il peut causer l'éjection d'un électron, ce phénomène est connu sous le nom d'émission secondaire. Cette émission fournit le plasma en électrons énergétiques qui ionisent plus efficacement le gaz. L'électron secondaire émis acquiert souvent l'énergie de l'ion qui l'a produit. Comme il peut y avoir une série de collisions avec le réseau de la cible qui s'achèvera par une éjection d'atome qui sera recueillies sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elle forme une couche mince [10].

Toutes ces étapes sont présentées sur la figure ci-dessous :

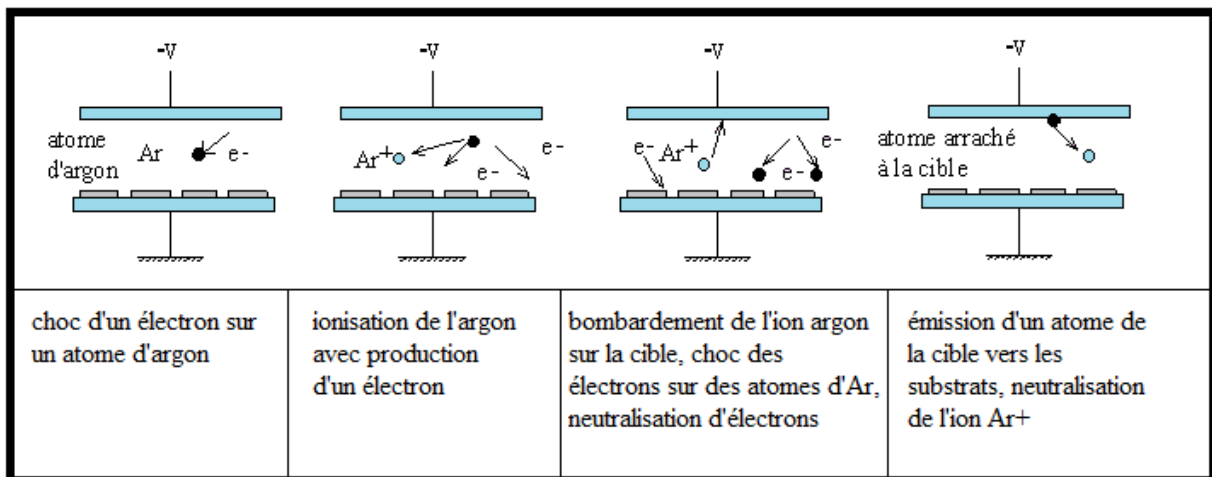


Figure II.3 : Schéma montrant les différentes interactions à l'intérieur d'un plasma lors du processus de dépôt par pulvérisation.

II.3.1.2 Dépôt par évaporation

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de la vapeur du matériau est sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite.

Dans leurs trajets les atomes peuvent rencontrer soit une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit un atome ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome évaporé. Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle, par ailleurs la réduction de la pression réduite aussi la température d'évaporation elle est reliée à la pression par la relation suivante :

$$\ln Ps = a - (b/Ts) \quad (\text{II.1})$$

Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.

On utilise les faibles pressions pour les raisons suivantes :

- Eviter la contamination des films obtenus,
- Réduire la trajectoire d'évaporation en minimisant les chocs avec les molécules résiduelles.

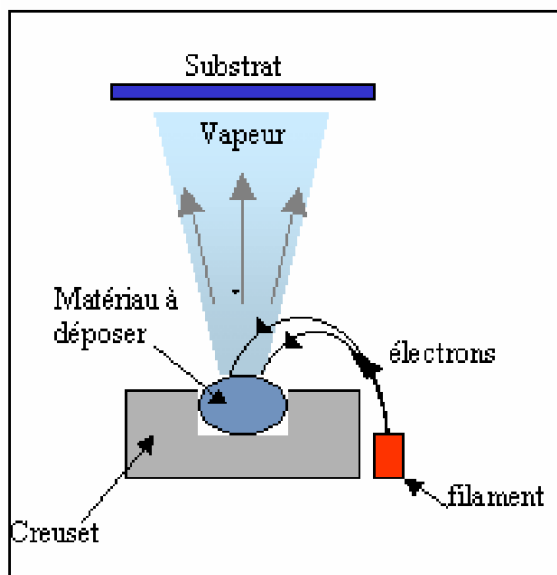


Figure II.4 : Creuset d'évaporation thermique

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé (comme de la figure II.4) par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, tungstène, molybdène, et parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

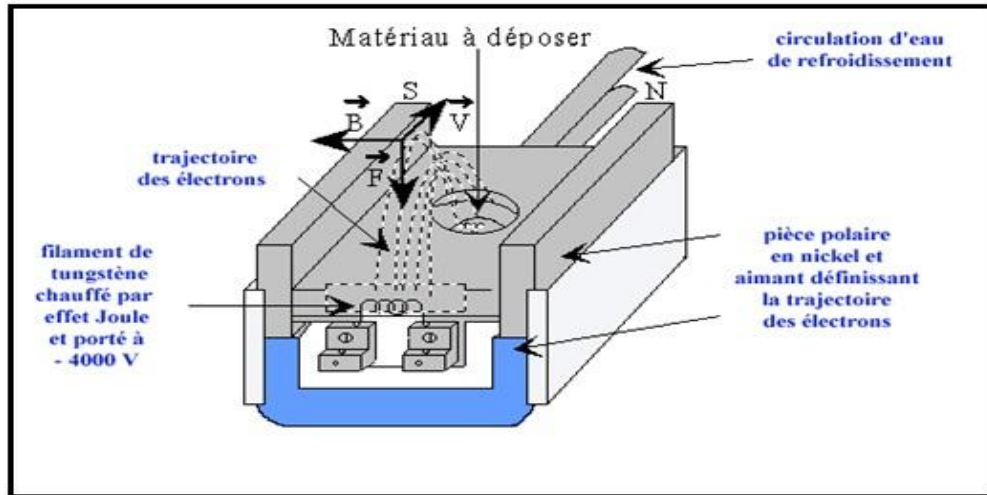


Figure II.5: Principe du canon à électrons

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support (figure II.5). Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2 kW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte [5].

II.3.1.3 L'Epitaxie par Jets Moléculaires

La technique MBE est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe, ...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température ($400\text{--}600^\circ\text{C}$ pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie

impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/S) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques.

Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), à savoir 10^{-10} Torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons).

En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de 106 m à 10^{-10} Torr), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter-diffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique, et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [7].

L'Épitaxie en phase liquide qui est une variante de la MBE, dans cette méthode, le substrat est plongé dans un bain de composition adéquate à une température voisine de la température de fusion du matériau déposé [11].

Belt et al ont obtenu des films supraconducteurs d'YBaCuO et de BiSrCaCuO par cette méthode [12].

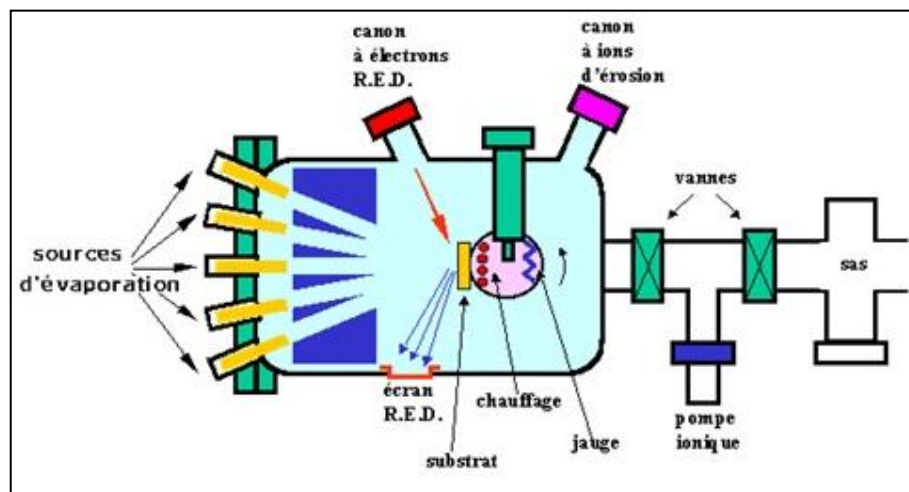


Figure II.6 : Schéma de l'épitaxie par jet moléculaire

II.3.1.4 Ablation laser

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires MEB puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes.

L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE: dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [7].

II.3.2 Méthodes chimiques

II.3.2.1 Étalement par centrifugation (spin on)

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [12].

II.3.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats.

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition); c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).

- L'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones – le recours aux composés organométallique abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.
- également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, est présenté dans la figure ci-dessous. A titre d'exemple, l'obtention d'une couche de tungstène très réfractaire peut se faire par la réalisation de la réaction chimique suivante :

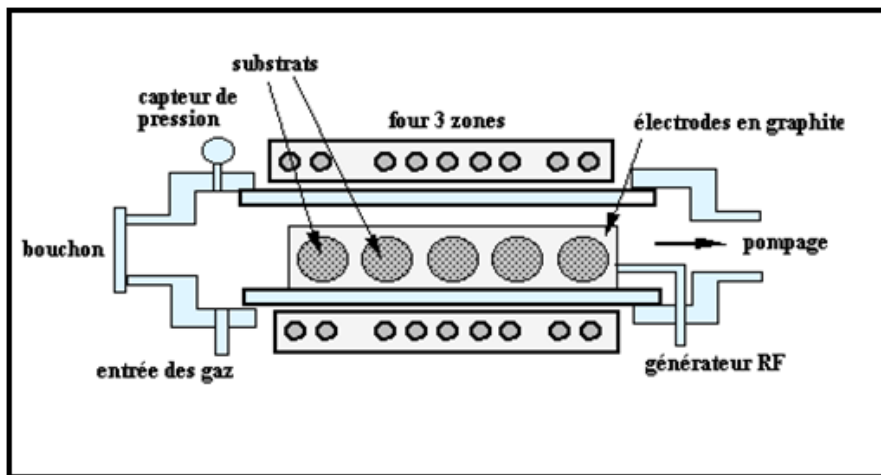
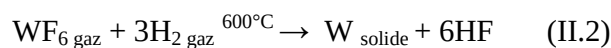


Figure II.7 : Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaude).

La technique CVD permet le dépôt de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures. Cette technique utilisée également pour l'obtention de films minces de matériaux : conducteurs, semi-conducteurs ou magnétiques. Le choix des matériaux à déposer est immense, les dépôts multicouches sont possibles, La qualité des dépôts obtenus est bonne, la pièce revêtue peut être de géométrie variable ou complexe. Cependant, elle nécessite des températures élevées (1000°C) qui peuvent déformer les pièces. Par le CVD assisté par un plasma, par cette méthode les molécules du gaz précurseur sont fragmentées en appliquant une décharge électrique ce qui par conséquent réduit la température de substrat qui ne dépasse pas 500°C. Cependant ce procédé reste onéreux [13].

II.3.2.3 Dépôt Electrolytique

Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques qui sont décrits dans les textes sont visés en donnant un dépôt avec la bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite

habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenue. Le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins, le mécanisme de la croissance sont toujours à l'étude.

Le dépôt est régi par la première et la deuxième loi d'électrolyses :

A / le poids de matériel déposé est proportionnel à la quantité de l'électricité passée.

B/ le poids de matériel déposé par la même quantité de l'électricité est en rapport.

D'équivalent chimique. L'équation qui présente cette loi et donnée par :

$$W = E I T \alpha \quad (II.3)$$

Où :

W est le poids déposé / cm², E est l'équivalent électrochimique dans g / C, I est la densité de courant, T est le temps et α l'efficacité courante.

Ce dernier facteur peut varier dans une large limite finie mais, pour les réactions qui sont acceptables pour la croissance, est prévu pour être entre 1 et 0.5. Les équivalents électrochimiques changent plus de deux ordres de grandeur, exemples : l'or (2.04×10^{-3} g / C) et aluminium (0.09×10^{-3} g / C).

Les taux de croissance obtenus peuvent être très grands, par exemple, 1 μ de l'argent sera produit dans 1 sec pour une densité de courant de 1 A/cm² (supposant $\alpha = 1$), (ce sera équivalent au taux de croissance de 10 A°/sec à une densité de 1mA/cm²). L'appareil requis pour la croissance de ces films est extrêmement simple à réaliser [14].

II.3.2.4 Méthode sol gel

Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant à l'abréviation de («solution-gélification ») est le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et Stœchiométriques [15].

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface.

L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince [5].

Chapitre III

Techniques de dépôt de couches minces par pulvérisation

Introduction

Dans le domaine industriel, il est nécessaire de réaliser des couches minces sur des substrats de forme ou de caractéristiques différentes. Il existe plusieurs procédés de dépôt de couches minces, parmi lesquels la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante.

Nous présentons alors le principe général de la pulvérisation magnétron, puis le cas particulier de la pulvérisation magnétron en mode réactif, et enfin, la machine de dépôt utilisée.

III. Techniques de dépôt de couches minces par pulvérisation

III.1 Principe de la pulvérisation magnétron

Le procédé de pulvérisation magnétron s'est développé au cours des dernières décennies pour répondre à une demande croissante de films minces pour de nombreuses applications de haute technologie. La pulvérisation magnétron est utilisée notamment pour réaliser des revêtements à faible friction, résistants à la corrosion, décoratifs, ou présentant des propriétés optiques ou électriques spécifiques [16].

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud de W. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible. L'effet magnétron consiste en une décharge diode D.C. ou R.F entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode (Figure III.1). Si l'on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, donc parallèle à la cathode et très près de celle-ci (Figure III.1), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire [4].

Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte.

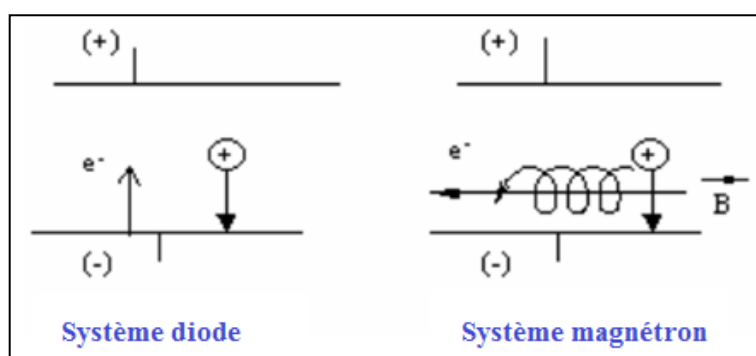


Figure III.1: Trajectoires électroniques

Il en résulte :

- L'augmentation de la vitesse de dépôt,
- L'abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée. Les pressions de travail se situent entre $6,7 \cdot 10^{-1}$ et $6,7 \cdot 10^{-2}$ Pa. Les deux types de cathodes magnétron conventionnels couramment utilisés sont : les magnétrons plans (circulaires (Figure III.1) et rectangulaires) et les magnétrons cylindriques (cathodes barreaux et magnétrons cylindriques creux) [4].

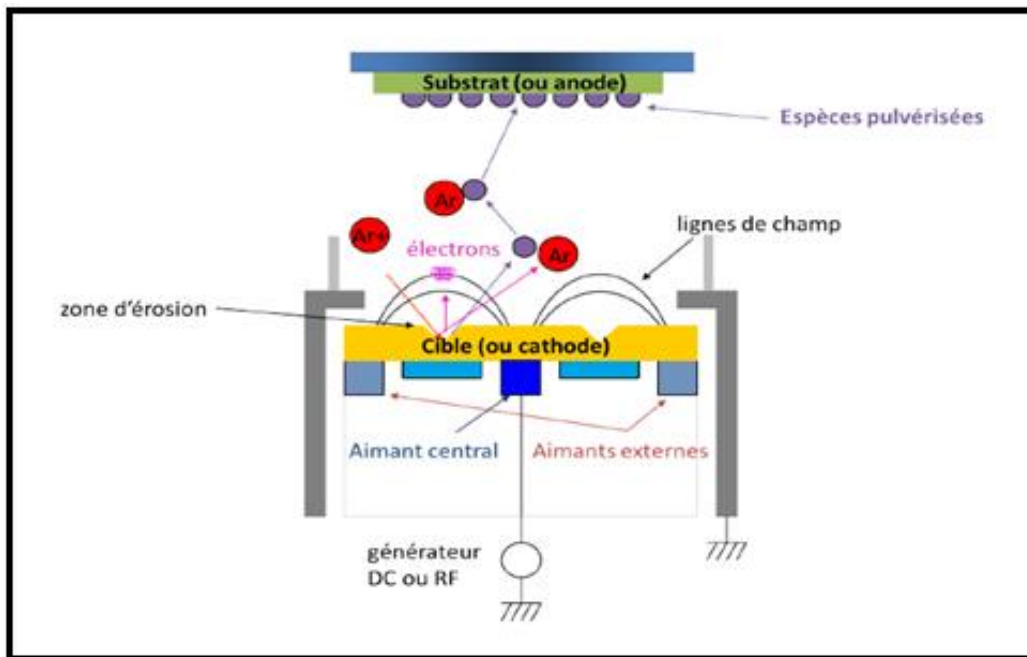


Figure III.2: Principe de la pulvérisation magnétron.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes installées en vis-à-vis (Figure III.2). Ainsi, un système magnétron constitué de deux cathodes (par exemple une cible de titane et une cible de chrome) permet de réaliser aisément des multicouches de composés biphasés (TiN/CrN) et est appelé « dual magnétron ». Actuellement, ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent également la synthèse de « superlattices » ou superréseaux nécessitant d'une part la présence de plusieurs cathodes mais aussi une période de couches très faible (inférieure à 10 nm). L'emploi de composés triphasés (comme TiAlN) que l'on retrouve dans les multicouches est également facilité grâce à ces techniques. Les nouvelles tendances en procédés magnétron consistent en l'emploi de magnétrons déséquilibrés (Figure III.2) et à cathode rotative [4].

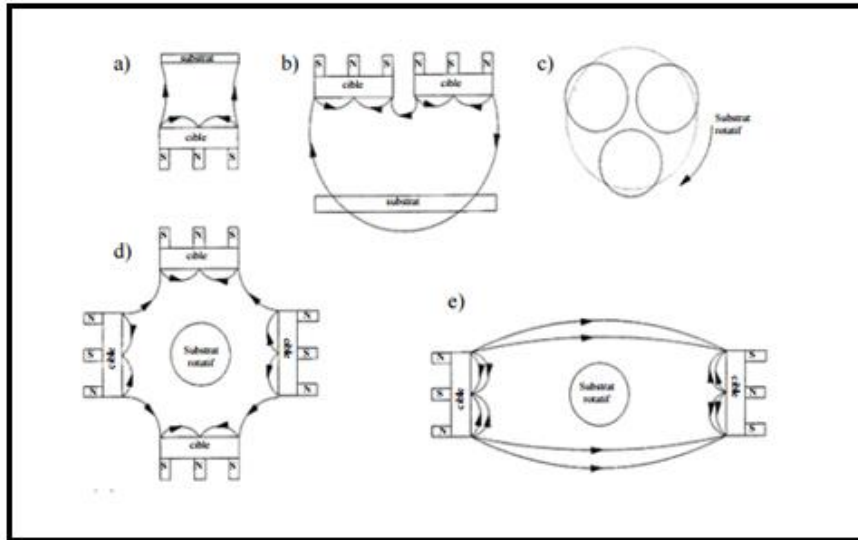


Figure III.3: Exemples d'arrangements de cathodes magnétron

Une cathode magnétron est dite déséquilibrée lorsqu'une partie des lignes de champ issues d'un pôle ne converge pas directement vers l'autre pôle. Par exemple, contrairement à un magnétron équilibré, on a des lignes de champ vers le porte-substrats d'où la formation d'ions près de celui-ci, grâce aux électrons arrivant sur ces lignes de champ. Ceci permet d'augmenter le flux d'ions. Les magnétrons à cathode rotative cylindrique ont une durée de vie, et donc d'utilisation, supérieure à celle des cathodes planes. Des recherches ont également été faites afin d'améliorer ces cathodes planes et d'augmenter leur durée de vie. Le procédé Cyclomag a été développé afin de permettre le mouvement des aimants d'une cathode plane magnétron équilibré ou déséquilibré. Ainsi, grâce à ce procédé, la durée de vie d'une cathode plane est doublée voire même triplée. La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que les méthodes de pulvérisation plus classiques [4].

Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres :

- Le matériau pulvérisé (selon le rendement de pulvérisation).
- Le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand.
- La distance cible/substrat.
- La pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est dû au phénomène du libre parcours moyen).
- La densité de puissance électrique appliquée à la cible.

Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz. Ces dernières années des améliorations ont été réalisées sur ce procédé en incluant des microondes ainsi que le Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) [4].

III.2 Pulvérisation magnétron en mode réactif

Les dépôts en mode réactif reposent sur l'introduction d'un gaz réactif dans l'enceinte sous vide simultanément à l'Ar. Une proportion du gaz interagit avec les surfaces avec lesquelles il est en contact (parois de l'enceinte, substrat, cible), le reste étant évacué par le groupe de pompage. L'autre proportion est consommée par le flux d'atomes de la cible (considérée comme métallique par la suite) pour créer le dépôt. Par conséquent, la pression partielle du gaz en régime permanent va être inférieure à celle qui serait obtenue en absence de décharge.

On présente sur la Figure III.4, l'évolution caractéristique de la pression partielle du gaz réactif et de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif injecté dans l'enceinte. Pour de faibles débits, la pression partielle de gaz réactif varie lentement jusqu'au point 1 : c'est le Régime de Pulvérisation Élémentaire (RPE), pour lequel la cible reste métallique car sa vitesse d'érosion est plus grande que celle de son empoisonnement par le gaz réactif. La vitesse de dépôt est alors élevée (Figure III.4.b), mais les dépôts obtenus sont généralement sous-stœchiométriques en atomes réactifs.

A partir d'un débit critique $D_{E \rightarrow C}$, la pression partielle de gaz réactif augmente brutalement à cause d'un accroissement du taux de recouvrement de la cible : on passe du RPE au Régime de Pulvérisation Composite (RPC), pour lequel la cible est complètement empoisonnée. La vitesse de dépôt diminue parce que le taux de pulvérisation du composite est inférieur à celui du métal pur, et les dépôts obtenus sont généralement sur-stœchiométriques en atomes du gaz réactif. L'évolution de la pression partielle suit alors celle de la droite sans décharge (en rouge). Le chemin inverse peut être obtenu en diminuant le débit de gaz réactif injecté, qui entraîne à partir d'une valeur critique $D_{C \rightarrow E}$, une diminution brutale de la pression partielle de gaz réactif car le composé formé à la surface de la cible est pulvérisé plus vite qu'il ne se forme.

Par conséquent, le système rebascule vers le RPE mais à un débit de gaz réactif plus faible. Cette instabilité du régime de pulvérisation est représentée par une hystérésis sur la courbe de suivi de la pression partielle du gaz réactif et de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif injecté dans l'enceinte [4].

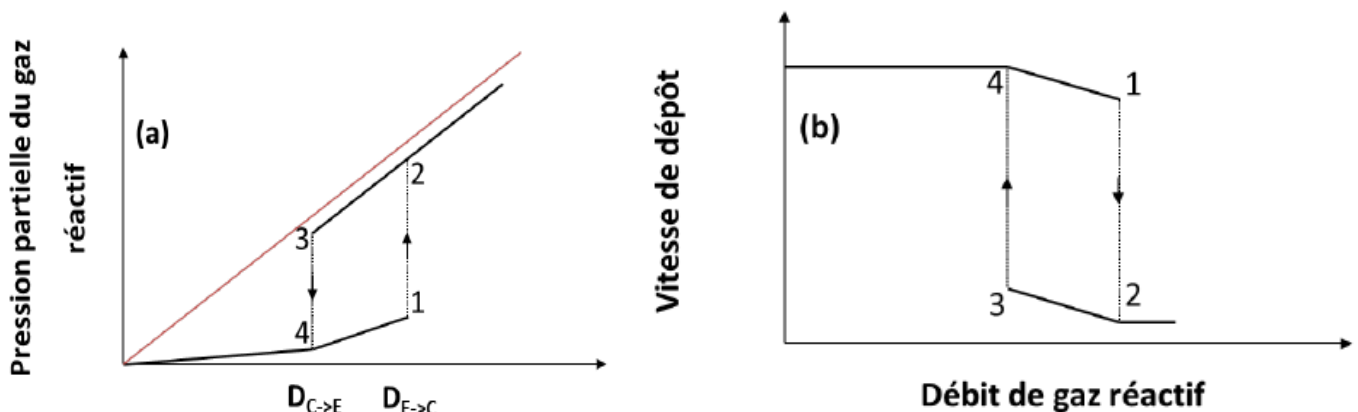


Figure III.4: Courbes caractéristiques pour un dépôt en mode réactif : (a) pression partielle de gaz réactif, (b) vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif.

III.3 Machine de dépôt utilisé : « PUMA »

La machine de dépôt PUMA (pour Pulvérisation Magnétron), utilisée, est équipée de trois cathodes confocales. C'est une machine multifonctionnelle et automatique. Un schéma de principe est présenté sur la figure III.5.

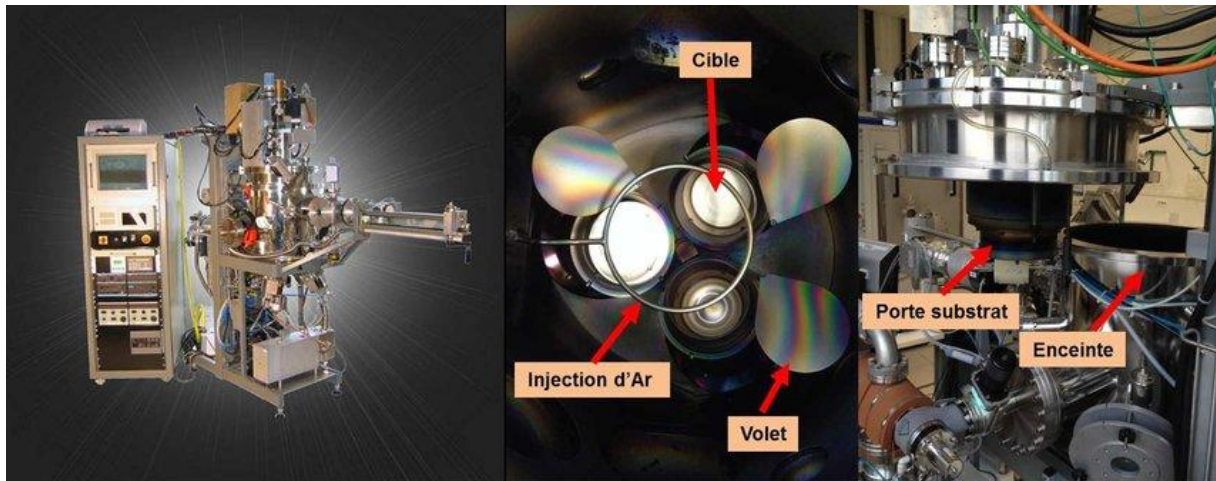
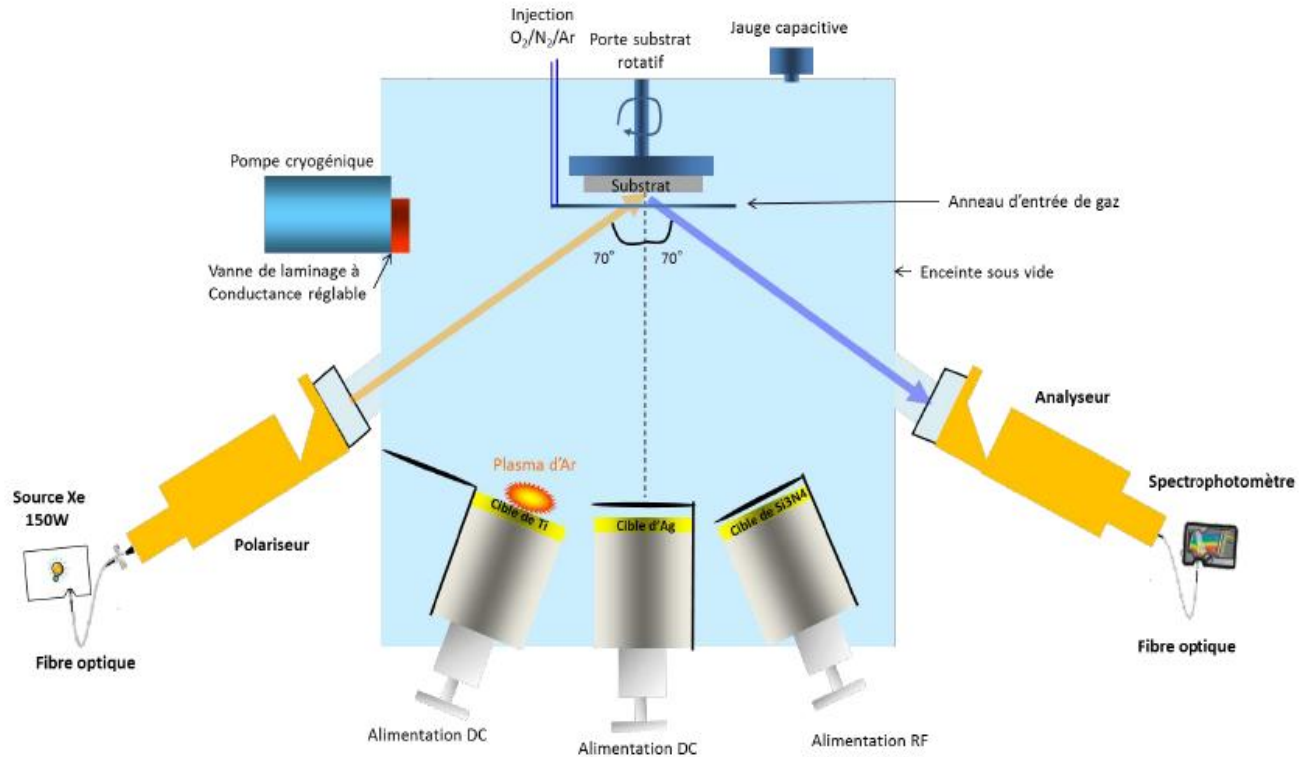


Figure III.5 : Représentation schématique et photos (vues de l'extérieur et de l'intérieur) de la machine de dépôt PUMA. Le système de spectroscopie différentielle de surface (SDRS) implémenté sur cette machine est représenté sur le schéma du haut.

Les principales caractéristiques de PUMA sont :

1. Le vide : Un groupe de pompage primaire à palettes et un groupe de pompage secondaire cryogénique permettent d'obtenir un vide autour de 6×10^{-8} mbar. Durant les dépôts, une pression d'Ar autour de 10^{-2} à 10^{-3} mbar est utilisée.
2. Matériaux cibles et générateurs : Trois cibles ($45,6 \text{ cm}^2$) sont montées à l'intérieur de la chambre avec un arrangement régulier tous les 120° en azimuth, et inclinées à 25° par rapport à la normale au substrat. Un volet est placé devant chaque cible empêchant le matériau de se déposer sur les autres cibles ou sur le substrat pendant la décontamination des cibles par le plasma d'Ar⁺. Les générateurs reliés aux cibles fonctionnent sur une gamme de tension entre 300 et 500 V. Généralement, une tension RF (Radio Frequency) est utilisée pour les matériaux diélectriques, alors que les cibles métalliques sont pulvérisées avec des tensions DC (Direct Current). La puissance maximale qu'on peut appliquer est de 1,2 kW en RF et de 1,5 kW en DC.
3. Introduction des gaz : Des entrées de gaz contrôlées par un débitmètre permettent d'introduire l'Ar mais aussi de l'O₂ et du N₂. Il est possible d'introduire un seul gaz ou des mélanges de gaz avec des contrôles précis de 0,3 à 20 sccm (standard cubic centimètres per minute) près du substrat (l'O₂ dans le cadre de cette étude) ou de la cible (l'Ar dans le cadre de cette étude). Un spectromètre de masse implémenté sur le bâti magnétron permet de mesurer la pression partielle des gaz introduits.
4. Substrat : Les échantillons sont positionnés sur un porte-substrat plan horizontal et orienté vers le bas, soit fixe, soit en rotation autour de l'axe vertical jusqu'à 10 tours/minute durant le dépôt. La surface de dépôt peut atteindre une vingtaine de cm^2 . La distance entre le substrat et la cible est de 18 cm [4].

Chapitre IV

Techniques de caractérisation des couches minces

Introduction

Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques, mécaniques et tribologiques ont été utilisées dans le but de déterminer les propriétés des revêtements déposés. Il s'agit notamment de :

- déterminer l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés du matériau revêtu,
- vérifier la reproductibilité d'élaboration de la machine de dépôts,
- déterminer la fonctionnalité et l'identification des limites de performance pour une application spécifique,
- déterminer la stabilité de la matière dans des conditions de service, aider à l'analyse des défaillances,
- établir un cahier des charges du produit selon l'application visée.
- établir une base de données de référence pour la composition, la structure ou la performance de telle sorte que le matériau obtenu puisse être comparé au matériau «standard» [6].

IV. Techniques de caractérisation des couches minces

IV.1 Techniques de caractérisation physico-chimiques

IV.1.1 Diffraction de Rayons X

Un matériau est en général un poly cristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des plans cristallins définis par une distance inter réticulaire d_{hkl} en fonction des indices de Miller h,k,l [17]. Cette distance est mesurable par diffraction des rayons X grâce à la loi de Bragg. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau. La distance inter-réticulaire des plans $\{hkl\}$, sur lesquels est effectuée la mesure, est reliée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg [18] donnée par l'équation 1 :

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{IV.1})$$

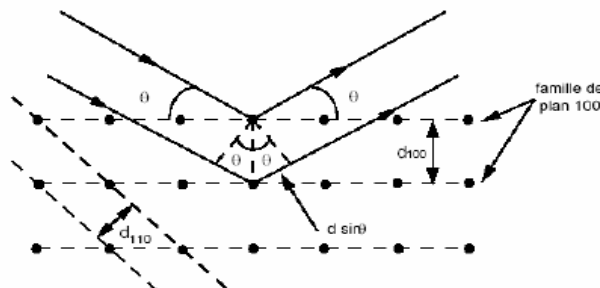


Figure IV.1: illustration de la loi de Bragg

Toute déformation va se traduire par une variation de cette distance d_{hkl} qui conduit au déplacement d'un pic de diffraction de $\Delta 2\theta$.

Les couches épaisses, dont l'épaisseur est supérieure à $10\ \mu\text{m}$, et les couches minces sont analysées différemment. Pour les couches minces, la méthode utilisée est la diffraction des rayons X en faible incidence ou à incidence rasante, pour éviter le signal dominant du substrat par rapport au dépôt. Le parcours du faisceau incident dans le revêtement augmente et interagit avec la surface du dépôt sous un angle faible. Les angles d'incidence peuvent varier entre 1 et 10° [19].

IV.1.2 Granulométrie Laser

La granulométrie laser est une technique permettant la mesure de la taille des particules. Elle consiste à utiliser le principe de diffraction de la lumière. Les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle défini. Cet angle ainsi que l'intensité du rayonnement diffracté sont fonction de la taille des particules. La lumière diffractée est ensuite recueillie par un détecteur. La théorie de Mie et la théorie de Fraunhofer sont utilisées pour la modélisation du signal mesuré. Le résultat est illustré sous forme d'une courbe semi-logarithmique présentant la distribution volumique de la taille des particules. Les mesures de la distribution granulométrique peuvent être effectuées par voie sèche ou humide (en utilisant l'eau comme dispersant). Les mesures de ce travail ont été menées avec un MASTERSIZER 2000.



Figure IV.2 : Photographie de dispositif de mesure de la granulométrie (LERMPS /Montbéliard)

IV.1.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'aboutir à des images avec de très haute résolution. Cette technique consiste à utiliser le principe des interactions électrons-matière. Dans le MEB, un faisceau d'électrons vient de balayer la surface à analyser qui, en réponse, émet des électrons qui seront recueillis par différents détecteurs permettant ainsi de construire l'image. Parmi les électrons émis, nous trouvons les électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces électrons sont ceux qui nous renseignent sur la topographie et l'analyse qualitative de l'échantillon.

La figure IV.3, montre le MEB. Ce dispositif permet d'aboutir à des grossissements très élevés (plus de 50 000). Il est aussi équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie X (EDX) qui permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives de l'échantillon ainsi que des cartographies élémentaires.



Figure IV.3 : Photographie du MEB

Avant de procéder à l'observation microscopique des échantillons, Il faut faire les préparations nécessaires : le tronçonnage (observation de la surface et de la section...) l'enrobage à froid ou à chaud, le polissage des surfaces. Egalement, il faut s'assurer de la conductivité de la surface sinon il sera indispensable de faire la métallisation de la surface en déposant une fine couche de carbone à l'aide d'un appareil SCD005/CEA035, Baltec.



Figure IV.4 : Photographie de l'appareil de carbonisation

IV.1.4 Mesure du taux de porosité

Afin d'évaluer le taux de porosité des revêtements élaborés, on utilise la technique d'analyse d'image. Cette technique consiste à traiter des images acquises soit par microscopie optique soit par MEB à l'aide d'un logiciel. La porosité est déterminée pour chaque image en tant que rapport entre l'aire des surfaces noires (représentant les pores) et l'aire totale de l'image [20].

IV.2 Techniques de caractérisation mécaniques

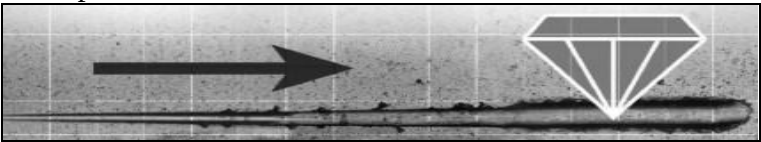
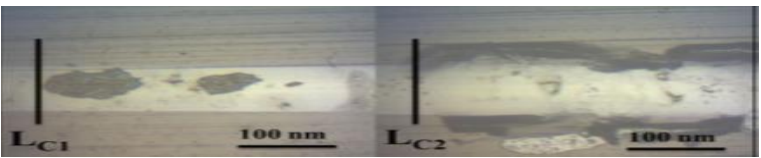
IV.2.1 Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test) et essai Daimler

Afin de caractériser l'adhérence des couches étudiées, on utilise la technique du scratch-test (ou test de rayure mono passe) à charge croissante. Des essais de scratch-test ont été réalisés sur des revêtements obtenus sur des plaquettes en WC-Co à l'aide d'un scratch testeur. Ce dernier est équipé d'un indenteur de type Rockwell C (angle au sommet de 120° , diamètre de $400\text{ }\mu\text{m}$) et les tests ont été réalisés en une seule passe. Une charge (LC) croissante linéairement a été appliquée de 0 à 50 N sur une distance de 10 mm avec une vitesse de chargement de 10 N/min. La vitesse d'échantillonnage est de 2 mm/min. À partir des variations de l'émission acoustique enregistrée lors du test, on déterminé les charges critiques LC_1 et LC_2 . LC_1 étant la charge correspondant à l'apparition de craquelures dans la couche et LC_2 étant la charge correspondant à l'apparition de la délamination de la couche de l'outil en carbure. L'écart-type des résultats de ce type d'essais est de l'ordre de 10 à 20 %.

Les paramètres des essais de scratch-tests sont résumés dans le Tableau IV.1.

Le scratch test nous permet de déduire les charges critiques LC_1 et LC_2 , donc de quantifier l'adhérence de nos revêtements, mais aussi de déterminer le type d'endommagement qu'ils ont subi [21].

Tableau IV-1: Conditions du test de rayure mono passe à charge croissante

Elément	Propriétés	Elément	Propriétés
Indenteur	Rockwell C Géométrie: pyramidal Diamètre : $400\text{ }\mu\text{m}$ Dureté: 100 GPa	Environnement	Atmosphère: Air Température: $20\text{ }^\circ\text{C}$ Humidité : 40 % Lubrification : Non
Paramètres du test	Charge initiale : 0 N Charge finale: 50 N Vitesse de chargement : 10 N/mm Vitesse de l'échantillon : 1mm/s Longueur de scratch : 5 mm	Principe  Trace d'endommagement 	

Une seconde technique a été utilisée pour caractériser l'adhérence des revêtements : l'essai Daimler. Cette technique a pour objectif d'observer le comportement du revêtement soumis à

des contraintes de cisaillement. Pour cela, une indentation sphérique est réalisée sous différentes charges, puis nous observons les empreintes au microscope optique ou au MEB. Les essais Daimler permettent ainsi d'évaluer à la fois la résilience du revêtement et son adhérence au substrat.

Les empreintes ont été réalisées en utilisant une machine d'essais de dureté équipée d'un indenteur Brinell (bille de 2.5 mm de diamètre, durée d'indentation : 8 sec). Pour chaque échantillon de XC100 revêtu (de très faible courbure initiale), est utilisé deux essais en utilisant des paramètres normalisés, et en utilisant une charge de 1860 N.

La figure ci-dessous représente le type d'endommagements pouvant être observés et avec lesquels nous pouvons établir un critère de caractérisation qualitatif de l'adhérence des couches. [22].

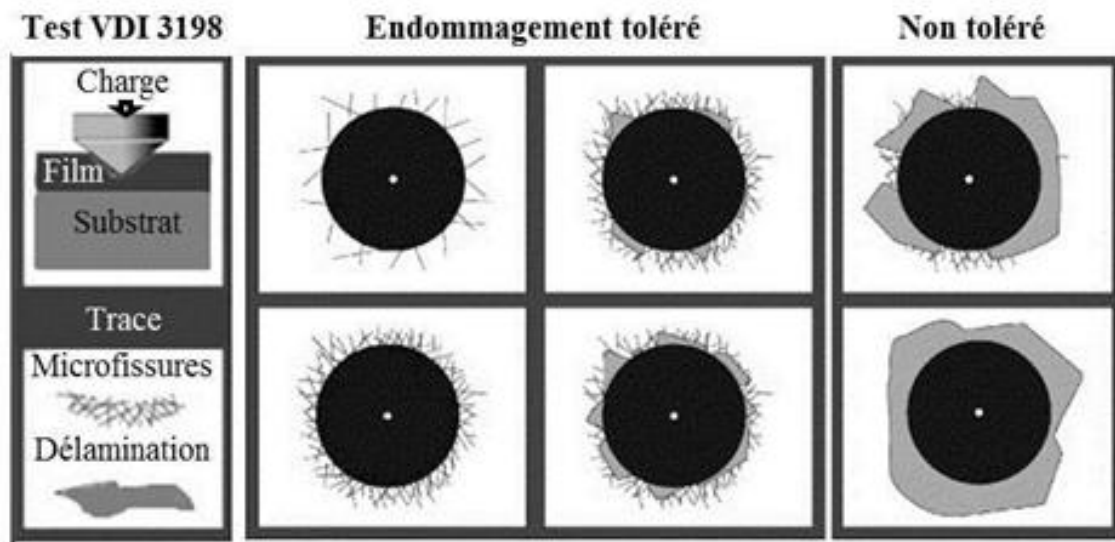


Figure IV.5 : Critères qualitatifs de caractérisation de l'adhérence d'un revêtement par essai DAIMLER [20].

IV.2.2 Détermination des contraintes résiduelles

L'évaluation de la contrainte macroscopique résiduelle équivalente dans les films élaborés par PVD est basée sur le principe développé par Stoney [6], qui consiste à mesurer le rayon de courbure d'un substrat de Silicium revêtu.

Le rayon de courbure des films a été mesuré par profilomètre optique. La totalité de la surface des substrats de Silicium revêtus de CrN, MoN, Cr-Mo-N, Ti-W-W ou encore Ti-W-C-N a été scannée à l'aide de cet instrument. Sous l'effet des revêtements, les échantillons se sont courbés sans aucun décollement des couches ce qui a généré des contraintes dans les films (figure IV.6.b). A partir des images obtenues, le rayon de courbures des échantillons a été déterminé directement avec le logiciel Vision 32 en mode 2D (figure IV.6.b).

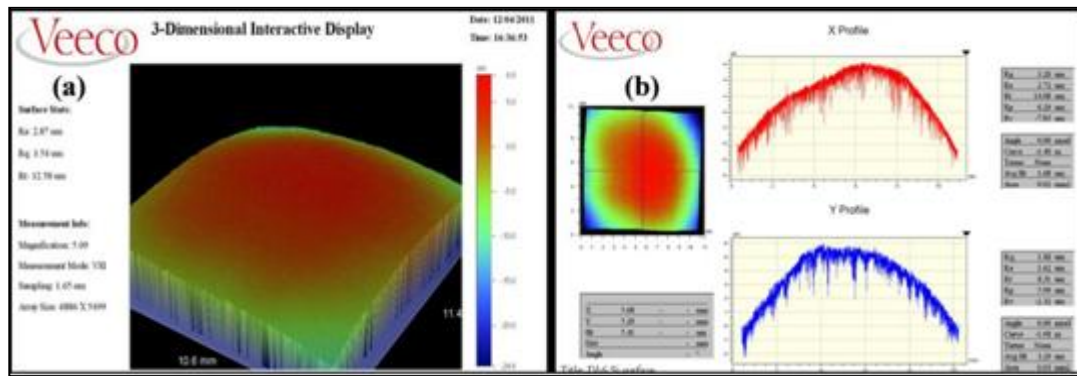


Figure IV.6 :a) Imagerie en 3D par profilomètre optique de la surface d'un revêtement MoN obtenu sur Si, b) mesure de son rayon de courbure.

IV.2.3 Indentation

Un appareil permettant de faire de la nano indentation a été utilisé pour déterminer la dureté et le module d'élasticité de nos films déposés sur des substrats de WCCo et d'acier XC100. Le nanoindenteur est équipé d'un indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire) piloté par un module de contact dynamique. Ce mode permet de réaliser des cycles de chargement/déchargement sur une empreinte unique à de très faibles profondeurs de pénétration (quelques nanomètres). La résolution durant le déplacement vertical de l'indenteur est inférieure à 0.01 nm. La résolution de la charge appliquée à l'indenteur est de 1 μ N (ou 0.1 mg). La profondeur de pénétration maximale est de 15 μ m et la charge maximale est de 10 mN (ou 1 g).

La mesure de la raideur des échantillons en fonction du déplacement de l'indenteur se fait en mode continu (CSM) [23]. Ce procédé a été optimisé pour enregistrer directement les valeurs de la dureté (H) et du module d'élasticité (E) de la couche mince comme une fonction continue du déplacement (profondeur de pénétration) de l'indenteur à la surface de l'échantillon et jusqu'à une profondeur maximale de 15 μ m.

Dix indentations ont été réalisées sur chaque revêtement (de 1500 nm d'épaisseur) élaboré sur deux différents substrats (silicium et plaquette-outil en WC-Co). À partir des dix courbes obtenues, une courbe moyenne représentant la variation de H et de E* en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur a été déterminée avec un écart-type.

Dans le but de comparer les résultats, des valeurs de H et de E* sont identifiées sur les courbes moyennes correspondant à une profondeur de pénétration de 10 % de l'épaisseur pour H et de 5 % de l'épaisseur pour E*. Nous rappelons que dans la littérature [21], les valeurs de H et de E* sont prises généralement sur les courbes moyennes à 10 % et à 5 % respectivement de l'épaisseur du revêtement dans le but d'atténuer l'influence du substrat sur ces valeurs. Néanmoins, afin de minimiser les erreurs induites par l'influence de la rugosité sur la zone de contact entre l'indenteur et l'échantillon revêtu, les valeurs de E* seront déterminées à une profondeur de 160 nm, ce qui correspond à un écart-type de 10% et représente environ 10% de l'épaisseur de nos couches.

IV.2.4 Tribométrie

Le coefficient de frottement est une propriété largement utilisée pour qualifier et quantifier le comportement des surfaces en contact en tribologie malgré le fait que sa mesure soit délicate et que les valeurs obtenues doivent toujours être interprétées en fonction des conditions de test, en particulier l'atmosphère (humidité, température, etc.) dans laquelle se déroule chaque test, deux tribomètres alternatifs et un tribomètre rotatif continu sont été utilisés pour réaliser des essais de frottement des échantillons revêtus sans lubrification dans les conditions ambiantes de laboratoire. Le but des essais tribologiques est de déterminer le coefficient de frottement [6].

IV.2.5 Identification de la micro dureté

La micro-indentation est une technique permettant d'enregistrer en continu des efforts (F) et des profondeurs de pénétration (h) d'un indenteur avec une excellente résolution, sur un cycle complet de mise en charge et décharge.

Il existe différentes méthodes de mesure de la micro dureté suivant la forme du pénétrateur. Nous nous sommes intéressés à la dureté Vickers. En effet, l'essai Vickers consiste à appliquer une charge F (Newton) sur une pyramide à base carrée en diamant d'angle au sommet 136° , à maintenir la pression pendant 15 s puis à mesurer la diagonale d (mm). La dureté Vickers H_v en MPa est le rapport de l'effort appliqué (F) par l'aire (S) de l'empreinte de diagonale (d) [20].

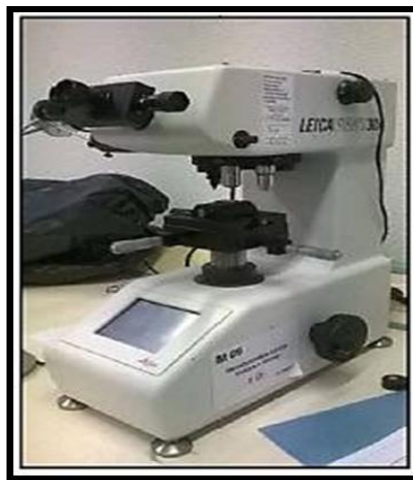


Figure IV.7: Dispositif de mesure de la micro dureté (LERMPS/Sevenans).

Tableau IV.8 : Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisations employées

Type de caractérisation	Technique
Elaboration	PVD magnétron
Morphologie des couches (microstructure)	MEB et MET
Epaisseur des couches	Profilomètre, MEB
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS
Topographie des surfaces et rugosité	Profilomètre, AFM
Dureté et module d'Young	Nanoindenteur
Adhérence en mode arrachement des couches	Stratch-test
Phase en présence, orientation préférentielle	MET, XPS, DRX
Coefficient de frottement	Test d'usure, contact en mouvement alternatif
Résistance à l'usure	
Tribomètre	Coefficient de frottement, coefficient spécifique d'usure

Chapitre V

Synthèse des couches minces à base de nitrure de chrome

Introduction

Pendant l'opération d'usinage des métaux, de nombreuses interactions se produisent à l'interface outil/pièce induisant des frottements, des déformations élastiques et plastiques, des réactions chimiques ainsi que l'augmentation de la température de l'outil de coupe. Ce qui engendre l'endommagement de l'arête de ce dernier et par conséquent la dégradation de la qualité du produit fini. De ce fait, il est important d'améliorer les propriétés des outils de coupe.

Cette problématique a fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques. Quelques scientifiques ont essayé d'améliorer le matériau de base utilisé pour la fabrication des outils de coupe, d'autres se sont intéressées à abaisser la température de coupe par un traitement cryogénique à l'azote froid. Mais la plupart des chercheurs déposent des couches minces dures présentant une bonne résistance à l'usure et à la corrosion à la surface des outils. Le nitrure de chrome (CrN) est un des revêtements utilisés pour la protection des outils de coupe. Ce revêtement possède un très bon comportement à l'usure. De plus, le CrN présente un faible coefficient de frottement et un bon comportement à la corrosion. Ce revêtement possède une très bonne stabilité thermique qui peut atteindre 700 °C [24].

L'objectif de cette partie est de faire une synthèse des résultats de certaines propriétés des dépôts CrN et CrAlN.

V. Synthèse des couches minces à base de nitrure de chrome

V.1 Synthèse des dépôts CrN

Introduction

Les revêtements monocouches à base de nitrures ont été appliqués avec succès comme revêtements résistants à l'usure au cours des trente dernières années et ont fait preuve de leur efficacité notamment pour des applications telles que la protection des matériaux au cours de l'usinage à sec à grande vitesse [25].

L'objectif de cette partie est de faire une synthèse des résultats de certaines propriétés des dépôts CrN et CrAlN.

V.1.1 Etude structurel

L'observation de la coupe transverse des couches de CrN est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) sur des échantillons de Si revêtus (figure V.1). On remarque que le dépôt présente une croissance colonnaire, et dense. Le film de CrN présente une structure plus dense et une taille de grains plus faible par rapport au film de CrN déposé dans les mêmes conditions [24]. Des résultats similaires ont été montrés par Wang et al [26].

LAKEL a observé qu'une couche de CrN de 4µm d'épaisseur présente une zone dense à son interface puis une croissance colonnaire (figure V.1) [27].

V.1.1.1 Morphologie et la microstructure

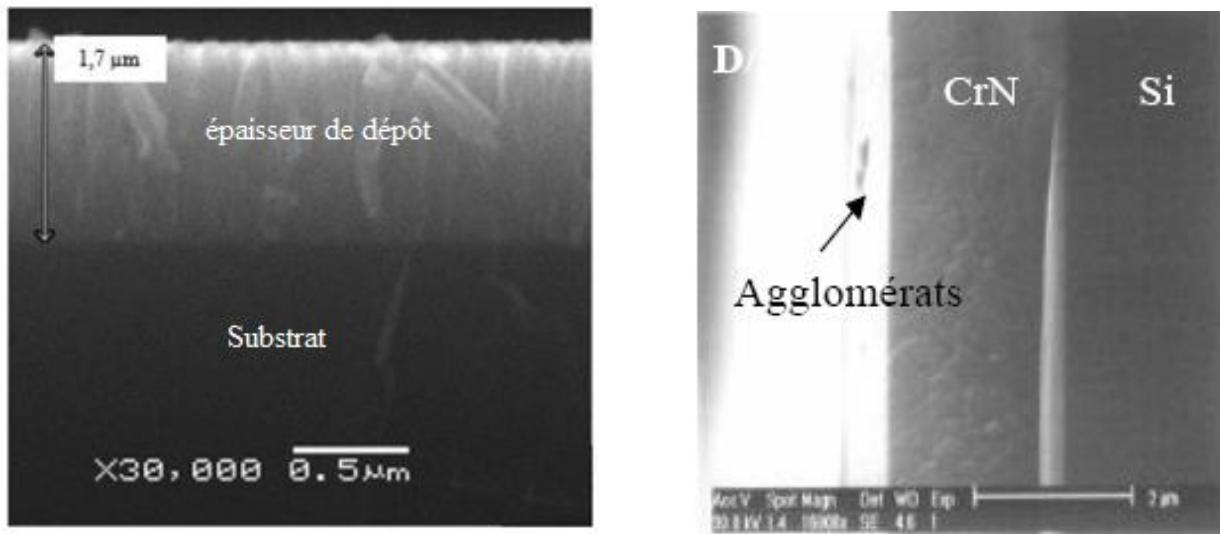


Figure V.1: Images MEB des sections transverses des films de CrN

En observant les interfaces entre le revêtement et le substrat, on ne remarque pas l'existence de défauts. Ce paramètre joue un rôle important pour nous informer sur l'adhérence de nos films qui jouera un rôle important sur leurs propriétés mécaniques et tribologiques [24].

V.1.1.2 Diffraction des rayons X

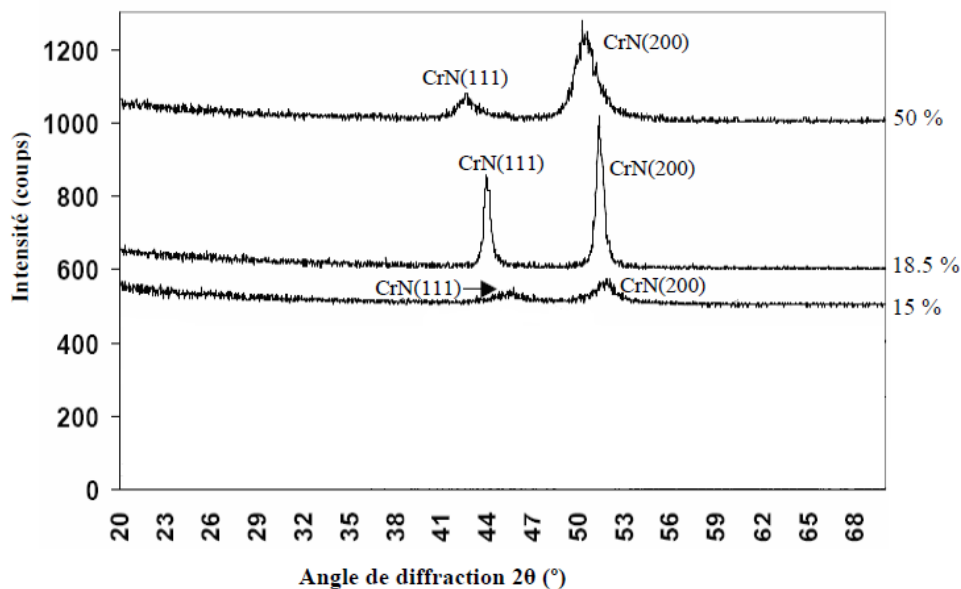


Figure V.2: Analyse par diffraction des rayons X de couches réalisées à différents pourcentages d'azote dans le plasma en configuration Bragg-Brentano.

Des résultats similaires sont obtenus par Lakel comme montre la figure ci-dessus. A 15% d'azote dans le plasma, on obtient la structure cubique pure d'orientation (200) à $51,9^\circ$ mais mal cristallisée (pic large). Un pic de CrN (111) à $45,5^\circ$ est également présent.

Pour les couches de 50% d'azote dans la décharge, on a toujours la phase cubique pure en présence mais à nouveau les pics sont larges et de plus translatés à de plus faibles angles de diffraction : CrN (200) à $50,7^\circ$ et CrN (111) à $42,7^\circ$. Ce résultat a déjà été observé par Cunha [28] et s'explique par l'élargissement de la maille dans les directions (111) et (200) sous l'effet des contraintes résiduelles du film [27].

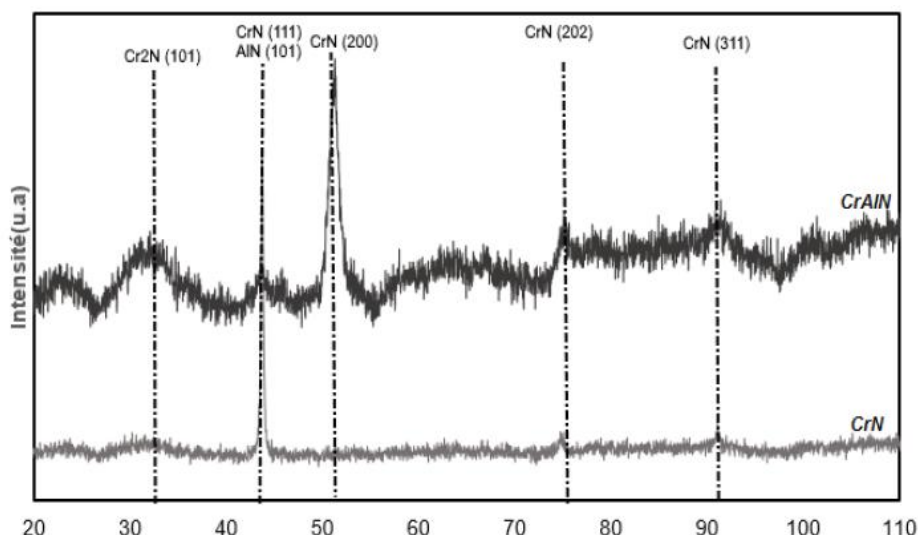


Figure V.3: Diffractogrammes des dépôts de CrN et CrAlN

La figure V.3 présente les diffractogrammes de rayons X des films de CrN et CrAlN à 11% at d'Aluminium. On peut constater que l'ajout d'aluminium au système binaire de (CrN) est accompagné par l'apparition d'un changement de structure. L'orientation privilégiée pour la croissance de revêtement de CrN est la direction (111). Pour le revêtement de CrN, on observe les pics de diffraction correspondant respectivement aux plans (111), (202) et (311) de la phase CrN cubique. Ces pics correspondent respectivement aux angles théoriques $43,86^\circ$, $75,17^\circ$ et $91,31^\circ$. Les pics qui correspondent aux phases CrN (111) et CrN (311) sont légèrement décalés vers les petits angles par rapport aux angles théoriques. Ce décalage peut être dû à la faible taille des cristaux dûs à l'existence d'atomes d'azote en excès [29], mais aussi à de faibles contraintes résiduelles dans les couches [30]. Pour le dépôt de CrAlN, on observe que l'ajout d'Al au système binaire (CrN) améliore sa cristallinité et favorise la formation de différentes phases cristallines.

En effet, on observe l'existence du pic de Cr_2N hexagonal suivant le plan (101) à $32,9^\circ$. À l'angle $43,64^\circ$ on observe l'existence d'un pic large qui correspond soit à la phase cubique de CrN (111) soit à la phase hexagonale d'AlN (101). La phase de CrN (200) apparaît à l'angle $51,34^\circ$ avec un pic de haute intensité. Aux angles $75,17^\circ$ et $91,82^\circ$ le CrAlN présente les mêmes phases que CrN (la phase CrN (202) et CrN (311)).

Pour les phases de CrN (202) et CrN (311) on remarque que les angles théoriques de CrAlN sont décalés par rapport à ceux de CrN. Ce changement peut être attribué à une diminution des paramètres de maille de CrAlN en raison de la substitution de certains atomes de Cr par des atomes d'Al [31].

V.1.1.3 Topographie de surface et rugosité

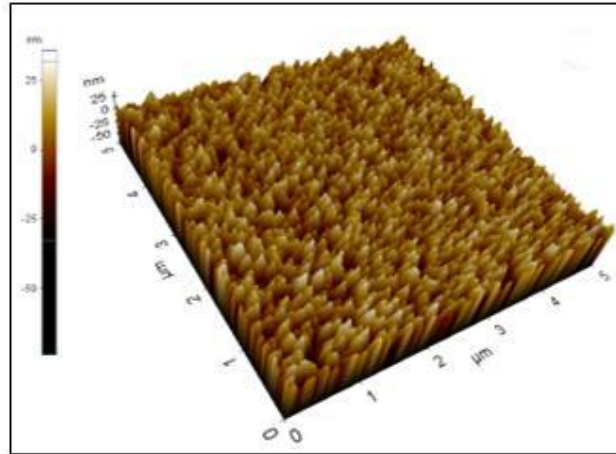


Figure V.4 : Images AFM (5x5) μm^2 de CrN (obtenu par Aoudi).

Ce test peut se faire à l'aide de la technique AFM. La figure V.4 représente une image AFM des films de CrN obtenus sur des substrats en silicium. Le revêtement de CrN présente une rugosité de 8.694nm d'après les résultats d'Aoudi [24].

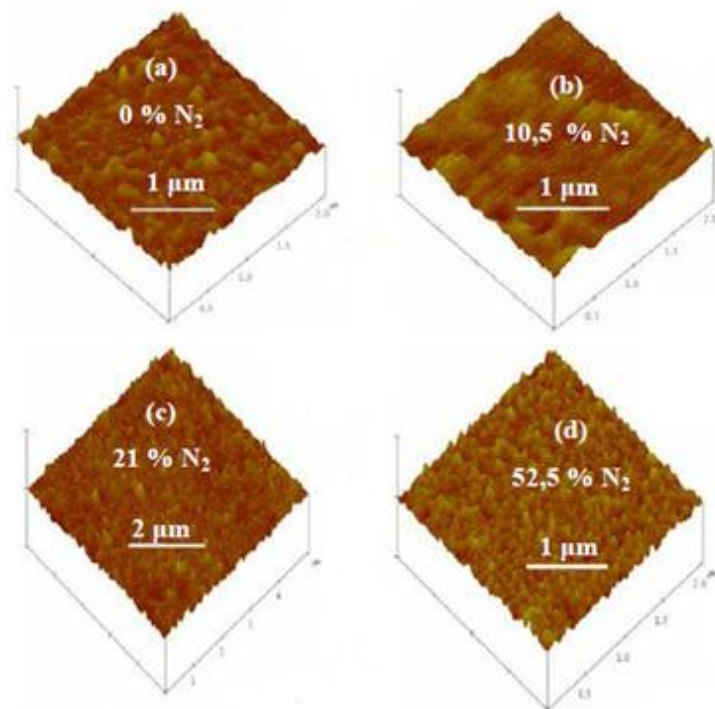


Figure V.5: Images AFM (5x5) μm^2 de CrN (obtenu par Zairi)

Lorsque l'on augmente la quantité d'azote, on observe un état de surface moins rugueux caractérisé par des grains plus gros et plus larges avec l'introduction d'azote dans le plasma. La rugosité RMS (R_q) passe de 10 à 2,5 nm respectivement pour des pourcentages qui varient entre 0 et 63 % selon les résultats de Zairi montré dans la figure V.5 [32].

V.1.2 Etude tribologique

V.1.2.1 Coefficient de frottement de CrN

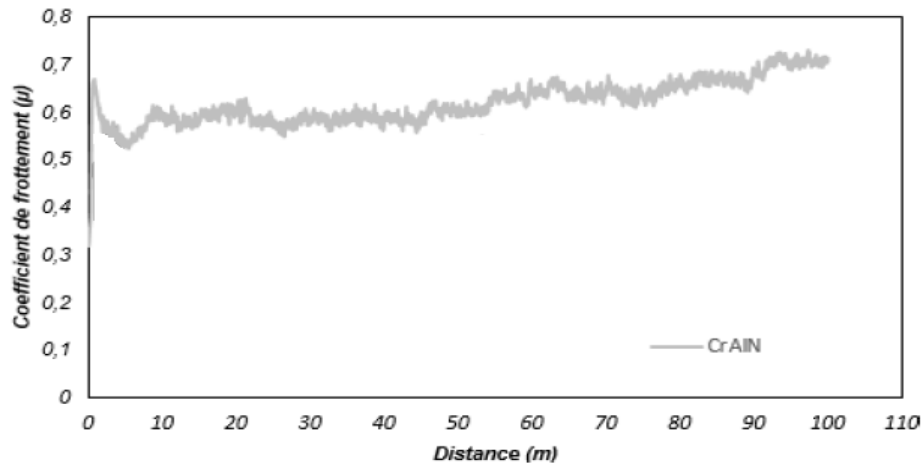


Figure V.6: Evolution du coefficient de frottement des revêtements de CrN (obtenu par Aoudi)

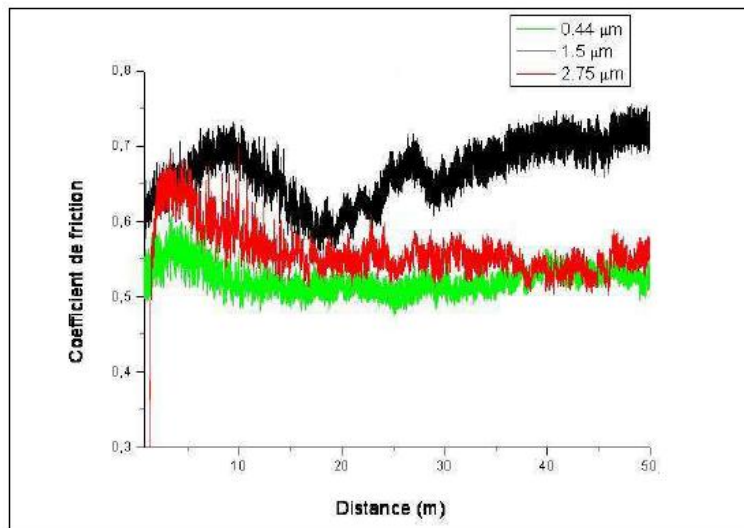


Figure V.7: Evolution des coefficients de frottement de revêtement de CrN (obtenu par Zairi)

Les figures V.6 et V.7 représentent l'évolution du coefficient de frottement des films de CrN en fonction de la distance de contact. Les coefficients de frottement varient entre 0,5 et 0,65. Des valeurs similaires ont été obtenues par Tlili [25] qui a obtenu un coefficient de frottement de CrN de 0,58 et Benlatreche [33] qui a observé un coefficient de frottement de l'ordre de 0,55. De plus, Zhou et al [34] ont montré que le coefficient de frottement de CrN varie entre 0,5 et 0,65 en fonction des paramètres utilisés lors du dépôt et en fonction de la charge normale appliquée lors de l'essai de frottement.

Cette élévation du coefficient de frottement renseigne sur la présence d'une couche auto Protectrice en oxyde de chrome [24].

V.1.2.2 Taux d'usure

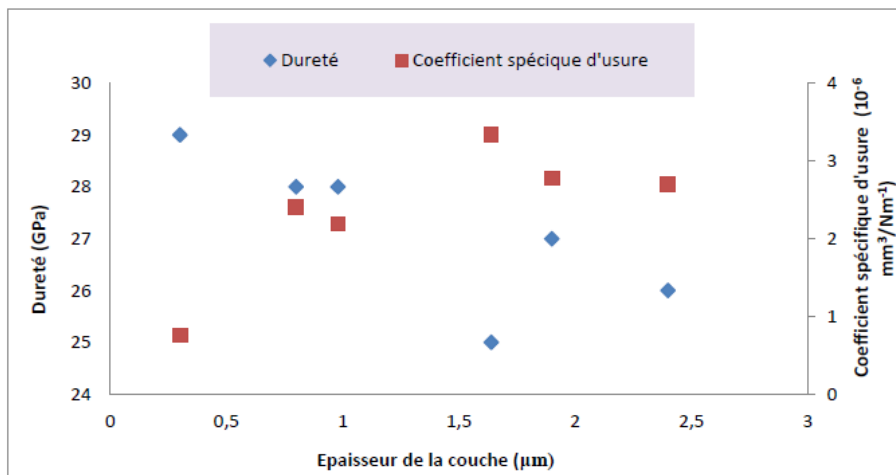


Figure V.8: Corrélation entre dureté et résistance à l'usure des couches en fonction de l'épaisseur des couches (résultats de Zairi).

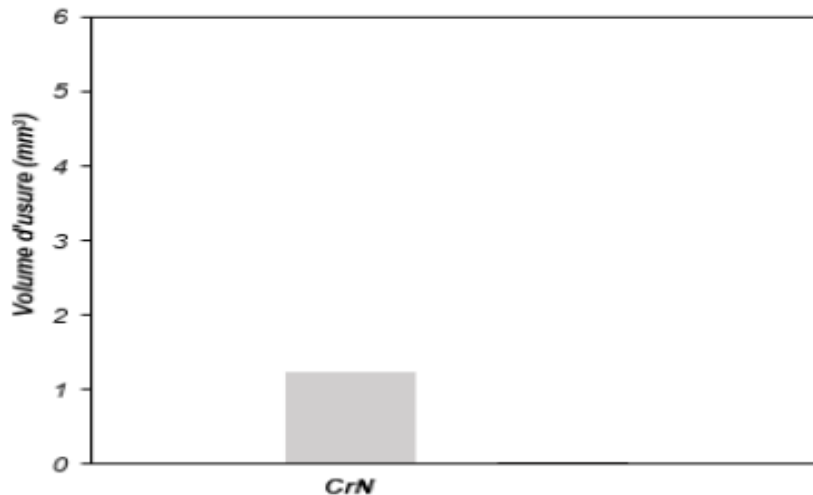


Figure V.9 : volume d'usure (résultats d'Aoudi).

Le volume d'usure de CrN est faible. Ceci se coïncide avec les travaux d'Uchida et al [35]. Généralement, le revêtement qui présente le coefficient de frottement le plus élevé présente également le taux d'usure le plus élevé [36]. Cette bonne résistance à l'usure de CrN peut être attribuée à une bonne dureté de CrN. Schmitt [37] a montré que pour un faible nombre de cycles d'usure le CrN possède une résistance à l'usure meilleure que celle de CrAlN. Il a attribué ce résultat à l'énergie dissipée pendant le frottement. En effet, il a montré que pour des tests d'usure avec peu de cycles l'énergie dissipée au cours du frottement de CrN est plus faible que celle de CrAlN.

V.1.3 Comportement mécanique

V.1.3.1 Dureté et module d'élasticité

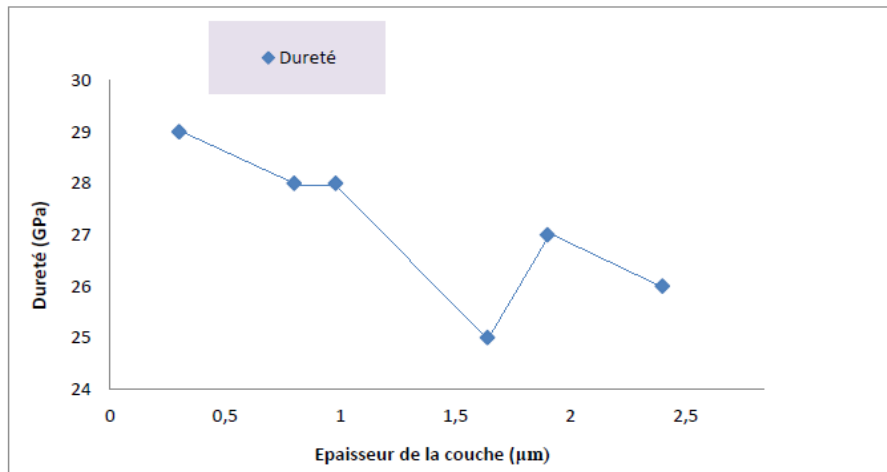


Figure V.10: Évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur.

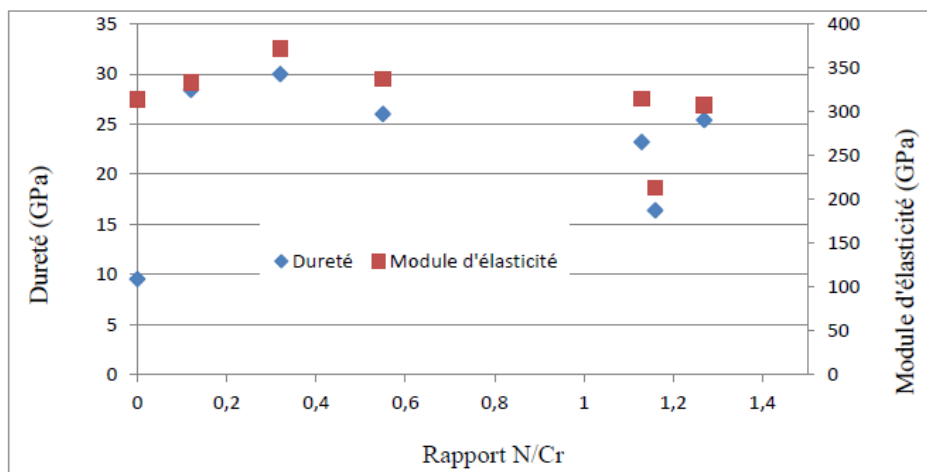


Figure V.11: Relation propriétés mécaniques/rapport N/Cr.

Les propriétés mécaniques, à savoir la dureté et le module d'élasticité, varient en fonction du contenu d'azote dans le plasma en relation directe avec les phases en présence dans les couches et leur densité. On remarque sur la figure V.10 que la dureté et le module d'élasticité varient dans le même sens, et que les valeurs les plus faibles sont obtenues pour une couche de chrome pur (dureté = 9,5 GPa, Module d'élasticité = 314 GPa). En ajoutant de l'azote, on commence à obtenir des nitrures ce qui améliore la dureté (dureté = 30 GPa et module d'élasticité = 350 GPa) [32].

Ceci coïncide avec les résultats de Zairi montré dans la figure V.11 (dureté = 29 GPa).

Un autre paramètre qui entre en jeu pour expliquer l'évolution des propriétés mécaniques est la densité des couches qui augmente lors de l'ajout d'azote. En revanche, l'état de contraintes des couches croît jusqu'à 31,5 % d'azote dans le plasma puis décroît au-delà de cette valeur tout comme les propriétés mécaniques des couches. Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Lee *et al.* [32].

Conclusion partielle

A la fin de cette étude on peut conclure que :

- La morphologie des surfaces des couches montre une croissance colonnaire en coupe transversale. Ces surfaces sont moins rugueuses et possèdent un meilleur état de surface en fonction de l'introduction de l'azote.
- En ce qui concerne le comportement tribologique des couches en fonction de la quantité d'azote, les résultats montrent que ces caractéristiques dépendent fortement de la structure des phases dans les couches CrN cubique ou Cr₂N hexagonale. Les couches paraissent plus résistantes à l'usure lorsque la quantité d'azote est de 21 %.
- Un compromis entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques est obtenu avec la présence de la phase hexagonale Cr₂N, cette phase peut être obtenue pour 21 % d'azote dans le plasma.

V.2 Synthèse des dépôts CrAlN

L'ajout d'une quantité faible d'Aluminium au système binaire de CrN change sa structure cubique à faces centrées tout comme ses propriétés mécaniques et tribologiques. Le CrAlN présente une bonne dureté et ses propriétés mécaniques sont très améliorées par le taux d'Al rajouté dans la couche. Sa dureté est plus importante que celle de CrN. De même, le CrAlN possède un bon comportement à l'oxydation jusqu'à 900 °C [24].

V.2.1 Caractérisations structurale, microstructurale et morphologique

Les spectres obtenus par une analyse surfacique (EDS) des échantillons, quelle que soit leur teneur en aluminium, sont résumés sur la figure 1.1a. Ils montrent la présence des éléments constitutifs du revêtement CrAlN avec une faible contamination (traces de carbone). En effet, on observe la raie K α de l'azote à 0,392 keV, les raies L α_1 , 2 du chrome à 0,572 keV, L₁ à 0,500 keV et la raie K α_1 de l'aluminium à 1,486 keV. On remarque que si la tension appliquée à la cible d'aluminium augmente en valeur absolue (de - 500 à - 900 V), la raie de l'aluminium devient plus intense, ce qui s'explique par l'accroissement du taux de pulvérisation de la cible d'aluminium d'où une quantité d'Al plus importante dans la couche.

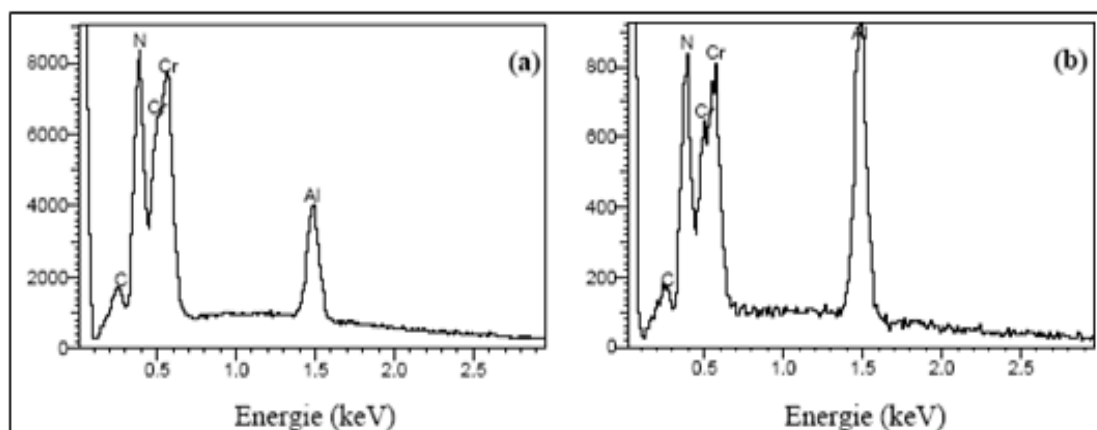


Figure V.2.12: Spectres EDS des films CrAlN déposés sous différentes tensions appliquées à la cible d'aluminium: (a) - 500V et (b) - 900V

Afin de bien mettre en évidence l'effet de la tension appliquée à la cible d'aluminium ou du chrome sur la composition des films de CrAlN, nous avons réalisé des analyses EDS sur toute une série d'échantillons élaborés dans des conditions variables. Pour tous ces essais, on a fixé la tension d'une des cibles à - 900V (cible de chrome) et fait varier celle de la cible d'aluminium. Ces conditions de dépôts ont été fixées, comme nous l'avons déjà dit.

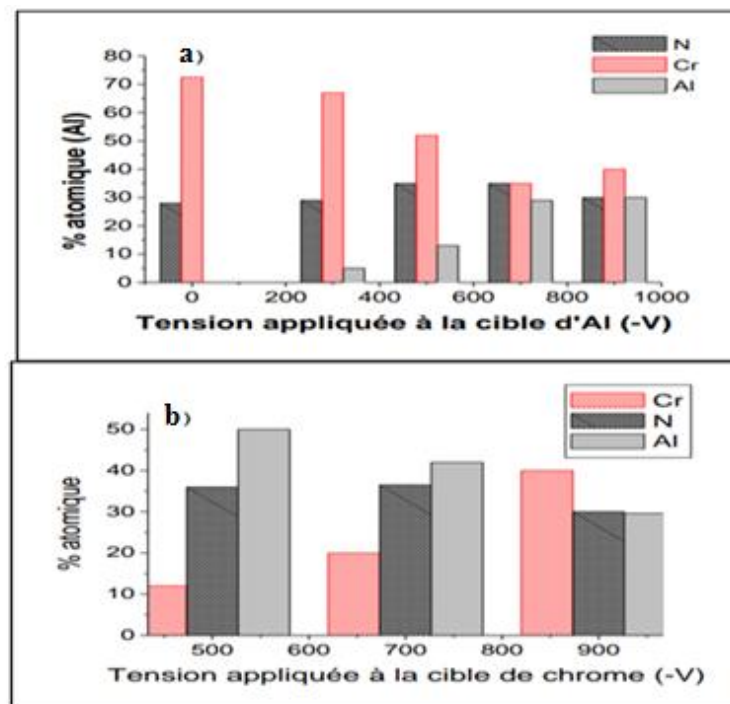


Figure V.2.13: Pourcentage atomique des différents éléments en fonction de la tension appliquée à la : a) cible d'aluminium (-900V Cr), b) cible de chrome (-900V Al)

D'après la figure V.2.2 (a) l'analyse EDS de films CrN (tension nulle appliquée à la cible d'aluminium) donne un rapport atomique N/Cr approximativement de 0,4; ce qui indique sans ambiguïté que la couche déposée n'est pas du CrN seul mais un mélange CrN/Cr₂N, comme le montrent plus loin les diffractogrammes de rayons X. Par ailleurs, on constate que le pourcentage d'aluminium augmente en fonction de la puissance appliquée à la cible d'aluminium. En effet, on augmente alors le nombre et l'énergie des ions argon et azote arrivant sur celle-ci et par conséquent on augmente la vitesse de pulvérisation de la cible et la propagation d'aluminium dans le plasma ainsi que dans les couches déposées. La teneur en aluminium semble toutefois plus guère progresser entre -700 V et -900 V, puisque l'on passe seulement de 28 à 30 %. De plus on constate que pour des tensions élevées appliquées aux cibles (-700 et/ou -900 V), la teneur en aluminium demeure inférieure à celle en chrome, ce qui est conforme aux travaux de Ding *et al.* : pour une même tension appliquée aux deux cibles, le chrome a un plus grand taux de pulvérisation que l'aluminium. On note aussi la légère augmentation en pourcentage d'azote dans les films de CrAlN (on passe de 28 à 36 %) ce qui semblerait montrer que l'ajout de l'aluminium favorise la stœchiométrie des films de CrN. Pour cette série de dépôts, le pourcentage maximal d'Al dans les films est de 30 % et correspond à la tension maximale (-900 V) atteinte par notre générateur R.F. Afin de compléter la série d'essais, nous avons décidé de maintenir la tension de la cible d'aluminium

à -900 V et de faire varier la tension de la cible de chrome. Deux conditions de dépôts ont été imposées (à -500 V et -700 V).

La figure V.2.2 (b) montre la variation des pourcentages atomiques des éléments en fonction de la tension appliquée à la cible du chrome. On obtient des films avec un pourcentage d'aluminium supérieur à celui du chrome lorsque l'on applique -500 et -700 V à la cible de chrome. En effet, on a atteint une valeur de 50 % en aluminium alors qu'avec -900 V sur les deux cibles, on atteint au maximum 30 %. On constate aussi que le pourcentage d'azote dans les films demeure du même ordre que celui dans les films déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible d'aluminium.

Au début de notre étude, nous avons d'abord fait varier la tension sur la cible d'aluminium pensant qu'elle influencerait plus sur son pourcentage atomique dans les couches; mais suite aux résultats obtenus, il s'avère que c'est la variation de la tension sur la cible du chrome qui est le paramètre prépondérant. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à tensions appliquées identiques le taux de pulvérisation du chrome est supérieur à celui de l'aluminium. Si l'on admet que la relation entre tension appliquée et vitesse de pulvérisation est approximativement linéaire, une variation de la tension appliquée à la cible de chrome entraîne donc une modification du taux relatif d'aluminium plus forte que la même variation appliquée à la cible d'aluminium.

L'observation des morphologies des couches a été réalisée au MEB sur des échantillons de Si revêtus puis clivés grâce à une pointe diamant. La figure V.2.3, montre les structures obtenues lorsque la teneur en aluminium augmente (la tension appliquée à la cible de chrome est maintenue constante tandis que celle appliquée à la cible d'aluminium varie).

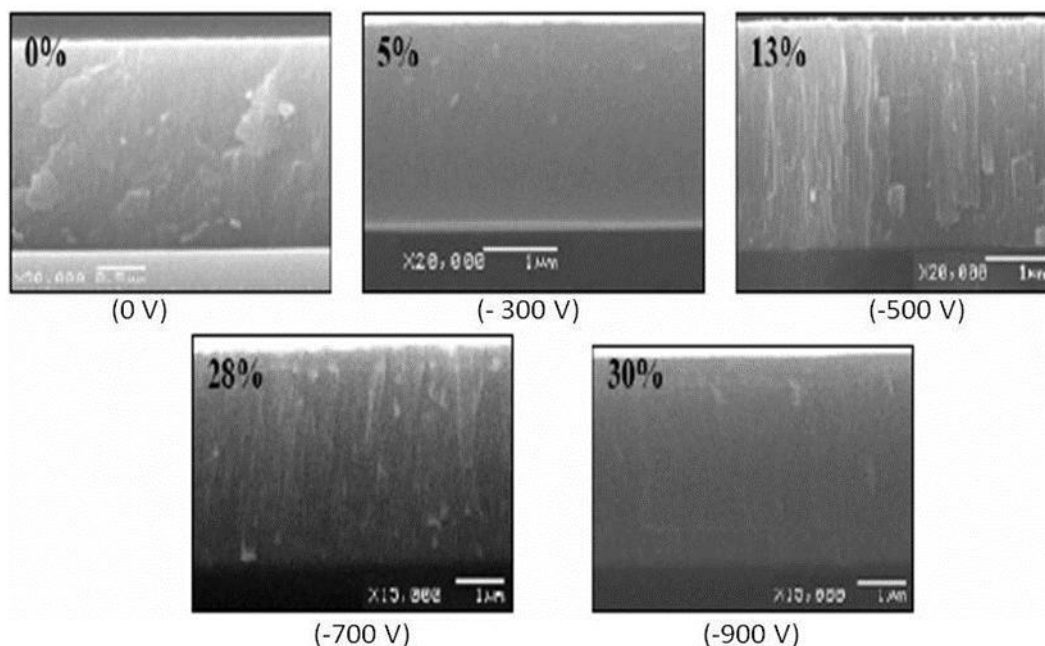


Figure V.2.14: Morphologie des films de CrAlN déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible d'aluminium

En ajoutant suffisamment d'aluminium, la microstructure des films se modifie et devient colonnaire. Ceci est clairement visible pour un pourcentage de 13 et 28 % d'aluminium. Si on continue à augmenter la teneur en aluminium en diminuant (en valeur absolue) la tension appliquée à la cible du chrome alors que celle imposée à la cible d'aluminium demeure à son maximum (Figure V.2.4) on constate que la structure est colonnaire pour un pourcentage de 45 % en aluminium mais ne l'est plus toutefois pour des valeurs plus élevées (51 % d'aluminium). Ces résultats semblent montrer que le paramètre important pour déterminer la microstructure des films n'est pas leur composition, mais plutôt l'énergie globale apportée par les ions (qui est directement liée aux tensions appliquées aux cibles de Cr et Al).

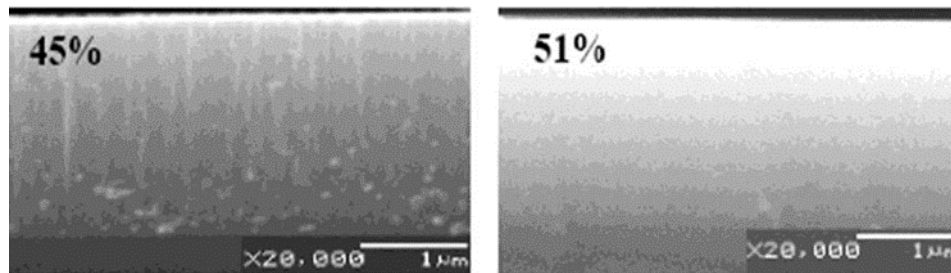


Figure V.2.15 : Morphologie des films de CrAlN déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible de chrome.

Les analyses DRX ont été réalisées sur des substrats de silicium (100) en utilisant une anticathode de cobalt (λ_{Co}) en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). La figure V.2.5 présente les diffractogrammes des films de CrAlN obtenus avec différents pourcentages d'aluminium.

En ce qui concerne le nitrure de chrome obtenu sans addition d'aluminium, il est extrêmement mal cristallisé et il est difficile d'identifier les pics caractéristiques. L'ajout d'aluminium (en modifiant la tension appliquée à la cible d'Al) améliore la cristallisation puisque l'on constate tout d'abord l'apparition d'un pic c-CrN (200) pour 5 % Al puis d'un second pic que l'on peut identifier comme étant c-CrN (111). A 30 % Al, un second pic apparaît à côté de c-CrN (200) que l'on peut identifier comme étant c-AlN (200). Puis, lorsque l'on accroît la teneur en aluminium en modifiant cette fois la tension appliquée à la cible de Cr, les pics (200) disparaissent pour être remplacés tout d'abord par un pic c-CrN (111) (qui peut être également un pic c-AlN) pour 45 % Al puis par un pic h-AlN (002) (pour 51 % Al).

Bien qu'il soit difficile d'avoir des certitudes, on peut toutefois envisager le scénario suivant : l'addition en quantité faible ou modérée d'aluminium (< 30 %) provoque la formation d'une solution solide, d'où l'identification du seul nitrure de chrome. Le pic c-CrN (111) est lié à l'apparition de la structure colonnaire. A 30 % Al on observe une démixion des deux composés c-CrN et c-AlN. Ce comportement a déjà été rapporté dans la littérature mais pour des teneurs en aluminium plus importantes. Si l'on poursuit l'addition d'aluminium, la structure cristalline de la couche se modifie et l'on se retrouve alors en présence de la forme hexagonale du nitrure d'aluminium. Remarquons que, là encore, cette transformation se manifeste pour des teneurs en Al plus faibles que celles citées dans la littérature.

En résumé, nous nous trouvons face à un système complexe dans lequel structure, microstructure, composition et conditions imposées pour l'élaboration sont intimement liées, la réponse aux sollicitations n'étant toutefois pas continue [24].

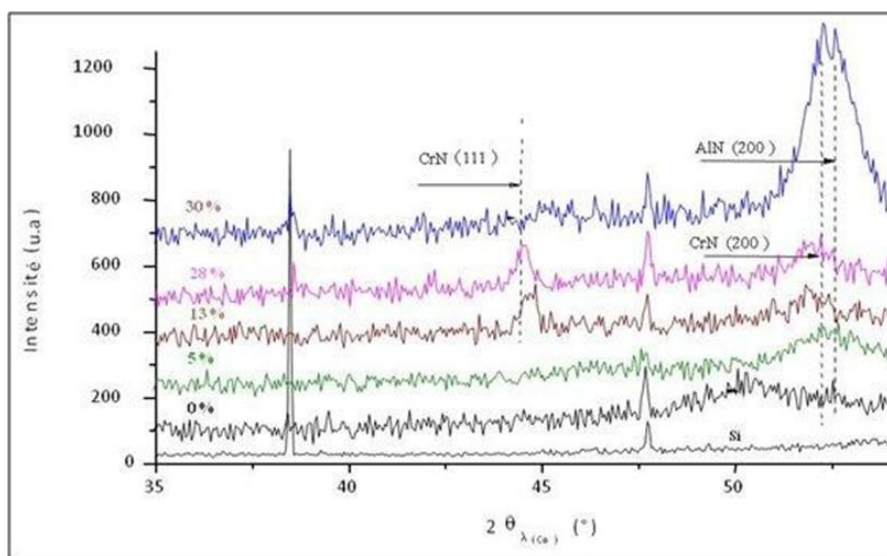


Figure V.2.16 : Diffractogrammes des films de CrAlN obtenus avec différents pourcentages d'aluminium.

Pour terminer, nous avons tracé l'évolution de la composition de la couche de CrAlN en fonction de la tension de polarisation de cible d'aluminium (figure V.2.6); l'incertitude de mesure est de l'ordre de 0,1% at. On remarque que, de façon logique; la teneur en chrome diminue tandis que la teneur en aluminium augmente. Par contre, la teneur globale (Cr + Al) en éléments métalliques demeure sensiblement constante, de même que la teneur en azote des films. La stichométrie des films ne semble donc pas évoluer particulièrement avec la variation de la tension de polarisation de la cible d'aluminium. Les résultats ci-dessous confirment que la structure des films CrAlN synthétisés dans ce travail forme une solution solide permettent de substituer les atomes de Cr par atomes d'Al car le rayon covalent d'Al (0.121 nm) est plus petit que celui du Cr (0.139 nm) [25].

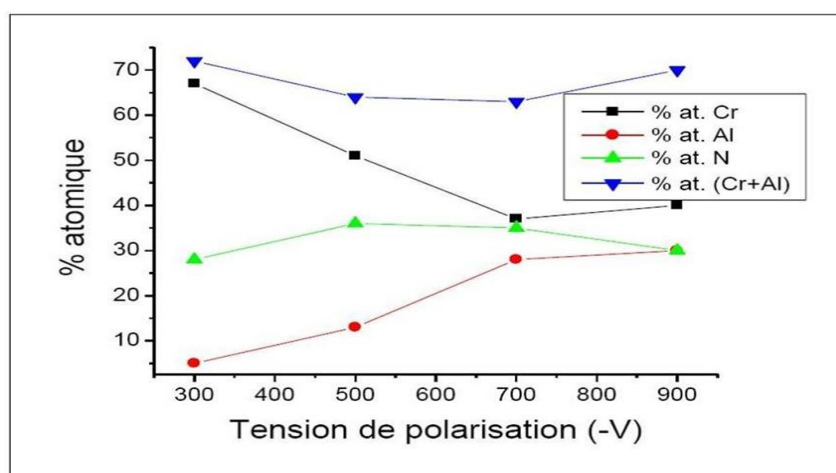


Figure V.2.17 : Evolution du pourcentage atomique de chaque élément en fonction de la tension appliquée à la cible d'Al

V.2.2 Caractérisations mécaniques

Pour améliorer la résistance des surfaces à l'endommagement par des actions mécaniques, de nombreuses recherches ont été menées dans le but d'améliorer la dureté superficielle des pièces. Cela peut être réalisé, par exemple, en créant à la surface des matériaux des films de dureté élevée par divers procédés physico-chimiques. Généralement l'épaisseur de ces films est de l'ordre de quelques micromètres. Leur faible épaisseur ne permet pas la détermination directe de leur dureté conventionnelle pour une large gamme de charges d'indentation. En effet, pour ces niveaux de chargement, le substrat subit lui aussi une partie de la déformation plastique d'indentation. Par conséquent, la dureté HV, calculée à partir de l'empreinte mesurée ou de la profondeur de pénétration, est le résultat des contributions des deux matériaux. L'emploi de modèles mathématiques est nécessaire pour séparer ces contributions afin de déterminer la dureté du film seul. De nombreux auteurs s'y sont intéressés en considérant différentes hypothèses. Pour les modèles publiés dans la littérature, on trouve ceux de Jönsson *et al.*, Burnett *et al.*, Bull *et al.*, Chicot *et al.*, Korsunsky *et al.*, Ichimura *et al.* ou encore Puchi-Cabrera. Tous ces modèles ont en commun de supposer une loi linéaire additive pour exprimer la dureté superficielle (ou composite) H_c , en fonction des duretés H_f et H_s du film et du substrat :

$$H_c = H_s + a (H_f - H_s) \quad (V.1)$$

Où a est le coefficient d'influence du film.

L'application de ces modèles exige souvent l'introduction de données (comme le module d'élasticité du film par exemple).

En ce qui concerne les contraintes internes, elles sont susceptibles d'avoir une influence sur la dureté des couches, mais également sur leur adhérence au substrat.

Dans cette partie de notre étude, l'objectif que nous nous sommes fixé est en premier lieu la détermination des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur pour toutes les monocouches, ensuite la caractérisation de la dureté des revêtements en appliquant le modèle développé par Jönsson *et al.* Puis par Rahmoun *et al.* L'accent est également mis sur la ténacité des films. Enfin, la caractérisation de l'adhérence des couches a été déterminée grâce à des essais de micro-rayage effectués par scratch-tests.

V.2.1.1 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les couches de CrAlN ont été déterminées en mesurant le rayon de courbure des échantillons après revêtement par la méthode des anneaux de Newton (figure V.2.7). La durée de dépôt choisie est de 90 mn et correspond, comme nous le verrons ultérieurement, à un plateau dans la courbe $\rho = f(\text{temps})$. Ce plateau peut être relié à la morphologie des couches, comme l'a montré Nouveau. Nous avons choisi ces conditions (plateau de contraintes) car elles permettent de négliger les incertitudes sur la durée de pulvérisation lors de l'élaboration.

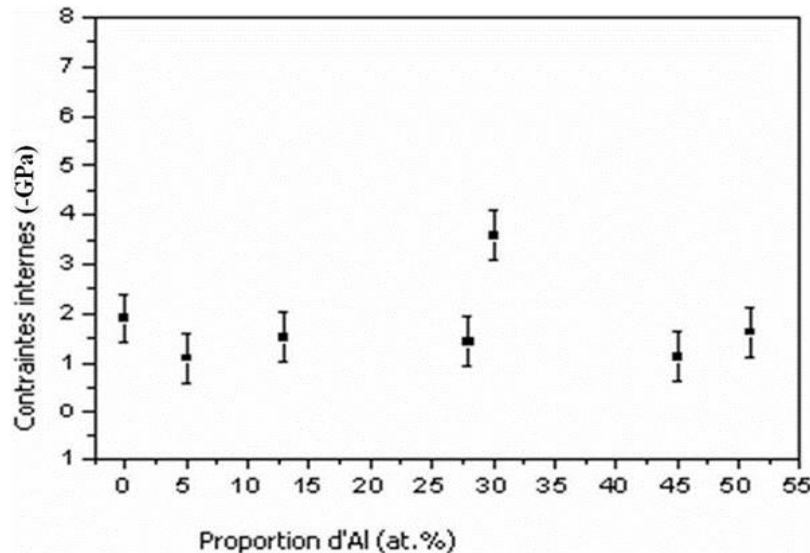


Figure V.2.18 : Contraintes résiduelles en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN.

On observe des contraintes compressives qui semblent peu dépendre des conditions imposées à la cible d'aluminium et qui varient entre -1,1 et -3,6 GPa, valeurs qui ont déjà été obtenues lors d'études antérieures.

V.2.1.2 Dureté et adhérence

Plusieurs essais de nano-indentation sont tout d'abord réalisés afin de chercher un enfoncement maximal de l'indenteur qui représente $\frac{1}{3}$ ème de l'épaisseur totale des couches de CrAlN. La figure V.2.8, montre la dureté et le module d'élasticité des couches en fonction du pourcentage d'aluminium. Généralement, les courbes sont similaires à celle des contraintes résiduelles comme cela a déjà été observé lors d'une précédente étude. Tous les films de CrAlN montrent une dureté et un module d'Young élevés, dont les valeurs sont comprises respectivement entre 23 à 36 GPa (dureté) et 380 à 460 GPa (module d'Young).

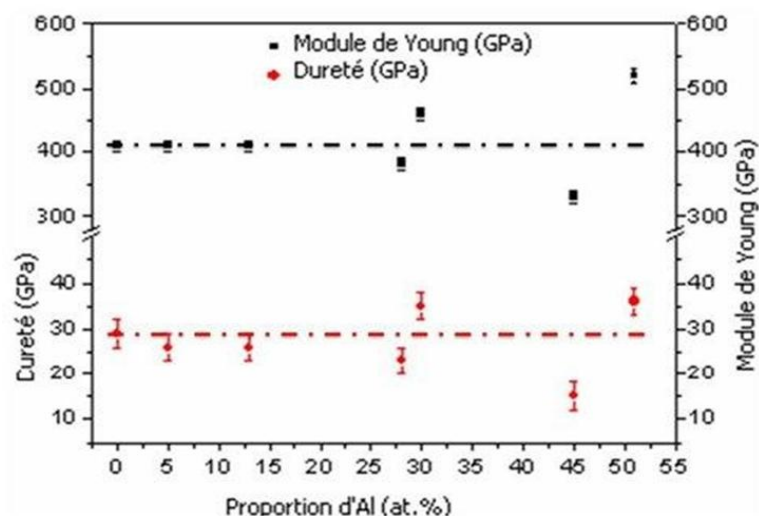


Figure V.2.19: Dureté et module d'Young en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN

Pour étudier l'adhérence et l'endommagement des couches de CrAlN déposées sur l'acier 42CrMo₄, des essais de scratch-test sont réalisés sous une charge de 100 N et l'analyse des rayures est effectuée. D'une manière générale, ces revêtements possèdent une bonne adhérence sur le substrat, avec une force critique d'écaillage $F_c > 60$ N. En revanche, à partir des observations par microscopie optique, il se détache une tendance pour ces couches à savoir qu'elles présentent un comportement ductile, pour les revêtements contenant une faible proportion d'aluminium (5 % d'Al). Le comportement des revêtements a également été étudié sous des charges plus fortes ($F_n = 200$ N) (Figure V.2.9). On observe que les fissures en fond de rayure se multiplient pour la couche de CrAlN obtenue à - 900 V (30 % d'Al), et il y a un arrachement des films sur les bords de rayures sauf dans le cas du revêtement CrAlN à 5 % at. d'aluminium. Au vu des micrographies présentées ci-dessous, deux comportements mécaniques distincts se détachent :

- Un comportement ductile pour les dépôts de CrAlN à faible proportion d'aluminium (5 % d'Al)
- Un comportement plutôt fragile pour les dépôts de CrAlN à forte proportion d'aluminium (> 5 % d'Al)

Le dopage en aluminium dans la matrice constituée par le composé CrN rend la couche de plus en plus fragile, ce qui lui fait perdre son adhérence avec le substrat.

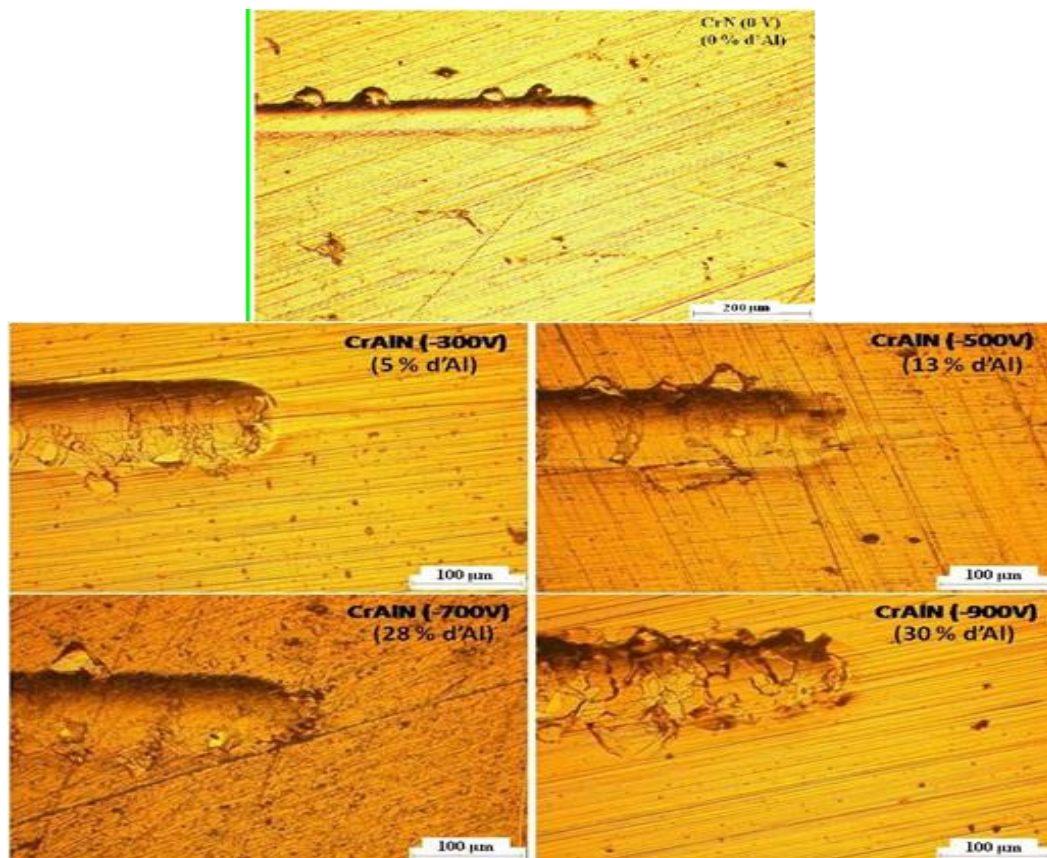


Figure V.2.20 : Comportement à fortes charges des revêtements de CrAlN obtenus à différentes proportions d'aluminium.

Conclusion partielle

Cette étude nous a aidé à constater les suivants :

- La présence croissante d'aluminium dans la couche de CrAlN entraîne une diminution progressive de ses propriétés thermiques, jusqu'à atteindre une valeur de stabilisation pour les proportions maximales (28 et 30 % d'aluminium).
- Il apparaît que la porosité des couches de CrAlN diminue en augmentant la proportion d'aluminium jusqu'à atteindre la stabilisation à partir de 13 % (- 500 V).
- L'adhérence de la couche de CrAlN est bonne et les contraintes résiduelles de compression dans ces films peuvent atteindre -3,6 GPa. Ainsi, les films de CrAlN présentent des propriétés mécaniques intéressantes : un module d'Young et une dureté.

Chapitre VI

La simulation sous environnement SRIM

Cette partie s'attache à décrire la méthodologie numérique utilisée dans cette étude. Nous présenterons le logiciel SRIM et son mode fonctionnement ainsi que le paramétrage de programme.

VI. Méthodologie numérique

Les phénomènes induits par bombardement ionique sont provoqués par un grand nombre de particules et donc difficiles à déduire par un simple calcul. De ce fait les simulations numériques sont particulièrement bien adaptées pour les étudier. C'est un outil permettant l'étude et la prédiction des phénomènes réels. Elle permet de simuler, par exemple, un phénomène physique complexe en utilisant un programme informatique.

VI.1 Présentation du logiciel SRIM

Introduction

SRIM, Stopping and Range of Ions in Matter, est une collection de logiciels informatiques qui simulent l'interaction des ions incidents avec la matière. Toutes les collisions ion/atome sont traitées par la mécanique quantique, et l'arrêt et la distribution des ions dans le solide peuvent être calculés, en principe, dans la gamme d'énergie 10 eV – 2 GeV/uma. Les programmes ont été développés par James F. Ziegler et Jochen P. Biersack dans les années quatre-vingt. Depuis son introduction en 1985, des améliorations et des corrections importantes sont faites tous les six ans sur la base de nouvelles données expérimentales. Actuellement, plus de 700 citations scientifiques sont faites pour SRIM chaque année. Le programme permet un calcul rapide de l'implantation et de la pulvérisation. Les informations accessibles sont le profil d'implantation de l'ion incident, le rendement de pulvérisation des différentes espèces chimiques et l'échange d'énergie par choc nucléaire et par diffusion inélastique. SRIM est disponible gratuitement sur le net.

VI.1.1 Principe de fonctionnement

Les simulations sont réalisées par la méthode de Monte Carlo dans les limites des cascades binaires dans une cible amorphe.

La méthode de Monte Carlo utilise les propriétés statistiques d'un système pour accélérer les calculs et les rendre accessibles à des systèmes de taille plus importante et aux ordinateurs de caractéristiques modestes. Les utilisateurs peuvent définir les paramètres initiaux de la cible (matériaux, composition, densité) et des ions primaires (nature des ions, énergie et angle d'incidence). Le choix du nombre de particules incidentes permet de définir la qualité statistique de la simulation. Comme pour toute simulation, l'augmentation de cette dernière a pour conséquence l'augmentation du temps de calcul.

Les collisions sont toutes traitées comme des systèmes à deux corps, c'est-à-dire que les chocs ne sont pas corrélés. Après un choc, les atomes peuvent subir d'autres collisions. Ce modèle suppose implicitement qu'aucune énergie n'est donnée aux électrons, plus généralement il

ignore toutes les diffusions inélastiques. Dans ce qui suit, nous présentons les deux types d'interactions qui sont à l'origine de ce ralentissement : les collisions élastiques et le transfert d'énergie, les collisions inélastiques et les phénomènes résultants.

VI.1.2 Les collisions binaires élastiques

Les collisions élastiques sont liées aux chocs nucléaires, à grand paramètre d'impact par rapport aux rayons nucléaires : l'ion incident transmet de façon élastique de l'énergie cinétique au noyau d'un atome cible. Il existe dans ce cas une relation simple entre la quantité de mouvement et l'énergie cinétique. L'énergie interne individuelle de chaque particule reste inchangée, ce qui implique que la configuration électronique des deux partenaires n'est pas modifiée lors d'une collision.

La figure VI.1 présente les différents paramètres qui peuvent intervenir lors de collision dans le repère du laboratoire. Sachant que (M_1, E_0, V_0) et (M_1, E_1, V_1) représentent la masse, l'énergie et la vitesse d'une particule mobile P1 avant et après l'interaction, M_2 la masse d'une particule immobile P2. E_2 et V_2 sont l'énergie transmise et la vitesse de recul de cette dernière après collision. θ est l'angle de diffusion du projectile, ψ l'angle de recul de P2 et b le paramètre d'impact qui correspond à la distance d'approche entre les noyaux des deux particules P1 et P2.

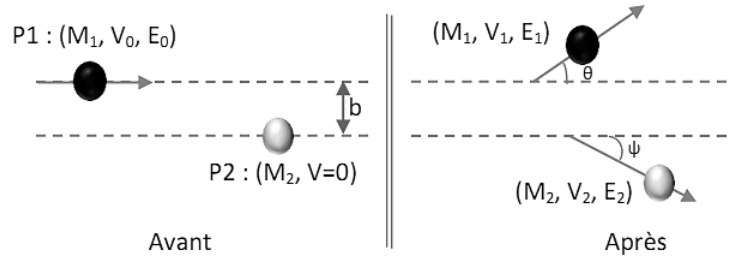


Figure VI.1: Interaction binaire ion - atome.

Conservation de l'énergie cinétique :

$$E_0 = \frac{1}{2}M_1V_0^2 = \frac{1}{2}M_1V_1^2 + \frac{1}{2}M_2V_2^2 \quad (VI.1)$$

Conservation de la quantité de mouvement :

Longitudinale : $M_1V_0 = M_1V_1 \cos \theta + M_2V_2 \cos \psi \quad (VI.2)$

Latérale : $0 = M_1V_1 \sin \theta + M_2V_2 \sin \psi \quad (VI.3)$

L'expression de l'énergie cinétique transférée (E_2) est donnée par la relation :

$$E_2 = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E_0 \cos^2 \psi \quad (\text{VI.4})$$

Pour chaque quantité d'énergie cinétique transférée, correspond un angle de diffusion θ pour le projectile et un angle de recul ψ pour la particule cible, ce transfert est maximum si le choc est frontal ($b = 0$). Dans ce cas, la cible recule dans la direction du projectile ($\psi = 0$) et l'énergie transférée est :

$$E_{\max} = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E_0 = k \cdot E_0; \quad \text{avec } k = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{V.5})$$

- Lorsque $M_1 < M_2$: une collision frontale entraîne une rétrodiffusion du projectile ;
- Lorsque $M_1 = M_2$: l'énergie cinétique transmise est maximale ($E_{\max} = E_0$) ;
- Lorsque $M_1 \geq M_2$: le projectile est diffusé vers l'avant dans des angles inférieurs ou égal à 90;
- Lorsque $M_1 \gg M_2$: l'énergie cinétique transmise à la cible est très faible.

Ce dernier cas correspond à celui d'une collision élastique entre un ion et un électron, l'expression de l'énergie maximum est donnée par la **relation (6)** :

$$E_{\max} = \frac{4M_2}{M_1} \cdot E_0 \quad (\text{VI.6})$$

VI.1.3 Les collisions inélastiques

Les collisions inélastiques sont liées à des excitations électroniques : l'ion incident interagit de façon inélastique avec les atomes de la cible. Elles rassemblent tous les types de collisions dans lesquelles l'énergie cinétique n'est pas conservée [FOR2009]. Les trois processus majoritaires sont présentés sur la figure VI.2.

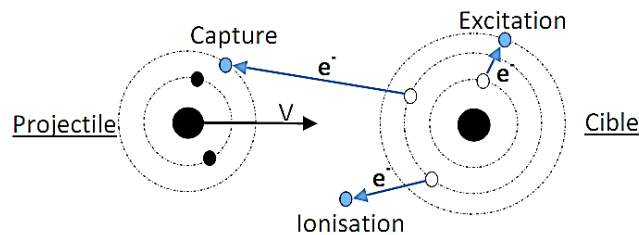


Figure VI.2 : Processus inélastiques pendant l'interaction projectile – atome cible.

- a. **La capture électronique** : Ce mécanisme consiste en la capture d'un ou plusieurs électrons d'un atome de la cible par l'ion incident. Ce phénomène de capture mène à un changement d'état de charge du projectile et par conséquent à l'ionisation de l'atome cible.
- b. **L'excitation** : Lors de la collision entre le projectile et un atome de la cible, un électron de la cible ou du projectile peut être transféré à un état moins lié. La désexcitation se fera par l'émission d'un photon ou par effet Auger en fonction de la couche atomique

considérée et de la cible. L'effet Auger est le processus d'auto-ionisation d'un atome, au cours duquel un électron excité communique à un autre électron d'une couche externe une énergie suffisante pour l'extraire de l'atome sans émission de photon.

c. **Ionisation** : Lors du transfert d'énergie du projectile à la cible, un ou plusieurs électrons peuvent être arrachés à l'atome cible ou au projectile. La probabilité d'ionisation varie en fonction de la nature de l'atome. Ces électrons émis, dits secondaires, pourront être détectés afin de faire de l'imagerie.

Le calcul SRIM repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, le matériau est considéré comme amorphe, même si la distance moyenne entre les atomes correspond à la distance interatomique du matériau cristallin. SRIM est donc incapable de prendre en compte un quelconque effet de canalisation, réduit de deux ordres de grandeur la probabilité d'avoir des chocs atomiques. De plus, les atomes sont considérés comme immobiles (le matériau est à 0 K) ce qui met de côté les phénomènes de recombinaison entre, par exemple, un atome déplacé et une lacune. Le taux calculé doit donc être vu comme une borne supérieure de l'endommagement possible causé par le faisceau d'analyse. Il faut néanmoins voir que SRIM a recueilli pas mal de succès avec par exemple de bonnes corrélations entre les rendements de pulvérisation calculés et ceux mesurés ainsi que la distribution angulaire des atomes pulvérisés. Généralement, il est performant quand il s'agit d'étudier l'influence relative d'une quantité expérimentale sur le système.

Dans le cas de notre étude, Nous avons utilisé le logiciel TRIM (TRansport des Ions dans la Matière), c'est le programme le plus complet inclus dans la version SRIM-2008. TRIM acceptera des cibles complexes en matériaux composites avec jusqu'à huit couches, chacun des différents matériaux. Il va calculer à la fois la distribution 3D finale des ions ainsi que tous les phénomènes cinétiques associés à l'énergie perte de l'ion: cible les dégâts, la pulvérisation, l'ionisation, et la production de phonon.

IV.1.4 Entrées et sorties du SRIM

La figure VI.3 montre l'interface du logiciel SRIM version 2008 avec les différentes options possibles et les différents paramètres à introduire pour le calcul.

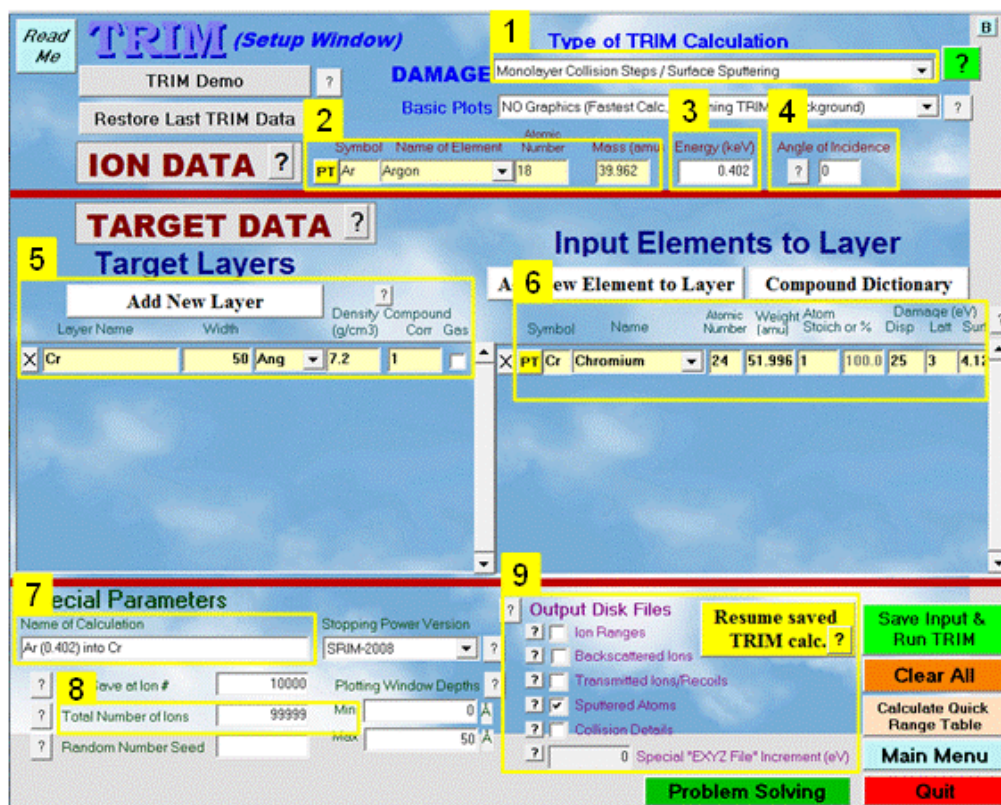


Figure VI.3. Interface du logiciel SRIM-2008.

L'interface du logiciel TRIM possède plusieurs options. Les options de 1 à 9 permettent de choisir les paramètres d'entrées et de sorties. Le tableau VI.1 regroupe les paramètres d'entrées et de sorties de TRIM (SRIM-2008) pour chaque option.

Tableau VI-1 : Paramètres d'entrées et de sorties de TRIM.

Option	Paramètres	
1	Entrées	Elle permet de choisir à étudier parmi les phénomènes suivants: - Endommagement de la cible et la distribution des ions, - Implantation ionique, - Pulvérisation, - Energie spécifique/angle/profondeur des ions.
2		Les données d'ions incidents : nom, symbole, nombre atomique, masse atomique.
3		Energie d'ions en keV.
4		L'angle d'incidence des ions entre 0 et 90°.
5		La nature du matériau soumis au bombardement ionique.
6		Le nom, le nombre atomique, la stœchiométrie du matériau bombardé et l'énergie de liaison des atomes.
7		Nom de la simulation : gaz (énergie en keV) - cible.
8		Le nombre d'ions injectés (le nombre maximum peut atteindre 10^{+7} et la

		valeur par défaut est fixée à 716 381 ions.).
9	Sorties	Fichiers de sortie de la simulation : Range.txt : Tableau de la répartition finale des ions et des atomes cibles de recul. Backscat.txt : La cinétique de tous les ions rétrodiffusés (énergie, emplacement et trajectoire). Transmit.txt : La cinétique de tous les ions transmis (énergie, la localisation et la trajectoire). Sputter.txt : La cinétique de tous les atomes de la cible par pulvérisation cathodique de la cible. Collision.txt : Un tableau de toutes les collisions atomiques ions/cibles qui conduisent à endommager le cible.

Lors de cette étude, l'option 'Monolayer collision steps / surface sputtering ' a été choisie puisqu'elle permet d'étudier les phénomènes de pulvérisation cathodique. Pour chaque simulation, les paramètres d'entrée et de sortie selon la nature de cible ont été résumés dans le tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM.

		Cibles de pulvérisation		
		Aluminium	Titane	Chrome
Option		Monolayer collision steps / surface sputtering		
Entrées	Nature des ions (gaz)	Ar ⁺ (gaz d'argon)		
	Energie des ions (keV)	0.464	0.363	0.402
	Angle d'incidence	0, 15, 30, 45, 60, 75 et 90°		
	Nombre d'ions pour chaque angle d'incidence	10 ⁺⁵		
	Nombre total d'ions	7 x 10 ⁺⁵		
Sorties	Fichier de sortie	Sputter.txt		

Le matériau de la cible a été choisi selon le critère de la mobilité des atomes déposés en surface. Selon ce critère, les matériaux ont été devisés en deux groupes :

- La mobilité des atomes en surface est forte : Aluminium, Cuivre, Argent, ...etc.
- La mobilité des atomes en surface est faible : Titane, Chrome, Molybdène, Tungstène, ...etc.

L'énergie des ions à base de gaz non réactive a été déterminée selon la nature de la cible afin d'avoir une puissance de travail identique pour les trois matériaux (Al, Cr, et Ti, Puissance =

1500 watt). Pour chaque simulation, le nombre d'ions a été fixé à $7 \times 10^{+5}$ ions pour avoir une très bonne qualité statistique de la simulation. L'angle d'incidence d'ions ($\alpha_{\text{éjct_ions}}$) a été varié de 0° à 90° par pas de 15° pour 10^{+5} ions. A la fin de la simulation, un fichier nommé « sputter.txt » sera enregistré automatiquement dans un dossier SRIM Outputs. Le fichier « sputter.txt » contient les informations suivantes :

- Les données d'entrées (la date, la durée de la simulation, les données de gaz (nature de gaz, l'énergie et le nombre d'ions, l'angle d'incidences d'ions, ...etc.)),
- Les données de la cible (le matériau de la cible, le nombre et la masse atomique de matériau,...etc),
- Le taux de pulvérisation de la cible,
- Les propriétés des atomes pulvérisés : le nombre d'atome éjectés, l'énergie chaque atome, la position initiale, les coordonnées d'un vecteur unitaire de la trajectoire de chaque atome éjecté (n_x , n_y et n_z).

Pour étudier le flux des particules pulvérisées, la distribution angulaire et la distribution d'énergie du flux des particules pulvérisées seront nécessaire pour cette étude. Pour cela, nous définirons deux angles à base de coordonnées de vecteur unitaire de la trajectoire de l'atome pulvérisé : angle d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ et angle azimutal $\phi_{\text{éjct}}$ dans le système de coordonnées sphériques (r , $\alpha_{\text{éjct}}$, $\phi_{\text{éjct}}$) (figure VI.4). L'angle d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ prend des valeurs entre 0 et 90° par rapport à la normale au substrat et l'angle azimutal $\phi_{\text{éjct}}$ prend des valeurs entre (-180) et $(+180^\circ)$ par rapport à l'axe x .

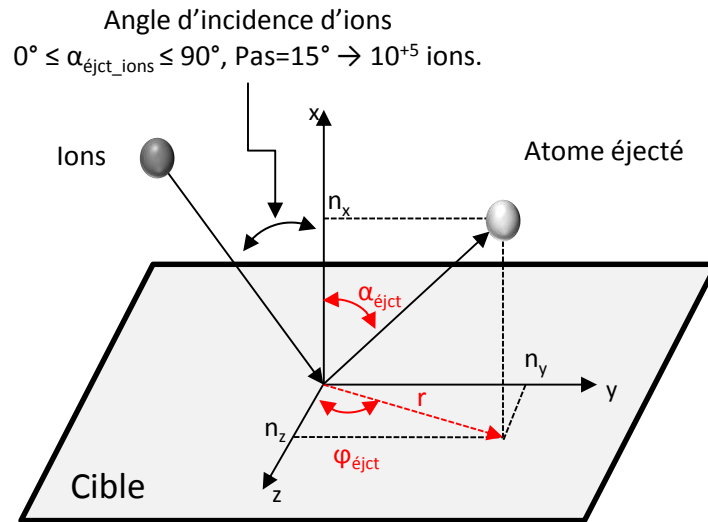


Figure VI.4 : Angle d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ et angle azimutal $\phi_{\text{éjct}}$ des atomes pulvérisés.

Les deux angles $\alpha_{\text{éjct}}$ et $\phi_{\text{éjct}}$ sont déterminés pour chaque atome pulvérisé selon les relations suivantes respectivement :

$$\alpha_{\text{éjct}}(\text{rad}) = \arctan \left(\frac{\sqrt{n_y^2 + n_z^2}}{n_x} \right) \quad (7)$$

$$\varphi_{\text{éject}} \text{ (rad)} = \arccos \left(\frac{n_z}{\sqrt{n_y^2 + n_z^2}} \right) \quad (8)$$

VI.1.5 Distributions en énergie des atomes pulvérisés

La figure VI.5 présente les distributions en énergie pour les trois matériaux : l'aluminium, le chrome et le titane. Les distributions correspondent à la quantité d'atomes pulvérisés dans une plage de valeurs d'énergie donnée normalisée au nombre total des atomes pulvérisés. La plage de valeurs d'énergie est fixée à 0.1 eV.

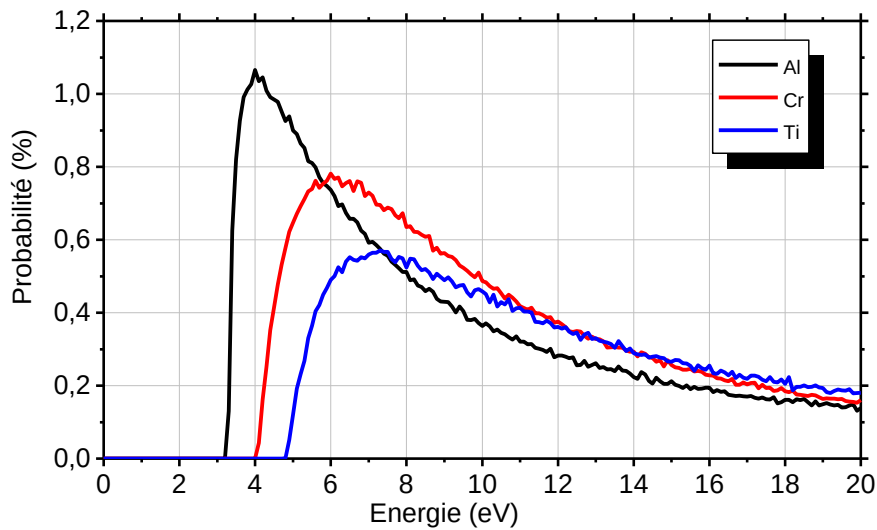


Figure VI.5 : Distributions en énergie normalisées des atomes pulvérisés de l'Al, Cr et Ti par bombardement d'ions argon, obtenues pour 7×10^5 ions incidents.

La courbe de la distribution en énergie se caractérise par une valeur de l'énergie minimale des atomes pulvérisés transmise par l'énergie des ions (énergie de sublimation). Elle correspond de 3.36, 4.12 et 4.90 eV pour l'aluminium, le chrome et le titane respectivement. L'énergie moyenne transmise aux atomes pulvérisés de l'aluminium, de chrome et de titane est de 23.40, 30.07 et 37.81 eV. C'est-à-dire que les atomes éjectés de titane et de chrome sont plus énergétiques que les atomes de l'aluminium à cause de leur masse (seuil de pulvérisation : 13 eV pour Al, 20 eV pour le Cr et Ti [BESS1985]). La probabilité maximale est de 1.065 % dans le cas de l'aluminium, de 0.782 % pour le chrome, de 0.570 % pour le titane. Puis les distributions tendent vers 0. La valeur la plus probable de l'énergie des atomes pulvérisés dépend essentiellement de l'énergie de liaison de l'élément considéré ainsi que l'énergie des ions incidents sans oublier l'angle de collision.

Le taux de pulvérisation calculé par SRIM de l'aluminium, chrome et le titane est de 1.08, 1.36 et 0.56 atomes/ions respectivement. Ces valeurs nous permettent de prédire le rapport de l'épaisseur finale de dépôts entre les trois matériaux dans des conditions d'élaboration identiques (puissance et pression de travail).

VI.1.6 Distributions angulaires des atomes pulvérisés

La figure VI.6 présente les distributions angulaires des angles d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ et azimuthal $\phi_{\text{éjct}}$ pour les trois matériaux (Al, Cr et Ti). Les distributions correspondent à la quantité d'atomes pulvérisés dans une plage de valeurs d'angle donné normalisé au nombre total des atomes pulvérisés. Le but est de comparer les distributions angulaires de trois matériaux.

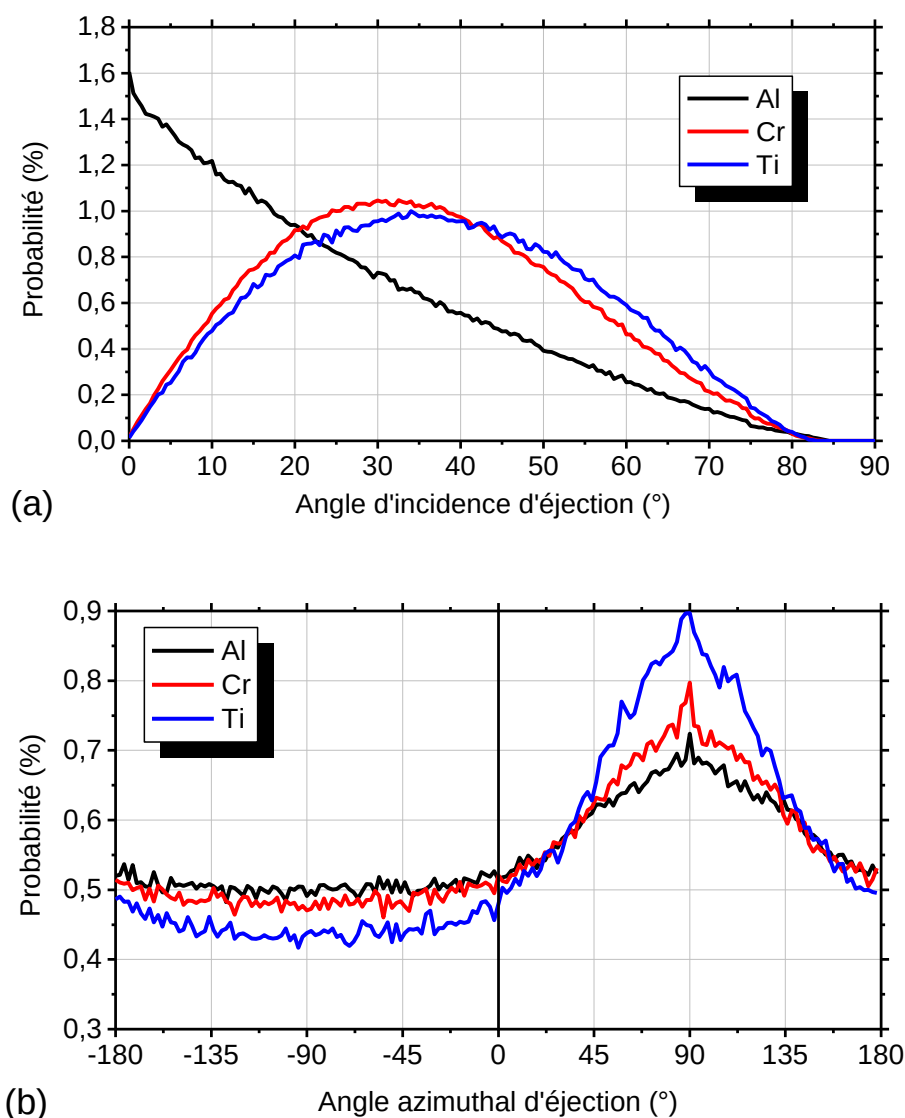


Figure VI.6 : Distribution angulaire normalisées (a) de l'angle d'incidence $\alpha_{\text{éjct}}$ et (b) de l'angle azimuthal $\phi_{\text{éjct}}$ des atomes de l'Al, Cr et Ti par bombardement d'ions argon, obtenues pour 7×10^5 ions incidents.

On constate que l'angle probable d'incidence des atomes pulvérisés de l'aluminium égal à 0° ce qui correspond à la direction de la cible. Cette probabilité diminue avec l'augmentation de l'angle d'incidence d'une façon linéaire. Pour le chrome et le titane, la distribution l'angle d'incidence sous forme de cloche avec une probabilité maximale à 32.5 et 34° respectivement. La distribution azimuthale présente un angle préférentiel égal à 90° pour les trois matériaux.

Le programme SRIM a été utilisé pour simuler la création de vapeur métallique lors du bombardement ionique par un gaz non réactif (argon). Il nous a permis de calculer des paramètres essentiels de la pulvérisation des cibles (taux de pulvérisation, angle d'incident $\alpha_{\text{éjct}}$, angle azimutal $\varphi_{\text{éjct}}$, distribution en énergie..., etc.) pour une meilleure compréhension de l'origine des atomes éjectés et leurs destinations [38].

VI.2 Etude les caractéristiques de flux des particules pulvérisées des cibles « Simulation SIRM »

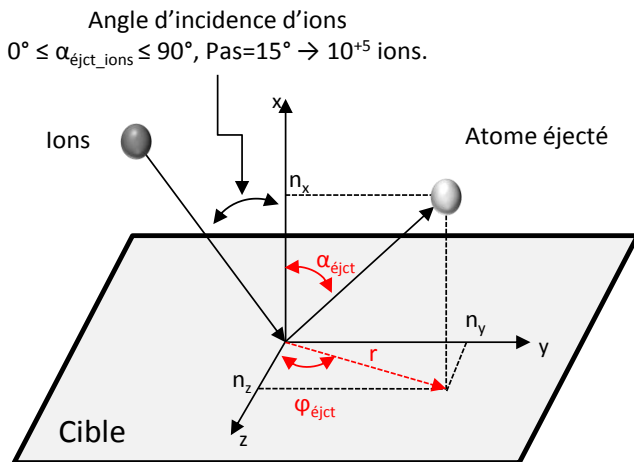
Cette étude a pour objectif une meilleure compréhension de l'origine des atomes éjectés et leurs destinations.

VI.2.1 Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM

Tableau VI-3 : conditions de dépôts des couches CrAlN

Films	Pression de travail (μbar)	Pourcentage d'azote (%)	Tension appliquée à la cible de Cr (-V)	Tension appliquée à la cible d'Al (-V)	Temps de dépôt (min)
CrN	4	20	900	0	90
CrAlN				300	
				500	
				700	
				900	
			500		
700					

Angle d'incidence d'ions = 0



$$\alpha_{\text{éjct}}(\text{rad}) = \arctan \left(\frac{\sqrt{n_y^2 + n_z^2}}{n_x} \right)$$

$$\varphi_{\text{éjct}}(\text{rad}) = \arccos \left(\frac{n_z}{\sqrt{n_y^2 + n_z^2}} \right)$$

Figure VI.7 : angle d'incidence des ions éjectés

VI.2.2 Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM

Tableau VI-4: Les paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM

		Cr (900V) – Cible Al (!V)				
Echantillon		0	300	500	700	900
Option		Monolayer collision steps/ surface sputtering				
Entrée	Nature des ions (gaz)	Ar ⁺ (gaz d'argon)				
	Energie des ions (eV)	0	300	500	700	900
	Angle d'incidence	0°				
	Nombre d'ions pour chaque angle d'incidence	10 000				
	Nombre total d'ions	10 000				
Sortie	Fichier de sortie	Sputter.txt				

VI.2.3 Taux de pulvérisation de la cible

Tableau VI-5 : Taux de pulvérisation des cibles

Taux de pulvérisation	Cibles de pulvérisation				
	Cr_900V	Al_300V	Al_500V	Al_700V	Al_900V
Atome/ion	2.01	0.4381	0.6707	0.8958	0.9899
eV/Atome	21.89	7.71	7.47	10.65	11.60

Le taux de pulvérisation S qui est défini par le nombre moyen d'atomes neutres ou chargés arrachés à la cible par ion incident.

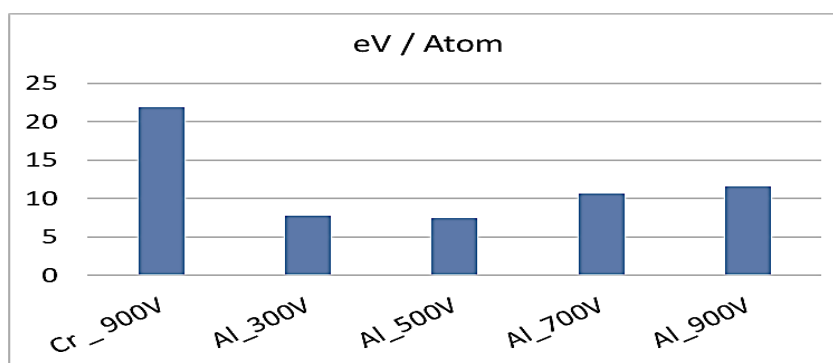


Figure VI.8 : La valeur d'ev/Atome en fonction des tensions de cible

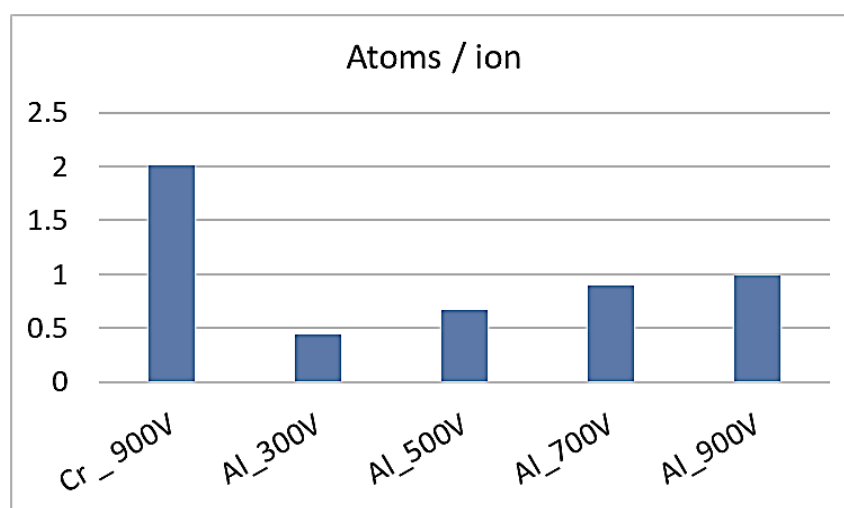


Figure VI.9 : Tension des cibles en fonction d'atome/ion

Tableau VI-6 : tableau montrant le nombre d'atomes pulvérisés

	Nombre d'atomes pulvérisés					
	Tension Al (V)	Cr	Al	Total	%Cr	%Al
CrN	0	20109	0	20109	100%	0%
CrAlN	300	20109	4381	24490	82%	18%
	500	20109	6707	26816	75%	25%
	700	20109	8958	29067	69%	31%
	900	20109	9899	30008	67%	33%

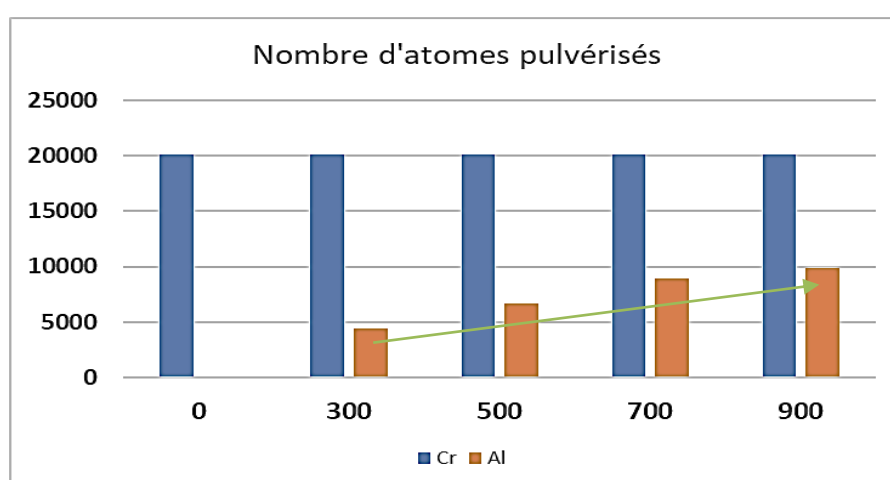


Figure VI.10 : Nombre d'atomes pulvérisés en fonction de tension de cible.

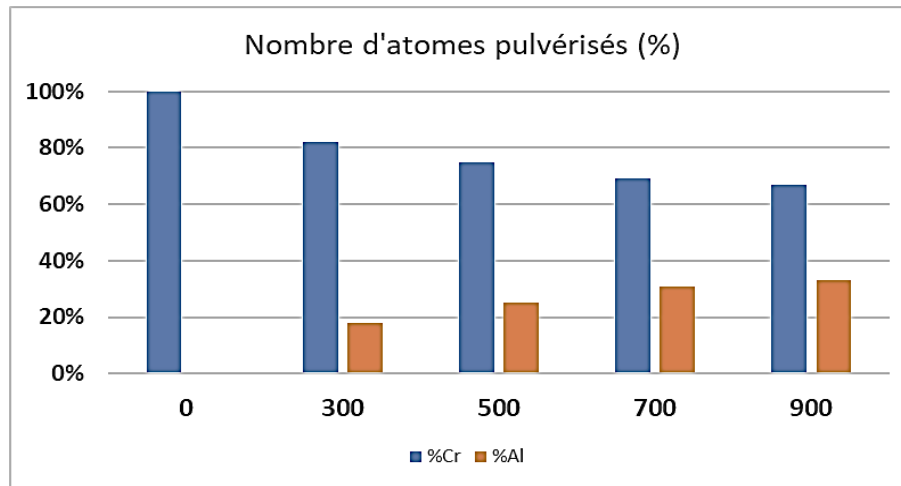
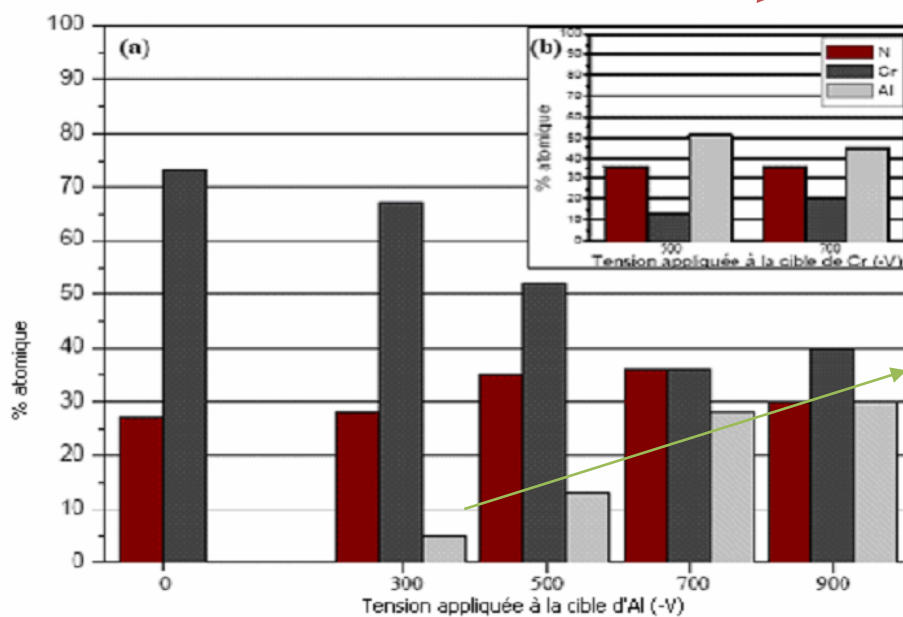


Figure VI.11 : le pourcentage d'atomes pulvérisés en fonction de tension de la cible

Figure VI.12 : Le pourcentage atomique en fonction de la tension appliquée



VI.2.4 Distributions en énergie des atomes pulvérisés

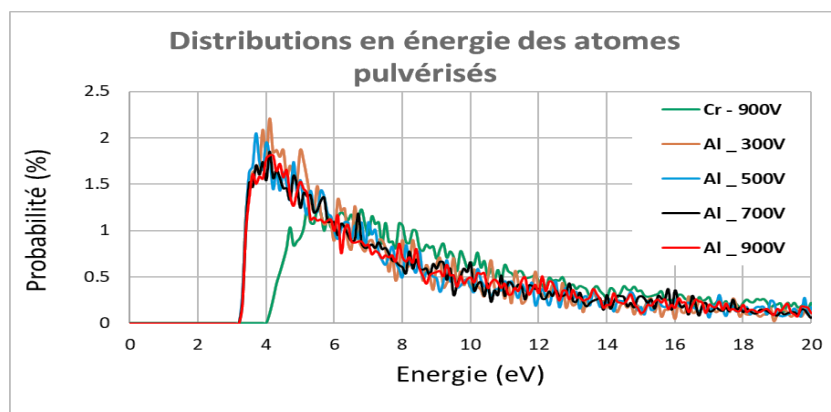


Figure VI.13 : courbe de distributions en énergie des atomes pulvérisés

- Quand l'énergie des atomes est entre 3.36 eV et 6 eV il ya une forte probabilité d'avoir des atomes de basse énergie.
- Quand l'énergie est moins de 6 eV la probabilité tend vers 0.

Tableau VI-7 : Les énergies sublimation

Cible	Energie de sublimation (eV)
Cr	4.12
Al	3.36

La courbe de la distribution en énergie se caractérise par une valeur de l'énergie minimale des atomes pulvérisés transmit par l'énergie des ions (énergie sublimation).

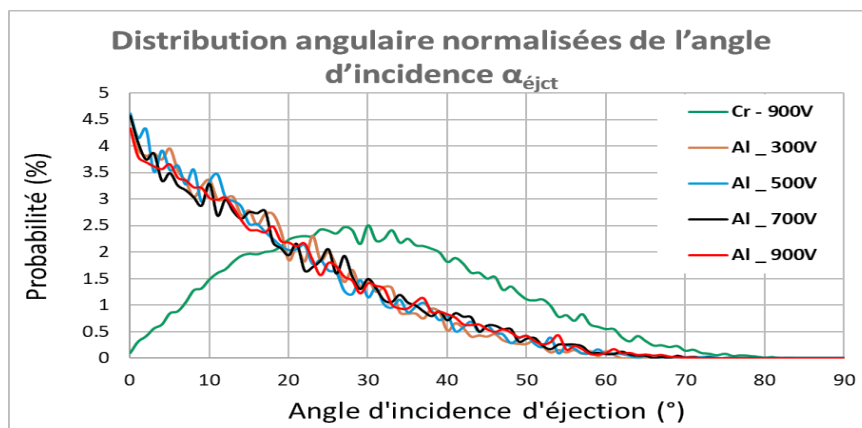


Figure VI.14 : Courbe de la distribution angulaire normalisée de l'angle d'incidence $\alpha_{éject}$

- **Chrome** : distribution de flux > **régime non balistique**,
- **Aluminium** : distribution de flux > **régime balistique** (le flux de vapeur est plus directif),
- La tension appliquée sur la cible > **les courbes de la distribution de la cible d'Al sont presque identiques.**

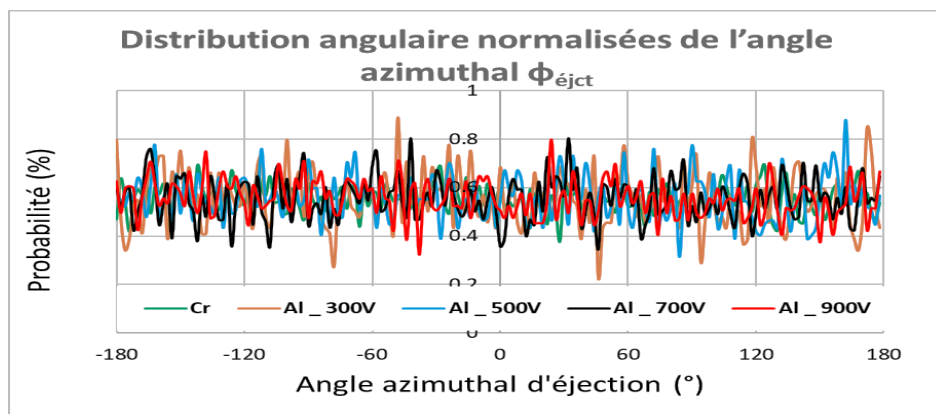


Figure VI.15 : Courbe de la distribution angulaire normalisée de l'angle azimuthal $\Phi_{éject}$

V augmente faible dispersion (un angle préférentiel = 0°).

Tableau IV.8 : tableau des tensions appliqués et les angles obtenus

	E moy (eV)	Alpha moy ($^\circ$)	Phi moy ($^\circ$)
Cr-900V	29	31	-1
Al_300V	11	17	-2
Al_500V	13	17	-1
Al_700V	14	18	0
Al_900V	15	18	-3

1- $V > E_{\text{moy}}(\text{Al})$

2- $E_{\text{moy}}(\text{Cr}) \gg E_{\text{moy}}(\text{Al})$

3- $\Phi_{\text{moy}} (^\circ) \sim 0$ La dispersion des atomes autour de l'angle azimutal est nulle

4- $\alpha_{\text{moy}}(\text{Al}) < \alpha_{\text{moy}}(\text{Cr})$ régime plus **balistique** de aluminium

5 - $\alpha_{\text{moy}} \neq 0^\circ$ **Angle du substrat (θ) $\neq$ angle d'incidence (α).**

- La tension appliquée sur la cible d'aluminium n'influe pas sur l'angle d'éjection alpha.

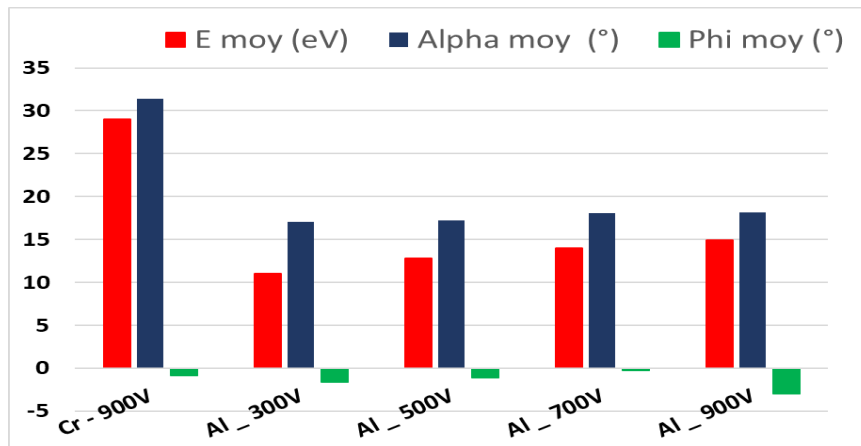


Figure VI.16 : Présentation graphique des tensions des les angles d'éjection

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de mémoire présenté dans ce manuscrit a consisté à une revue bibliographique sur l'élaboration et caractérisation des couches minces. Des renseignements importants sont donnés dans les méthodes d'élaboration des couches minces, aussi une série de méthodes de caractérisations sont détaillées.

Cette étude est appuyée par une série de résultats récoltés auprès des chercheurs ayant étudiés l'un des films le plus utilisés pour ses caractéristiques intéressantes dans le domaine de la mécanique. Les films CrAlN, sont très utilisés dans les industries de fabrication mécanique mais aussi dans la construction mécanique, or il donne de très bons résultats dans les pièces anti usure.

Une partie simulation est proposée, afin de vérifier les résultats expérimentaux des chercheurs qu'on a donnés. Cette simulation est réalisée grâce à un logiciel SRIM. Un certain nombre de conclusions peuvent se distinguer de part ce travail de master qui peuvent se résumer :

- Les résultats obtenus lors de l'analyse morphologique et structurale des revêtements monocouches à base de chrome et contenant des quantités variables d'aluminium sont complexes. On note en effet une évolution de la morphologie qui est liée, semble-t il, à l'énergie globale apportée à la surface par les ions métalliques (ions chrome et aluminium) : cette énergie dépend en fait des tensions de polarisation appliquées sur les cibles métalliques.
- Les propriétés thermiques des différents revêtements ont été déterminées en utilisant une technique originale, « l'effet mirage ». Il est apparu que tous les revêtements peuvent diminuer les effets thermiques induits par contact frottant, les meilleurs résultats étant trouvés pour la couche de CrAlN qui peut jouer le rôle d'une barrière thermique afin de protéger la surface voire le cœur du substrat. En effet, l'addition d'aluminium dans le nitrure de chrome diminue les coefficients de transfert thermique. La capacité calorifique est en revanche augmentée.
- L'étude des propriétés mécaniques des revêtements montre une dureté élevée mais qui varie peu avec la composition (teneur en aluminium). Il en est de même avec les contraintes internes.
- L'ensemble des résultats acquis au cours de cette première partie nous à conduit à retenir une teneur de 5 % at. D'Al. Dans les couches de CrAlN pour la suite du travail. Nous avons alors caractérisé mécaniquement les dépôts de Cr, CrN et CrAlN (5 % Al). Nous retiendrons surtout que, pour tous ces films, les contraintes internes évoluent en fonction de l'épaisseur : elles passent par un maximum pour une épaisseur de 100 à 150 nm environ, puis diminuent et se stabilisent.
- La simulation proposée, nous a aiguille sur les différents taux de pulvérisation et les angles d'incidences lors de la pulvérisation des matériaux considérés ce qui peut nous orienter vers les bons réglages des paramètres d'élaboration afin d'optimiser le processus d'élaboration de films durs.

Enfin, le choix d'un revêtement ne peut évidemment pas se limiter à la seule connaissance de son comportement à l'usure, mais plutôt à l'endommagement résultant des divers modes de dégradation auxquels il peut être soumis au cours de son emploi. Il est important dans le cadre des perspectives de ce travail, de réfléchir sur l'élaboration d'autres films en combinant plusieurs formulations et aussi les multicouches.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Billel, Hamadi. Etude Des Revêtement Durs Et Application Sur Outils De Coupe. Constantine : Université Mentouri Constantine, 28 /06/2010.
- [2] Jacques, Élodie. Assemblage De Composites Sicf/Sic De Fine Epaisseur : Recherche D'une Composition De Joint . Bordeaux : L'université Bordeaux 1, 14 Novembre 2012.
- [3] Faure, Cyril. Nouveaux Revêtements Multicouches Diamantés Nanograins Sur Cermets. Bordeaux : L'université Bordeaux 1, Le 10 Décembre 2010.
- [4] Aknouche, Hamid. Etude De L'usure Des Outils De Coupe Traités Dans Le Domaine De L'usinage Du Bois, Thèse De Doctorat. Boumerdes : Université M'hamed Bougara – Boumerdes, 2009.
- [5] Sihem, Abed. Memoire Pour Obtenir Le Diplome De Magister En Physique De Science Des Matériaux, Option Semi-Conducteurs .
- [6] Rahil, Issam. Élaboration Et Caractérisation De Revêtements A Base De Nitrure De Chrome, Carbonitrure Et Carbure De Titane Elaborés Par Pulvérisation Magnétron, Thèse De Doctorat. Paris : L'école Nationale Supérieure D'arts Et Métiers, 11 Décembre 2013.
- [7]. L.Bahadur, M.Hamdani, J.F. Koenig And P.Chartier. Energie Solaire Mater. 1986.
- [8] Chris Eberspacher, A.L. Fahrenbruch And R.H.Bube. Les Films Minces Solides. 1986. P. 136. 1-10.
- [9] Bouhalouane, Amrani. Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces Piézoélectrique D'oxyde De Zinc Obtenue Par Pulvérisation Cathodique Pour Les Applications Saw. 2003.
- [10] J.L.Van Heerden, R.Swanepoel. Les Films Minces Solides. 1997. P. 299. 72-77.
- [11] F.Paraguay, W.Estrada L., D.R.Acosta N., E.Andrade, M.Miki Yoshida. Les Films Minces Solides. 1999. P. 350. 192-202.
- [12] A.A.Dakhel. Physique Et Chimie Des Matériaux. 2003. P. 81. 56-62.
- [13] R.Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.Al Kalfioui, A.Boyer, A.Foucaran. Journal De Croissance Cristalline. 2003. P. 255. 130-135.
- [14] R.Ondo-Ndong, F.Pascal-Delannoy, A.Boyer, A.Giani, A.Foucaran. Science Et Ingénierie Des Matériaux. 2003. 68-73.
- [15] M.L. Olvera, A. Maldonado, R.Asozoza, O.Solorza And D .R. Les Films Solides Minces. 2001. P. 394. 242-249.
- [16] S., Rosnagel. Opportunités D'innovation : Ingénierie De Surface Avancée. 1995.
- [17] Peng, Jun. Thèse De Doctorat, Ecole Nationale Supérieure D'arts Et Métiers. 2006. 432.

- [18] Bragg, W. H. The Universe Of Light Macmillan New York. 1934.
- [19] Pawlowsk, Lech. Dépôt Physiques Techniques, Microstructures Et Propriétés, Press Epolytechniques Et Universitaires Romandes. . 2003.
- [20] Sahar, Zouari. Elaboration Et Caractérisation Mécanique Et Physico-Chimique Des Revêtements Déposés Sur Des Substrats En Laiton Par Les Techniques De Projection Thermique Et Pulvérisation Pneumatique Pour Application D'industrie Sanitaire. Belfort : Université Bourgogne Franche-Comte, 06/12/2019.
- [21] Bunshah, R.F. Handbook Of Hard Coatings: Deposition Technolgies, Properties And Applications, First Edition. S.L. : William Andrew (Editions), 2002. Isbn-13: 978-0815-5143-81.
- [22] F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M.F. Da Silva, J.C. Soares. Thermal Oxidation Of Ti1–Xalxn Coatings In Air : Journal Of The European Ceramic Society, 17 (1997) 1971–1977.
- [23] X. Li, B. Bhushan Review Of Nanoindentation Continuous Stiffness Measurement Technique And Its Applications, Materials Characterization.. 2002, Pp. 11–36.
- [24] Khalil, Aouadi. Etude Comparative Du Comportement Tribologique Et Structural Des Dépôts De. 2016.
- [25] Brahim, Tlil. Caractérisation De Films Durs Multicouches Elaborés Par Pulvérisation Magnétron. Influence Des Conditions D'élaboration Sur Leurs Propriétés. S.L. : Arts Et Métiers Paristech/Enit, 2010. 432.
- [26] Liping Wang, Guangan Zhang, R.J.K. Wood, S.C. Wang, Qunji Xue. Fabrication De Films Nanocomposites Craln De Haute Dureté Et D'excellentes Performances Anti-Usure Pour Les Engrenages », Technologie Des Surfaces Et Des Revêtements. 2010. Pp 3517-3524.
- [27] Said, Lakel. L'usure Abrasive Des Revetements Durs (Crnx). S.L. : Université Badji Mokhtar-Annaba, 2007.
- [28] Cunha L., Andritschky M. Progrès Dans Les Matériaux Et Les Technologies De Procédure. S.L. : Université De Minho, 1997. 293-297.
- [29] G.A. Zhang, P.X. Yan, P. Wang, Y.M. Chen, J.Y. Zhang. Influence De La Teneur En Azote Sur Les Propriétés Structurelles, Electriques Et Mécaniques Des Couches Minces De Crnx », Science Et Ingénierie Des Matériaux. 2007. Pp. 460-461.
- [30] B. Warcholinski, A. Gilewicz, J. Ratajski, Z. Kuklinski, J. Rochowicz. Une Analyse Des Défauts Liés Aux Macroparticules Sur Les Revêtements Crn Et Crn En Fonction De La Tension De Polarisation Du Substrat. 2012.
- [31] Ayako Kimura, Hiroyuki Hasegawa, Kunihiro Yamada, Tetsuya Suzuki. Effets De La Teneur En Al Sur La Dureté, Le Paramètre De Réseau Et La Microstructure Des Films Ti1 – Xalxn, La Technologie De La Surface Et Les Revêtements. 1999. Pp. 120-121.

- [32] Amel, Zairi. Elaboration Et Caractérisation De Revêtements A Base De Nitrure De Chrome. S.L. : L'école Nationale Supérieure D'arts Et Métiers, 2013.
- [33] Yacine, Benlatreche. Contribution A L'amélioration De La Durée De Vie D'outils Carbure Pour L'usinage Du Mdf (Medium Density Fiberboard) Par Application De Dépôts Ternaires (CrAlN, CrVN) Et Modification De L'arête De Coupe ». S.L. : Arts Et Métiers Paristech. 432.
- [34] Fei Zhou, Kangmin Chen, Meilingwang, Xiaojing Xu, Hua Meng, Min Yu, Zhendong, Dai. Propriétés De Friction Et D'usure Des Revêtements De CrN Glissant Contre Des Billes De Si₃N₄ Dans L'eau Et L'air. 2008. Pp 1029–1037.
- [35] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa. Propriétés De Frottement Et D'usure Des Films CrAlN Et CrVN Déposés Par La Méthode De Placage Ionique A L'arc Cathodique », Technologie Des Surfaces Et Des Revêtements. 2004.
- [36] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul. Microstructure, Propriétés Mécaniques Et Tribologiques Des Films Cr₁ – XAl_xN Déposés Par Pulvérisation Magnétron Asymétrique A Champ Pulsé-Fermé (P-CFUBMS) », Technologie Des Surfaces Et Des Revêtements. 2006. Pp 4329–4334.
- [37] Schmitt, Thomas. Mécanismes De Dégradation De Revêtements Base CrN Elaborés Par Arc-Pvd : Intérêt D'une Nano-Architecture. S.L. : Ecole Centrale De Lyon, 2010. 2010-39.
- [38] [Http://Www.Srim.Org/](http://Www.Srim.Org/).