

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie

Filière : Génie Mécanique

Option : Génie des Matériaux

Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Impact d'une couche de revêtement de Nitrure de Titane TiN sur les propriétés électriques et mécaniques d'un acier inoxydable 316l

Présentée par

LAICHE HADJER

ZAOUI LYDIA

Encadrant

Dr. MESSAID Bachir Eddine

Devant le jury composé de :

Mr	LAMRI	Younes	MCB	UMB Boumerdes	Président de jury
Mme	BENHOUA	Fayrouz	MCB	UMB Boumerdes	Examineur
Mr	MESSAID	Bachir Eddine	MCB	UMB Boumerdes	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Tout d'abord nous remercions avant tout le grand Dieu tout puissant de nous avoir donné la force pour arriver là où nous sommes.

Au terme de cette étude, nous tenons en premier lieu à remercier profondément notre promoteur Monsieur MESSAID de la faculté de technologie de l'université M'Hamed Bougara Boumerdes. Pour nous avoir encadré et guidé, pour son soutien, aidé et conseillé, il a été pour nous un guide efficace. Encore une fois nous vous remercier beaucoup.

Nous tenons à exprimer nos sincères gratitudeux aux membres du jury (Examinatrice) qui ont bien voulu accepter de nous honorer de leur présence.

Nous remercions chaleureusement, toutes les personnes qui nous a encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail. Et à la fin, à tous qui nous avons aidé durant notre période d'études.

Dédicace

Cette mémoire achève avec de dieu, le tout puissant ; Est dédié à tous personnes que j'aime :

Dédie à ceux qui m'ont donné naissance et que j'apprécie et respecte pour mes parents

Merci beaucoup pour tout ce que vous m'avez donné.

A mon frère et mes sœurs et mon mari qui ma encouragé et à notre fille **AREEJ**.

A tous ma famille, et mes amis : **SOMAYA, NARIMAN, AICHA**

LAICHE HADJER

Dédié à mes parents qui se sont sacrifiés pour m'offrir une atmosphère parfaite

Je travaille et avec leurs encouragements qui m'ont été donnés, Dieu garde pour nous.

A mes deux frères, et ma cher tante (**FATMA**) : Merci pour votre soutien moral et financier.

A la fin merci ma grande famille.

ZAOUI LYDIA

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

CHAPITRE 01. LES DIFFERENTES APPLICATIONS DE LA COUCHE MINCE NITRURE DE TITANE TiN

1.1	Généralités sur les couches minces	4
1.1.1	Définition d'une couche mince :	4
1.1.2	Les mécanismes de croissance des couches minces:	4
1.1.3	Les propriétés des couches minces :.....	6
1.1.4	Les facteurs qui influent sur les propriétés des couches minces :.....	6
1.1.5	Applications des couches minces:.....	7
1.1.6	Les différentes techniques de dépôt des couches minces:.....	7
1.1.7	Le choix du procédé de dépôt des couches minces:.....	12
1.1.8	Les différents types de substrats :	13
1.2	L'application mécanique de la couche Nitrure de titane TiN.....	14
1.2.1	Définition de nitrure de titane :	14
1.2.2	Propriétés du nitrure de titane :	14
1.2.3	Traitement thermique des films :	17
1.2.4	Les différentes applications du nitrure de titane :	18
1.2.5	L'utilisation de l'acier inoxydable comme substrat :.....	20
1.2.5.3	Propriétés mécaniques des aciers inoxydables :	22

CHAPITRE 02.TECHNIQUE D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

2	Techniques d'élaboration et de caractérisation.....	24
2.1	Techniques d'élaboration	24
2.1.1	Pulvérisation cathodique radio fréquence (RF) :.....	24
2.1.2	Pulvérisation magnétron :.....	25
2.1.3	Description de l'équipement utilisé :.....	26
2.1.4	Cible de Titane :	27
2.2	Technique de caractérisation	28
2.2.1	Le microscope électronique à balayage (MEB) :.....	28
2.2.2	Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) :.....	29

2.2.3	La diffraction des rayons X	30
2.2.4	Propriétés électriques :	31
2.2.5	Caractérisation mécanique :	33

CHAPITRE 03.RESULTATS ET DISCUSSION

3	Introduction.....	38
3.1	La présentation des substrats utilisés :.....	38
3.1.1	L'état polissage de substrat Inox316 L :	39
3.1.2	Nettoyage des substrats	39
3.1.3	Composition chimique du substrat Inox 316 l	39
3.1.4	Résistances mécaniques moyennes	40
3.1.5	Les propriétés cristallines du substrat Inox 316l.....	40
3.2	Elaboration des différentes couches	42
3.2.1	Élaboration d'une couche d'accroche de titane Ti:	42
3.2.2	Dépôt des films TiN :	43
3.3	Résultats et discussions :	48
3.3.1	Résultats cristallographiques:.....	48
3.3.2	Caractérisation morphologique	49
3.3.3	Les propriétés électriques :.....	53
3.3.4	Caractérisation mécanique :	54
	Conclusion générale	57

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure 1. Schéma de la nucléation des couches minces (a) l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) la morphologie du substrat	4
Figure 2. Schéma qui représente la coalescence	5
Figure 3. (a) Mode de croissance de Stranski-krastanov, (b) Energie en fonction de nombre de couche présentant un point d'inflexion.....	5
Figure 4. Dépôt chimique en phase vapeur des couches minces.....	8
Figure 5. Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.....	10
Figure 6. Principe d'évaporation thermique.....	10
Figure 7. (a) appareil de dépôt « sputting », (b) les cibles utilisés	11
Figure 8. Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces.....	12
Figure 9. réseau cristallin du TiN	14
Figure 10. Les propriétés électriques	15
Figure 11. Dureté en fonction de l'épaisseur des films de TiN.....	16
Figure 12. Coefficient de frottement de film TiN	17
Figure 13. des images sur les applications microélectronique	19
Figure 14. Des images sur application des TiN.....	20
Figure 15. (a) représentation donnant la composition de base d'un acier et d'un acier inoxydable. (b) schéma illustrant la différence entre les surfaces de l'acier carbone et l'acier inoxydable.	20
Figure 16. Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence	25
Figure 17. Réacteur de dépôt de films minces par pulvérisation magnétron.....	26
Figure 18. Une pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron de l'IETR sur le site de Saint Briec « PLASSYS MP 450S »	27
Figure 19. Photo montre la position de la cible.....	27
Figure 20. (a) schéma explique le principe du microscope électronique à balayage, (b) microscopie électronique à balayage utilisé pour la caractérisation morphologique.....	29
Figure 21. Spectroscopie a rayons X.....	29
Figure 22. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance	31
Figure 23. Le diffractomètre utilisé durant ce travail.....	31
Figure 24. Le schéma de principe du dispositif des quatre pointes.....	32
Figure 25. (a) Echantillon de forme comportant quatre contacts. (b) Schéma de principe de la Méthode des quatre pointes.....	33
Figure 26. Principe de l'essai Vickers.....	34
Figure 27. L'essai de dureté	34
Figure 28. (a) Schéma du système de nanoindentation, (b) empreinte d'indenteur Berkovich.	35
Figure 29. (a) courbes d'indentation, (b) différents type profondeur d'indentation	36
Figure 30. La superposition des deux couches Ti et TiN sur le substrat Inox.....	38
Figure 31. (a) Image MEB montre la rugosité de la surface, (b) Photo du substrat Inox 316L.....	38
Figure 32. Diagramme de composition chimique de substrat inox 316L.....	39
Figure 33. Diagramme de diffraction des rayons X du substrat Inox 316L	40
Figure 34. (a), (b), (c) Les fiches JCPDS des différentes phases cristallines apparues pour l'Inox,	42
Figure 35. Une photo d'un film de Titane Ti avant le dépôt de TiN.....	42
Figure 36. le graphe de DRX d'un film de Ti déposé sur MgO	43

Figure 37. La fiche JCPDS 44-1294 qui correspond au titane.	43
Figure 38. Le régime thermique suivi durant les dépôts de TiN	45
Figure 39. Photographies de toutes les couches TiN élaborées avec différence de température.	46
Figure 40. La position de la couche TiN	46
Figure 41. (a) Image MEB de la tranche pour la mesure de l'épaisseur du film, (B) la superposition de la bicouche TiN/Ti/Substrat.	47
Figure 42. Les diagrammes de DRX du TiN/Ti sur le substrat Inox 316 L	48
Figure 43. La fiche JCPDS 06-0642 de TiN.	49
Figure 44. Les images MEB des différentes couches TiN/Ti déposées sur le substrat Inox 316l	50
Figure 45. Les images MBE de la rugosité de surface d'Inox 316l (a) avant le dépôt de TiN/Ti, (b) après le dépôt TiN/Ti.....	51
Figure 46. Spectre EDS d'un film TiN, Les rapports Ti/N pour les trois films.	52
Figure 47. Evolution de la dureté en fonction de la stœchiométrie du dépôt, compilation de résultats réalisés par Sundgren.....	55

Liste des tableaux

Tableau 1. Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable 316L	22
Tableau 2. Composition typique de l'acier inoxydable 316L.	22
Tableau 3. Les valeurs des résistances mécaniques	40
Tableau 4. Les paramètres de dépôt de la couche TiN.....	44
Tableau 5. Les vitesses de dépôt en fonction des paramètres utilisés lors le dépôt	47
Tableau 6. les valeurs de la résistivité des couches minces de TiN déposées sur des substrats de MgO et en Inox 316l.....	53

Liste des Abréviations

CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PECVD	Dépôt assisté plasma (PECVD).
LPCVD	Dépôt à basse pression (LPCVD).
CBD	Dépôt par bain chimique
PVD	Dépôt en phase vapeur
RF	Pulvérisation cathodique Radio-fréquence
DC	Pulvérisation cathodique diode en courant continu
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie
DRX	Diffraction des rayons X
HV	Essai de la micro-dureté
CC	Cubique centré
CFC	Cubique face centré
α, δ	La phase ferritique
γ	La phase austénite
TiN	Nitride de titane
Inox 316L	Acier inoxydable
Ti	titane
MgO	Oxyde de magnésium
NaCl	Chlorure de sodium
O ₂	Oxygene
CO ₂	Dioxyde de carbon
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH ₃	Amoniac
HCl,	Chlorure d'hydrogène
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HNO ₃	Acide nitrique
HF	Acide fluorhydrique
TiO, TiO ₂	Dioxyde de titane
MOS	Transistor
SiO ₂	Dioxyde de silicium
N ₂	Diazote
Ar ⁺	Argon
Mo	molybdène

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, le choix industriel des matériaux de revêtements esthétique et de haute qualité devient de plus en plus exigeants par la clientèle, dans ce concept, les surfaces des matériaux doivent aujourd'hui répondre aux nombreuses fonctionnalités : durabilité mécanique, résistance à la corrosion dans des atmosphères agressives, propriétés autonettoyantes...

Pour remédier à cela, de nouvelles technologies ont été mises en place depuis une vingtaine d'années : ce sont les traitements de surface par application de revêtements nano-structurés. Dans ce sens, nous avons opté à l'élaboration d'un film Nitrure de Titane TiN sur des supports en Ionx 316l par une technique physique très concurrente : la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron RF qui occupe une place importante dans la recherche et l'industrie grâce à la qualité des revêtements obtenus.

Les revêtements de types TiN ont attiré beaucoup l'attention grâce à ces propriétés mécaniques, résistantes à l'usure et aux chocs et même grâce aux aspects décoratifs. De plus, Le TiN présente une très faible réactivité par rapport aux métaux ferreux. C'est pourquoi l'usure de l'outil est considérablement réduite par le soudage à froid. Sa couleur dorée attrayante combinée à une grande résistance à l'abrasion, font du TiN un revêtement fréquemment utilisé pour des applications de décoration. Grâce à sa résistance chimique élevée.

Cette étude envisage à valoriser les revêtements TiN sur l'acier inoxydable 316L sur le plan cristallographique, morphologiques, électrique et notamment mécanique.

Tout d'abord, nous avons entamé cette étude par des généralités sur les matériaux en couches minces, les conditions de dépôt et les différentes techniques physiques et chimiques utilisées.

Dans le deuxième chapitre, on s'est focalisé sur des résultats bibliographiques sur le nitrure de titane en particulier, les différentes propriétés en couche mince, en soulignant également l'application mécaniques de ces revêtements.

La troisième partie occupe la technique d'élaboration de dépôt utilisée et les différentes techniques de caractérisation.

Dernièrement, Nous commençons la partie expérimentale par les particularités et les conditions de dépôt des films TiN élaborés, les différents résultats structuraux, l'état de

INTRODUCTION GENERALE

surface et les propriétés morphologiques, les résistivités électriques et la dureté de surface, tous ces résultats sont associés par des arguments et des interprétations techniques proviennent de la bibliographie.

**CHAPITRE 01 : LES DIFFERENTES
APPLICATIONS DE LA COUCHE
MINCE NITRURE DE TITANE TiN**

1.1 Généralités sur les couches minces

Ce premier chapitre représente des rappelles bibliographiques sur les nanocomposites condensés en focalisant plus particulièrement sur le mode de croissance, les différents processus d'élaboration et les techniques de caractérisation des couches minces.

1.1.1 Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont les dimensions sont micrométriques (typiquement ce sont des couches de 10 ... 1000 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance en interface entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [1].

1.1.2 Les mécanismes de croissance des couches minces:

Tous les procédés des films minces se font en trois étapes:

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat
- ✓ La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former un dépôt solide. Généralement, Cette étape passe en trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

1.1.2.1 La nucléation:

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière qui est déposée sur un substrat au sein d'un milieu de transformation, c.-à-d., le développement d'une nouvelle structure physique ou chimique pour le matériau appelée « nuclei ». Cette phase est représentée sur la (figur1) [2].

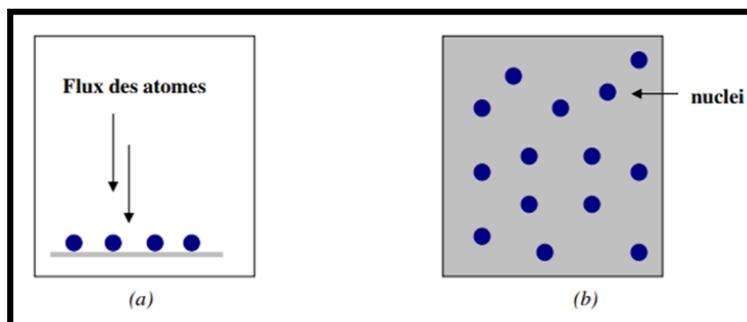


Figure 1. Schéma de la nucléation des couches minces (a) l'arrivé des atomes sur un substrat,(b) la morphologie du substrat.

1.1.2.2 La coalescence:

Les nucleis se croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. La (figure 2) montre la phase de la coalescence.

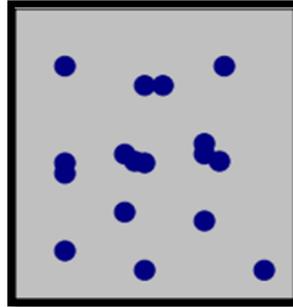


Figure 2. Schéma qui représente la coalescence [2].

1.1.2.3 La croissance: dans cette partie, on distingue 3 modes de croissance:

Selon T. Chattopadhyay et ses assistants, il existe trois types de croissance [3] :

- **La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van Der Merve) [4, 5]:** Sur une face d'un Cristal, les couches atomiques se développent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt.
- **La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber) :** c'est formation d'îlots qui sont formés de plusieurs couches atomiques. A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielles et interfaciales à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (a) ou du théorème de Wulff (b), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle.
- **La croissance de Stranski-Krastanov:** C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (figure 3.a) On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre des couches, (figure 3.b)[6].

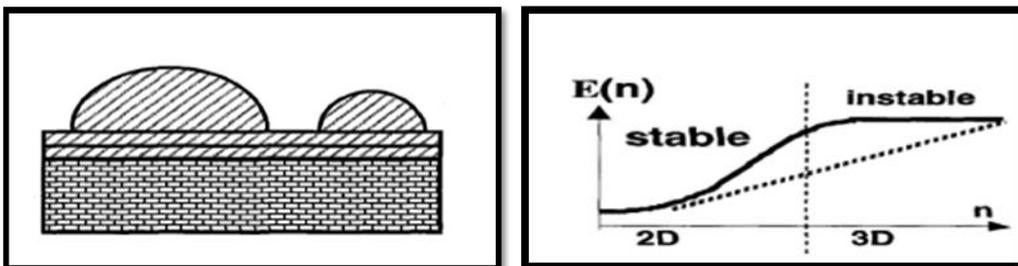


Figure 3. (a) Mode de croissance de Stranski-krastanov, (b) Energie en fonction de nombre de couche présentant un point d'inflexion.

1.1.3 Les propriétés des couches minces :

1.1.3.1 Propriétés cristallographiques :

La cristallographie La cristallographie est la science qui étudie l'organisation des atomes dans la matière, elle a pris son envol au début du siècle dernier. On doit noter que les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire [7,8].

Autrement, La microstructure se caractérise par la forme, la taille, les proportions et la texture des phases [9], de plus, il faut noter que le facteur fondamental qui favorise la cristallographie est la température [10].

1.1.3.2 Propriétés électriques :

C'est un corps capable de laisser passer un courant électrique. Souvent, un bon conducteur d'électricité est aussi un bon conducteur de chaleur [11,12]. A l'opposé un isolant électrique est un corps qui ne laisse pas passer le courant électrique. Un isolant est souvent également un mauvais conducteur de la chaleur.

1.1.3.3 Propriétés optiques :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. C.-à-d., les calculs liés à la transmission, l'absorbance et la réflexion des ondes par le matériau.

Techniquement, plusieurs informations clés sont déterminées à partir de ces propriétés comme : le coefficient d'absorption, l'énergie de la bande interdite,...

1.1.3.4 Photoconductivité :

En physique, la photoconductivité est le rapport de la résistance électrique d'un corps subit un rayonnement électromagnétique (domaine visible, ultra-violet et infrarouge).

1.1.4 Les facteurs qui influent sur les propriétés des couches minces :

Les propriétés de la matière en couches mince peuvent être intrinsèquement différentes. D'après la littérature nous pouvons lier cette variation essentiellement à la microstructure du matériau [13], les propriétés cristallographiques [14] et la géométrie elle-même du composites (effets de taille) [15-18].....etc.

1.1.5 Applications des couches minces:

1.1.5.1 Microélectronique :

Cette application a été mis en développement dans les années soixante Cette technologie permet l'intégration de nombreuses fonctions électroniques sur le même matériau comme les films semi-conducteurs, la jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, supraconducteur [19-22].

1.1.5.2 Optique :

Tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches permettent de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires [23,24,25], traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...) [26, 27, 28].

1.1.5.3 Mécanique:

Revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion) [29,30].

1.1.5.4 Chimique:

Les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.) [31,32].

1.1.5.5 Thermique:

L'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation m2de la température interne) [31,32].

1.1.5.6 Magnétique:

Stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs) [31,32].

1.1.6 Les différentes techniques de dépôt des couches minces:

Sur le plan expérimental, ça existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont divisées en voies : chimique et physique dont plusieurs processus particulier sont adoptés :

1.1.6.1 Méthodes chimiques :

❖ En milieu de gaz réactif :

- **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :**

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Déposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. En effet, Les composés volatils du matériau à déposer qui sont éventuellement dilués dans un gaz porteur sont introduits dans une enceinte. L'opération de dépôt est suivie d'un traitement thermique (la figure 4) :

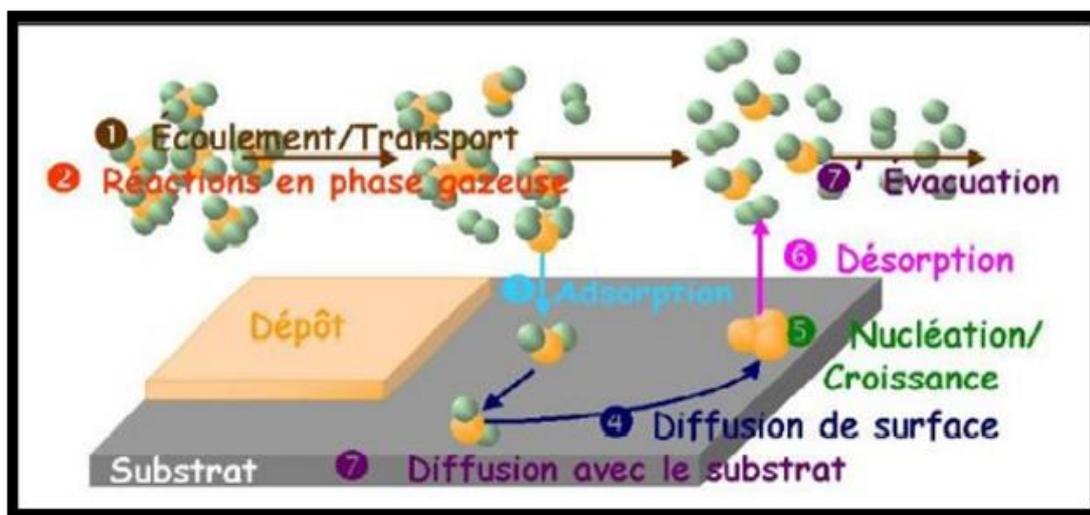


Figure 4. Dépôt chimique en phase vapeur des couches minces.

En termes d'élaboration, ça existe deux techniques CVD qui sont différenciées par le type d'énergie utilisée :

- a. **Dépôt assisté plasma (PECVD).**
- b. **Dépôt à basse pression (LPCVD).**

❖ En milieu liquide :

- **Dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD) :**

Le dépôt par bain chimique CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [33]. La formation de film se fait par une réaction dans la solution aqueuse sur le substrat.

- **Dépôt par spray pyrolyse:**

Le spray pyrolyse est la méthode de dépôt la plus simple et la moins coûteuse. Elle est

particulièrement utilisée pour préparer des films épais (denses et poreux). Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [34].

- **Méthode de sol gel:**

Le mot sol-gel est l'abréviation de «solution gélification», c'est une technique basée sur une solution de précurseur en phase liquide qui se transforme à un matériau solide par un ensemble de réactions chimiques, éventuellement sous un traitement thermique. Le processus sol-gel comprend trois étapes:

- Préparation de la solution de précurseur.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage "**Dip coating**": ou bien par la méthode de tournette "**Spin coating**".
- Traitement thermique.

1.1.6.2 Méthodes physiques

- ❖ **Dépôt en phase vapeur (PVD) :**

Le dépôt physique en phase vapeur consiste à utiliser la vapeur du matériau pour réaliser son dépôt sur un substrat [35]. Il faut noter que ce processus nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat. Ce dépôt montre beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, notant en particulier l'état de surface et la densité du film déposé, de plus, le contrôle est assez évident. Cette technique comporte deux techniques :

- **Dépôt par évaporation sous vide :**

Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur un substrat (figure 5). La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, la distance le creuset et le substrat et le coefficient de collages espèces évaporées sur le substrat.

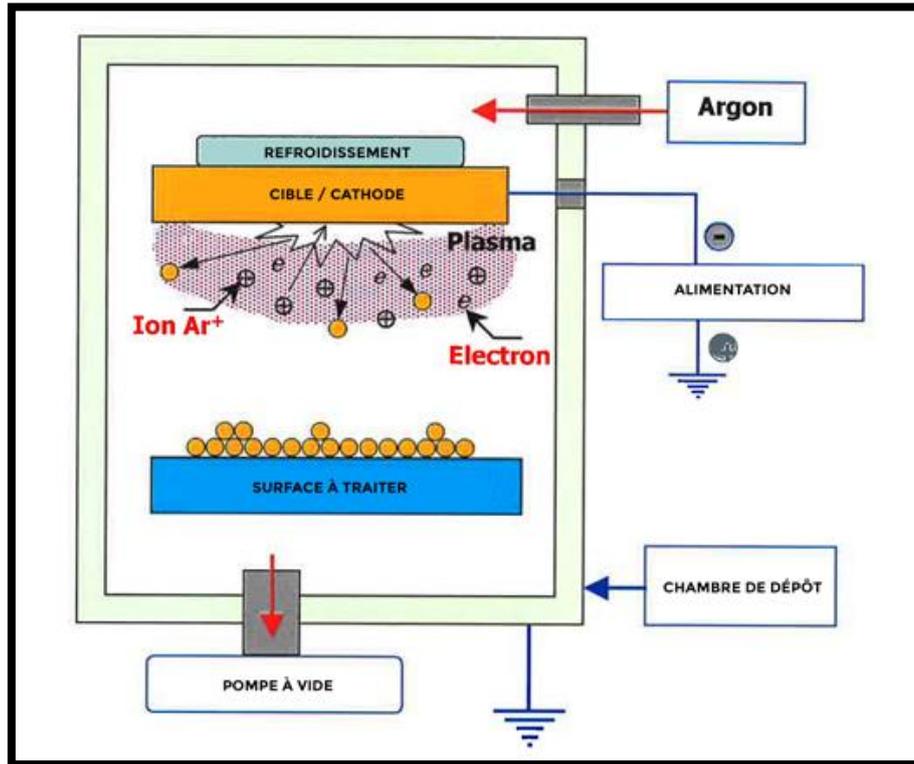


Figure 5. Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

Un système d'évaporation sous vide est composé de :

- **Évaporation thermique:**

Cette technique consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène) (figure 6). Le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats [36].

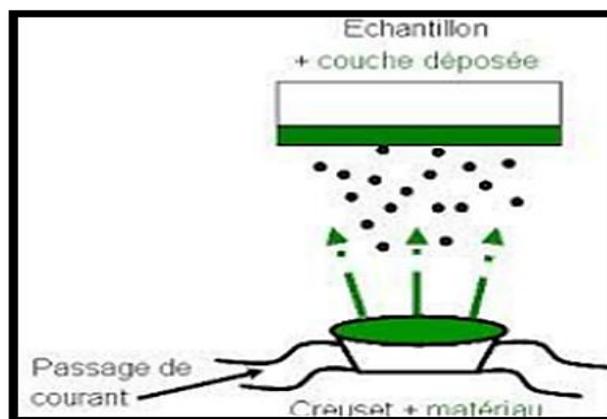


Figure 6. Principe d'évaporation thermique.

- **Pulvérisation Cathodique (Sputtering):**

C'est une technique de dépôt de couches minces qui permet la synthèse de plusieurs matériaux par application d'une différence de potentiel entre la cible (figure 7) et les parois du réacteur [37]

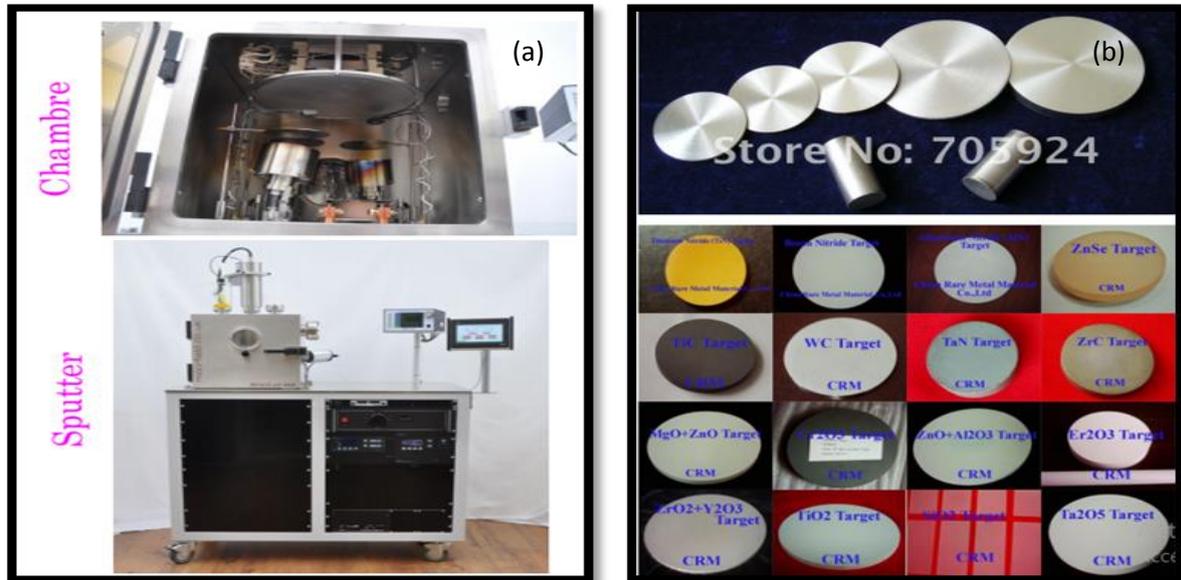


Figure 7. (a) appareil de dépôt « sputting », (b) les cibles utilisés

→ Selon le générateur utilisé dans l'équipement, nous distinguons deux types :

- ✓ **Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC) :** dans ce cas, la tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts des couches métalliques ou semi-conductrices. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, si cette dernière est isolante, la charge positive qui y paraît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC pour les dépôts de couches conductrices ou semiconductrices seulement [38].
- ✓ **Pulvérisation cathodique Radio-fréquence (RF):** C'est la technique de dépôt que nous avons adopté pour élaborer nos couches. Une description détaillée sera fournie dans le chapitre 3.

La figure 8 ci-dessous montre les différentes techniques physiques et chimiques utilisées dans l'élaboration des couches minces.

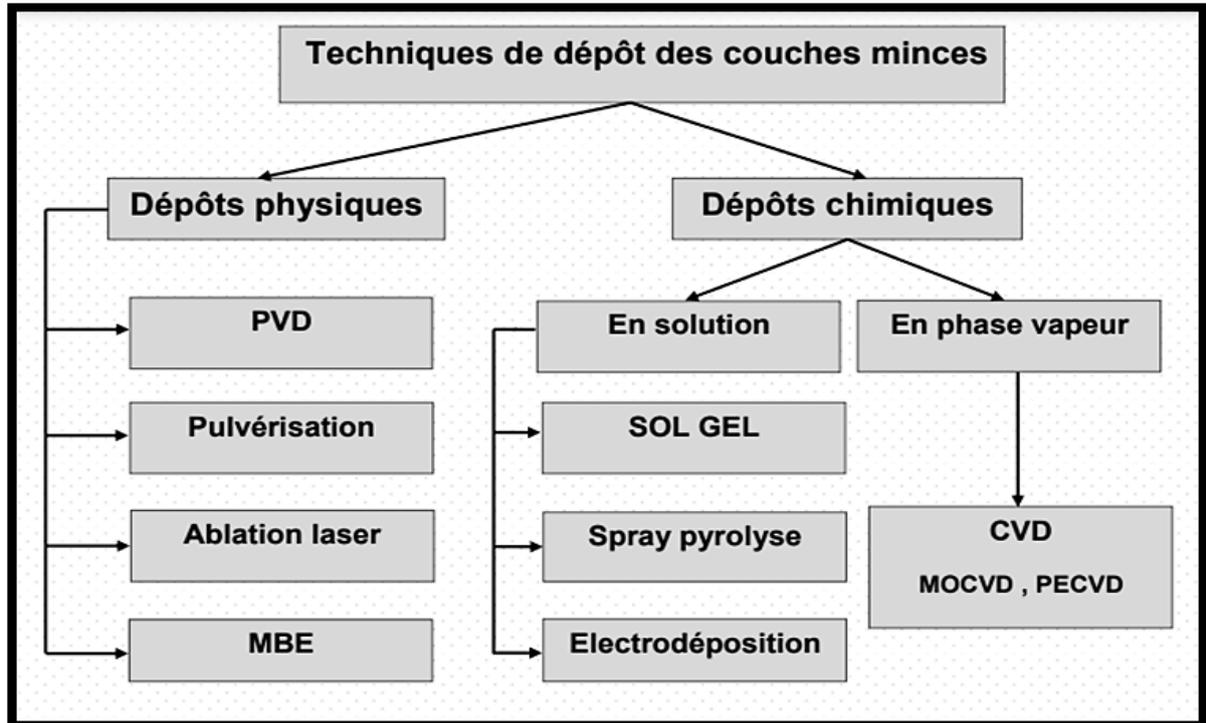


Figure 8. Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces

1.1.7 Le choix du procédé de dépôt des couches minces:

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants [39]:

- Le milieu liquide ou atmosphérique (gaz, liquide...).
- Les réactifs utilisés (nature, concentration...)
- Le substrat (nature, température...).

On peut dire par conséquent que le choix de la technique de dépôt est lié aux plusieurs facteurs:

- La nature du matériau à déposer,
- La vitesse de dépôt désirée,
- Les contraintes imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt,
- L'adhérence et l'état de surface du matériau déposé,
- La forme et le type de substrat,
- La pureté du matériau envisagé,
- Les considérations écologique,
- La reproductibilité et le coût de la réalisation. [40]

1.1.8 Les différents types de substrats :

Un substrat est le support sur lequel une couche va être développée suite au phénomène de condensation de la matière. D'après la littérature, nous distinguons une diversité du substrat à savoir leurs types de cristallisation :

1.1.8.1 Les substrats monocristallins

Un monocristal ou substrat monocristallin est un matériau solide constitué d'un unique cristal (maille cristallographique), formé à partir d'un seul germe [41].

- ❖ **Le silicium monocristallin** : Désigne un matériau dont les atomes sont structurés de façon ordonnée et qui est utilisé dans la fabrication de cellules PV.

1.1.8.2 Les substrats polycristallins

Un polycristal ou substrat polycristallin est un matériau qui se forme par poly petits cristaux qui sont appelés cristallites, ils sont distingués par une variation d'orientation cristalline [41].

- ❖ **Silicium polycristallin** : Désigne un matériau utilisé dans la fabrication de cellules PV composé d'une multitude de cristaux appelés cristallites. Les atomes sont rangés de façon ordonnée dans chaque cristal.

1.1.8.3 Les substrats amorphes

Un substrat amorphe est une substance dans laquelle les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance,

- ❖ **Les verres** : représentent la majorité des solides amorphes. Ils sont le plus souvent obtenus par refroidissement d'un liquide n'ayant pas pu cristalliser.
- ❖ **Silicium amorphe** : Désigne un silicium qui n'est pas cristallin c'est à dire dans lequel les atomes ne sont pas rangés d'une façon ordonnée. Il est utilisé dans la fabrication de cellules solaire à couches minces [42].

1.2 L'application mécanique de la couche Nitrure de titane TiN

1.2.1 Définition de nitrure de titane :

Le nitrure de titane TiN est un composé chimique formé par les éléments titanes et azotes, ce composé solide présente un éclat métallique doré caractéristique. C'est un matériau céramique qui se distingue par sa haute dureté et sa résistance élevée à la corrosion [43,44], ce qui explique ses importantes applications industrielles, de plus, il présente des conductibilités thermiques et électriques élevées [45,46]. Son coefficient de dilatation thermique est voisin de celui de l'acier [47]. Il est couramment utilisé dans l'industrie comme revêtement des outils de coupe. L'ensemble de ses propriétés particulières favorisent son utilisation dans la conversion photo thermique de l'énergie solaire [48] et conduisent également à son application comme couche anti-usure sur les outils [49], Il a été utilisé aussi dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion [50]. Il faut noter que le TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il représente 90% du marché [51].

1.2.2 Propriétés du nitrure de titane :

1.2.2.1 Structure cristalline :

Le nitrure de titane se cristallise dans un système de type NaCl [52] : les atomes de titane forment un réseau cubique à face centrée et les atomes d'azote sont localisés dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille, voir figure1. Son groupe spatial est le Fm3m (225) et son paramètre de maille vaut 0,4241 nm, pour le TiN stoechiométrique.

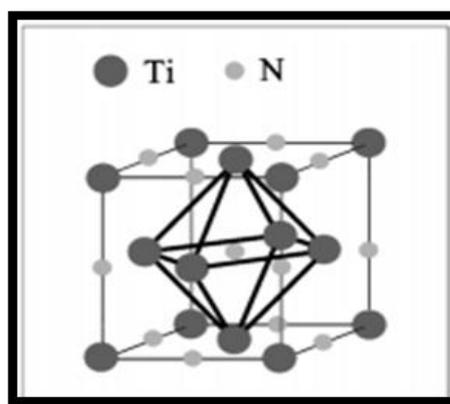


Figure 9. réseau cristallin du TiN [53].

1.2.2.2 Propriétés chimiques :

Le nitrure de titane est chimiquement inerte. Il ne présente les premiers signes d'attaque qu'à des températures supérieures à 600 °C dans l'air [54], et ne s'oxyde vraiment que dans

une atmosphère saturée en oxygène O₂ ou en dioxyde de carbone CO₂ à plus de 1 200 °C [54]. Dans un bain d'hydroxyde de sodium NaOH chauffé, il se dissocie avec émission d'ammoniac NH₃. Il résiste à froid à l'acide chlorhydrique HCl, à l'acide sulfurique H₂SO₄, à l'acide nitrique HNO₃ et à l'acide fluorhydrique HF ainsi qu'à l'hydroxyde de sodium, cependant, ils montrent une agressivité sur TiN à chaud [55].

1.2.2.3 Propriétés électriques :

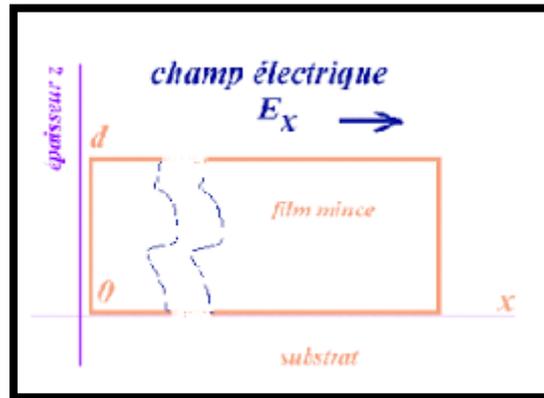


Figure 10. Les propriétés électriques [56]

- **La conductivité électrique** : d'après la littérature, le TiN a une bonne conductivité électrique qui permet aux charges électriques à se déplacer librement et de coup un bon passage d'un courant électrique [57], montre une résistivité électrique de 20 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)[58].
- **La résistivité électrique de TiN** : symbolisée par (ρ), elle représente sa capacité de stopper la circulation du courant électrique. Elle est exprimée en ohms-mètres ($\Omega \cdot \text{m}$). le TiN montre une résistivité électrique de 20 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)[58].
- **La conductivité thermique de TiN** : est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à diffuser la chaleur dans les milieux sans déplacement macroscopique de la matière [59]. C'est le rapport de l'énergie thermique (quantité de chaleur) transférée par unité de temps. Il a également une conductivité thermique de 29,3 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, [60]

1.2.2.4 Propriétés mécaniques et tribologiques :

- **Dureté** :

Les matériaux ayant une haute dureté caractéristique, généralement sont caractérisés par une haute énergie de liaison, faibles longueur de liaison, et un haut degré de liaison de valence

[61]. En titre d'exemple : entre les deux composés TiN, et TiO qui ont la même structure cristalline (B1-NaCl) et des paramètres de réseau similaires [62], mais le degré de covalence diminue quand l'élément non métallique change de N à O. Par conséquent la dureté décroît de 2000 Kg/mm² pour TiN et à 1000Kg/mm² pour TiO [63].

Techniquement, la diminution de la contribution de liaison de valence, ce n'est pas la seule interprétation bibliographique envers cette diminution de la dureté, mais aussi l'effet du nombre d'électrons de valence sur la densité des orbitales de plus, les propriétés thermodynamiques (l'enthalpie, l'énergie de surface, l'entropie de vibration) influent sur la dureté [64].

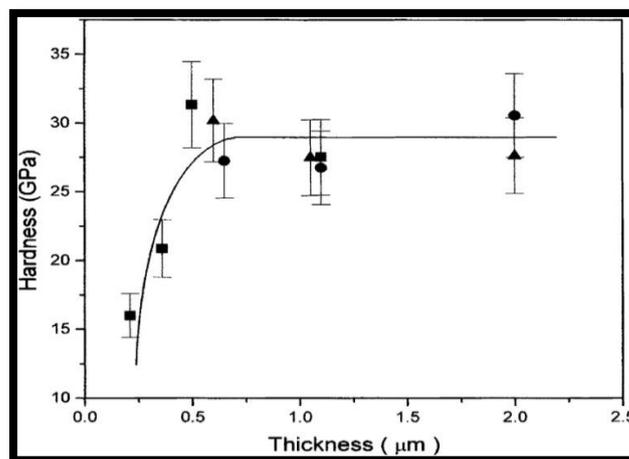


Figure 11. Dureté en fonction de l'épaisseur des films de TiN [65].

- **Résistance à l'usure :**

Techniquement, différents protocoles sont évoqués pour caractériser la résistance des revêtements :

- Le test "pion sur plan" consiste à faire tourner, sous une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue.
- Le "fretting" et le "frottement alternatif" sont deux tests moins agressifs qui permettent d'étudier la réponse d'un échantillon à un frottement linéaire alternatif.
- L'essai de "scratch test" consiste à rayer la pièce à l'aide d'une pointe diamant sous une charge croissante et à déterminer les charges nécessaires pour lesquelles apparaissent les premières fissures puis l'écaillage du revêtement.

Techniquement, l'usure est quantifiée par la quantité de la matière usée ou le taux d'usure par rapport à la charge appliquée et à la distance parcourue (mm³ /N.m). il faut noter donc que

ces tests caractérisent la durée de vie des matériaux. Ils permettent également de déterminer le mécanisme de l'usure.

D'après la littérature, un film TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur de trois à quatre par rapport au substrat seul [66]. Cependant, la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [66,69, 71,72], qui peut être significativement accrue en intercalant une couche de titane métallique entre le substrat et TiN [69]. En outre, cette sous-couche métallique permet d'améliorer la tenue à la corrosion [73,74].

- **Coefficient de frottement :**

Les revêtements TiN sont également bien connus pour leur oxydation rapide dès que la température dépasse 500°C [67, 68,70]. Pour une hygrométrie particulière, l'oxyde de titane TiO_2 formé agit comme un lubrifiant qui réduit significativement les propriétés tribologiques, plus particulièrement le coefficient de frottement [67,69, 75,76]. Il s'agit de phénomène d'autolubrification. On peut expliquer ça par l'augmentation de la température au cours du frottement et avec la présence de l'oxygène le TiN s'oxyde en TiO_2 qui est moins résistant à l'abrasion [69]. Cependant, une telle expérience réalisée mais dans un milieu non oxydant (N_2) montre par contre, un coefficient de frottement constant.

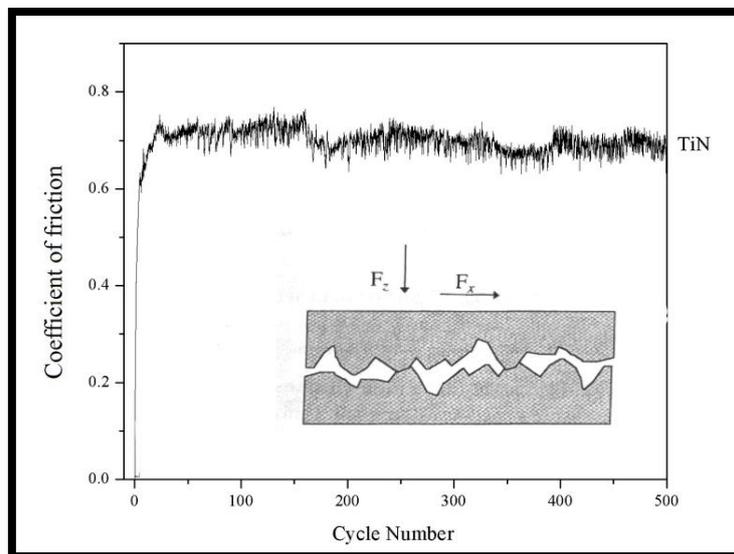


Figure 12. Coefficient de frottement de film TiN [77]

1.2.3 Traitement thermique des films :

Expérimentalement, il faut souligner qu'après l'opération de dépôt, les couches minces sont souvent amorphes. Donc, Il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique ou un recuit approprié, ce dernier permet d'une part d'éliminer les espaces organiques résiduelles après le séchage, et d'autre part la densification et la cristallisation du matériau [78]. En effet, la température de recuit dépend généralement du matériau élaboré, il comprise entre 300 °C et 1400 °C.

1.2.4 Les différentes applications du nitrure de titane :

Suite aux propriétés remarquables, il n'est pas étonnant que le nitrure de titane représente un potentiel technologique très attractif et qu'il soit utilisé pour de nombreuses applications, aussi bien sous forme de couches minces (épaisseur inférieure au micron) que de revêtements plus épais.

1.2.4.1 La microélectronique :

Le nitrure de titane est couramment utilisé en microélectronique comme des barrières de diffusion au sein de la miniaturisation des dispositifs électroniques. En effet, la métallisation des circuits intégrés et des transistors MOS est généralement assurée par des dépôts d'aluminium et de cuivre [79], ou plus rarement d'or [80], du fait de leur excellente conductivité électrique [81] et de leur bonne adhérence sur SiO₂. Afin d'empêcher la diffusion entre ces métaux et le silicium, lors de l'élaboration ou de l'utilisation, il est nécessaire d'introduire une barrière nitrurée [82,83], généralement en nitrure de titane qui est le matériau le plus conforme pour jouer ce rôle grâce à sa très bonne conductivité électrique, son adhérence et sa stabilité chimique [84,85]. Dans le même volet, le TiN est exploité également dans la conception d'autres dispositifs électroniques comme les électrodes de grilles dans les transistors MOS [86, 87], les diodes Schottky à faible barrière de potentiel [88], les couches d'accrochage pour les plots d'interconnexions [89] et les contacts de faibles diamètres [90].

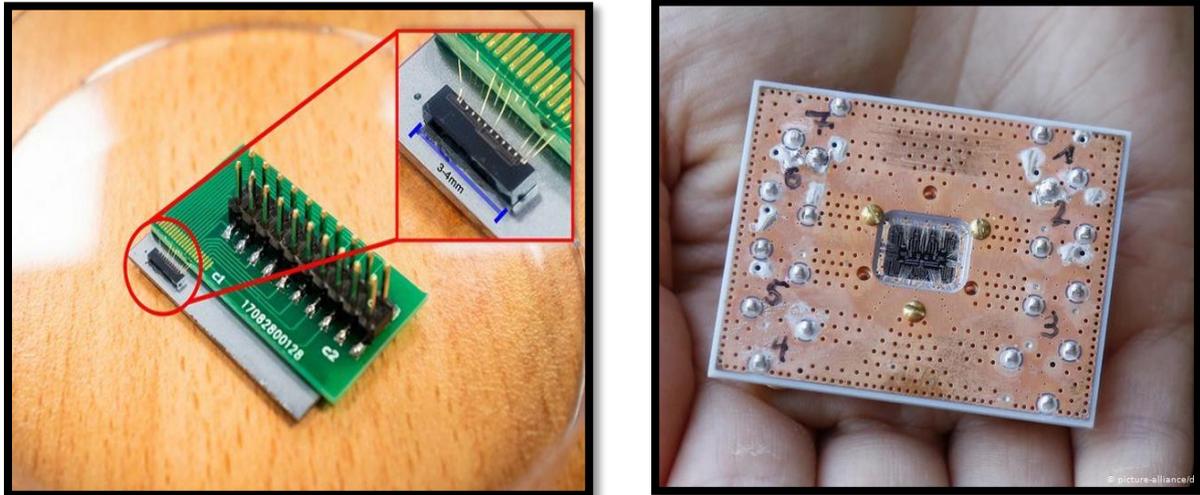


Figure 13. des images sur les applications microélectronique

1.2.4.2 L'optique et la bijouterie :

Les propriétés optiques de TiN amorphes sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière autant que des couches antireflets [91, 92,93], la protection contre les rayures de surfaces vitrées et la conversion photo thermique de l'énergie solaire à haute température. Le nitrure de titane étant de couleur jaune doré lorsqu'il est proche de la stœchiométrie, il est répandu en bijouterie ou il remplace l'or [93,94]. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion sont des atouts supplémentaires [95].

Le nitrure de titane est aussi utilisé comme une barrière de diffusion de l'oxygène pour les enceintes à ultra-vide [96]. En effet, Ces chambres sont en général conçues à partir d'un acier perméable à l'hydrogène de l'atmosphère extérieure [97] ce qui dégrade considérablement le vide limite. Un revêtement sous forme de couche mince de TiN, réduisant la diffusion de l'hydrogène à travers les parois, donne de bien meilleurs résultats que les autres techniques telles l'électro polissage ou le nettoyage par décharge [92],

1.2.4.3 Les applications mécaniques :

Le nitrure de titane est le matériau le plus utilisé dans les applications mécaniques (usinage, emboutissage, propriétés tribologiques), c'est un matériau polyvalent selon les applications utilisées [98]. Une couche de revêtement et de protection en TiN permet particulièrement aux outils de coupe d'augmenter leur performance, leur durée de vie, leur résistances à l'usure et à l'abrasion [99], leur dureté [100] leurs stabilité chimique [101] et leur coefficient de frottement [102].

La réduction de la rugosité de surface est un usage très particulier de TiN [103]. L'idée est de diminuer le frottement, comme dans le domaine médical, le TiN est cultivé pour limiter le frottement sur des implants et dispositifs médicaux comme les prothèses de hanche, de genou et les outils médicaux [104].



Figure 14. Des images sur application des TiN

1.2.5 L'utilisation de l'acier inoxydable comme substrat :

1.2.5.1 La résistance à la corrosion des aciers inoxydables :

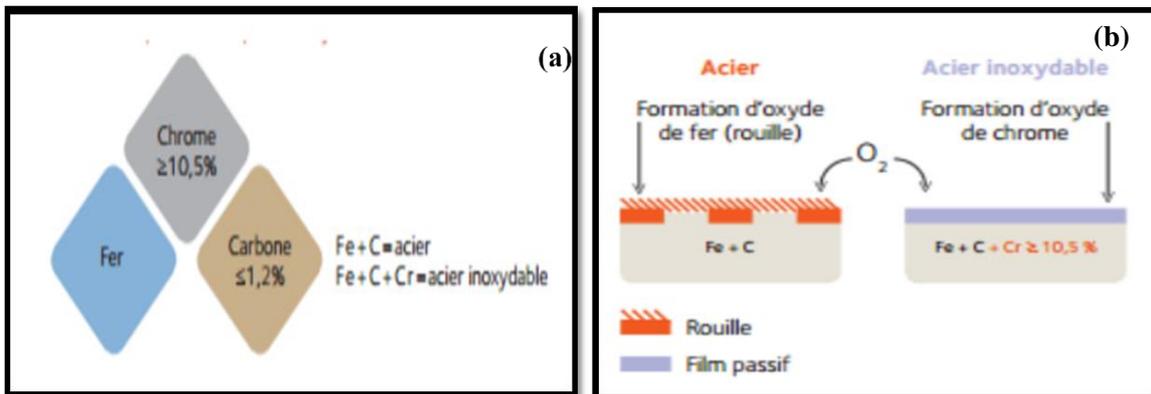


Figure 15. (a) représentation donnant la composition de base d'un acier et d'un acier inoxydable. (b) schéma illustrant la différence entre les surfaces de l'acier carbone et l'acier inoxydable.

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer contenant 10,5 % pds de chrome (figure 15) [105] ou plus. Le caractère dit « inoxydable » n'est pas dû au fait que ces matériaux ne s'oxydent pas, au contraire. Ils s'oxydent très rapidement et forment un film mince d'oxyde protecteur riche en chrome qui constitue une barrière face à la corrosion, qu'elle soit localisée ou généralisée. Le matériau ainsi recouvert devient « passif » dans des milieux agressifs. Il faut noter que ce film passif est généralement décrit comme étant composé majoritairement d'oxyde de chrome dans sa partie interne et d'oxy-hydroxydes de fer dans sa partie externe [107,108].

1.2.5.2 Les différentes nuances d'acier inoxydable :

Il existe quatre grandes familles d'aciers inoxydables correspondant à quatre microstructures cristallographiques différentes [105] :

- Les aciers inoxydables ferritiques ayant une structure Cubique Centrée (CC) dite « ferrite α ou δ ».
- Les aciers inoxydables austénitiques ayant une structure Cubique à Faces Centrées (CFC) appelée austénite γ .
- Les aciers inoxydables martensitiques ayant une structure métastable se rapprochant de la ferrite α et une composition proche de l'austénite.
- Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (communément appelés aciers duplex) ayant une structure biphasée composée de ferrite et d'austénite.

Il faut souligner que la composition chimiques et notamment l'introduction des autres éléments dans ces alliages font la différence entre les 4 familles, et donnent spécifiquement aux aciers certaines propriétés particulières. Par exemple, les éléments tels que le chrome, le molybdène, le silicium et le tungstène favorisent la formation d'une structure ferritique et sont appelés éléments « alphas » . Cependant, le nickel, le manganèse, le cuivre et le carbone conduisent à la formation d'une phase austénitique et sont dits « gammagènes ». Certains éléments d'alliage (titane, niobium) sont également utilisés pour empêcher l'apparition d'un précipité riche en chrome, ce dernier entraîne une perte de la résistance à la corrosion.

❖ Remarque :

Chaque acier de ces familles présente un compromis différent entre les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion.

→ Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons aux aciers austénitiques, en particulier les aciers 316L (un détail sur ce substrat va être fourni dans le chapitre 4).

1.2.5.3 Propriétés mécaniques des aciers inoxydables :

Tableau 1. Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable 316L [106].

Propriété	Acier inoxydable 316L
316L Structure cristalline	C.F.C
Paramètre de maille (nm)	0,3595
Point de fusion (°C)	1440
Densité	7,9
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	15
Résistivité électrique (μΩ.cm)	75
Dureté Vickers (HV)	250
Module d'élasticité (GPa)	200

Les aciers inoxydables austénitiques ont une limite d'élasticité faible et inférieure à 300 MPa, une résistance à la rupture inférieure à 650 MPa et une dureté de 250 HV (tableau 1-1), ainsi qu'un allongement à rupture d'environ 60 % à l'ambiante. Plusieurs types de durcissement sont possibles : un durcissement par solution solide, un durcissement par écrouissage ou encore par précipitation. Par exemple, un durcissement par écrouissage (laminage à froid, tréfilage) peut augmenter la résistance à la rupture jusqu'à 1500 MPa et la dureté jusqu'à 400 HV. L'acier inoxydable austénitique 316L est considéré comme une nuance austénitique très résistante à la corrosion [89].

Tableau 2. Composition typique de l'acier inoxydable 316L.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C
Composition (% pds)	16 à 18	10.5 à 13	2 à 2.5	2	1	0.03

En titre de comparaison avec les autres catégories des aciers inoxydables, les caractéristiques mécaniques des aciers austénitiques « la nuance 316L » sont considérées comme étant supérieures.

**CHAPITRE 02. TECHNIQUES
D'ELABORATION ET DE
CHARACTERISATION.**

2 Techniques d'élaboration et de caractérisation.

Nous présentons dans ce chapitre les différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons, deux axes ont été traités, la première est liée au système technologique de la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, notant les différentes particularités et propriétés du bâti dont les couches sont élaborées, ensuite une deuxième partie consacrée pour les équipements de caractérisation envisagés.

2.1 Techniques d'élaboration

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. C'est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau. Cette technique présente l'avantage de déposer en films minces toutes sortes de matériaux,

La pulvérisation est basée, donc, sur l'érosion du matériau par les ions produits au sein d'un plasma en introduisant des ions Ar^+ souvent, ces particules peuvent être très facilement accélérées par une simple différence de potentiel.

Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince [109,110]. Donc le plasma, est la base de la pulvérisation cathodique. Suivant la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat), deux méthodes de pulvérisation se distinguent :

2.1.1 Pulvérisation cathodique radio fréquence (RF) :

La fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz (d'où l'appellation RF : Radio Fréquence). Vu leur taille, les ions d'argon apparaissent immobiles par comparaison aux électrons qui ont une grande mobilité. Par conséquent, On voit en permanence la cible bombardée par des électrons. C.-à-d., elle s'autopolarise négativement. Cette tension d'autopolarisation est un paramètre important pour le dépôt car elle joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui pulvérisent la cible, donc, on peut dire que cette polarisation elle influe directement sur l'énergie et la vitesse de dépôt.

Autrement, dans le cas de la pulvérisation RF, le trajet des électrons est plus long que dans le cas de la pulvérisation DC, il en résulte un meilleur taux d'ionisation dans la première méthode où il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre de dépôt

(jusqu'à une pression de 10^{-4} mb). Contrairement à la pulvérisation en mode DC la pression des gaz ne doit pas être inférieure à 10^{-2} mb [38].

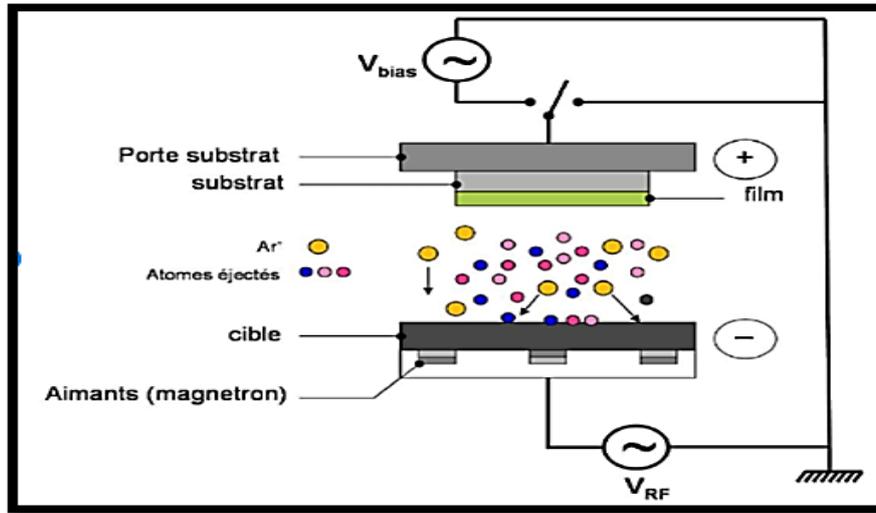


Figure 16. Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation cathodique réactive permet d'injecter au moins 2 gaz dans le bâti. Le gaz réactif réagit avec les atomes pulvérisés (dans le cas d'une forte affinité chimique entre le gaz et le métal [111]) ; par exemple le diazote N_2 permet d'obtenir des nitrures alors que le dioxygène O_2 aboutit à déposer des oxydes. En général, la pression partielle du gaz réactif est bien plus faible que celle du gaz inerte [112]. Les molécules du gaz réactif sont activées via les collisions dans le plasma en formant ainsi des espèces réactives.

Dans notre travail, un mécanisme réactionnel se déroule entre les atomes de la cible et celles des gaz injectés

- L'azote va réagir avec le titane, la molécule de gaz est d'abord dissociée dans le plasma : $N_2 + e^- \rightarrow 2N$. (équi.1)
- Ensuite, la réaction chimique entre l'azote et les atomes métalliques de titane, $Ti + N \rightarrow TiN$ (équi.2)

Ce mécanisme aura lieu sur n'importe quelle surface rencontrée : substrat, la chambre de dépôt, les parois du bâti et de la cible [113,114].

2.1.2 Pulvérisation magnétron :

Malheureusement, la pulvérisation conventionnelle présente une efficacité limitée, car l'énergie cinétique fournie est parfois suffisante qui provoquant de coup des taux de dépôt faibles. A cet effet, on utilise un aimant. Lorsqu'une particule chargée plongée dans un champ

magnétique possède une composante de sa vitesse perpendiculaire au champ, elle subit une force de "Lorentz" proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse et de l'intensité du champ [115].

Dans la configuration magnétron (fig.17), on ajoute donc un aimant afin de confiner les trajectoires des électrons secondaires près de la cible, ce qui augmentera par conséquent la quantité d'atomes étant ionisés près de la surface. La densité de plasma plus élevée entraînera un taux de pulvérisation plus élevé.

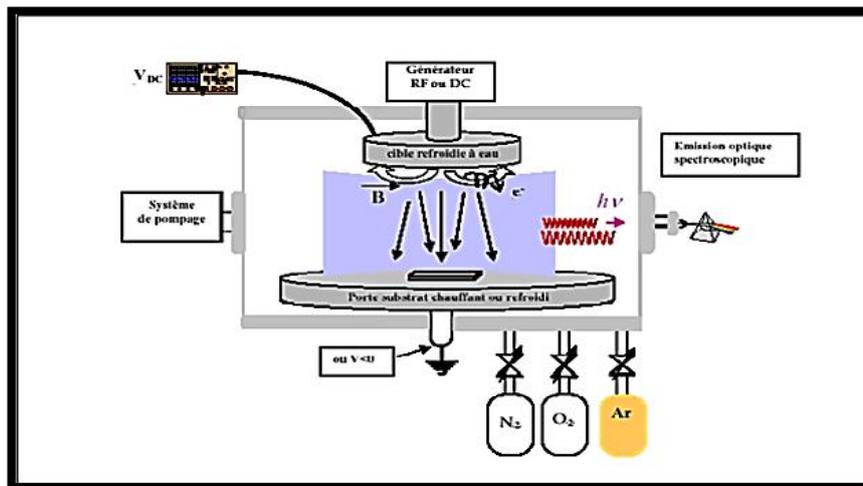


Figure 17. Réacteur de dépôt de films minces par pulvérisation magnétron.

2.1.3 Description de l'équipement utilisé :

Dans ce travail, une pulvérisation cathodique radio fréquence magnétron (figure 18) a été utilisée pour déposer les couches nitrure de titane TiN sur des substrats en acier inoxydable 316 l, les dépôts sont fait Sési de léquipe FUNMAT de l'université de Renne1

Deux pompes assurent un vide secondaire au sein de la chambre de dépôt, une pompe primaire ELNOR assure un vide primaire de l'enceinte en cas d'ouverture du SAS (allumée juste avec l'ouverture du SAS). Une deuxième pompe secondaire ADIXEN, permet de maintenir l'enceinte à une pression de 4.10^{-7} mbar (reste toujours allumée).



Figure 18. Une pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron de l'IETR sur le site de Saint Briec « PLASSYS MP 450S »

2.1.4 Cible de Titane :

La cible a été fournie par la société Neyco en France, les caractéristiques de cette cible sont figurées dans le tableau suivant :



Code	Pureté	dimensions	Epaisseur
TI2PX3MM4N	99.99%	2" (50.8 mm)	3 mm

Figure 19.Photo montre la position de la cible

2.2 Technique de caractérisation

2.2.1 Le microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'étude de la morphologie associée avec un système pour déterminer la composition chimique de la couche mince. Cette technique ne nécessite pas une préparation de l'échantillon lors de la caractérisation.

Il faut noter que l'échantillon doit être conducteur afin de permettre aux électrons chargés de se balader sur la surface. Cependant, Pour les couches minces isolantes, la métallisation est nécessaire.

Le microscope électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin accéléré par une anticathode qui balaye rectangulairement point par point la surface de l'échantillon observée à l'aide de deux bobines (Lentilles magnétiques). L'image de chaque point balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon). Un détecteur approprié est nécessaire à l'analyse de ces particules. L'image est réalisée par:

- Des électrons secondaires libérés par les atomes de l'échantillon. Cette émission de faible énergie renseigne sur la topographie de la surface de l'échantillon.
- Des électrons rétrodiffusés appartenant au faisceau incident et ayant subi des chocs avec les atomes de l'échantillon. Cette émission d'énergie proche permet d'obtenir un contraste de nature chimique du matériau analysé. Le schéma de principe du microscope électronique à balayage est montré sur la figure 20 [116].

Les films déposés sont caractérisés morphologiquement dans un microscope électronique à balayage (JOEL JSM-IT100) (figure 20.b). Ce MEB est muni par un système de Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie « EDS » pour la caractérisation chimique

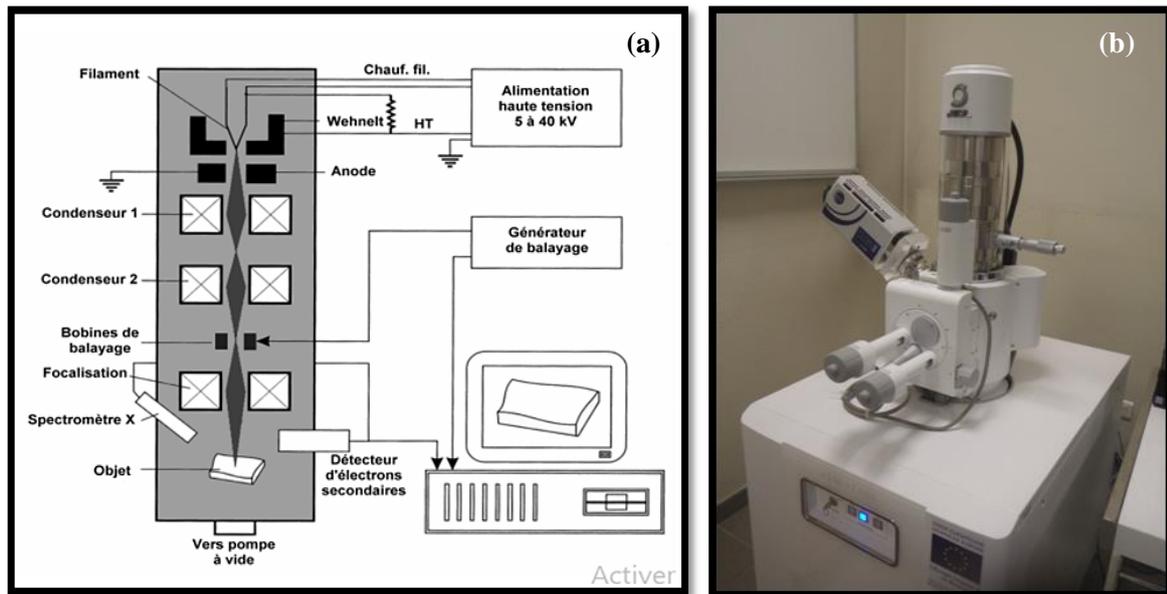


Figure 20. (a) schéma explique le principe du microscope électronique à balayage, (b) microscopie électronique à balayage utilisé pour la caractérisation morphologique

2.2.2 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) :

Associé avec le MEB, le détecteur EDS permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ $1 \mu\text{m}$ (poire d'interaction) variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et la densité du matériau. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation). Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques.



Figure 21. Spectroscopie a rayons X

Les mesures effectuées sur nos échantillons en couches minces ont été réalisées par microanalyse avec une sonde de type KEVEX implantés sur le microscope électronique à balayage (MEB) (figure 21).

2.2.3 La diffraction des rayons X

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, la diffraction des rayons X est une technique d'étude macroscopique pour la caractérisation structurale des matériaux, notamment les couches minces. Cette technique pour but de l'identification quantitative et qualitative des minéraux, elle permet d'avoir des spectres qui donnent l'intensité de la lumière diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Cette technique permet de calculer le paramètre du réseau cristallin et la taille des grains en se servant de certaines formules théoriques. [117].

La diffraction des rayons X consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon. Le rayonnement pénètre le cristal [118], il conduit à une absorption d'une partie de l'énergie et une excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

- ✓ d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,
- ✓ θ angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
- ✓ n = ordre de diffraction (nombre entier),
- ✓ λ = longueur d'onde des rayons X.

Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard JCPDS permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

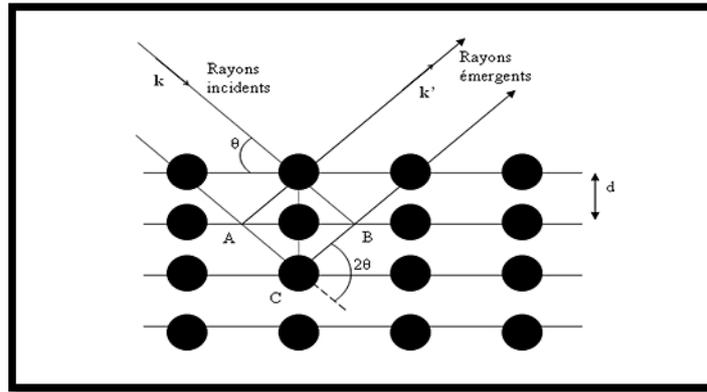


Figure 22. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance

La photo au-dessous montre un diffractomètre de type SEI FERT XRD 3003 PTS dans laquelle nos couches sont caractérisées.



Figure 23. Le diffractomètre utilisé durant ce travail

2.2.4 Propriétés électriques :

La conductivité électronique est la capacité du matériau à faire circuler un courant d'électrons. Cette propriété est liée à la quantité d'électrons libres circulés dans le matériau. Les propriétés électriques d'un film mince sont exprimées par la résistivité ou bien la conductivité électrique, la mesure de ces deux propriétés donne beaucoup d'informations sur l'état structural et électrique du système étudié. Rappelons aussi que les propriétés électriques dépendent fortement des méthodes et des conditions de préparation des couches minces, la composition chimique, l'épaisseur et la taille des grains.

2.2.4.1 Principe de la méthode des quatre pointes

Dans la méthode des quatre pointes, on applique sur le film quatre pointes conductrices fines, alignées et équidistantes, comme le montre la figure 24. A l'aide d'un multimètre, nous mesurons le courant, la tension et la résistance carrée.

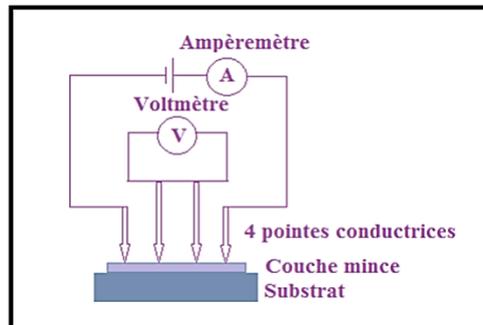


Figure 24. Le schéma de principe du dispositif des quatre pointes.

2.2.4.2 Mesure de la résistance carrée

Dans la méthode des quatre pointes, on injecte un courant continu à travers la surface extérieure du film par les deux électrodes extrêmes, comme l'indique la figure 3.28. On mesure la différence de potentiel entre les deux bornes internes. La résistance carrée est donnée généralement par l'expression [119]: $R_{\square} = C_f \cdot V/I$

Avec : R_{\square} : la résistance carrée en Ω .

En mesurant la résistance carrée R_{\square} et connaissant l'épaisseur (e) du film, la résistivité de ce dernier est donnée par [120]:

$$\rho = R_{\square} \cdot e.$$

Où ρ est la résistivité électrique du film exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}$.

D'une manière générale, la résistivité électrique des métaux est attribuée à l'interaction des électrons de conduction avec leur environnement.

La résistivité n'est pas uniforme sur l'épaisseur e , On définit alors une résistivité moyenne ρ_m

$$\text{telle que : } \rho_m = R_{\square} \cdot \frac{e}{K} \Leftrightarrow \rho_m = \frac{V}{I} \cdot \frac{e}{K}$$

K étant un coefficient sans dimension (valeur pratique : $1/K = 4.532$) [121]

U est la tension électrique (mV)

I est la courant électrique (mA)

2.2.4.3 La technique de quatre pointes :

Cette méthode nous permis de déduire à partir des mesures électriques tel que : la conductivité électrique et la résistivité des spécimens étudiés. Pour connaître la résistivité des couches minces que nous avons déposé par spray ultrasonique, nous avons utilisé un bâti de mesure quatre pointes nommé aussi méthode de Van Der Pauw. Van Der Pauw a proposé une méthode expérimental pour déterminer la résistivité dans un échantillon de forme quelconque (Figure 25) :

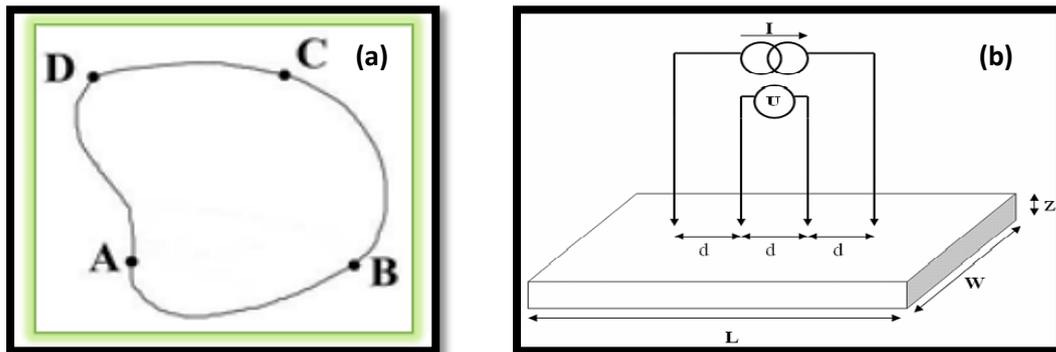


Figure 25. (a) Echantillon de forme comportant quatre contacts. (b) Schéma de principe de la Méthode des quatre pointes

Prenons cet échantillon de forme quelconque, d'épaisseur d et de résistivité ρ (en Ω/cm). Sur les bords de cet échantillon quatre contacts A, B, C et D de très petite taille. On définit la résistance $R_{AB\ CD}$ comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B et de façon similaire la résistance $R_{BC\ DA}$. [122, 123]

2.2.5 Caractérisation mécanique :

2.2.5.1 Notion de la dureté :

La dureté est la résistance superficielle d'un corps à la déformation plastique locale provoquée par la pénétration d'un autre corps plus dur [124]. La dureté est une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration [125].

2.2.5.2 Principe de l'essai de dureté :

L'essai de dureté permet de déterminer la dureté superficielle des métaux. Il consiste à enfoncer un pénétrateur dont la charge appliquée est constante, la forme et les dimensions de

pénétrateur se varie en fonction du type d'essai et aussi le métal à tester. La mesure de la surface ou la profondeur de l'empreinte laissée représente la dureté du matériau,

De très nombreux essais d'évaluation de la dureté ont été proposés. Les plus courantes et les plus familières sont :

- Essai Brinell – HB
- Essai Rockwell C – HRC
- Essai Rockwell B – HRB
- Essai Vickers - HV

2.2.5.3 Essai de la micro-dureté Hv :

Cette méthode a le même principe de la méthode standard, elle permet de résoudre de nombreux problèmes tels que: la mesure de la dureté des couches minces, l'évaluation de l'érouissage local, l'exploration d'alliages à phases multiples [126,127].

La micro-dureté (Hv) est calculée en mesurant les longueurs des 2 diagonales d'une empreinte laissée par l'introduction d'un pénétrateur diamant pyramidal à une charge donnée dans un matériau, les charges utilisées varient entre 10 g et 200 g.

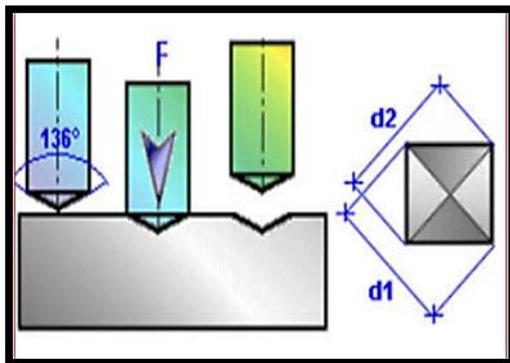


Figure 26. Principe de l'essai Vickers

Elle est calculée e à l'aide de la formule suivante :

$$Hv = \frac{F \sin(136)}{D^2} \quad D = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Où F est la charge appliquée en kgf

D, la diagonale de l'empreinte en millimètres.

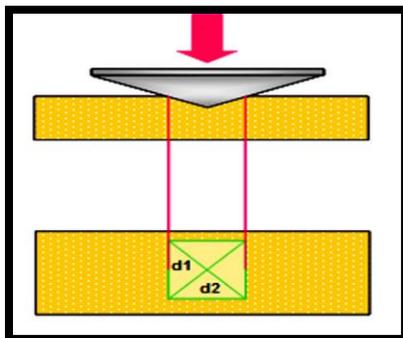


Figure 27. L'essai de dureté

3.2.2.1. La nanoindentation

La nanoindentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux et plus particulièrement les films minces, l'essai de nanoindentation consiste, à enfoncer sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable qui peut avoir différentes formes géométriques. Le but est d'avoir la force et la profondeur d'indentation (figure 28),

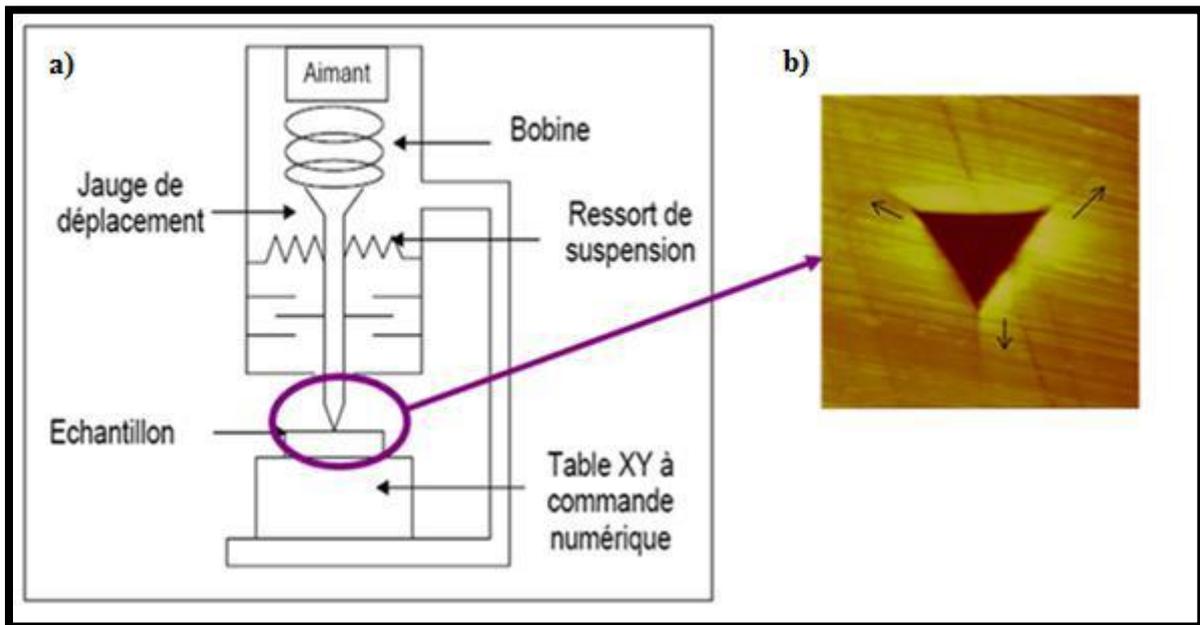


Figure 28. (a) Schéma du système de nanoindentation, (b) empreinte d'indenteur Berkovich.

- **La courbe de l'indentation [128]**

La pénétration de l'indenteur dans la matière conduit à la courbe de charge qui rend compte à la fois des contributions élastique et plastique du matériau. Le retrait de l'indenteur est associé à la courbe de décharge où seule la restitution élastique du matériau intervient. Au cours de ce cycle, plusieurs distances sont estimées (figures 29) :

- h_{total} est la profondeur à charge maximale.
- $h_{contact}$ est la profondeur au cours de laquelle le matériau est au contact de l'indenteur.
- h_{final} est la profondeur de l'empreinte, évaluée sur la courbe de décharge à force nulle.

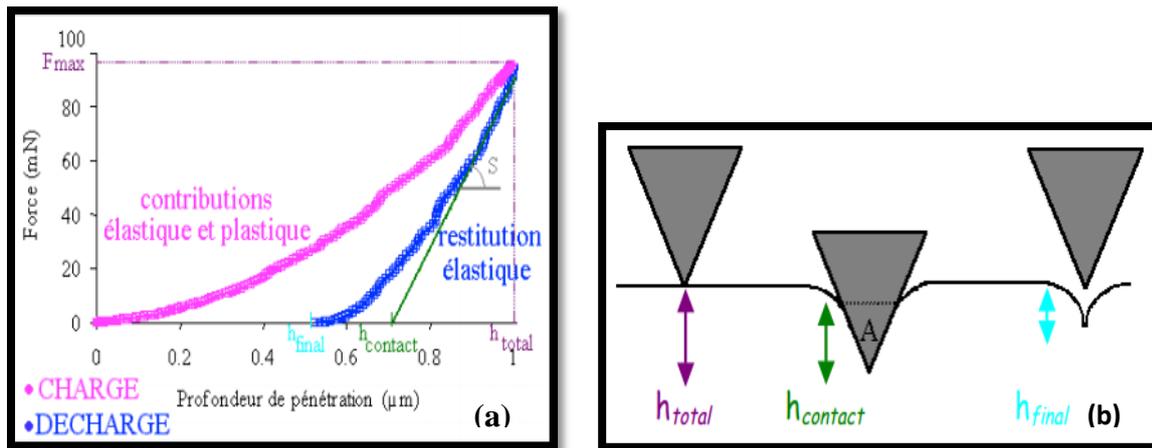


Figure 29. (a) courbes d'indentation, (b) différents type profondeur d'indentation [128,129]

CHAPITRE 03. Résultats et discussion

3 Introduction

L'objectif de ce travail est de développer un système de revêtement afin de renforcer l'aptitude de l'acier inoxydable contre la corrosion et la dégradation, en effet, nous cherchons à investiguer un système de bicouche nitruré déposé sur un substrat en Inox 316. Comme première partie, nous soulignons sur le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration de nos couches TiN, les différentes techniques de caractérisation occupent essentiellement la seconde partie de cette étude,

→Le schéma suivant représente le système réalisé dans ce travail :

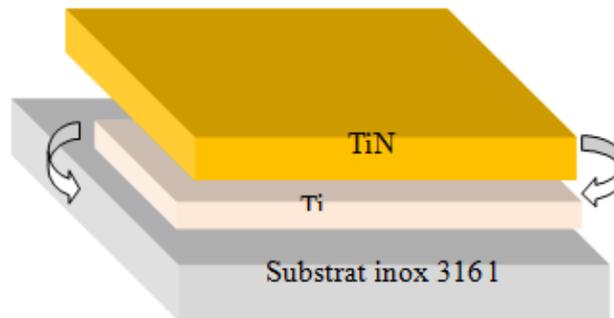


Figure 30. La superposition des deux couches Ti et TiN sur le substrat Inox

3.1 La présentation des substrats utilisés :

Les substrats Inox 316l sont des substrats commerciaux avec un aspect gris brillant, il est distingué par une faible quantité de molybdène ajoutée, pour une supplémentaire résistance à la corrosion. Une fine couche d'oxyde de chrome et éventuellement d'oxyde de molybdène est ajoutée comme protection antirouille La figure31 ci-dessous montre la forme et la rugosité de surface d'Inox 316l

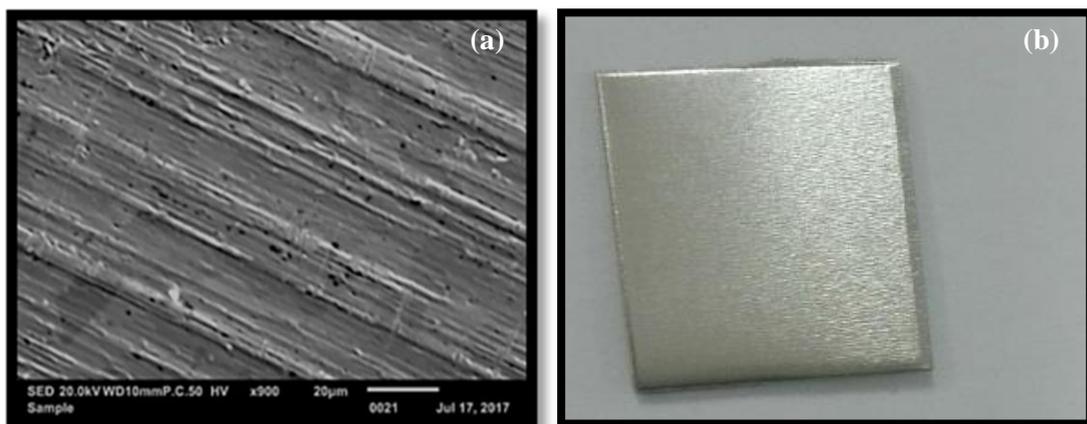


Figure 31. (a) Image MEB montre la rugosité de la surface, (b) Photo du substrat Inox 316l

3.1.1 L'état polissage de substrat Inox316 L :

Le polissage est un procédé d'usinage par abrasion qui vise à établir au substrat une micro-géométrie net avec une finition (état de surface) lisse avec moindre de rugosité micrométrique.

3.1.2 Nettoyage des substrats

Il faut noter que la qualité du dépôt des échantillons dépend essentiellement de la propreté et de l'état de surface du substrat. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont désirables pour la bonne adhérence de la couche, le protocole suivant a été adopté :

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène.
- Nettoyage avec le méthanol.
- Séchage des échantillons.

Toutes ces opérations se font dans un bac à ultrason pendant une durée de quelques minutes pour chaque étape. Cette séquence précède directement le dépôt des couches

3.1.3 Composition chimique du substrat Inox 316 l

La composition chimique de l'inox 316l utilisé est estimée par des pourcentages atomiques. On remarque que plus de 85% de la matière est occupée par les deux éléments le fer Fe et le chrome Cr. Aussi une faible quantité de Mo est observée.

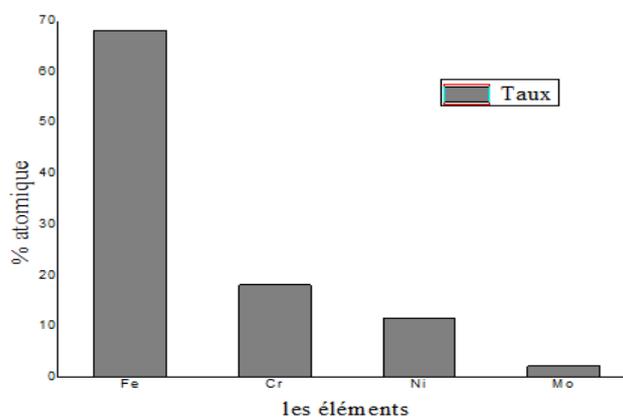


Figure 32. Diagramme de composition chimique de substrat inox 316l

3.1.4 Résistances mécaniques moyennes

Selon le tableau suivant, on note que les aciers inoxydables 316l ont une faible limite d'élasticité environ 200 MPa.N/mm², et une résistance à la rupture qui comprise entre 500 MPa.N/mm² et 700MPa.N/mm². Donc on conclue qu'Inox 316l a une bonne résistance mécanique.

Tableau 3. Les valeurs des résistances mécaniques [130, 131]

R (MPa.N/mm ²)	Re (MPa.N/mm ²)
500-700	200 mini

3.1.5 Les propriétés cristallines du substrat Inox 316l

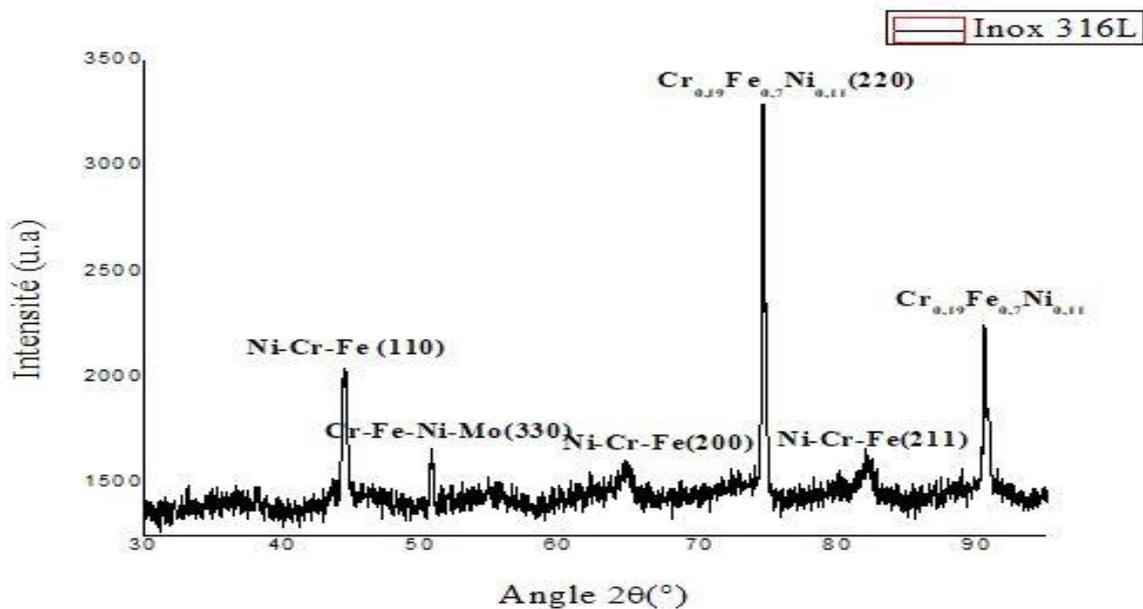


Figure 33. Diagramme de diffraction des rayons X du substrat Inox 316L

Sur le plan de cristallographique il y a 6 pics qui sont présents sur le diagramme DRX présenté au-dessus (figure 33). On observe que il y a deux pics diffractés dans les angles 74.66° et 90.69°, les pics sont indexés selon les plans (220) et (311) à partir la fiche JCPDS 33-0397 de Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}. Cependant, les trois pics diffractés en environ 44.46°, 64.78° et 82.1° correspondents aux plans (110), (200) et (211) d'après la fiche JCPDS 35-1375 du Ni-Cr-Fe. Concernant le pic apparu à 50.7°, il est indexé selon le plan (330), ce plan est en bon accord avec la fiche JCPDS 06-0676 du Cr-Fe-Ni-Mo. On peut dire d'après l'interprétation des pics diffractés sur le diagramme que le substrat d'Inox 316l présente une structure polycristalline.

CHAPITRE 03. RESULTATS ET DISCUSSION

Les fiche JCPDS dont les détails cristallographiques (entourés en rouge) qui correspondent aux pics diffractés sont présentées en bas :

33-0397		Wavelength= 1.54056			
Cr _{0.19} Fe _{0.7} Ni _{0.11}		2θ	Int	h	k l
Chromium Iron Nickel					
		43.582	100	1	1 1
		50.791	45	2	0 0
		74.697	26	2	2 0
		90.694	30	3	1 1
		95.965	12	2	2 2
		118.156	3	4	0 0
Rad.: CuKα λ: 1.541880 Filter: Mono d-sp: Diff.					
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:					
Ref: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1982)					
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (225)			
a: 3.5911(1)	b:	c:	A:	C:	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 7.950	Dm:	SS/FOM: F ₆ = 57(.0177 , 6)			

(a)

06-0676		Wavelength= 1.7902			
Cr-Fe-Ni-Mo		2θ	Int	h	k l
Chromium Iron Nickel Molybdenum					
		44.321	20	3	2 1
		47.579	10	4	0 0
		50.665	100	3	3 0
		53.607	40	4	2 0
		56.439	50	3	3 2
		59.170	30	4	2 2
		61.839	40	5	1 0
		78.866	40	6	1 1
		88.567	40	4	4 4
		90.903	30	5	5 0
		95.629	80	7	2 1
		105.166	50	6	5 1
		109.957	20	7	4 1
		112.584	20	8	2 0
		117.882	70	6	6 0
		120.303	40	7	5 0
		125.909	30	7	5 2
		128.808	10	8	4 0
		131.845	20	9	1 0
		142.133	20	6	6 4
		146.080	70	9	3 0
Rad.: CoKα λ: 1.7902 Filter: d-sp:					
Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:					
Ref: Andrews, Nature (London), 164, 1015 (1949)					
Sys.: Cubic		S.G.:			
a: 8.878	b:	c:	A:	C:	
α:	β:	γ:	Z:	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx:	Dm:	SS/FOM: F ₂₁ = 10(0.029 , 77)			

(b)

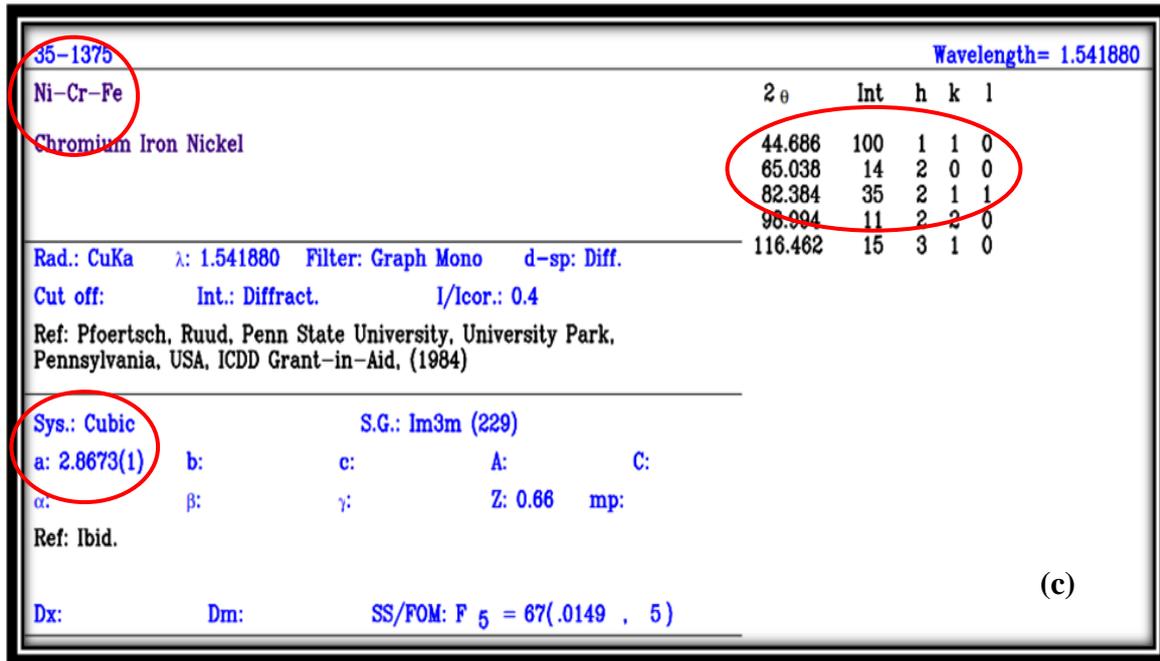


Figure 34. (a), (b), (c) Les fiches JCPDS des différentes phases cristallines apparues pour l’Inox,

3.2 Elaboration des différentes couches

3.2.1 Élaboration d’une couche d’accroche de titane Ti:

Techniquement, le dépôt de TiN sur l’Inox a marqué certains problèmes d’adhérence, pour cela, une couche d’accroche a été introduite en interface entre le substrat et le revêtement. Le dépôt de la couche d’accroche de titane a été effectué avant celui de TiN par la même pulvérisation cathodique et surtout sans sortir l’échantillon du bâti.



Figure 35. Une photo d’un film de Titane Ti avant le dépôt de TiN

La figure 36 présente la diffraction des rayons X d’une couche de Ti déposée préalablement sur un substrat monocristallin en MgO, à base de ce résultat, nous avons réappliqué les mêmes conditions de dépôt utilisées sur MgO pour investiguer une couche avec une bonne cristallisation sur l’Inox.

On remarque d’après le diffragramme au-dessus, qu’il y a une présence de trois pics de Ti selon les plans (002) (101) (004) qui sont en bon accord avec la fiche de JCPDS 44-1294 de titane.

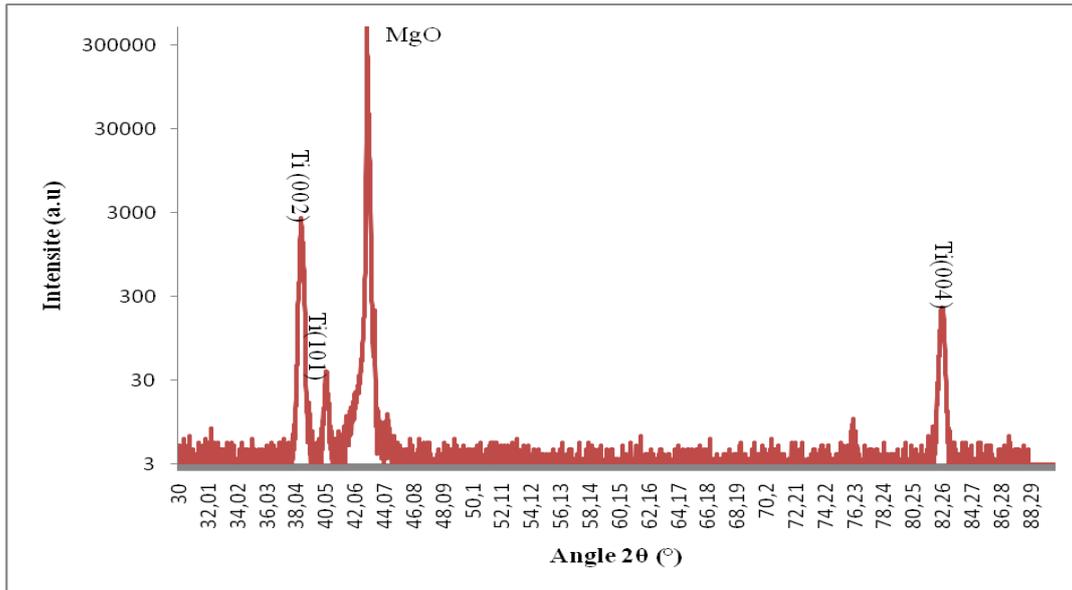


Figure 36. le graphe de DRX d'un film de Ti déposé sur MgO

44-1294		Wavelength= 1.54056				
Ti		2θ	Int	h	k	l
Titanium		35.093	25	1	0	0
		38.421	30	0	0	2
		40.170	100	1	0	1
		53.004	13	1	0	2
		62.949	11	1	1	0
		70.661	11	1	0	3
		74.157	1	2	0	0
		76.218	9	1	1	2
		77.368	6	2	0	1
		82.290	1	0	0	4
		86.759	1	2	0	2
		92.729	1	1	0	4
		102.361	2	2	0	3
		105.798	1	2	1	0
		109.042	4	2	1	1
		114.278	3	1	1	4
		119.256	1	2	1	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff. Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/lor.: 0.9 Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993)						
Sys.: Hexagonal		S.G.: P6 ₃ /mmc (194)				
a: 2.9505(1)	b:	c: 4.6826(3)	A:	C: 1.5871		
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 4.506		Dm: SS/FOM: F ₁₇ = 387(.0026 , 17)				

Figure 37. La fiche JCPDS 44-1294 qui correspond au titane.

3.2.2 Dépôt des films TiN :

Après avoir réalisé la couche d'accroche, on rallume la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sur la position de la cible de titane avec l'injection de l'azote dedans dans ce cas, plusieurs paramètres ont été variés en cours d'optimisation (température de dépôt, le taux d'azote et la puissance).

3.2.2.1 Les paramètres utilisés:

Durant le processus d'optimisation de la monocouche de nitrure de titane TiN, trois paramètres ont été fixés, et un seul varié :

→ **Variés :**

- La température du substrat : 25°C, 500°C et 700°C.

→ **Paramètres fixes :**

- Le taux d'azote 50%
- La puissance radiofréquence 200W
- Pression totale 23 mtorr

Le tableau suivant présente les paramètres de dépôt de la couche TiN sur le système Ti/Inox316l :

Tableau 4. Les paramètres de dépôt de la couche TiN

Films	Substrat	T° (°C)	N ₂ %	Puissance (W)	Pression totale (torr)
TiN-1		25			
TiN-2	Inox 316L	500	50	200	23
TiN-3		700			

❖ **Remarque :**

Les dépôts de Ti et de TiN sont successifs, l'un derrière l'autre (sans sortir l'échantillon), pour ne pas affecter la surface du titane avec de la poussière. Autrement, dans le but de préparer la cible aux dépôts, et aussi avoir la non pollution des films déposés par des atomes étrangers indésirables ; la cible de pulvérisation subit, avant chaque dépôt de Ti ou de TiN, une pré-pulvérisation de 90 min afin d'atteindre un état de surface propre

3.2.2.2 Le régime thermique :

C'est un paramètre très important pour l'élaboration des couches minces. Le système d'échauffement et de refroidissement des substrats voire les films TiN suivent un régime thermique bien défini, cependant, tous les dépôts ont subi également le même régime (la figure suivante).

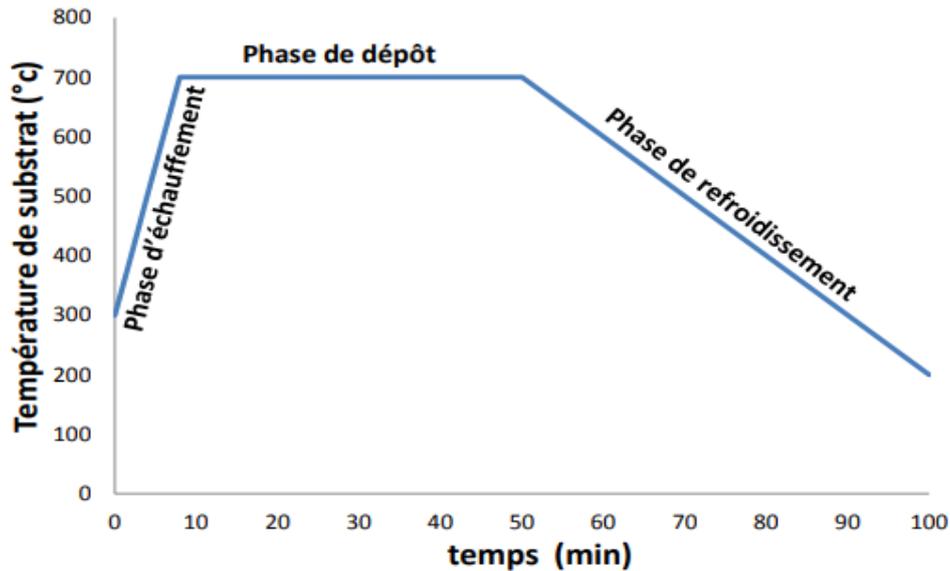


Figure 38. Le régime thermique suivi durant les dépôts de TiN

D'après la figure 38 le régime thermique comporte trois phases essentielles, qui sont:

- **La phase d'échauffement** : c'est une phase incluse dans la prépulvérisation qui est juste avant le dépôt. Elle présente la phase de l'échauffement des substrats, la température augmente par une vitesse fixe de 50°C/min.
- **La phase de dépôt** : c'est la phase où le dépôt des films s'effectue. Elle présente également le temps de dépôt de la monocouche, dont la température de dépôt reste constante.
- **La phase de refroidissement** : c'est la phase la plus particulière des phases, car elle demande un suivi régulier d'un refroidissement lent avec une vitesse de 10°C/min et aussi sous Argon,

Autrement, une mauvaise application de ce régime de refroidissement peut entraîner des contraintes résiduelles entre la couche et le substrat. Ceci provoquerait probablement des problèmes de cristallisation de la couche ou bien l'arrachement de film [132].

3.2.2.3 La couleur des couches TiN :

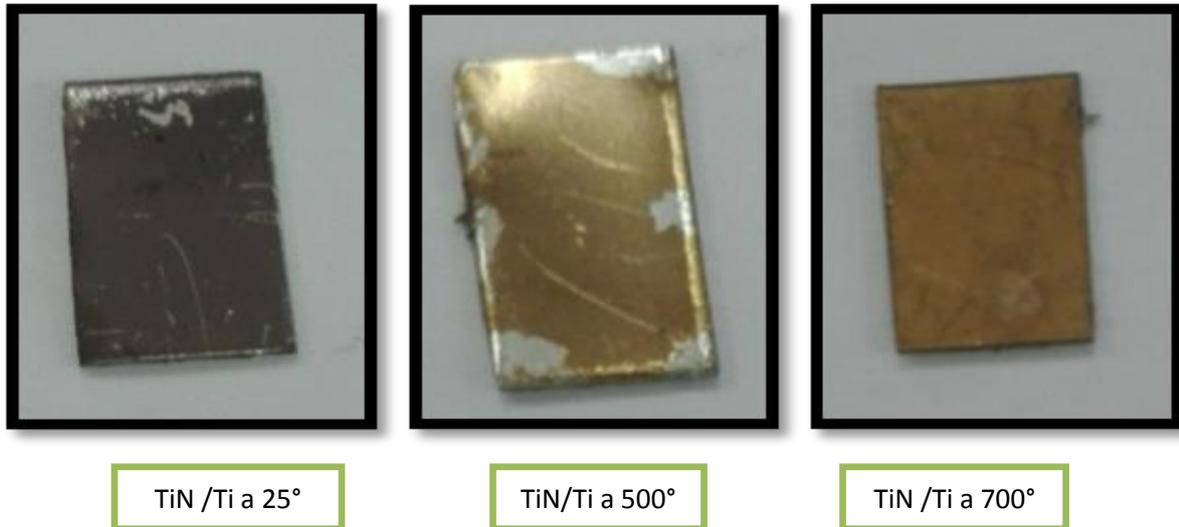


Figure 39. Photographies de toutes les couches TiN élaborées avec différence de température.

A partir des photos sur la figure 39, on observe que les couches sont relativement dorées. Nous remarquons que la couche TiN déposée à 700°C est plus dorée par rapport à la température 500°C et la température 25°C, cela confirme que l’effet température joue un rôle important sur la couleur du TiN déposé.

3.2.2.4 La vitesse de dépôt :

Pour déterminer les vitesses de dépôt des couches, nous avons utilisé traditionnelle méthode de calcul. Il s’agit simplement d’une application numérique sur la loi de la vitesse :

$$V = \frac{e}{t} \text{ (nm/h)} \quad (12)$$

- Avec : « v » la vitesse de dépôt (nm/h)
 « e » l’épaisseur de la couche (nm)
 « t » le temps de dépôt (heure)
 ✓ Epaisseur « e »

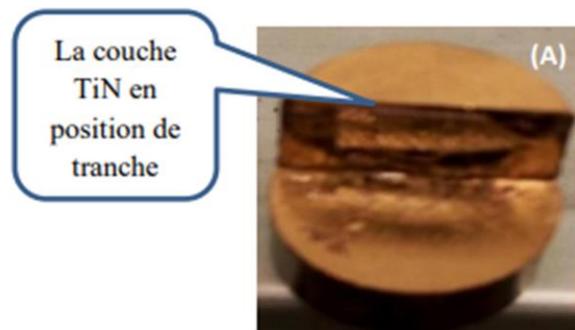


Figure 40. La position de la couche TiN

Les épaisseurs des couches TiN déposées sont mesurées à partir d’une image MEB de la tranche de la couche. C.-à-d. le film coupé est positionné dans le plot de façon à voir l’épaisseur du film associée avec le substrat [29; 30] (Figure 40)

Autrement, on remarque que la détermination de l’épaisseur des couches minces moins épaisses, n’est pas très évident car, il faut travailler également avec des grands grossissements

sur le MEB, ceci conduit à des images relativement bruitées, et par conséquent la mesure de l'épaisseur ne sera pas convaincante, à cet effet, nous avons procédé à des longs dépôts de TiN, pour avoir des images nettes avec des mesures exactes en utilisant le microscope électronique à balayage à faibles grossissements (figure 41)

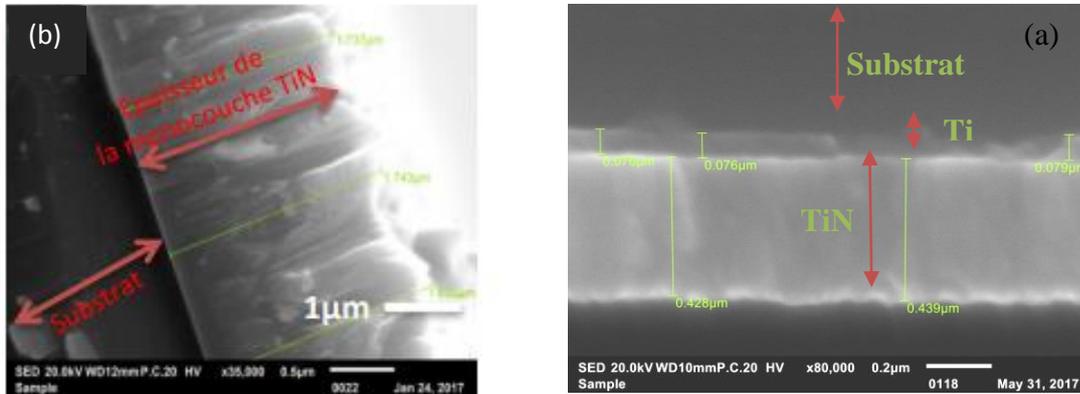


Figure 41. (a) Image MEB de la tranche pour la mesure de l'épaisseur du film, (b) la superposition de la bicouche TiN/Ti/Substrat.

❖ **Remarque :**

→ Il est conseillé même de travailler sur le microscope avec les conditions idéales (énergie de faisceau de 20 kV) pour avoir des images nettes.

→ Un chronomètre est utilisé pour calculer le temps de chaque dépôt.

Le tableau suivant représente les vitesses de dépôt obtenues en fonction des variations de paramètres de dépôt effectuées :

Tableau 5. Les vitesses de dépôt en fonction des paramètres utilisés lors le dépôt

Film	%N2	PRF (w)	T (°C)	V (nm/h)
TiN-1	50	200	25	190
TiN-2			500	220
TiN-3			700	215

Le présenté plus haut illustre l'effet de la température du substrat sur la vitesse du dépôt. On peut souligner deux phases : une augmentation de la vitesse de dépôt avec l'échauffement du substrat à 500°C, on peut expliquer ce comportement par la montée de la chaleur dans le bâti, ce qui fournit une énergie et une mobilité en plus pour les atomes de titane pulvérisés et par conséquent l'augmentation de taux de dépôt [133]. Cependant, une relative diminution de

la vitesse de dépôt a été observée après 500°C jusqu'à 700°C, elle est due probablement aux erreurs de mesures, qui sont induites à la rugosité de la couche déposée. Cette faible variation ne va pas changer de manière importante les temps de dépôts de la monocouche TiN [134].

3.3 Résultats et discussions :

3.3.1 Résultats cristallographiques:

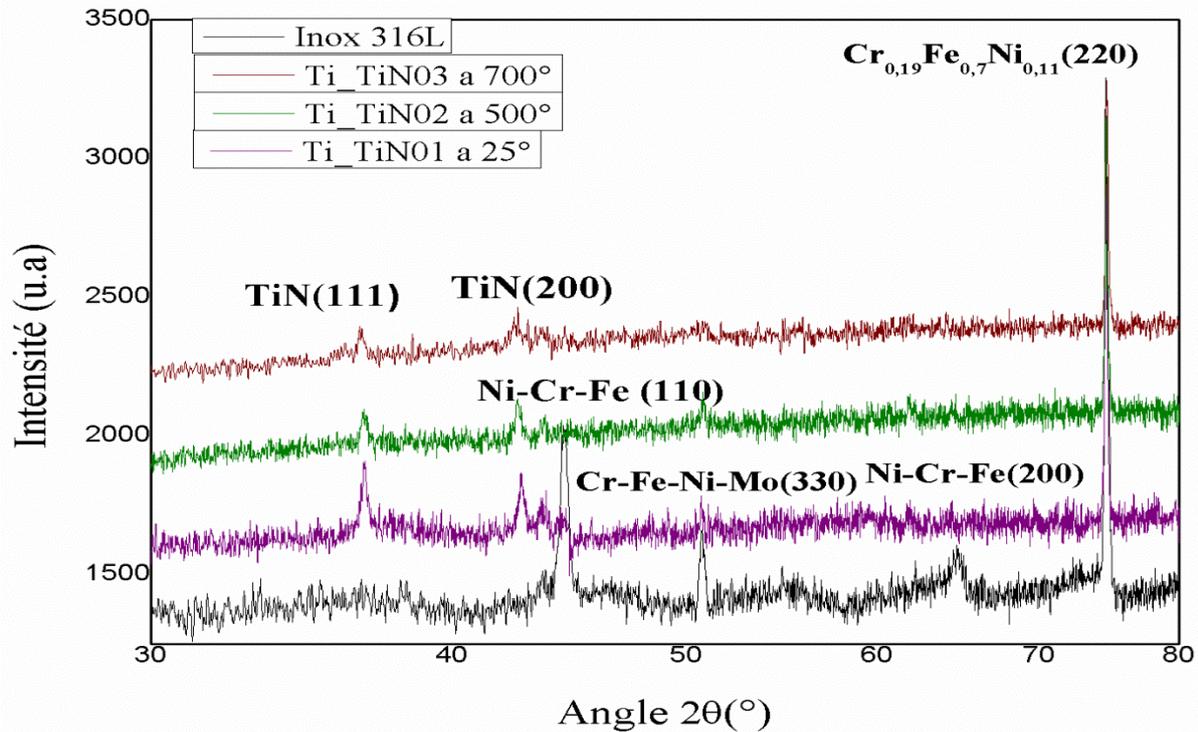


Figure 42. Les diagrammes de DRX du TiN/Ti sur le substrat Inconel 316 L

La figure ci-dessus montre les diagrammes de diffraction des rayons X de couches TiN/Ti déposées sur un substrat en acier inoxydable 316L.

Les trois graphes de la couche TiN déposée à différentes températures (25°C et 500°C et 700°C) montrent deux pics en environ 36.74° et 42.56° qui sont indexés selon les plans (111) et (200) à partir de la fiche de JCPDS 06-0642 (figure 43) dont le réseau cristallin est cubique avec un paramètre de maille de 4.240 Å. Cependant, en titre de comparaison entre les deux diagrammes DRX de TiN et celui de l'Inconel 316L, deux pics (330) et (220) sont apparus, ils correspondent aux éléments Cr-Fe-Ni-Mo et Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11} d'après la fiche JCPDS 06-0676 et 33-0397 (figure 34. (a), (b)). La présence d'un réseau polycristallin pour l'Inconel 316 est parfaitement marquée par l'apparition des deux autres pics indexés selon les plans (110) et (200) Ni-Cr-Fe d'après la fiche JCPDS 35-1375 (figure 34. (c)).

Nous pouvons dire à partir cette discussion que la nature cristalline du substrat a un impact fort sur la cristallisation de la couche au-dessus, les deux diagrammes de TiN et Inox 316l montrent une similarité en type de cristallisation polycristallin [135].

➤ La fiche JCPDS de Nitrure de Titane est illustrée au-dessous :

06-0642		Wavelength= 1.5405			
TiN		2 θ	Int	h	k l
Titanium Nitride		36.803	75	1	1 1
		42.609	100	2	0 0
Osbornite, syn		61.978	55	2	2 0
		74.195	25	3	1 1
		78.071	16	2	2 2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
		93.327	8	4	0 0
Cut off:	Int.: Diffract.	104.828	12	3	3 1
	I/lor.:	108.682	20	4	2 0
Ref: Beattle, VerSnyder, Trans. Am. Soc. Met., 45, 397 (1953)		125.863	20	4	2 2
		141.446	1	5	1 1
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.240	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 5.394	Dm: 5.250	SS/FOM: F ₁₀ = 12(0.081 . 10)			

Figure 43. La fiche JCPDS 06-0642 de TiN.

3.3.2 Caractérisation morphologique

3.3.2.1 Imagerie MEB

Les images MEB en bas figurent les différentes surfaces des bicouches TiN/Ti déposées sur le substrat Inox 316 à différentes températures (25°, 500°, 700°). Nous remarquons que les morphologies sont bien homogènes avec des grains parfaitement réparties et remplissent toutes la surface, notant une absence des défauts micrométriques considérables voir des vides inters granulaires. On peut dire que la technique de dépôt utilisé abouti à un état de surface propre et une répartition homogènes des grains, cependant, l'impact de la variation de la température de dépôt n'est pas vraiment en visuel sur les images MEB.

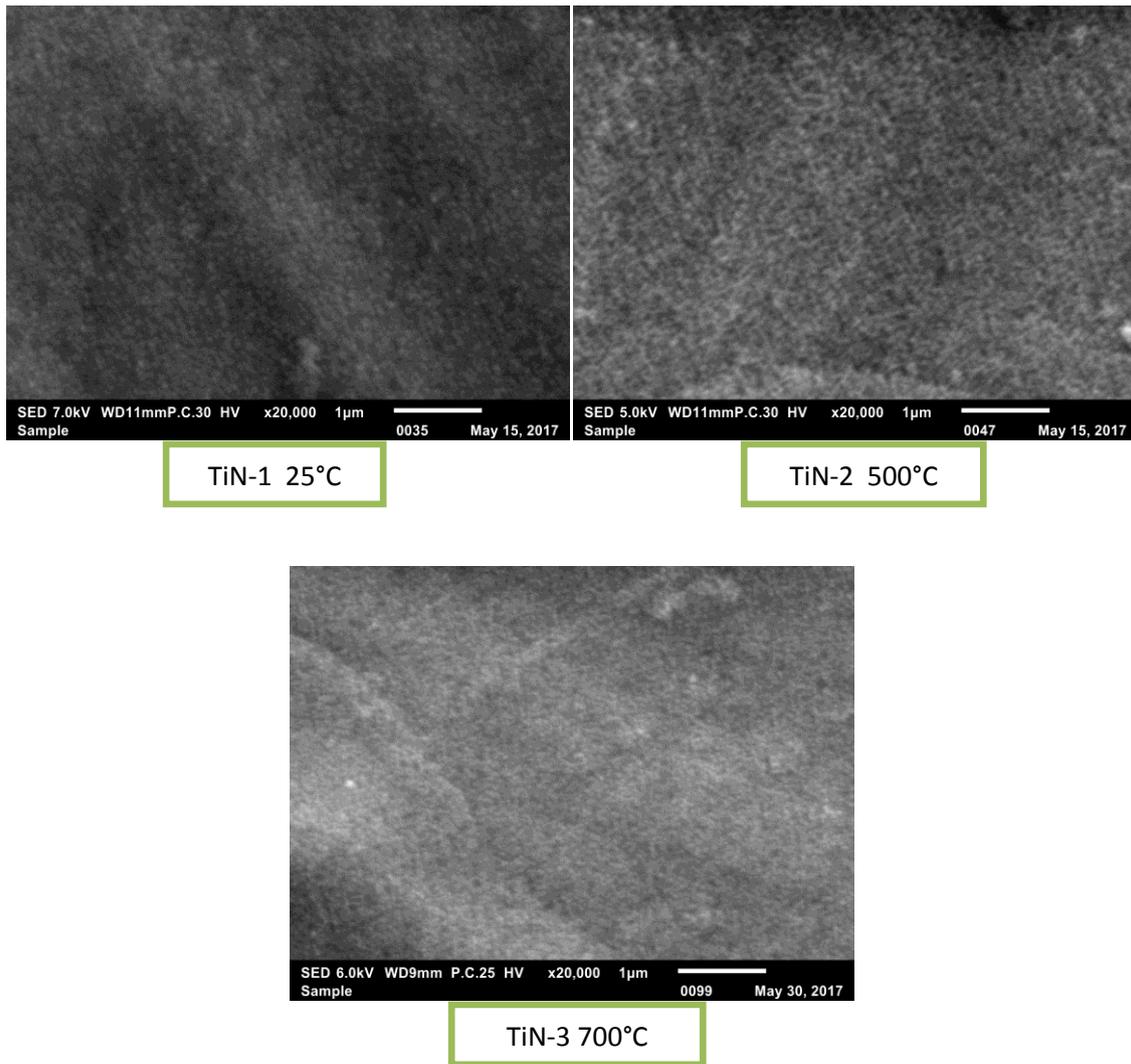


Figure 44. Les images MEB des différentes couches TiN/Ti déposés sur le substrat Inox 316l

3.3.2.2 La taille des grains :

Selon la littérature, la taille des grains est un paramètre influant sur les propriétés mécaniques des matériaux [136]. Plus les grains sont petits, plus il y a de joints de grains, et donc plus le mouvement des dislocations est entravé. Ce phénomène rend le matériau plus résistant à la traction. On peut estimer la taille des grains par la méthode d'atténuation ultrasonore [136].

D'après les morphologies présentées au-dessus. La taille des grains est influencée relativement par la variation de la température de dépôt de TiN. C.-à-d., l'expansion des grains du film TiN-2 est marquée en montant la température de l'ambiante vers 500°C, cependant, les grains de TiN-3, montre une petite réduction, on peut interpréter ça par l'éclatement des grains suite à leur expansion extrême [29].

3.3.2.3 Rugosité de surface d'Inox 316

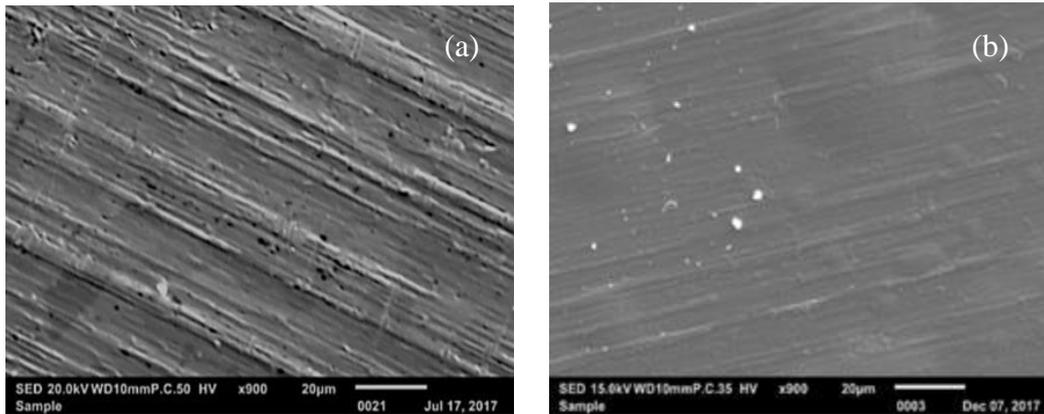


Figure 45. Les images MBE de la rugosité de surface d'Inox 316l (a) avant le dépôt de TiN/Ti, (b) après le dépôt TiN/Ti.

La comparaison juste visuelle entre les deux images MBE présentées en haut, confirme parfaitement que le revêtement TiN a amélioré qualitativement l'état de surface du substrat Inox 316l qui avait d'après l'imagerie une rugosité considérable,

- ❖ **Commentaire :** Dans ce travail, les épaisseurs de nos couches ne dépassent pas les 400 nm, cependant les exigences industrielles d'un revêtement TiN portent sur une couche assez épaisse, ce qui favorise par la suite l'absence totale de cette rugosité.

3.3.2.4 La composition chimique de TiN:

Nous avons effectuée des analyses de composition chimique par La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sur les trois films TiN déposés à différentes températures, cette manipulation exprime les compositions chimiques par des rapports élémentaire taux de Titane sur le taux de l'Azote « Ti/N », les rapports sont présentés sut la figure 46.

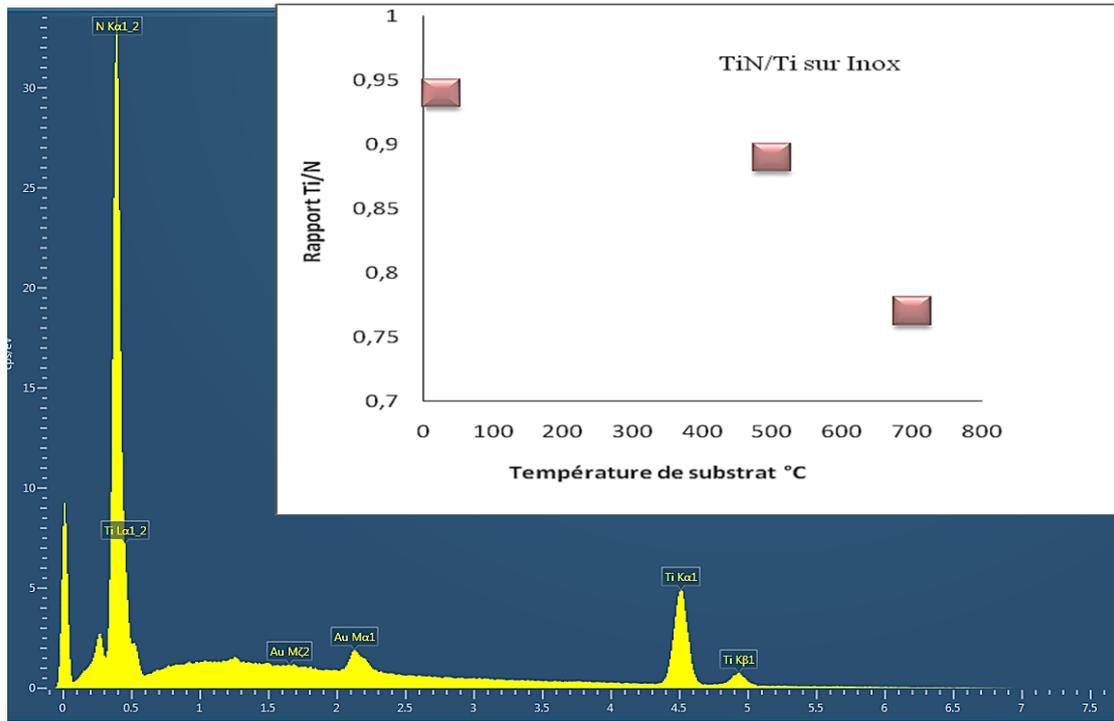


Figure 46. Spectre EDS d'un film TiN, Les rapports Ti/N pour les trois films.

Nous remarquons une proportionnalité inverse du rapport Ti/N avec la température, c.-à-d., la composition chimique de TiN va loin de la stœchiométrie en déposant les couches à haute température (500°C et 700°C), ce qui montre un effet néfaste de la chaleur sur la formation de TiN. La littérature explique ce comportement par la diffusion des impuretés métalliques qui proviennent de l'Inox 316l à cause de la température vers le matériau. Par conséquent, le dépôt à l'ambiante est techniquement prioritaire afin d'empêcher la migration des éléments métalliques [30]

On note que le meilleur rapport Ti / N est de 0,95 qui correspond à la couche TiN déposée à 25°C. Autrement,

→ **Remarque :**

- Le spectre EDS du TiN confirme également les résultats de la composition,
- Une présence des pics d'or signifie la métallisation de l'échantillon avant son rentré au microscope électronique à balayage

❖ **Comparaison de rapport avec DRX d'Inox 316 L :**

Les couches déposées sur l'Inox 316 à 700°C donnent un rapport Ti/N loin de la stœchiométrie de TiN (0.75), au fur à mesure avec la diminution de la température du substrat, le rapport Ti/N s'approche de 1, jusqu'à atteindre 0.93 à la température ambiante

(25°C), arrivant alors à une couche stœchiométrique. On peut noter que la stœchiométrie des bicouches montre également une bonne cohérence avec leurs caractéristiques cristallographiques, car le rapport stœchiométriques Ti/N coïncident avec la qualité de cristallisation. La mauvaise stœchiométrie de la bicouche déposée sur l’Inox 316 à la température de 700°C est liée probablement à la diffusion attendue des impuretés métalliques qui proviennent de l’Inox vers la bicouche [30].

3.3.3 Les propriétés électriques :

Dans ce travail, l’intérêt de ce matériau est encadré les applications en microélectronique, c.-à-d., la valeur de la résistivité est un facteur prioritaire. Selon la bibliographie, le TiN stœchiométrique est un bon conducteur d’électricité avec une résistivité électrique faible [137,138].

Les résistivités électriques des différentes couches TiN déposées sont présentées dans le tableau au-dessous

Tableau 6.les valeurs de la résistivité des couches minces de TiN déposées sur des substrats de MgO et en Inox 316l

Film/	Substrat	T°C	Epaisseur e (nm)	Courant I (mA)	Tension V (mV)	Résistivité ρ (m Ω .cm)
TiN	MgO	700	1200	10	63.3	3.4425×10^{-3}
TiN-3	Inox316		450		83.3	1.6988×10^{-3}
TiN-2		500			80.3	1.6376×10^{-3}
TiN-1		25			70.5	1.4377×10^{-3}

Les quatre échantillons TiN/MgO, TiN-1, TiN-2 et TiN-3 sur Inox316l, peuvent nous donner une bonne idée sur l’efficacité électrique du film TiN, Tout d’abord, il faut noter que les épaisseurs des différentes couches déposées sur l’Inox 316l sont quasiment similaires, elle est estimée à 450 nm, cependant, l’épaisseur de la couche TiN sur MgO est en environ 1200 nm. Au cours de l’essai, nous avons conservé le même courant électrique qui traverse les quatre point (I=10 mA), à travers, la formule de la résistivité qui est présentée dans le chapitre 3, on calcule les résistivités des films.

D’après le tableau des résultats, deux constatations ont été tirées :

- Une variation considérable en résistivité obtenue entre le TiN déposé sur MgO et celui déposé sur l'Inox 316, les valeurs montrent que le dépôt sur le substrat métallique présente une résistivité beaucoup plus faible que le dépôt sur MgO ($\rho=3.4425 \times 10^{-3}$ m Ω .cm pour MgO et 1.4377×10^{-3} m Ω .cm pour l'Inox 316), malgré les deux sont élaborées sous la même température de 700°C, cette meilleure conductivité de TiN déposé sur l'Inox 316 est liée sans doute à la conductivité électrique du métal, à dire La variation sur les résultats reportés dans la littérature concernant le nitrure de titane en couches minces est important et s'avère très dépendante des conditions de déposition [139]. Autre chose, les impuretés métalliques qui se déplacent du substrat vers la couche sous l'effet de la température sont des diffuseurs efficaces, tous les auteurs [140,141] expriment la prépondérance de la migration électronique aux joints de grain.
- En ce qui concerne l'ensemble de TiN déposés sur l'Inox 316, on remarque que la rsistivité s'est affaiblie relativement en descendant la température de 700°C jusqu'à 25°C ($\rho=1.6376 \times 10^{-3}$ m Ω .cm pour 700°C et 1.4377×10^{-3} m Ω .cm pour 25°C), on peut dire que ces résultats suivent parfaitement la stœchiométrie de la couche TiN (la couche stœchiométrique est obtenue à 25°C), d'après la littérature, un composé non-stœchiométrique présente des sites inoccupés, ou lacunes, soit de titane, soit d'azote dans les sous-réseaux respectifs. Les lacunes et les porosités sont des centres de diffusion des électrons c.-à-d., une augmentation de la résistivité est eue lors la diminution de la densité des couches [142].

Nous pouvons dire d'après cette interprétation que la nature de substrat, les conditions de dépôt, la stœchiométrie et la texturation de la couche TiN sont des facteurs clés en vers les propriétés électriques.

3.3.4 Caractérisation mécanique :

Pour valoriser cette étude, une synthèse bibliographique sur les propriétés mécaniques de TiN a été faite au-dessous :

Techniquement, le nitrure de titane TiN occupe une large surface d'utilisation dans la technologie de revêtement et outils de coupe, il est classé parmi les matériaux les plus durs après le diamant, il présente une bonne résistance à l'usure [143,144], leur dureté varie suivant l'écart à la stœchiométrie [145,146], et un module de Young particulièrement élevés [147,148].

Plusieurs travaux sur le nitrure de titane ont été trouvés dans la littérature, exemple Ito et al [149], Nukata [150] et Yutaka Tamura [151] ont rapporté que la dureté du nitrure de titane était de 1170 HV, 1370 HV 1300HV respectivement. Cette légère différence entre les valeurs de la dureté correspond à la technique d'élaboration utilisée par chaque chercheur et la nature de substrat.

Quant à M. Nose et ces collaborateurs ne trouvent aucune modification de la dureté de TiN en fonction de la tension de polarisation de 0 à -80 V en travaillant avec RF magnétron [152]. Par contre Martin et al obtiennent une dureté de 25 GPa pour un dépôt fait à -150 V de TiN par arc cathodique [153]. Cependant, des valeurs proches en dureté de TiN ont été trouvées dans plusieurs recherches : 25 GPa [154], 26 GPa [155], 27 GPa [156], 28 GPa [157], 30 GPa [152], 33 GPa [158].

De plus, le module de Young traduit la rigidité, les valeurs de module de Young et de dureté sont inférieures à celle du matériau TiN massif (350 à 550 GPa en fonction de la densité relative [159,160].

❖ Effet de la stœchiométrie sur la dureté

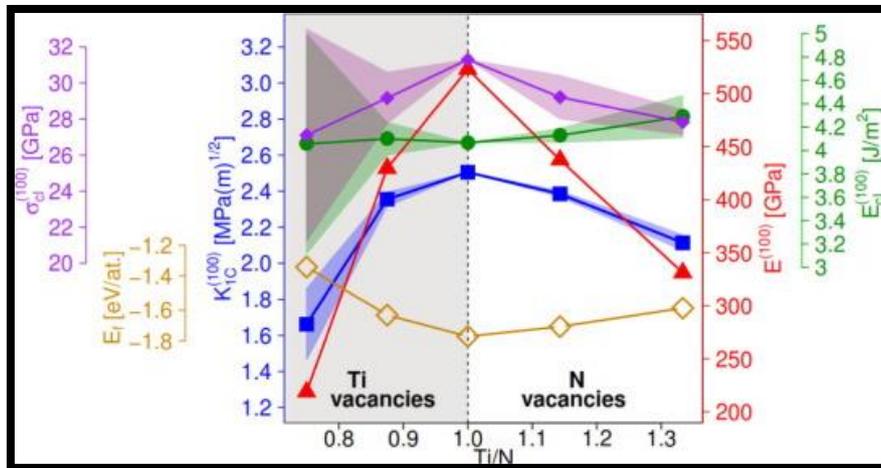


Figure 47. Evolution de la dureté en fonction de la stœchiométrie du dépôt, compilation de résultats réalisés par Sundgren [161].

La figure 47 montre une diminution rapide de la dureté du revêtement associée à la sur stœchiométrie de TiN comme le Schiller et al ont rapporté que la dureté du TiN_x atteignait une valeur maximale de 30 GPa pour un rapport N/Ti de 0,6 et diminue jusqu'à 20 GPa à la composition stœchiométrique [162]. Sundgren a indiqué que la dureté de TiN_x augmentait

rapidement avec l'augmentation en Azote et atteignait une valeur maximale de 22 GP [163]. Sproul indique que la modification du rapport N/Ti peut jouer sur la dureté de deux manières [164]:

- Par la présence de lacunes d'azote ou de titane,
- Par la modification de la texture du film qui a un effet prépondérant sur la dureté.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, on s'est intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des revêtements base de nitrure de titane déposée sur un substrat métalliques largement utilisé en industrie « Inox 316l », les dépôts sont effectués sous une variation de température (25°, 500°, 700°) en utilisant une technique physique sous vide « la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron RF ». L'objectif de cette étude porte sur l'impact mécanique et électrique de la couche de Nitrure de Titane TiN déposée sur l'acier inoxydable 316, notamment la stœchiométrie, la dureté, et la conductivité électrique.

Les analyses cristallographiques des couches TiN déposées sur l'Inox 316l indiquent que la température ambiante conduit à une bonne cristallinité dans un réseau cubique, deux pics indexés selon les plans (111) et (200) sont apparus, ces pics montrent la structure polycristallines des revêtements

En ce qui concerne le ratio Ti/N, il faut souligner l'effet néfaste de la température de dépôt sur la stœchiométrie des couches, c.-à-d. que la couche perd sa stœchiométrie en allant vers des hautes températures, on peut dire que ces résultats sont en bon accord avec ce qui a été déjà obtenu sur le diffractomètre.

Les Images MEB montrent clairement un mode de croissance homogène avec une bonne distribution des grains ronds pour les trois couches TiN, cependant, le dépôt du film TiN a conduit à une amélioration considérable de l'état de surface de l'Inox 316l.

D'après les résultats électrique, on peut conclure que :

- La nature de substrat est facteur fondamental pour résistivité, c.-à-d., le dépôt sur un support conducteur favorise la conductivité électrique.
- Un effet relatif de la température de dépôt sur les valeurs de la résistivité électrique obtenues.
- Nous pouvons dire dans ce sens que la nature de substrat, les conditions de dépôt, la stœchiométrie et la texturation de la couche TiN sont des facteurs clés en vers les propriétés électriques.

D'après tous qu'on synthétisé de la littérature, une forte influence de la stœchiométrie de revêtement TiN sur la valeur de dureté : Par la forte présence de l'azote ou de titane et par la modification de la texture du film.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coating 2 èmeédition, Noyes publication New Jersey New York 1994.
- [2] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) 461–467
- [3] T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, Revue Phys. Appl., 19 (1984)807-813
- [4] Y.N. Yang, Y.S. Luo, J.H. Weaver, Phys Rev. B 45, 13803 (1992)
- [5] K. Pond, R. Maboudian, V. Bressler-Hill, D. Leonard, X.S. Wang, K. Self, W.H. Weinberg, P.M. Petroff, J. Vac. Sci. Technol. B 11, 1374 (1993)
- [6] A. Cornet, J.P. Deville, “Physique et ingénierie des surfaces”, édition EDP Sciences 1998.
- [7] Bragg, William Henry Concerning the nature of things: six lectures delivered at the Royal institution. G. Bell and sons, 1925 Salle R – Histoire des sciences – [530.090 4092 BRAG c]
- [8] Bibliothèque nationale de France direction des collections département Sciences et techniques LA CRISTALLOGRAPHIE Bibliographie sélective Avril 2014
- [9] W.Schatt, H.Worch, Werkstoffwissenschaft, Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996 (ISBN 3-342-00675-7),
- [10] N. A. Pangarov, On the crystal orientations on electrodeposited metals, Electrochemica Acta. Vol. 9, pp.'721-726, (1964)
- [11] Les conducteurs électriques, sur le site physique-chimie-college.fr
- [12] Définition de conducteur, sur le site mediadico.com - consulté le 11 octobre 2012
- [13] Copyright © 2017, MOOC Nano, COMUE Université Paris Saclay & Université Paris-Sud
- [14] O.S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, Dover, NY, 1965
- [15] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992) 3469.
- [16] W.Schatt et H. Worch, Werkstoffwissenschaft, Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996 (ISBN 3-342-00675-7)
- [17] N. A. Pangarov, On the crystal orientations on electrodeposited metals, Electrochemica Acta. Vol. 9, pp.'721-726, (1964)
- [18] Loïc Villain, Mécanique du point, De Boeck Supérieur, 2017
- [19] Père Roca. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [20] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, Applied Surface Science 252 (2005) 1107.
- [21] S. Rajagopalanc, A.K. Tyagi, Applied Surface Science 187 (2002) 297.
- [22] Z. Hedef, « Etude de l'adhérence dans les couches minces», Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23] Yamada, N., Kim, O. N., Tokimitsu, T., Nakai, Y. et Masuda, H, (2011). Optimization of anti-reflection moth-eye structures for use in crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 19, numéro 2, p. 134-140.
- [24] NREL (2012). Reference Solar Spectral Irradiance : Air Mass 1.5. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/aml.5/> (page consultée le 01 2012).
- [25] Quentin Mauguit, Futura, Les cellules photovoltaïques, cœur des panneaux solaires, Publié le 30/09/2013, Modifié le 24/08/2015
- [26] FARBER (W. A.), KRUSE (P. W.) et SAUR (W. D.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1961, 51,115.
- [27] PERROT (M.), TOUCHAIS (M.) et OUALID (J.), dans *Applications thermiques de l'énergie solaire*, Coll. Int. du C. N. R. S. LXXXV, Paris, 1961.
- [28] P. Giacomo. Applications des couches minces en optique - (Exposé d'ensemble). *Journal de Physique*, 1964, 25 (1-2), pp.237-244. [ff10.1051/jphys:01964002501-2023701ff](https://doi.org/10.1051/jphys:01964002501-2023701ff). [ffjpa-00205746](https://doi.org/10.1051/jphys:01964002501-2023701ff)
- [29] Bachir Eddine Messaida,b, Claire Le Pavenb , Razika Zair Talaighila,c , Ratiba Benzergab , Laurent Le Gendreb , Florent Marlecb , Faycal Bensouicia, Optimization of a rear system based on titanium nitride for a flexible CuInSe2 solar cell, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 206 (2020)
- [30] Bachir Eddine Messaid1,2,4 , Claire Le Paven2 , Razika Zair Talaighil1,3 , Florent Marlec2 , Ratiba Benzerga2 , Laurent Le Gendre2 and Fayçal Bensouici, Partial replacement in CISe solar cells of the molybdenum layer by an epitaxial Titanium Nitride thin film deposited onto MgO substrate , *materials research express* 31 August 2018
- [31] S. Hariech, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2009).
- [32] N. Attaf, « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt
- [33] Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, *Materials Letters*. 59 (2005)1497-15011, pp. 698-702
- [34] H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium
- [35] http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html.
- [36] A. Derbali, L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2011.
- [37] A. Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In2O3) par spray ultrasonique, mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- [38] M. S. Aida, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Silicium Amorphe Hydrogéné Préparées par Pulvérisation Cathodique : Etude des Effets de la puissance R.F Thèse de Doctorat. Référencesii
- [39] M. Houshmand, H. Esmaili, M. H. Zandi and N. E. Gorji, “ Degradation and device physics modeling of TiO2/CZTS ultrathin film photovoltaics ”, Elsevier, *Materials Letters*, 157, p. 123 – 126, 2015.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [40] K. Ellmer. *J. App. Phys.*, 33(2000) R17-R-32
- [41] Vocabulaire de la chimie et des matériaux, Termes, expressions et définitions publiés au Journal officiel, FranceTerme, 2018 [archive]
- [42] Quentin Mauguit, Futura, développement durable, cellule photovoltaïque, panneau photovoltaïque, Publié le 30/09/2013, Modifié le 24/08/2015
- [43] G.B.de Souza, C.E.Foerster, S.L.R.da Silva, F.C.Serbena, C.M.Lepienski, C.A.dos Santos Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation *Surface and Coatings Technology* Volume 191, Issue 1, 1 February 2005, Pages 76-82
- [44] Fengqun Lang, Zhiming Yu The corrosion resistance and wear resistance of thick TiN coatings deposited by arc ion plating *Surface and Coatings Technology* Volume 145, Issues 1–3, 1 August 2001, Pages 80-87
- [45] Hongyu Shen, Liang Wang, Corrosion resistance and electrical conductivity of plasma nitrided titanium *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 46, Issue 19, 16 March 2021, Pages 11084-11091
- [46] Jianming Tao, Lin Lu, Baoqi Wu, Xinyue Fan, Yanming Yang, Jiabin Li, Yingbin Lin, Yang Yang Li, Zhigao Huang, Jian Lu, Dramatic improvement enabled by incorporating thermal conductive TiN into Si-based anodes for lithium ion batteries *Energy Storage Materials* Volume 29, August 2020, Pages 367-376.
- [47] Ye Wang, Zhenghao Liu, Yuzhao Zhou, Xiaoshan Yang, Jingang Tang, Xue Liu, Jinfeng Li, Guomin Le, Microstructure and mechanical properties of TiN particles strengthened 316L steel prepared by laser melting deposition process *Materials Science and Engineering: A* Volume 814, 13 May 2021, 141220.
- [48] Jin Wen, Xiaoke Li, Wenjing Chen, Junhao Liu, Systematical investigation on the solar-thermal conversion performance of TiN plasmonic nanofluids for the direct absorption solar collectors *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 624, 5 September 2021, 126837
- [49] F. Yongqing, D. Hejun, Z. Sam, *Surface and Coating Technology*, 167, 129 (2003).
- [50] Manory.R., *Surf. Eng* 3 (1987) 233-237.
- [51] Rodríguez R. J., García J. A., Medrano A., Rico M., Sánchez R., Martínez R., Labrugère C., Lahaye M., Guette A., *Vacuum* 67 (26) (2002) 559-563.
- [52] C. Lu, X. Kuang, S. Wang, Y.O. Ciftci, Ü. Yasemin, K. Colakoglu, E. Deligoz, The structural, thermodynamical and elastic properties of TiO, *Phys. Scr.* 80 (2009) 1–6. doi:10.1088/0031-8949/80/02/025601
- [53] Mendibide.Ch. thèse de doctorat. l'institut national des sciences appliquées, lyon. (2003).
- [54] matériau carbone protege contre l'oxydation par du carbonitride de bore 23.01.91 bulletin 91/04

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [55] Hugh O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications, William Andrew, 1996, 340 p. (ISBN 0-8155-1392-5, lire en ligne [archive]), p. 193
- [56] Chambers RG, Proc Roy Soc (London) A 202 (1950) 378 et A 215 (1952) 481.
- [57] Définitions lexicographiques [archive] et étymologiques [archive] de « Conductivité » du Trésor de la langue française informatisé, sur le site du Centre national de ressources textuelles et lexicales, consulté le 20 juillet 2015.
- [58]. W. Chen, J.T. Roberts, Surface chemistry of TiCl₄ on W(100), Surf. Science, vol. 359, No. 1- 3, p. 93-106 (1996).
- [59] Mathieu (J.P.), Kastler (A.) et Fleury (P.), Dictionnaire de la physique, Masson Eyrolles, 1985.
- [60] J. J. Dakes, Thin solid films, 107 (1983) 159.
- [61] E. A. Almond, Vacuum 34, 835 (1984).
- [62] C. A. Brookes, in Science of Hard Materials, IOP Conference Series No. 75, edited by E. A. Almond (IOP, Bristol, 1986), p. 207.
- [63] J. A. Th 0111 ton and D. W. Hofmann, J. Vac. Sei. Technol. 18,203 (1981)
- [64] R. Gheriani "Influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400 °C à 1000 °C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers". Thèse de doctorat, Constantine, (2005).
- [65] Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang , Deposition of TiN thin films on Si 100 by HCD ion plating, Surface and Coatings Technology 140 (2001) 206-214
- [66] NORDIN M., LARSSON M., HOGMARK S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. Surface and Coatings Technology, 1998, Vol. 106, pp. 234-241.
- [67] HUQ M. Z., CELIS J. P., MENEVE J., STALS L., SCHRYVERS D. Oscillating sliding wear of mono- and multilayer ceramic coating in air. Surface and Coatings Technology, 1999, Vol. 113, pp. 242-250.
- [68] Mc INTYRE D., GREENE J.E., HAKANSSON G., SUNDGREN J., MUNZ W.D. Oxidation of metastable single phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films: Kinetics and mechanism. Journal of Applied Physics, 1990, Vol. 67, n° 3, pp. 1542-1553.
- [69] ZHOU Y.M., ASAKI R., HIGASHI K., SOE W.H., YAMAMOTO R. Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball. Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 130, pp. 9-14.
- [70] ZHANG W.H., HSIEH J.H. Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound. Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 130, pp. 240-247
- [71] KNOTEK O., ELSING R., KRAMER G., JUNGBLUT F. On the origin of compressive stress in PVD coatings – an explicative model. Surface and Coatings Technology, 1991, Vol. 46, pp. 265-274.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [72] RICKERBY D.S. Internal stress and adherence of titanium nitride coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1986, Vol. A4, n° 6, pp. 2809-2814.
- [73] JEHN H.A. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. *Surface and Coatings Technology*, 2000, Vol. 125, pp. 212-217.
- [74] STEYER P., MILLET J.P., ANDERBOUHR S., JACQUOT P. Effect of Ni interlayer on corrosion behaviour of CrN coating deposited onto plastic mould steels. *Surface Engineering*, 2001, Vol. 17, n°4, pp. 327-331.
- [75] WU P.Q., DREES D., STALS L., CELIS J.P. Comparison of wear and corrosion wear of TiN coatings under uni- and bidirectional sliding. *Surface and Coatings Technology*, 1999, Vol. 113, pp. 251-258. 162
- [76] YOSHITAKE M., THANANAN A., AIZAWAKI T., YOSHIHARA A. Micro-XPS analysis of slide-tested TiN films with/without Cl⁺ implantation *Surface and Interface analysis*, 2002, Vol. 34, n°
- [77] W. M. Silvaa , P. S. Souza and J. R. Carneiro, *Methods of data analysis for the ball cratering test on TiN and DLC coated steel*, Received: January 22, 2015; Revised: September 18, 2015; Accepted: November 17, 2015
- [78] L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [79] J. Li, W. Mayer and Y. Shacham-Diamant, *Applied physic letters*, 60 (1992) 2983.
- [80] J. N. Musher and R. G. Gordon, *J. Electon. Mater.*, 20 (1991) 1105.
- [81] C. Ernsberger, J. Nickerson and T. Smith, Low temperature oxidation behavior of reactively sputtered TiN by x-ray photoelectron spectroscopy and contact resistance measurements, *Journal of vacuum science technology A*, 4 (6) (1986) 2784-2788.
- [82] M. A. Nicolet, *Thin solid films*, 52 (1978) 415.
- [83] S. Wang, X. Bai, B. Wang and Y. Fan, *Thin solid films*, 278 (1996) 67.
- [84] A. Alberti, S. Molinaro, F. L. Via, C. Bongiorno, G. Ceriola and S. Ravesi, Correlation between microstructure control, density and diffusion barrier properties of TiN(O) films, *Microelectronic engineering*, 60 (2002) 81-87.
- [85] S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K. B. Kim, Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si, *Journal of applied physics*, 68 (10) (1990) 5176-5187.
- [86] M. Wittmer, *Journal of vacuum science technology A*, 3 (1995) 1797.
- [87] M. Wittmer and H. Melchior, Applications of TiN thin films in silicon device technology, *Thin solid films*, 93 (1982) 397-405.
- [88] C. A. Dimitriadis, S. Logothetidis and I. Alexandrou, *Applied physic letters*, 66 (1995) 502.
- [89] S. L. Zhang, R. Palmans and J. Keinonen, *Applied physic letters*, 67 (1995) 2998.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [90] E. O. Travis and R. W. Fiordalice, *Thin solid films*, 236 (1993) 325.
- [91] D. Mahéo, *Thèse de Doctorat*, (1991).
- [92] A. Tarniowy, R. Mania and M. Rekas, The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films, *Thin solid films*, 311 (1997) 93-100.
- [93] G. S. Was, V. Rotberg, D. Platts and J. Bomback, Implantation of Ti and N into soda lime glass to minimize solar load and reflectivity, *Nuclear instrumentation and methods in physics research B*, 106 (1995) 560-566.
- [94] A. Katz, *Journal of applied physics*, 71 (1992) 993.
- [95] Z. Yu, Z. Jin, C. Liu, L. Yu and S. Dai, Preparation and properties of Ti(Y)N coatings, *Journal of vacuum science technology A*, 13 (5) (1995) 2303-2309.
- [96] Bachir Eddine Messaida, Claire Le Pavenb , Razika Zair Talaighila, Ratiba Benzergab , Laurent Le Gendreb , Florent Marlecb , Faycal Bensouicia Optimization of a rear system based on titanium nitride for a flexible CuInSe₂ solar cell, *Optik* Volume 206, March 2020, 164305
- [97] G. Raiteri and A. Calcatelli, Thermal desorption from stainless steel samples coated with TiN and oxide layers, *Vacuum*, 62 (2001) 7-14..
- [98] Alain BILLARD, Frédéric PERRY, Applications et perspectives Pulvérisation cathodique magnétron-10 déc. 2005
- [99] J.W. He, C.D. Bai, K.W. Xu, N.S. Hu, Improving the anticorrosion and mechanical behaviour of PACVD TiN, *Surf. Coatings Technol.* 74–75 (1995) 387–393. Doi:10.1016/0257-8972(95)08371- 5.
- [100] S. Oh, D. Suh, S. Lee, Microstructure of TiN / carbon steel functionally gradient materials processed by high-energy electron beam irradiation, *Nucl. Phys.* 248 (1998) 245–255.
- [101] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum.* 57 (2000) 1–30. Doi:10.1016/S0042- 207X(00)00143-3.
- [102] Z. Yu, K. Inagawa, Z. Jin, Tribological properties of TiN and TiC films in vacuum at high temperature, *Thin Solid Films.* 264 (1995) 52–58. doi:10.1016/0040-6090(95)06612-8
- [103] Marie-José PAC, Sylvain GILJEAN, Pascal HENRY Université de Haute Alsace, IUT de Mulhouse, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (EA 4365), 61 rue Albert Camus, 68093 Mulhouse Cedex, France. CONGRES NATIONAL DE LA RECHERCHE EN IUT (CNRIUT'2016) : 8-9 JUIN 2016, NANTES.
- [104] Matériaux céramiques pour les prothèses orthopédiques Auteur(s) : Laurent GREMILLARD, Jérôme CHEVALIER Date de publication : 10 janv. 2016
- [105] P. Cunat, Aciers inoxydables: Critères de choix et structure, *Tech. l'Ingenieur.* 33 (2000) 18.
- [106] Table of technical properties of stainless steels [archive], sur www.worldstainless.org
- [107] I. Guillotte, Films passifs formés par voie industrielle sur aciers inoxydables : relations entre propriétés physico- chimiques et électroniques et résistance à la corrosion localisée, 2014. <http://www.theses.fr/2014GRENI042>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [108] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1635–1650. doi:10.1016/S0010-938X(00)00012-3.
- [109] http://www.pulvérisation.fr/cathodique/ymj02_chlword4.htm.
- [110] http://fr.wikipedia.org/wiki/Pulvérisation_cathodique.
- [111] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron Pulvérisation cathodique magnétron, *Tech. Phys.* 33 (2005).
- [112] D.M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 1998. doi:10.1016/B978-081551422-0.50014-0.
- [113] J.A. Taylor, G.M. Lancaster, J.W. Rabalais, Chemical reactions of N₂⁺ ion beams with group IV elements and their oxides, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 13 (1978) 435–444. Doi:10.1016/0368-2048(78)85047-6.
- [114] Lemperiere G. ; Poitevin J.M., G. Lemperère, J.M. Poitevin, Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of DC sputtered titanium and titanium nitride films, *Thin Solid Films.* 111 (1984) 339–349.
- [115] <http://www.cours.polymtl.ca/phs4312/Labo%20couches%20minces.doc>.
- [116] L. Kerkache, Thèse de Doctorat, U.F.A.S. (2006).
- [117] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5ème édition Dunod, (1983).
- [118] J. W. Jeffry, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie*, 2000.
- [119] A. Vapaille et R. Castagné, *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs*, Bordas, Paris (1990)
- [120] B. Ghebouli, A. Layadi et L. Kerkache, *Eur. Phys. J. AP.* 3 (1998) 35-39.
- [121] Daniel David et Renault Caplain, *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, Edition Eyrolles (1988).
- [122] Choi, K. J. Kim, J. B. Yoo, D. Kim, *Sol. Energy* 64 (1998) 41.
- [123] H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 60– 63.
- [124] Rezokhanlou, R. (1993). The hardness test. direction des études et des recherches,département étude des matériaux,france .
- [125] Dominique, F. (1998). Essais mécaniques des métaux, essai de durté. *Technique de l'ingénieur*.
- [126] Robert, L. (1997). thèse de doctorat. Université de franche comté.
- [127] K.L.Dahm,W.G.Ferguson,R.Murakami ,P.A.Dearnley. (1994). carbon cotingas. *Surface engineering vol.10*
- [128] E. Barthel,1 D. Chicot,2 J.P. Guin,3 E. Le Bourhis,4 G. Mauvoisin5,L'indentation : un outil de caractérisation multi-échelle des matériaux, 1 SIMM, ESPCI Paris, 2 Laboratoire de Mécanique de

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Lille, 3 Institut de Physique de Rennes (IPR), 4 Institut P', Poitiers, 5 LGCGM, Université de Rennes
Commission thématique Indentation, SF2M, SF2M Info Octobre 2014

[129] Keryvin V., Crosnier R., Laniel R., Hoang V.H., Sangleboeuf J.C., Indentation and scratching mechanisms of a ZrCuAlNi bulk metallic glass, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41(2008), 7, p. 074029

[130] Table of technical properties of stainless steels [archive], sur www.worldstainless.org.

[131] A.J. Cooper, W.J. Brayshaw, A.H. Sherry, Tensile Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Manufactured by Hot Isostatic Pressing, *Metall. Mater. Trans. A.* 49 (2018) 1579–1591. Doi: 10.1007/s11661-018-4518-2.

[132] M.Fatemia, P.E.Thompsona, M.E.Twigga, J.Chaudhuri, The effect of post-growth cooling rate on the defect structure in MBE-grown buried layers of Si_{1-x}Gex on Si substrates, *Thin Solid Films*, 312,1–2, 14 (1998) 362-371.

[133] Javed Iqbal, Asim Jilani, P.M.Ziaul Hassan, Saqib Rafique, Rashida Jafer, Attieh A.Alghamdi, ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap, *Journal of King Saud University - Science*, 28-4 (2016) 347-354.

[134] Mukesh Kumar, R.Mitra, Effect of substrate temperature and annealing on structure, stress and properties of reactively co-sputtered Ni-TiN nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*, 624, 28 (2017) 70-82.

[135] S.Grosso, L.Latu-Romain, G.Berthomé, G.Renou, T.Le Coz, M.Mantel, Titanium and titanium nitride thin films grown by dc reactive magnetron sputtering Physical Vapor Deposition in a continuous mode on stainless steel wires: Chemical, morphological and structural investigations *Surface and Coatings Technology*, Volume 324, 15 September 2017, Pages 318-327

[136] Yu Liua, Qiang Tianb, Xuefei Guana, *NDT & E International* ,Grain Size Estimation using phased array ultrasound attenuation ,Volume 122, September 2021, 102479

[137] MANicolet, *Thin Solid Films* , 52 (1978) 415.

[138] JE Sundgren, *Thin Solid Films* , 128 (1985) 21.

[139] J.E. Sundgren Review paper: Structure and properties of TiN coatings, *Thin Solid Films*, 128, p.2144, 1985

[140] J.W.C. de Vries Resistivity of thin Au films, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17,p.1945-1952,1987.

[141] J.M.Poitevin Pulvérisation réactive diode continue polarisée. Effets de la polarisation et de la pression d'azote sur la décharge et les propriétés de couches résistives de Ti et TiN. Thèse d'état de l'université de Nantes, 1985.

[142] J.M.Poitevin, G.Lemprière, J.Tardy *Thin Solid Films*, 97, p.69,1982.

[143] F. Volklein, W. Schnelle, *Sensors Mater*, 3 (1991) 41.

[144] M. Klonz, T. Weimann, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* IM-38 (1989) 335.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [145] P. J. Burnett, T. F. Page. Surface softening in silicon by ion implantation.; *J. Mater. Sci*, 19, (1984), pp. 85-860.
- [146] D. Chicot, J. Lesage. Absolute hardness of films and coatings., *Thin Solid Films*, 254, (1995), 123
- [147] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*, Dunod, 2013.
- [148] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates, *Surf. Coatings Technol.* 149 (2002) 7–13. doi:10.1016/S0257-8972(01)01382-2
- [149] Ito.A, Taterchi.T, Aoyagij, Honma.J. (1991). *biomater soc*, vol 236, japanese .
- [150] Nukata.K, Shika.I. (1995). *Osaka odomtol soc*, vol 31, japanese.
- [151] Yutaka.T, Atsuro.Y, Fumio.W, motohiro.Uo, Takao.K. (2002). *the japanese institute of metals*, vol43.
- [152] Nose (M.), Deguchi (Y.), Mae (T.), Honbo (E.), Nagae (T.) and Nogi (K.). Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f.- reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, p. 261-265, (2003).
- [153] Martin (P.J.) and Bendavid (A.). Properties of Ti_{1-x}Si_xN_y films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, p. 245-250, (2003).
- [154] Kim (K.H.), Choi (S.R.) and Yoon (S.Y.). Superhard Ti-Si-N coatings by hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. *Surface and Coatings Technology*, vol. 298, p. 243-248, (2002).
- [155] Veprek (S.). New development in superhard coating: the superhard nanocrystalline amorphous composites. *Thin Solid Films*, vol. 317, p. 449-454, (1998).
- [156] Diserens (M.), Patscheider (J.) and Lévy (F.). Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN_x physical-vapor-deposited thin films. *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, p. 158-165, (1999).
- [157] Vaz (F.), Rebouta (L.), Goudeau (P.), Pacaud (J.), Garem (H.), Rivière (J.P.), Cavaleiro (A.) and Alves (E.). Characterisation of Ti_{1-x}Si_xN_y nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, p. 307-313, (2000).
- [158] Rebouta (L.), Tavares (C.J.), Aimo (R.), Wang (Z.), Pischow (K.), Alves (E.), Rojas (T.C.) and Odriozola (J.A.). Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, p. 234- 239, (2000).
- [159] H. Kuwahara, N. Mazaki, M. Takahashi, T. Watanabe, X. Yang, T. Aizawa, Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 319–321 (2001) 687–691. doi:10.1016/S0921-5093(01)00936-4.
- [160] D.S. Stone, Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation, *J.Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 9 (1991) 2543.

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

- [161] Zaoli Zhang^a, Arsham Ghasemi^a, Nikola Koutná, Zhen Xu, Thomas Grünstäudl, Kexing Song, David Holec, Yunbin He, Paul H. Mayrhofer, Matthias Bartosik, Correlating point defects with mechanical properties in nanocrystalline TiN thin films *Materials & Design* Volume 207, September 2021, 109844
- [162] S. Schiller, U. Heisig, G. Beister, K. Steinfeld, J. Strümpfel, C. Korndörfer, W. Sieber, Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D.C. Plasmatron sputtering, *Thin Solid Films*. 118 (1984) 255–270. doi:10.1016/0040-6090(84)90196-2.
- [163] J-E. Sundgren, Structure and properties of TiN coatings, *Thin Solid Films*. 128 (1985) 21–44. doi:10.1016/0040-6090(85)90333-5.
- [164] W.D. Sproul, P.J. Rudnik, M.E. Graham, The effect of N₂ partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 39–40 (1989) 355–363. doi:10.1016/0257-8972(89)

