

OrdreFT /UMBB/2024

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté : de Technologie

Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée par :

Mr KEHAL Abdelkrim

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences :

Filière : Science et Génie des Matériaux

Option : Physique et Mécanique des Matériaux

Élaboration et Étude de Couches Minces dures
Ti-Cr-N Déposées par Pulvérisation Cathodique Magnétron

Soutenu devant le jury :

| | | | | |
|--------------|---------------|------------------------|------------|---------------|
| Mr AKNOUCHE | Hamid | Professeur | UMBB | Président |
| Mme SAOULA | Nadia | Directeur de recherche | CDTA-Alger | Directeur |
| Mr ABAIDIA | Seddik-El-Hak | Professeur | UMBB | Co- Directeur |
| Mr ZAZI | Nacer | Professeur | UMMTO | Examineur |
| Mr BOUAOUINA | Boudjemaa | Maitre conférence/A | UMBB | Examineur |
| Mr BOUDINAR | Salem | Maitre conférence/A | UMMTO | Examineur |

Année Universitaire 2023/2024

Dédicaces

À ma mère, à mon père, et à la mémoire de ma grand-mère Bakhta à mes frères, mes sœurs, A ma femme et mes enfants : Houssam el elddine Oussama, Abdelnour, Lina, Hanaa, et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Abdelkrim KEHAL

Remerciement

Je tiens à remercier particulièrement ma directrice de thèse, SAOULA Nadia, Directeur de Recherche et chef de l'équipe Plasma& Applications de la Division Milieux Ionisés et Lasers du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) pour son assistance durant les travaux de ma thèse. Sa haute compétence scientifique, son enthousiasme et ses conseils ont été un soutien permanent et ont largement contribué à l'enrichissement de ces travaux.

J'exprime ma plus grande reconnaissance à Monsieur Sedik Elhak ABAIDIA, Professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences, pour m'avoir Co-encadré en me faisant partager son expérience, et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Merci aussi pour son efficacité et sa disponibilité à tout moment.

Je tiens à remercier Madame Corinne NOUVEAU, maître de conférences à l'ENSAM et chef d'équipe Matériaux, de m'avoir accueilli et pour les facilités qu'elle m'a accordées pour la réalisation de ce travail au sein du laboratoire LaBoMaP (Arts et Métiers ParisTech. Cluny).

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Monsieur Hamid AKNOUCHE Professeur à l'université M'Hamed BOUGARA, pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes remerciements à Monsieur le Professeur Nacer ZAZI de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté et à accepter de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BOUAOUINA Boudjemaa maître de conférences à l'université M'Hamed BOUGARA, d'avoir accepté à participer au jury de cette thèse ainsi que pour ces remarques inestimables qu'il m'adressait pour le présent travail de recherche.

Je remercie également Monsieur BOUDINAR Salem maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de mobiliser son temps pour lire et juger ce présent travail de thèse.

Je remercie aussi Mademoiselle Djiji HAOUANOUH de l'UR-MPE de l'Université M'Hamed BOUGARA d'avoir, si gentiment, réalisé les caractérisations DRX et Mademoiselle Haid fadila du centre de développement des technologies Avancées « CDTA » d'avoir, si réalisé les caractérisations de nano-indentation. Je remercie aussi Messieurs Denis LAGADRILLERE, techniciens spécialistes dans l'analyse par MEB au niveau du CER de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech de Cluny pour sa disponibilité et précieuse aide.

Glossaire

| Symbole | Unité | Description |
|------------------------------|-------------------------|--|
| A | (mm²) | Surface |
| AFM | | Microscope à Force Atomique |
| Ar | | Argon |
| at.% ou % atm | | Pourcentage atomique |
| DC | | Courant continu (direct Curent) |
| DCMS | | Pulvérisation magnétron à Courant continu |
| CFC | | Cubique face centrée |
| σ_r | GPa | Contraintes résiduelles |
| Cr | | Chrome |
| CrN | | Nitrure e de chrome |
| Cr₂N | | Phase nitrure de chrome hexagonal. |
| PVD | | Dépôt physique en phase vapeur |
| DRX | | Diffraction des rayons X |
| EDS | | Spectroscopie à dispersion d'énergie |
| E_f | GPa | Module d'Young des couches minces |
| E_s | GPa | Module d'Young du substrat |
| E* | GPa | Module d'élasticité équivalent |
| ν_s | | Coefficient de poisson |
| es | mm | Épaisseur du substrat |
| ef | mm | Épaisseur des couches minces |
| H | GPa | Nano-Dureté |
| hc | | Structure hexagonale |
| Me-N | | Nitrure d'un élément métallique (Me) |
| MEB | | Microscope électronique à balayage |
| N₂ | | Azote moléculaire |
| GPa | | Gigapascal |
| mm | | Millimètre |
| ms | | Milliseconde |
| Ti | | Titane |
| Ti-N | | Système de Nitrure de titane |
| Ti₂N | | Nitrure de titane à structure hexagonale |
| TiN_{0.3} | | Nitrure de titane à structure tétragonale |
| Ti-Cr-N | | Système de Nitrure de chrome et de titane |

الملخص

تم تطوير سلسلة من الطلاءات الرقيقة (Ti-Cr-N) باستخدام عملية الترسيب الفيزيائي بالتبخير (PVD) ، عملية ترسيب الطلاءات تمت على أسطح قطع فولاذية (AISI-D2) وعلى صفائح سليكونية خاصة (100). من خلال دراسة تأثير نسبة (Ar / N₂) على خصائص الطلاء (Ti-Cr-N) ؛ تم تسليط الضوء على دراسة البنية البلورية، المورفولوجية، الميكانيكية والترايبولوجية و خاصة مقاومة الصدأ لسطح هاته الطلاءات. كشفت نتائج الدراسة بواسطة (SEM) و(XRD) عن وجود ثلاثة اطوار في تغير مورفولوجية الطلاء (اندماج أعمدة الطلاء - الانتشار السطحي - الاصطدام الذري بالسطح) وثلاثة اطوار في تغير البنية البلورية للطلاء (بنية غنية بالعناصر المعدنية - تركيبة ذات بنى متعددة، بنى بلورية مشوهة و غير مستقرة) على التوالي ، التركيب الكيميائي و معدل الترسيب هما المولدان الرئيسيان لهذه العمليات التطورية في تشكيل بنية الطلاء (Ti-Cr-N). أظهرت دراسة العلاقة بين مختلف الخصائص النوعية والكمية أن التحسن في الصلابة ومعامل يونغ يرجع أساسًا إلى البنية ذات التكوين المكثف، بينما تعتمد مقاومة الحك ومقاومة الصدأ على مورفولوجيا الطلاء الناتج عن عملية النمو الفيزيائي للطلاء (Ti-Cr-N) .

الكلمات المفتاحية. الرذاذ التفاعلي، طلاء، صلاد، (Ti-Cr-N) .

Résumé

Une série de couches minces (Ti-Cr-N) ont été élaborés en utilisant le procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD, ces couches minces ont été déposés sur des substrats d'acier de type AISI-D2 et sur des substrats de silicium (100). L'étude de l'effet du rapport Ar/N₂ sur les propriétés ; structurales, morphologiques, mécaniques, tribologiques et de corrosion a été mis en évidence. Les résultats de caractérisation par MEB et DRX ont révélé l'existence de ; trois évolutions morphologiques par (Coalescence colonnaire, diffusion de surface et choc atomique) et trois évolutions structurelles (phases riches en éléments métalliques, multiplication de phases, et distorsion et désordre du réseau cristallin) respectivement, la composition chimique et la vitesse de dépôt sont les deux principaux générateurs de ces processus d'évolution de la morphologie et de la structure des couches minces (Ti-Cr-N). L'étude relationnelle entre les différentes propriétés qualitatives et quantitatives a montré que l'amélioration dans la dureté et le module de Young est due principalement à la densification de la structure, tandis que la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion dépendent de la morphologie des couches minces issues du processus de croissance physique des couches minces (Ti-Cr-N).

Mots clés : Pulvérisation réactive ; Couches minces dures ; Ti-Cr-N.

Abstract

A series of (Ti-Cr-N) coatings were synthesized by using of the PVD process, these coatings were deposited on AISI-D2 steel substrates and on silicon (100) substrates. The effect of the Ar/N₂ ratio on structural, morphological, mechanical, tribological, and corrosion properties was studied. The SEM and XRD characterization results revealed the existence of three morphological evolutions (columnar coalescence, surface diffusion, and atomic shock) and three structural evolutions (metal-rich phases with phase multiplication and phase distortion, and crystal disorder), respectively. The chemical composition and the deposition rate are the two main generators of these evolutionary processes in the morphology and in the structure of the (Ti-Cr-N) coating. The relational study between the different qualitative and quantitative properties showed that the improvement in hardness and Young's modulus is mainly due to the densification of the structure, while the wear resistance and corrosion resistance depend on the morphology of the coatings resulting from the physical growth process of the (Ti-Cr-N) coating.

Keywords: Reactive sputtering ; Hard thin layers; Ti-Cr-N.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Dédicaces | 1 |
| Remerciement | 2 |
| Résumé | 4 |
| Table des matières | 6 |
| Liste des figures | 8 |
| Liste des tableaux | 11 |
| Introduction générale | 12 |
| Chapitre 1. Synthèse Bibliographique | 15 |
| 1. 1 Introduction..... | 16 |
| 1. 2 Nitrure de titane Ti-N..... | 16 |
| 1. 3 Nitrure de chrome Cr-N..... | 18 |
| 1. 4 Les couches minces Ti-Cr-N..... | 20 |
| 1.4.1 Structure cristalline..... | 20 |
| 1.4.2 Propriétés mécaniques..... | 22 |
| 1.4.3 Effet de la stœchiométrie sur la dureté..... | 23 |
| 1.4.4 Effet de la texture et la température de dépôt sur la dureté..... | 25 |
| 1.4.5 Effet des éléments d'addition et de la dureté..... | 26 |
| 1.4.6 Effet de l'architecturassions sur la dureté..... | 27 |
| 1.4.7 Effet des paramètres de synthèse sur la morphologie..... | 27 |
| 1.4.8 Adhérence et ténacité des couches minces Ti-Cr-N..... | 29 |
| 1.4.9 Propriétés tribologiques..... | 32 |
| 1.4.10 Tenue à l'oxydation et à la corrosion..... | 33 |
| 1. 5 Conclusion | 37 |
| Bibliographie | 38 |
| Chapitre 2. Méthodes expérimentales | 44 |
| 2.1 Introduction..... | 45 |
| 2.2 Système de dépôts semi industriel..... | 45 |
| 2.2.1 Le système de pulvérisation..... | 45 |
| 2.2.2 Panneau de commande..... | 46 |
| 2.2.3 Système de pompage..... | 47 |
| 2.3 Protocole de nettoyage des substrats..... | 48 |
| 2.3.1 Nettoyage des substrats..... | 48 |
| 2.4 Techniques de caractérisation..... | 49 |
| 2.4.1 Diffraction des rayons X..... | 49 |
| 2.4.2 Microscopie Electronique à Balayage..... | 51 |
| 2.4.3 Microanalyse EDS et WDS..... | 51 |
| 2.4.4 Profilomètre optique..... | 53 |

| | |
|---|------------|
| 2.4.5 Mesure des contraintes résiduelles..... | 53 |
| 2.4.6 Spectroscopie Raman..... | 55 |
| 2.4.7 Nano indentation..... | 56 |
| 2.4.8 Microscope à force atomique | 59 |
| 2.4.9 Tribométrie..... | 60 |
| 2.4.10 Mesures électrochimiques..... | 63 |
| 2.5 Conclusion..... | 65 |
| Bibliographie..... | 66 |
| Chapitre 3. Elaboration et caractérisation des couches minces Ti-Cr-N...67 | |
| 3.1 Introduction..... | 68 |
| 3.2 Vitesse de dépôt et composition chimique..... | 69 |
| Conclusion..... | 73 |
| 3.3 Analyses de la structure par la diffraction des rayons X..... | 74 |
| Conclusion..... | 75 |
| 3.4 Spectroscopie Raman..... | 76 |
| Conclusion..... | 79 |
| 3.5 Morphologie et microstructure..... | 80 |
| Conclusion..... | 84 |
| 3.6 Caractérisations mécaniques..... | 84 |
| 3.6.1 Contraintes résiduelles..... | 84 |
| Conclusion..... | 86 |
| 3.6.2 Dureté et module d'Young..... | 89 |
| Conclusion..... | 92 |
| 3.7 Caractérisations tribologiques..... | 92 |
| 3.7.1 Constations observées sur l'allures des courbes de test d'usure..... | 93 |
| 3.7.2 Analyse des résultats de test d'usure..... | 94 |
| Conclusion..... ;..... | 96 |
| 3.8 Tests de corrosion..... | 97 |
| Conclusion..... | 101 |
| 3.9 Conclusion générale et perspectives..... | 101 |
| Bibliographie..... | 102 |

Liste des figures

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

| | |
|---|-----------|
| Figure 1. 1: Morphologies de surface et section transversale des couches minces Ti-N .. | 17 |
| Figure 1. 2: Évolution de la dureté des couches minces de Ti-N en fonction de la stœchiométrie..... | 17 |
| Figure 1. 3: Corrélation contraintes, rapport (N/Cr) et taux d'azote dans le plasma | 19 |
| Figure 1. 4: Micro dureté Vickers mesurée à deux chargements (0,02 kg et 0,03 kg) par rapport à la valeur de dureté absolue calculée par la méthode de Chicot et Lesage. les couches minces d'épaisseur de 5 µm ont été déposés à 470 Ko, la dureté maximale est obtenue pour les couches minces Cr ₂ N en phase pure..... | 20 |
| Figure 1. 5: Diagrammes binaires des systèmes Cr-Ti, Cr-N, Ti-N et coupe isotherme du ternaire Cr-Ti-N à 1000 °C. les zones monophasées sont remplies de couleur grise | 21 |
| Figure 1. 6: Diffractogramme de RX des couches minces Cr-N, Ti-N et Ti-Cr-N | 22 |
| Figure 1. 7: (a) : Paramètre de maille du Ti-N en fonction de la teneur en chrome, (b) : Structure cristallographique des phases Cr-N et Ti-N | 22 |
| Figure 1.8: Dureté et module d'Young du Ti-N et Ti-Cr-N en fonction du débit d'azote. | 23 |
| Figure 1.9: (a) nano-dureté du Cr _{1-x} Ti _x N à une épaisseur < 1 µm déposés sur (Si) et la différence des pics de l'énergie de liaison (DBE) en fonction de la teneur en chrome (1-x) (b) Module d'élasticité du Cr _{1-x} Ti _x N déposé sur (Si), Mesuré par nano-indentation.... | 24 |
| <i>Figure 1.10: Nano-dureté, module d'Young et rugosité (rms en nm) du Ti-Cr-N à différentes températures de dépôt.....</i> | <i>25</i> |
| <i>Figure 1.11: Images MEB du Ti-Cr-N obtenues à (a) TA, (b) 130 °C, (c) 190 °C</i> | <i>26</i> |
| <i>Figure 1.12: Couche mince Cr-Ti-N à composition chimique variable suivant l'épaisseur.....</i> | <i>27</i> |
| <i>Figure 1. 13: Exemple d'analyse DRX des couches minces Ti-Cr-N déposées à différents courants de pulvérisation de la cible Ti</i> | <i>28</i> |
| Figure 1.14: a) Dépendance du coefficient de texturation à la fréquence d'impulsion b) Évolution de la poly-cristallinité..... | 29 |
| Figure 1.15: Effet de la température sur les diffractogrammes de RX du Ti-Cr-N..... | 29 |
| Figure 1.16: Force d'adhésion du Ti-Cr-N en fonction de la concentration en Chrome ... | 31 |
| Figure 1.17 : Force de frottement en fonction de la charge appliquée | 31 |
| Figure 1.18: Coefficient de friction stationnaire en fonction de la force normale | 32 |

| | |
|---|----|
| Figure 1.19: Coefficient d'usure de $Ti_xCr_{(0.6-x)}N_{0.4}$ lors du frottement contre l'époxy (Vitesse=12m/s avec μ est le coefficient de frottement en régime stationnaire) | 33 |
| Figure 1.20: Courbes de polarisation potentiodynamique des couches minces CrN, CrAlN et CrTiN dans l'eau de mer artificielle | 34 |
| Figure 1.21: Morphologies de surface des couches minces : (a) Cr-N, (b) Cr-Al-N, et (c) Cr-Ti-N..... | 35 |
| Figure 1.22: Comportement électrochimique des couches minces de Ti-Cr-N à 3.5 % NaCl (courbe Tafel): (a) substrat nu (b) fréquence d'impulsion 0 kHz (c) fréquence d'impulsion 5 kHz (d) fréquence d'impulsion 10 kHz (e) fréquence d'impulsion 15 kHz..... | 36 |
| Figure 1.23: Micrographies MEB du Ti-Cr-N déposé sur des substrats en acier inoxydable à une fréquence d'impulsion de : (a) 0 kHz, (b) kHz, (c) 10 kHz, (d) 15 kHz | 36 |

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

| | |
|---|----|
| Figure 2. 1: Système de dépôts semi-industriel KENOSISTEC modèle KS40V..... | 45 |
| Figure 2. 2: Chambre de dépôts a) Vue de l'intérieur ; b) schéma de l'intérieur | 46 |
| Figure 2. 3: Interface de commande de la machine de dépôts kenosistec modèle KS40V..... | 47 |
| Figure 2. 4: Système de pompage a) primaire mécanique Scroll et b) Pompe secondaire turbo-moléculaire..... | 47 |
| Figure 2. 5: a) nettoyage des substrats par ultrasons dans un bain d'acétone et d'alcool b) Exemple de substrat en acier et silicium..... | 49 |
| Figure 2. 6: Principe de la diffraction de rayons X | 50 |
| Figure 2. 7: (a) Interaction électron-matière (b) génération d'électrons rétrodiffusés et (c) électrons secondaires..... | 51 |
| Figure 2. 8: Exemple de spectre EDS pour un ternaire déposé sur un substrat de Si. | 52 |
| Figure 2. 9: Profilomètre optique VEECO-Wyko NT 1100..... | 53 |
| Figure 2. 10: Déformation du couche mince /substrat en fonction du type de contrainte a) Contraintes en compression b) Contraintes en tension. | 54 |
| Figure 2. 11: Spectroscopie Raman. | 56 |
| Figure 2. 12: Nano-duromètre (Nano-Hardnes Tester CSM)..... | 57 |
| Figure 2. 13: Courbe charge décharge de l'essai de nano-indentation. | 57 |
| Figure 2. 14: Microscope à force atomique (asylum research). | 60 |
| Figure 2. 15: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique | 60 |
| Figure 2. 16: Schéma représentatif de l'essai de frottement pion-disque. | 61 |
| Figure 2. 17: Tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments). | 61 |
| Figure 2. 18: Schéma explicatif de calcul de volume d'usure | 62 |

| | |
|---|----|
| Figure 2. 19: Potentiostat de type EGG Princeton modèle 273 A. | 63 |
| Figure 2. 20: Cellule électrochimique ECS à 3 électrodes. | 64 |
| Figure 2. 21: Exemple de courbe de polarisation d'un couple redox..... | 64 |
| Chapitre 3. Élaboration et caractérisation des couches minces Ti-Cr-N | |
| Figure 3. 1 : Schémas de la zone de dépôt de la machine kenosistec KS40V. | 69 |
| Figure 3. 2: Rapport N/(Ti+Cr) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N ₂ | 71 |
| Figure 3. 3: Vitesse de dépôt, teneur en azote et en oxygène en fonction du Ar/N ₂ | 71 |
| Figure 3. 4: Diffractogrammes de RX des couches minces Ti-Cr-N en fonction du Ar/N ₂ | 74 |
| Figure 3. 5 : Spectres Raman des couches minces (Ti-Cr-N)..... | 78 |
| Figure 3. 6:Dépendance des intensités I(TA+LA), I(TO+LO) et des intensités relatives I(TO+LO) /I(TA+LA) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N ₂ | 79 |
| Figure 3. 7: Observation par FE-SEM des coupes transversales et morphologie du Ti-Cr-N en fonction du rapport de gaz Ar/N ₂ | 81 |
| Figure 3. 8: Rugosité (rms)des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N ₂ | 82 |
| Figure 3. 9 : Contrainte résiduelle des couches minces Ti-Cr-N à différents rapports Ar/N ₂ | 86 |
| Figure 3. 10: Évolutions de la dureté, du module d'élasticité et du ratio H ³ /E ² des couches minces Ti-Cr-N déposées à différents rapports de Ar/N ₂ | 90 |
| Figure 3. 11: Évolution du coefficient de frottement en fonction du rapport Ar/N ₂ | 93 |
| Figure 3. 12 : Évolution du taux d'usure, coefficient de frottement et l'indice H ³ /E ² des couches minces Ti-Cr-N en fonction du Ar/N ₂ | 95 |

Liste des tableaux**Chapitre 1. Synthèse bibliographique**

| | |
|--|----|
| Tableau 1.1: Coefficient de texturation des couches minces en fonction de la température des substrats de silice et d'acier..... | 26 |
| Tableau 1. 2: Caractéristiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour les couches minces Cr-N, Cr-Al-N, Cr-Ti-N | 35 |

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

| | |
|---|----|
| Tableau 2. 1: Analyse chimique de l'acier AISI D2. | 48 |
| Tableau 2. 2: Module d'Young et coefficient de Poisson du silicium massif | 54 |
| Tableau 2. 3: Résumé des techniques utilisées dans cette étude..... | 65 |

Chapitre 3. Élaboration et caractérisation des couches minces Ti-Cr-N

| | |
|--|----|
| Tableau 3. 1: Récapitulatif des conditions de dépôt. | 70 |
| Tableau 3. 2: Épaisseur, vitesse de déposition et composition chimique (en%) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N ₂ | 70 |
| Tableau 3. 3: Intensité Raman. | 77 |
| Tableau 3. 4: Rugosité de surface (rms) mesurée par AFM. | 82 |
| Tableau 3. 5: Contraintes générées dans les couches minces Ti-Cr-N. | 85 |
| Tableau 3. 6: Propriétés mécaniques H, E et H ³ /E ² des couches minces Ti-Cr-N..... | 89 |
| Tableau 3. 7: Coefficient de frottement (μ) et volume d'usure (V) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N ₂ | 93 |
| Tableau 3. 8 : Résultats du potentiel et courant de corrosion du substrat nu et revêtu en fonction du rapport Ar/N ₂ | 97 |

Introduction générale

L'utilisation de couches minces dures pour protéger les surfaces de différents matériaux est devenue courante dans tous les secteurs industriels. Les chercheurs et les fabricants ont continué à s'intéresser à leur exploitation et à leur développement à grande échelle. Dans le domaine de la mécanique, la protection des surfaces des pièces soumises à l'usure et/ou dans des milieux oxydants est devenue une exigence inévitable. Cela permet non seulement d'améliorer la durée de vie de ces pièces, mais également d'éviter les éventuelles défaillances imprévues au cours du service.

Les revêtements en couches minces déposés sur des matériaux soumis à des conditions de service variées permettent non seulement d'améliorer leurs propriétés, mais aussi d'optimiser leur utilisation en fonction de la multiplicité des conditions de service qui peuvent parfois être contradictoires. L'orientation des grands fabricants industriels vers l'exploitation de matériaux fonctionnels pour l'usinage à grande vitesse, la microélectronique et la décoration a encouragé l'intégration de nouvelles techniques de traitement de surface. De plus, la nécessité évolutive de réduire les quantités de matériaux utilisés a contribué à valoriser et à mettre en avant les nouvelles technologies de dépôt de matériaux fins sous forme de couches minces. Cette catégorie de couches minces présente plusieurs avantages, tels que la capacité de déposer sur une vaste gamme de matériaux métalliques ou même de matériaux non métalliques sensibles aux températures relativement élevées.

La pulvérisation cathodique magnétron est l'une des techniques dont l'industrie a fait recours pour la mise au point de nouveaux matériaux en couches minces. Cette technique a permis de résoudre un grand nombre de problèmes de défaillance des pièces composant les divers systèmes mécaniques et électriques. Les nitrures, les carbures, les borures et les oxydes des métaux de transition obtenus par cette technique de dépôt ont montré d'intéressantes propriétés physico-chimiques au cours de leur utilisation à grande échelle industrielle.

Au début des années 60 [1], le nitrure de titane (Ti-N) a été le premier revêtement en couche mince dont l'utilisation a prouvé son efficacité pour la

protection des surfaces contre l'usure mécanique. Le développement des recherches sur les conditions de fonctionnement et de dégradation des outils de coupe (usure, oxydation, durée de vie) a amené à suivre d'autre approche pour l'amélioration de ce binaire de nitrure de titane, et ce, par l'ajout d'un ou plus d'un élément métallique de transition. Parmi ces éléments, on cite l'ajout du chrome, qui, après plusieurs études, a conduit à la production de couches minces de nitrure de titane et de chrome (Ti,Cr)N, ces couches combinent les propriétés des binaires, (Ti-N) et (Cr-N). Autrement dit, les propriétés structurales de ces deux binaires ont été exploitées pour générer un effet synergique lors de la conception des couches minces, et ce en vue de satisfaire une grande variété de besoins industriels.

Parmi ces éléments, on cite l'ajout du chrome qui, après plusieurs recherches, a conduit à l'obtention de dépôts de couche mince de nitrure de titane et de chrome (Ti,Cr)N combinant ainsi les propriétés de celle du binaire (Ti-N) et celle du (Cr-N), en d'autres termes, les propriétés structurales de ces deux binaires se sont exploitées dans le but d'avoir un effet de synergie lors de la mise au point des couches minces répondant à de multiples exigences industrielles.

Une meilleure compréhension, des interactions structurales donnant lieu à un ternaire (Ti,Cr)N plus résistant en termes de propriétés d'utilisation est tributaire en premier lieu du domaine d'application et en second lieu du choix des paramètres de synthèse utilisés pour élaborer ces couches minces.

La démarche suivie dans cette thèse a été mise au point dans le but de mettre en évidence une éventuelle problématique ou une constatation particulière en relation avec les paramètres de synthèses, les différentes propriétés et/ou le processus de croissance des couches minces (Ti,Cr)N.

Afin de mener à bien notre travail, nous avons étudié une série de couches minces $Ti_xCr_{(1-x)}N$ ($0 \leq x \leq 1$) déposées à différentes épaisseurs sur des substrats en silicium et d'acier de type AISI D2. Plusieurs protocoles d'investigation (diffraction des rayons X, Raman, microscopie électronique à balayage, nano-indentation, interféromètre-optique, tribologie et corrosion) ont été utilisés pour la caractérisation de ces couches minces.

Dans le premier chapitre, on a consacré une présentation succincte sur les propriétés des binaires (Ti-N) et (Cr-N), ces derniers sont considérés comme des composés de référence pour les différents revêtements de couches minces. Par la suite, on présente l'essentiel des propriétés physico-chimiques des couches minces $Ti_xCr_{(1-x)}N$, cela nous permettra de fixer un point de départ, à partir duquel on peut justifier nos différents choix de conditions d'étude et d'élaboration des couches minces $Ti_xCr_{(1-x)}N$.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse des dépôt de couches minces $Ti_{(1-x)}Cr_xN$, ainsi que les techniques de caractérisation (diffraction des rayons X, Raman, microscopie électronique à balayage, nano-indentation, interféromètre optique, tribométrie, tests de corrosion). Ces méthodes de caractérisation nous ont permis d'étudier à différentes échelles la structure des couches minces $Ti_xCr_{(1-x)}N$ (composition chimique, structure cristalline, morphologie). L'indentation et l'estimation des contraintes résiduelles nous ont permis de déterminer les limites de comportement mécanique des couches minces $Ti_xCr_{(1-x)}N$, la tribométrie et l'essai de corrosion ont permis d'étudier ; le frottement à sec et la résistance à la corrosion lors du contact avec une solution de NaCl 3.5%.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des différents résultats de caractérisation des revêtements en monocouches de nitrure $Ti_xCr_{(1-x)}N$. Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur l'étude relationnelle entre les différentes propriétés de composition chimique, de structure, et de morphologie avec les principales propriétés d'utilisation, à savoir, les propriétés mécaniques, tribologiques et de corrosion des couches minces $(Ti,Cr)N$, et ce, en fonction du rapport de gaz Ar/N₂.

Nous terminons par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et nous proposons quelques perspectives qui nous semblent important pour une bonne optimisation des propriétés des couches minces Ti-Cr-N.

Chapitre 1. Synthèse Bibliographique

1. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous passons en revue les principales propriétés des binaires Ti-N et Cr-N. Nous présentons leurs domaines d'application, leurs points forts, ainsi que leurs limites d'emploi vis-à-vis certaines applications spécifiques, et ce, afin d'en mieux positionner les ternaires Ti-Cr-N. Nous aborderons ensuite les couches minces de nitrure de titane et de chrome connues grâce à leurs propriétés physicochimiques comme des couches minces dures destinés pour la protection des surfaces métalliques et l'amélioration de leur comportement au cours du service.

1. 2 Nitrure de titane Ti-N

Les premiers revêtements de couches minces utilisées dans la protection des outils de coupe des métaux étaient synthétisés en monocouche de nitrure de titane. Ces couches minces en Ti-N ont été utilisées pendant plusieurs années. Dans certains secteurs industriels, il est utilisé pour la décoration, le revêtement des outils d'usinage, la protection des empreintes des moules pour la coulée des pièces en alliage d'aluminium, et dans d'autres applications entrant dans la fabrication de certains organes utilisés dans l'industrie électrique.

Dans ces domaines d'application, les couches minces Ti-N sont généralement exploitées dans des conditions de chocs thermiques importants, l'oxydation à haute température et le maintien permanent du régime thermique au cours du service étaient un défi à relever, et ce, afin d'éviter tout risque de délamination ou fissuration au cours du service. Des exigences de choix dans la vitesse de coupe sont également imposées lorsque le Ti-N est utilisé pour la protection des outils destinés pour la coupe des pièces métalliques.

La structure morphologique obtenue au cours de la croissance des couches minces Ti-N est de type colonnaire (Figure 1. 1) [2]. La densité de la couche dépend des paramètres de dépôt, tels que la tension de polarisation, l'épaisseur de la couche [2], la composition chimique et la technique de dépôt [2].

Les propriétés mécaniques du Ti-N ont été présentées dans de nombreuses études, donnant ainsi des valeurs différentes. Selon la technique de dépôt, la dureté du Ti-N varie suivant une large plage de valeurs, par exemple, selon Kadlec *et coll.* [3], le

maximal de dureté atteinte était de 26 GPa et de 3464 Kgf/mm² (soit 34,64 GPa) selon les travaux de Saoula *et coll.* [4] (Figure 1. 2), alors qu'elle est de 56 GPa pour Mayrhofer *et coll.* [5].

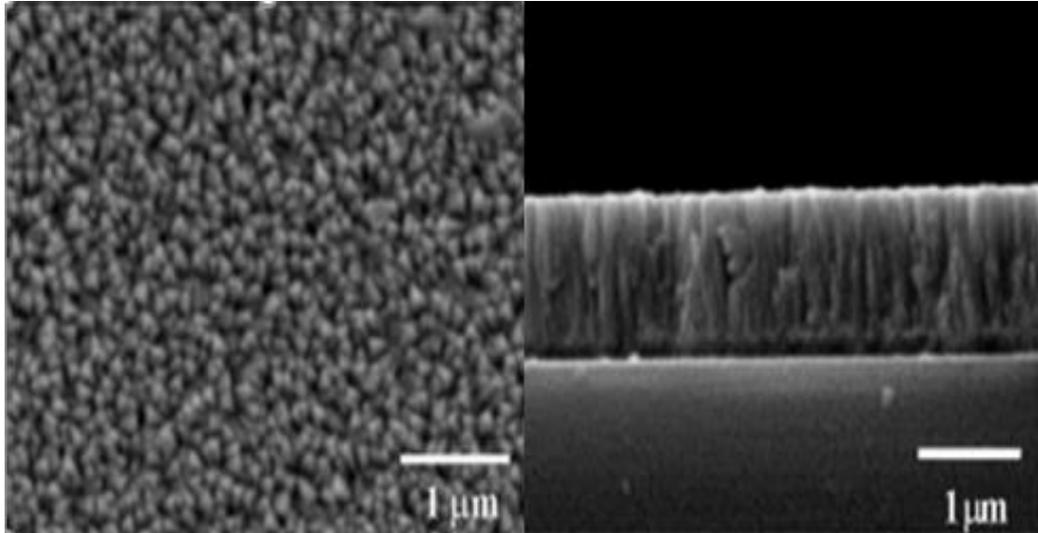


FIGURE 1. 1: Morphologies de surface et section transversale des couches minces Ti-N [2].

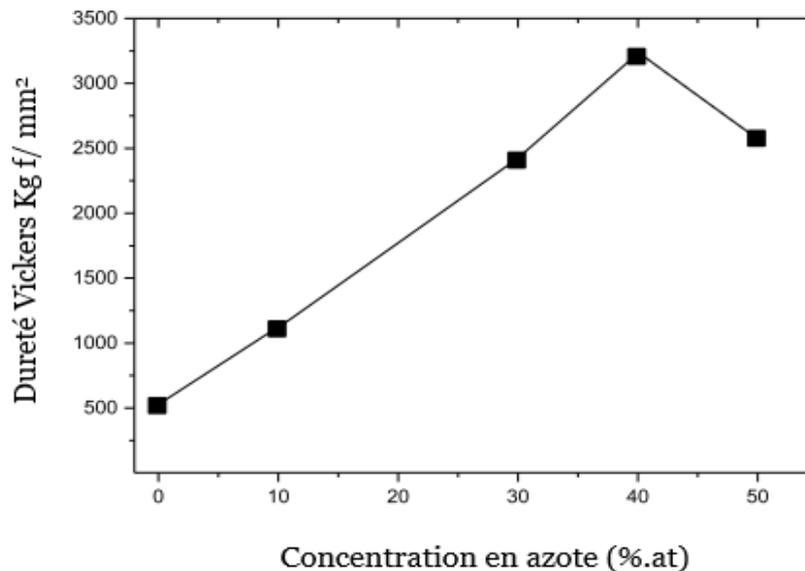


FIGURE 1. 2: Évolution de la dureté des couches minces Ti-N en fonction de la Stœchiométrie [4].

L'adhérence du Ti-N est une condition essentielle pour une bonne tenue au cours du service, cette propriété peut être très bien améliorée par le renforcement de l'interface substrat/dépôt par une couche tampon de Ti. Selon le chargement mécanique, la vitesse et la nature de l'antagoniste, le coefficient de frottement du Ti-N varie de 0,35 à 1 [6]. Autant que nitrure, la résistance à la corrosion du Ti-N est bonne et, est d'autant

plus améliorée avec une couche tampon de Ti [7], Marco *et coll.* [8] confirme ce résultat dans un test en brouillard salin, ils constatent que le revêtement de l'acier par une épaisseur de 1 μm de couche mince de type Ti-N améliore considérablement la résistance à la corrosion de l'acier, et s'améliore davantage lorsqu'il est intercalé par une couche intermédiaire de 100 nm d'épaisseur de Ti.

Par contre, la microstructure colonnaire et poreuse des couches minces Ti-N est considérée, dans la plupart des cas, comme une entrave qui affaiblit considérablement la protection des surfaces par des couches minces Ti-N, la morphologie colonnaire est moins dense, elle favorise facilement la pénétration des agents agressifs, selon les travaux de A. Mege *et coll.* [9] l'oxydation devient sept fois plus rapide lorsque la microstructure est de type colonnaire.

1. 3 Nitrure de chrome Cr-N

Le principal inconvénient du Ti-N est sa faible résistance à la corrosion par oxydation à 500 °C. Selon les travaux de Y. C. Chim *et coll.* [10], l'analyse EDX après un recuit à 700 °C a révélé une composition exempte de toute trace d'azote (N), ce qui indique que les couches minces étaient presque entièrement oxydées, selon cet auteur les couches minces se sont complètement décollées du substrat lorsque la température de recuit était augmentée à recuit à 800 °C.

L'une des solutions proposées pour remédier aux insuffisances du Ti-N, à savoir sa faible résistance à la corrosion par oxydation à 500 °C, est de remplacer le titane par un autre métal plus noble : le chrome. Le chrome est connu pour former des couches d'oxydes plus stables et de meilleure adhérence que les oxydes de titane. Selon le diagramme d'énergie de formation des composés de nitrure, le système Cr-N est thermodynamiquement plus stable dans une large gamme de température et de pression. En fonction du flux d'azote et de la technique de dépôt, il est possible d'obtenir divers types de phases. Par exemple, à basse pression d'azote (soit un taux de 10-20 %), la pulvérisation magnétron permet d'obtenir une structure composée essentiellement de la phase hexagonale Cr₂N [11]. À moyenne pression d'azote, une structure biphasique de grains de Cr-N et de Cr₂N est obtenue [12]. À haute pression d'azote, une structure de phase stœchiométrique Cr-N peut être obtenue [12,13].

La figure (1. 3), élaborée par Zairi *et coll.* [12] résume l'évolution de la structure et les contraintes résiduelles en fonction du taux du gaz réactif, d'après cette figure on remarque la coexistence de deux phases Cr et Cr₂N. La présence du chrome pur est une transition vers une structure biphasée Cr₂N+CrN.

Les propriétés mécaniques du Cr-N et Cr₂N (Figure 1. 4) sont comparables à celles du Ti-N. À l'opposé des travaux de V. M. Vishnyakov *et coll.* [13], le Cr-N peut avoir une dureté plus élevée de 30% que le Cr₂N, la plupart des publications font état d'un plus grand durcissement pour les couches minces Cr₂N que pour ceux du Cr-N [14 ,16].

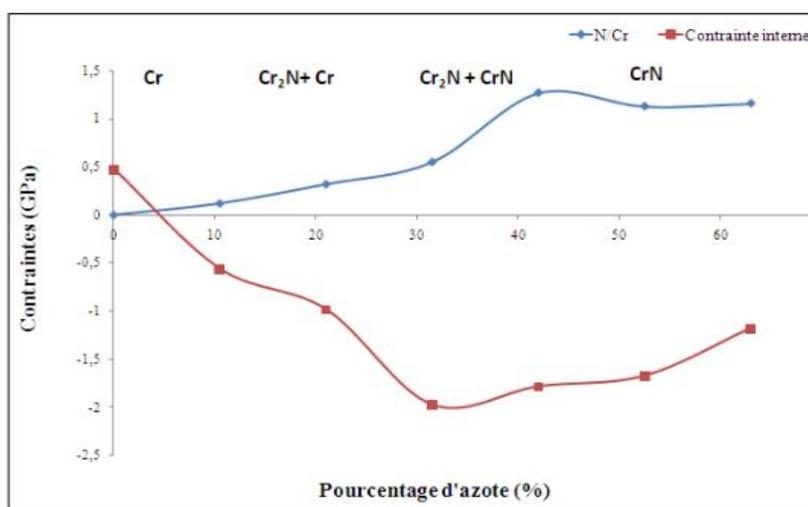


FIGURE 1. 3: Corrélation contraintes, rapport (N/Cr) et pourcentage d'azote dans le plasma [12].

D'après Zairi *et coll.* [12], les couches minces Cr-N présentent des contraintes internes (en tension ou en compression) de l'ordre de +0,5 à -2 GPa, ce qui est extrêmement faible en comparaison avec les couches minces de Ti-N déposées dans des conditions similaires, pour lesquelles les contraintes internes peuvent atteindre -11,2 GPa [17]. En conséquence, de très bonnes propriétés à l'adhérence sur les substrats d'acier sont obtenues pour le système Cr-N.

Du point de vue tribologique, de nombreux auteurs indiquent que le Cr-N possède des propriétés tribologiques meilleures que celles du Ti-N. Cette qualité s'explique par la stabilité et l'adhérence de la couche d'oxyde formée sur la surface de la couche mince Cr-N. Dans les mêmes conditions d'expérimentation, le coefficient de frottement du Cr-N est inférieur de 10 à 20 % à celui du Ti-N [18], selon le procédé de synthèse utilisé, il est évalué entre 0,15 [19] et 0,53 [20].

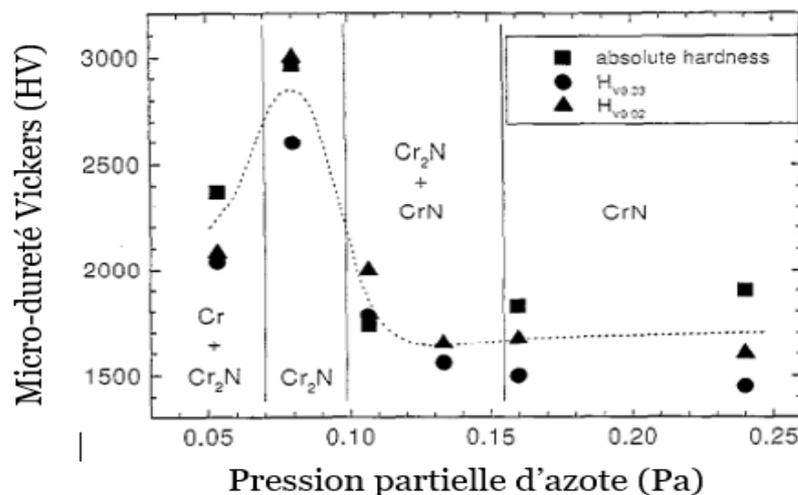


FIGURE 1. 4: Micro dureté Vickers mesurée à deux chargements (0,02 kg et 0,03 k par rapport à la valeur de dureté absolue calculée par la méthode de Chicot et Lesage, les couches minces d'épaisseur de 5 μm ont été déposés à 470 K°, la dureté maximale est obtenue pour les couches minces Cr₂N en phase pure [14].

1. 4 Les couches minces Ti-Cr-N

Cette partie sera consacrée à la présentation des différentes études entreprises sur les couches minces de nitrure de titane et de chrome. Les travaux récents relatifs aux ternaires Ti-Cr-N élaborés sous diverses techniques de dépôt révèlent que les études sur ces derniers se sont focalisées sur l'étude de cinq principaux axes de recherche, à savoir :

1. Effet des paramètres d'élaboration sur la morphologie des couches minces Ti-Cr-N.
2. Propriétés mécaniques.
3. Adhérence et ténacité des couches minces Ti-Cr-N.
4. Propriétés tribologiques.
5. Tenue à l'oxydation et à la corrosion.

Dans ces recherches, la structure cristalline des Ti-Cr-N a constitué un aspect de grande importance pour l'explication de l'évolution des différentes propriétés d'utilisation du Ti-Cr-N. Pour ce faire, nous commençons par la présentation de la composition et la structure du Ti-Cr-N, et ce, en nous basons sur ce qui a été présenté dans la littérature, par la suite on présentera les principales propriétés d'utilisation des couches minces Ti-Cr-N.

1.4.1 Structure cristalline

Selon la figure (1. 5) les nitrures Ti-N et Cr-N sont entièrement solubles entre eux et forment une large région d'homogénéité du composé ternaire $(\text{Ti}, \text{Cr})_x \text{N}_{1-x}$.

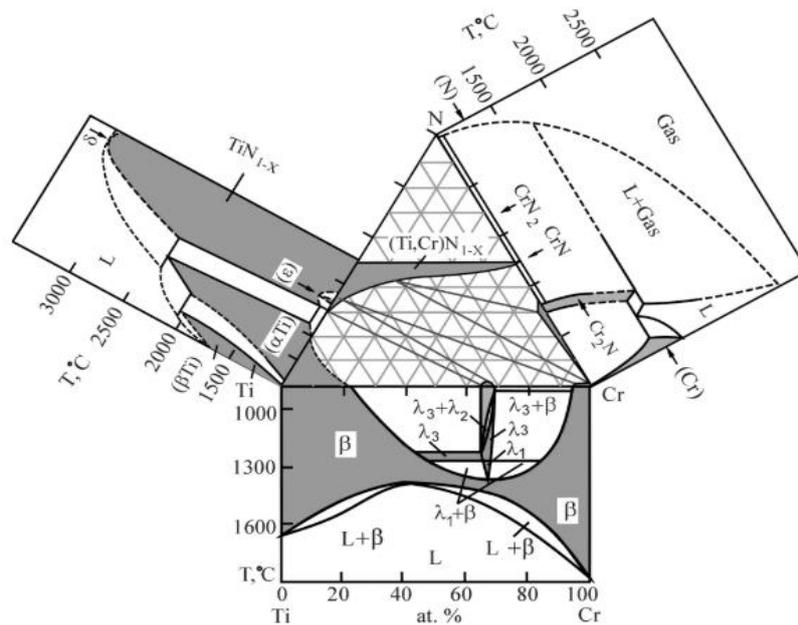


FIGURE 1. 5: Diagrammes binaires des systèmes Cr-Ti, Cr-N, Ti-N et coupe isotherme du ternaire Cr-Ti-N à 1000 °C. Les zones monophasées sont remplies de couleur grise [21].

La plupart des études ont rapporté que les couches minces Ti-Cr-N cristallisent dans une structure CFC [22,23], comme pour le Cr-N et le Ti-N. Mais selon la technique de synthèse, il peut y avoir la formation d'un mélange de phases hexagonales de $(\text{Cr}, \text{Ti})_2\text{N}$ et $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$ comme celle obtenue par Vetter *et coll.* [24]. Une mixtion de deux phases binaires Ti-N et Cr-N a été détectée par Nainaparampil *et coll.* [25] et Sang *et coll.* [26]. Selon plusieurs auteurs, cette coexistence ou mixtion de phase est considérée comme une solution solide de $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$, dont la diffusion des éléments Ti et Cr dépend principalement des paramètres et techniques de dépôt (Figure 1. 6). La caractérisation par la diffraction des rayons X montre que dans la solution solide $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$ de structure CFC, les atomes de titane et de chrome entrent en substitution entre eux et 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) (Figure 1. 7).

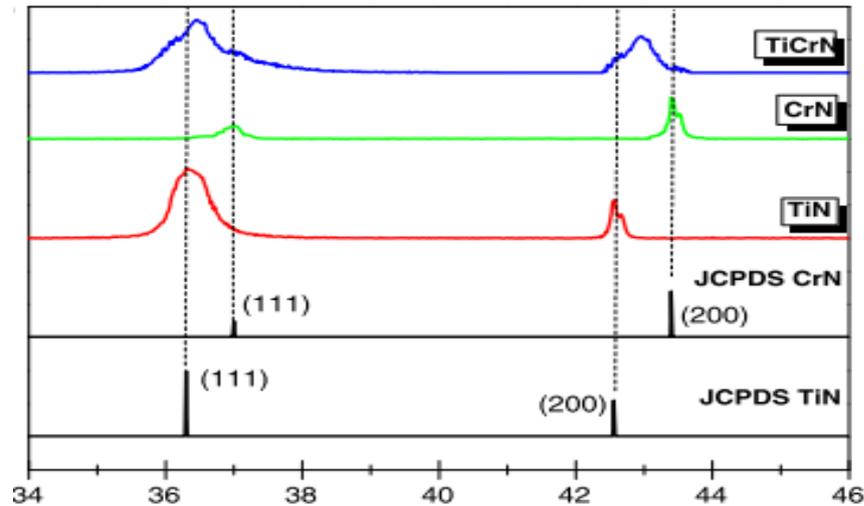


FIGURE 1. 6: Diffractogramme de RX des couches minces Cr-N, Ti-N et Ti-Cr-N [27].

Le paramètre de maille est en position intermédiaire entre ceux des phases binaires Cr-N (0.414 nm) et Ti-N (0,4241 nm), la figure (1. 7) montre la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration en Chrome du (Ti, Cr) N, cela peut être expliquer par la différence dans le diamètre ionique du Cr à celui du Ti ($\Phi_{Cr} < \Phi_{Ti}$).

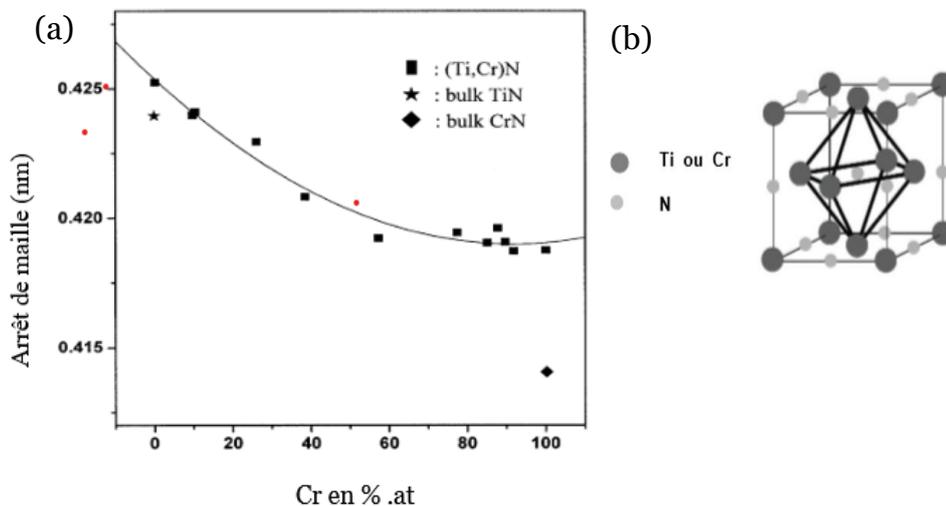


FIGURE 1. 7: (a) : Paramètre de maille du Ti-N en fonction de la teneur en chrome [28] ; (b) : Structure cristallographique des phases Cr-N et Ti-N.

1.4.2 Propriétés mécaniques

Les nitrures à base des métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (PVD) sont synthétisés dans le but d'améliorer la durée de vie des outils de coupe, avec les grands investissements industriels, ils ont donc naturellement connu un grand essor dans diverses applications industrielles. Leurs

propriétés mécaniques ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, la réponse du Ti-Cr-N aux différentes techniques et paramètres de synthèse appliqués a été présenté par plusieurs travaux de recherche.

D'après les travaux menés par J.H. Hsieh *et coll.* [29], une addition en chrome au binaire Ti-N pour former Ti-Cr-N donne lieu à un ternaire possédant une valeur de dureté plus élevée (24 GPa) comparée aux Cr-N (19 GPa) et Ti-N (21 GPa) déposés par la même technique de synthèse. Cette même conclusion était confirmée par Voevodin, A.A *et coll.* [30] lors du dépôt sous forme de multicouche de (TiCr /TiCrN) à une température de 400 °C et une polarisation à -600 V en utilisant la technique de dépôt D.C à champ magnétron déséquilibré fermé, la dureté du Ti-Cr-N demeure toujours élevée (33 GPa) par rapport aux Cr-N (27 GPa) et Ti-N (32GPa) obtenue par la même technique de dépôt. Cependant, leurs propriétés mécaniques étaient directement reliées à la morphologie, la composition chimique, les conditions et techniques d'élaboration.

1.4.3 Effet de la stœchiométrie sur la dureté

L'influence de la stœchiométrie sur les couches minces Ti-Cr-N (rapport (N/Ti+Cr)) sur la dureté a été présentée par de nombreuses études [24-31,34]. Un consensus existe pour les couches minces riches en azote, une augmentation de la dureté qui peut être expliquée par la dominance de la liaison de type covalent au détriment de la liaison de type métallique de faible rigidité. La figure (1. 8) montre l'effet du débit d'azote sur les propriétés du Ti-Cr-N comparé aux binaires TiN et CrN.

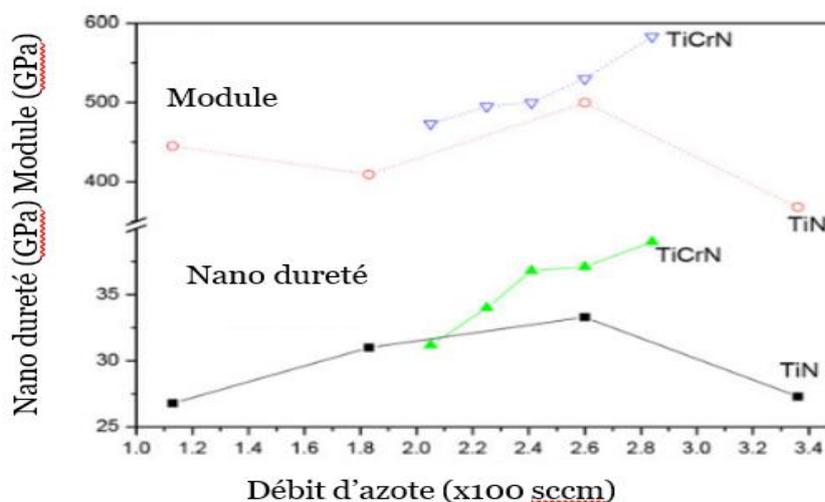


FIGURE 1.8: Dureté et module d'Young du Ti-N et Ti-Cr-N en fonction du débit d'azote [32].

Pour l'étude de l'effet de la proportion des éléments Ti et Cr, des contradictions subsistent pour les études de corrélation avec la dureté du ternaire Ti-Cr-N. Feng, X *et coll.* [35], Lee, KH *et coll.* [24-28] ont rapporté une valeur de dureté maximale pour un rapport Ti/Cr égal entre 0,7 et 0,9 pour le Ti-Cr-N. M. Akbarzade *et coll.* [36] et Chen, S *et coll.* [37] ont indiqué que la dureté du Ti-Cr-N peut augmenter lorsque la teneur en titane est majoritaire par rapport au chrome, ils ont obtenu une dureté de 28 GPa à un rapport de Ti/Cr = 2.6, qui correspond à une stœchiométrie de $Ti_{0.72}Cr_{0.28}N$. À cet égard, Hones, P *et coll.* [38] confirme l'effet du Cr lorsqu'il est dominant, la modification du rapport Ti/Cr peut influencer sur la dureté suivant une allure parabolique qui passe par un minimum puis atteint un maximum correspondant ainsi à une dureté maximale de 18 GPa lorsque le rapport Ti/Cr = 0.08.

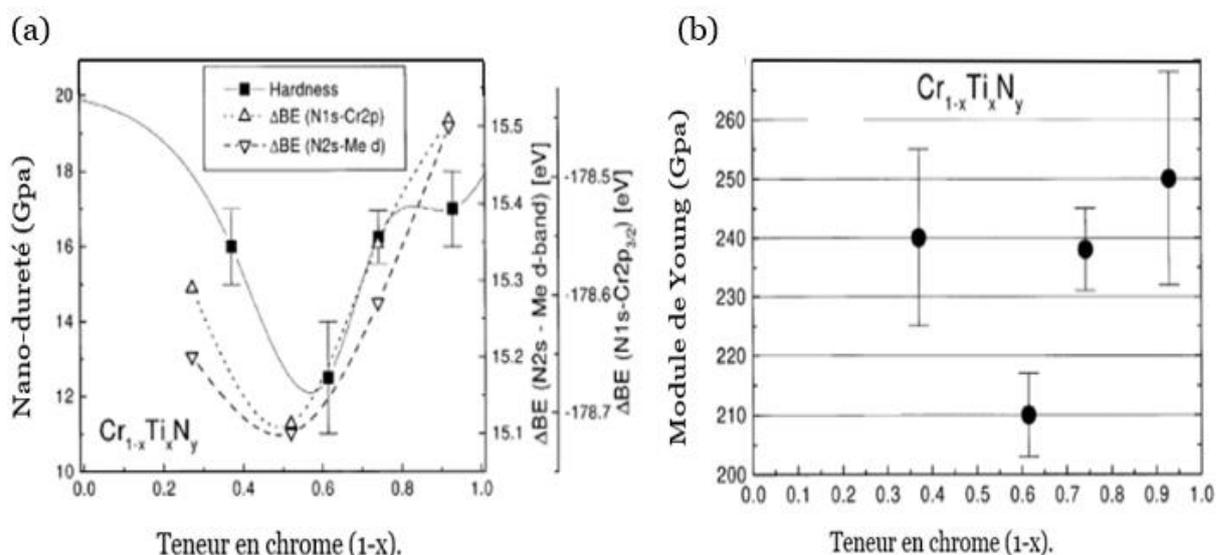


FIGURE 1.9: (a) nano-dureté du $Cr_{1-x}Ti_xN$ à une épaisseur $< 1 \mu m$ déposés sur (Si) et la différence des pics de l'énergie de liaison (DBE) en fonction de la teneur en chrome (1-x). (b) Module d'élasticité du $Cr_{1-x}Ti_xN$ déposé sur (Si), Mesuré par nano-indentation [38].

Dans cette même étude, Hones, P. *et coll.* [38] expliquent que la dureté du $Cr(1-x)Ti_xN$ ne dépend pas seulement de la composition chimique elle-même, mais aussi de l'intensité de la liaison covalente Me-Azote. Le résultat obtenu par ces auteurs (figure 1. 9) montre que la variation dans l'énergie de liaison suit la même allure que celle de la dureté et le module élastique, cela confirme que l'intensité de liaison covalente influence positivement sur les propriétés mécaniques du Ti-Cr-N lorsque la teneur en Chrome est augmentée.

1.4.4 Effet de la texture et la température de dépôt sur la dureté

Les composés de nitrures ternaires sont généralement texturés [38], Taweessup, K *et coll.* [39] a pu montrer par le calcul de l'indice de texturation $T(hkl)$ (Tableau 1.1) que la dureté du Ti-Cr-N s'améliore lorsque la croissance en couche mince est dans la direction (200). La figure (1. 10) correspondant au tableau (1. 1) met en évidence cette amélioration de dureté en fonction du coefficient de texturation ($T(hkl)$) déterminé par la relation ci-après :

$$T_{(hkl)} = (I_{hkl}^m \sum_{hkl} I_{hkl}^{Std}) / (I_{hkl}^{Std} \sum_{hkl} I_{hkl}^m)$$

Avec $I^m_{(hkl)}$ est la mesure de l'intensité relative du pic (hkl) $I^{Std}_{(hkl)}$ est l'énergie standard du pic (hkl) selon la référence JCPDS No. 01-0762494 [39].

En dehors de l'effet de l'énergie de surface, les auteurs expliquent que cette amélioration dans la dureté revient à l'augmentation dans la cinétique des ada-tomes

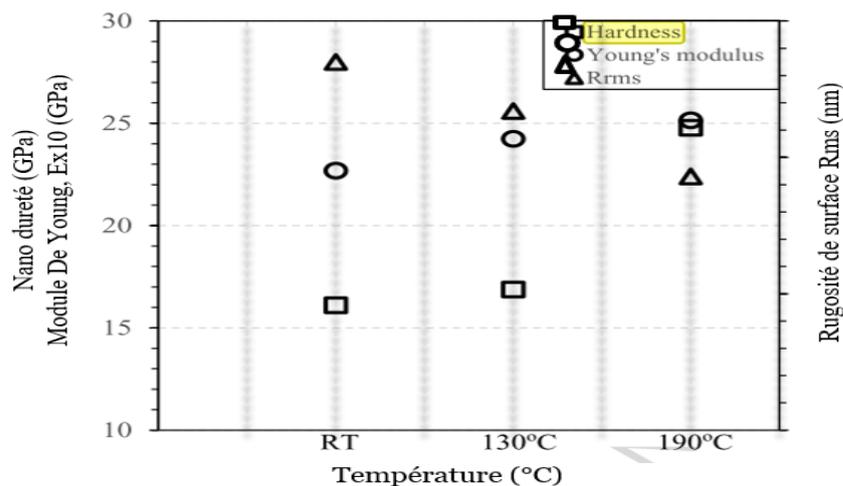


FIGURE 1.10: Nano-dureté, module d'Young et rugosité (rms en nm) du Ti-Cr-N à différentes températures de dépôt [39].

de surface sous l'effet de l'augmentation de la température du substrat, notamment dans le cas des nitrures ternaires des métaux de transition de structure B1.

L'augmentation de la température à 190 °C permet également la transformation de la morphologie des couches minces Ti-Cr-N de type colonnaire poreux à une morphologie équiaxe plus dense (Figure 1. 11), ce qui explique clairement cette augmentation dans la dureté comparée à celle obtenue à température ambiante et à 130 °C.

TABLEAU 1.1: Coefficient de texturation des couches minces en fonction de la température des substrats de silice et d'acier [39].

| $T_{(hkl)}$ | Température de substrat en (Si) | | | Température de substrat en (acier) | | |
|-------------|---------------------------------|-------|-------|------------------------------------|-------|-------|
| | RT | 130°C | 190°C | RT | 130°C | 190°C |
| (111) | 0.40 | 0.32 | 0.31 | 0.56 | 0.46 | 0.33 |
| (200) | 1.53 | 1.61 | 1.89 | 1.53 | 1.61 | 1.89 |
| (220) | 1.01 | 0.36 | 0.39 | 0.63 | 0.66 | 0.26 |

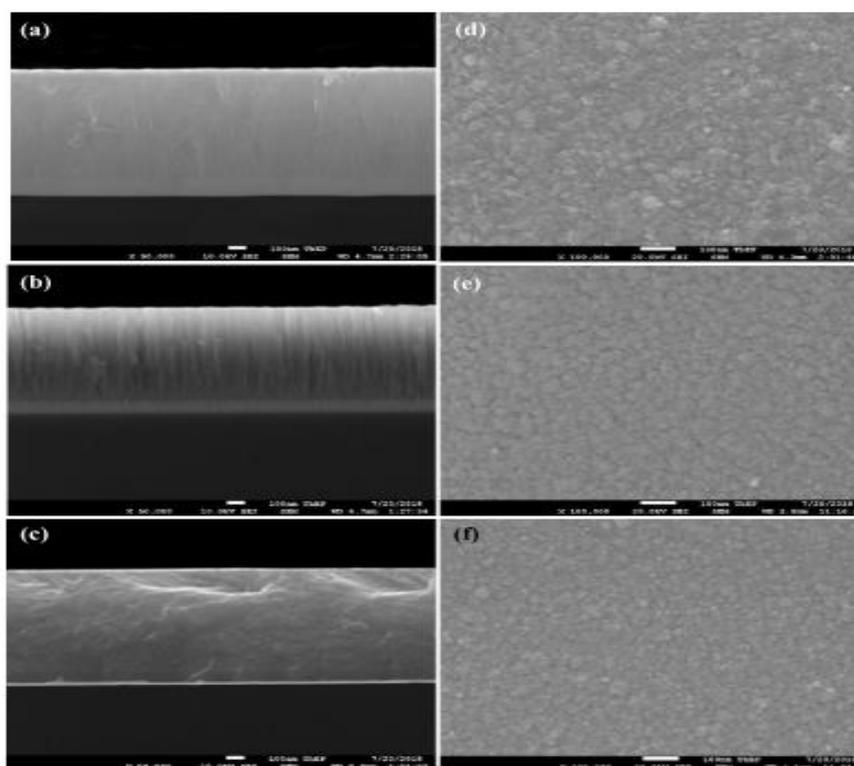


FIGURE 1.11: Images MEB du Ti-Cr-N obtenues à (a) TA, (b) 130 °C, (c) 190 °C [39].

1.4.5 Effet des éléments d'addition sur la dureté

L'influence des éléments d'addition sur la dureté des couches minces de Ti-Cr-N a aussi été étudiée. Wang, Q *et coll.* [40] a pu comparer la dureté du Cr-Ti-N avec une épaisseur de 2.95 μm à celle d'un quaternaire Cr-Ti-Al-N avec une épaisseur de 2.05 μm , il a rapporté que la dureté augmentait de 13,9 GPa pour le Cr-Ti-N à 22 GPa pour le Cr-Ti-Al-N obtenus dans les mêmes conditions de dépôt. Mêmes conclusions ont été rapportés avec un dopage en carbone, une augmentation de 10% observée pour le

quaternaire Cr-Ti-C-N [41]. Et enfin, l'influence d'une conception en multicouche des dépôts Ti-Cr-N sur la dureté a également été étudiée.

1.4.6 Effet de l'architecture en multicouche sur la dureté

Un dépôt architecturé en quatre couches de (Cr/CrN_x/CrTi_xN/CrTiN) (Figure 1. 12) améliore la dureté de deux fois et presque trois fois en comparaison avec le Ti-N et le Cr-N respectivement [42], selon les travaux de Chernogor, A. V. *et coll.* [43], l'emploi d'une couche intermédiaire de nickel, c'est-à-dire, un passage du système (Ti_{0.43}Cr_{0.57}N_{0.92}) à un système (Ti_{0.35}Cr_{0.65}N_{0.78}/ Ni_{0.003}) permet une augmentation de 21 à 43 GPa dans la dureté du revêtement.

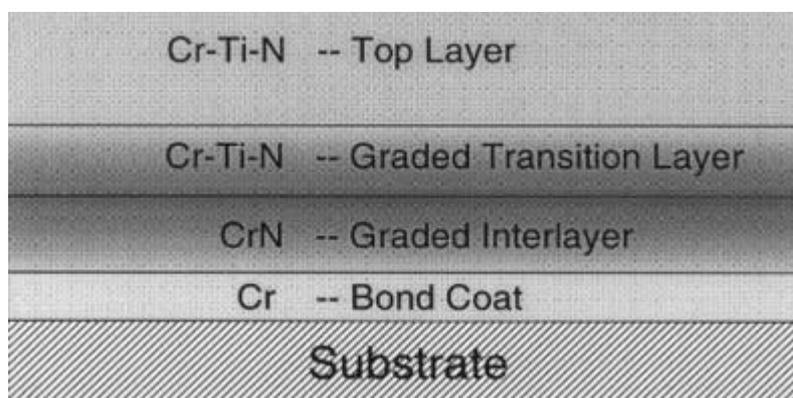


FIGURE 1.12: Couche mince Cr-Ti-N à composition chimique variable suivant l'épaisseur [42].

1.4.7 Effet des paramètres de synthèse sur la morphologie

La plupart des couches minces élaborés par la voie PVD, sont connus pour donner lieu à une structure colonnaire et pour être très texturés [44]. En d'autres termes, au cours de leur élaboration, les atomes qui les constituent s'empilent d'une manière à former un réseau cristallin orienté dans une direction donnée de l'espace. D'une manière générale, une coexistence de deux phases de Ti-N et Cr-N orientées suivant $\langle 111 \rangle$ et /ou $\langle 200 \rangle$ est la plus souvent rencontrée pour les couches minces de Ti-Cr-N [27-31-33-45,50], alors que l'orientation dans la direction préférentielle $\langle 220 \rangle$ est peu rencontrée [48]. Cette coexistence formée entre les éléments Ti et Cr des deux systèmes (Ti-N) et (Cr-N) est considérée par plusieurs auteurs comme une diffusion suivant un degré plus au moins complet entre les deux phases constituant le système de solution solide (Ti,Cr)N [45-48,49].

Dans le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique conventionnelle à courant continu (DCMS), la décharge électrique de la cible du titane et/ou celle du Chrome, influe fortement sur la texture du Ti-Cr-N, selon les résultats de plusieurs études, l'intensité de ce paramètre favorise beaucoup plus l'orientation (111) (Figure 1. 13) [50,52].

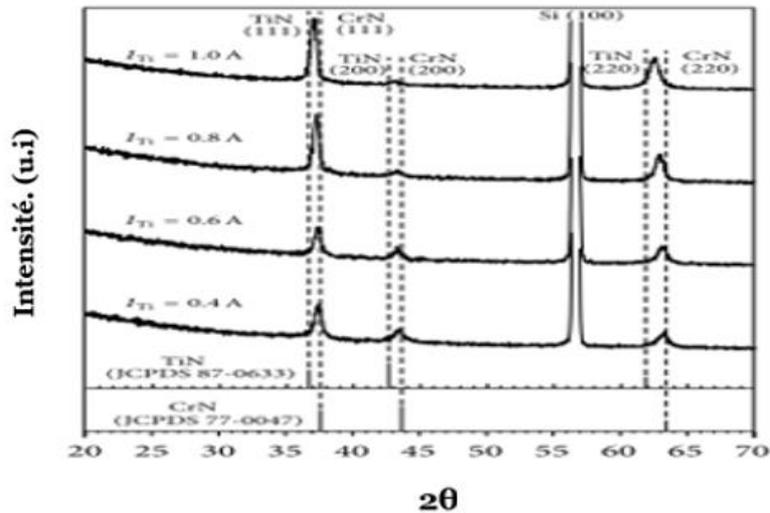


FIGURE 1. 13: Exemple d'analyse DRX des couches minces Ti-Cr-N déposées à différents courants de pulvérisation de la cible Ti [45].

De même, l'augmentation de la pulsation magnétron (Figure 1. 14) s'accompagne aussi par une texturation préférentielle suivant le plan (111) [53]. Tandis-que la température (Figure 1. 15) tend à diminuer l'orientation $\langle 111 \rangle$ et favorise l'orientation $\langle 200 \rangle$ [39]. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la mobilité superficielle des particules [54]. Les conditions de dépôts, telles que le procédé d'élaboration, pression des gaz, tension de polarisation, ont également une influence sur la texture des couches minces [55,56]. Il est clair qu'il est très difficile de faire une corrélation universelle entre la texture et tous ces paramètres physiques qui sont directement dépendants du système de dépôt utilisé. Pelleg *et coll.* [54] ont expliqué que la tendance à une telle orientation cristallographique pour les couches minces PVD peut être considérée comme une compétition entre l'énergie de surface et l'évolution des contraintes résiduelles. Ces auteurs concluent que si les contraintes internes sont trop importantes, ce sont elles qui contrôlent l'organisation cristalline du dépôt en croissance et celui-ci s'orientera

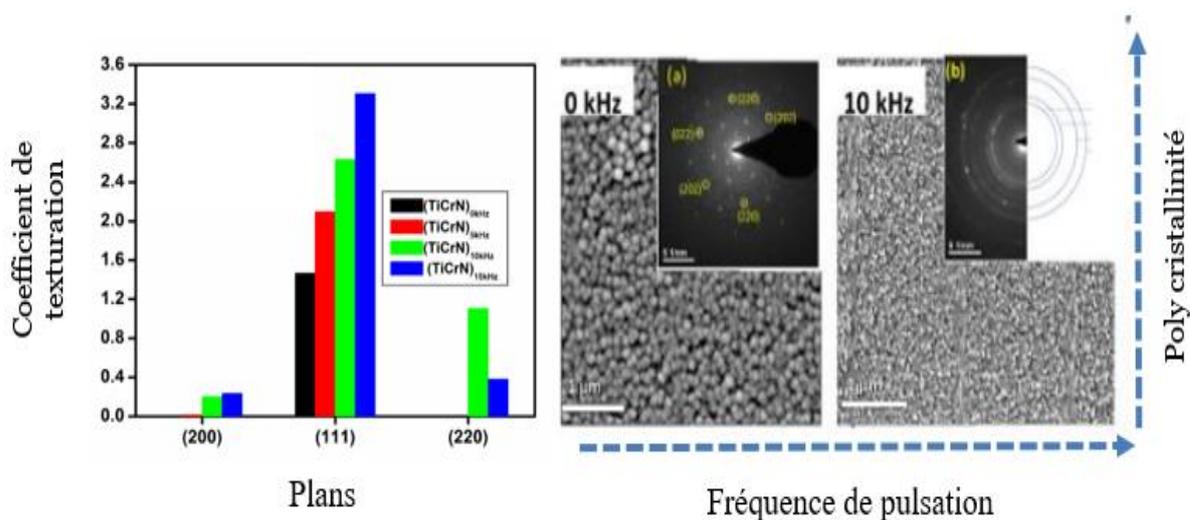


FIGURE 1.14: a) Dépendance du coefficient de texturation à la fréquence d'impulsion b) Évolution de la poly-cristallinité [53].

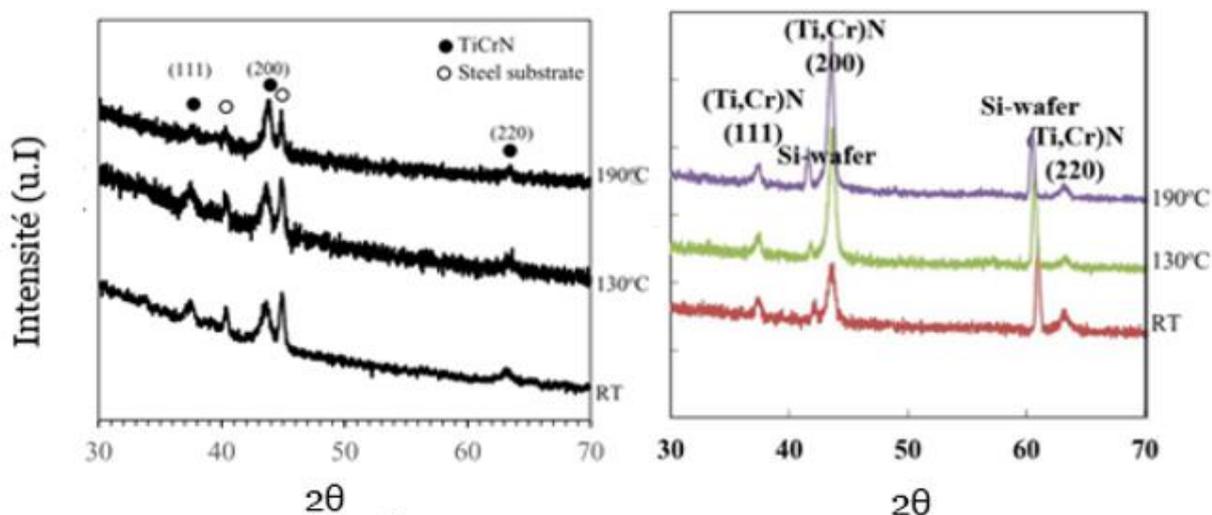


FIGURE 1.15: Effet de la température sur les diffractogrammes de RX du Ti-Cr-N[39].

dans la direction $\langle 111 \rangle$. Dans le cas contraire, c'est l'énergie de surface qui la gouverne, et le dépôt adopte alors une texture $\langle 100 \rangle$. Sur la base de ce concept, les textures $\langle 111 \rangle$, souvent rencontrées dans la littérature, traduisent la présence de fortes contraintes résiduelles au sein du dépôt.

1.4.8 Adhérence et ténacité des couches minces Ti-Cr-N

Les couches minces Ti-Cr-N sont généralement appliquées sur des substrats dont les propriétés sont largement différentes. Si cette différence de propriétés notamment dans le coefficient de dilatation et les propriétés mécaniques n'est pas maîtrisée, cette situation peut altérer l'adhérence des couches minces Ti-Cr-N au substrat et dans ces

conditions, la durée de vie des composants peut être entravée par la défaillance des couches minces. Cette dégradation est due principalement à la grande différence dans le comportement physique entre le matériau de la couche mince et celui du substrat métallique ou tout simplement suite à une mauvaise adhérence du dépôt au substrat métallique.

L'adhérence des couches minces PVD est connue comme un défi pour de nombreuses couches minces produites par cette méthode de synthèse. Le comportement des couches minces lors des tests d'adhérence était principalement attribué à la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt. Cela crée inévitablement une différence de niveau de contrainte entre la couche mince et le substrat. En fonction de la variation observée à l'interface, l'adhérence des couches minces PVD peut être affectée par une grande valeur de contrainte compressive, ce qui, en conséquence, réduit considérablement l'adhérence du dépôt [57, 59].

U. Emerson *et coll.* [60] ont montré que la pulvérisation préférentielle appliquée avant dépôt améliore considérablement l'adhérence des couches minces sur le substrat, cependant, l'élimination des déchets organiques et oxydes sur la surface du substrat causé par ce nettoyage ionique permettra de modifier la composition et la morphologie de surface, et par conséquent, l'accrochage des couches minces aux différents substrats métalliques sera bien amélioré.

Lee, KH *et coll.* [28] ont étudié l'adhérence des couches minces Ti-Cr-N déposé par implantation ionique sur un acier rapide de type (HSS, SKH-9), dans cette étude, ils ont constaté que la composition chimique exprimée par le rapport Ti/Cr, influe considérablement sur la valeur de la charge critique de rupture du dépôt (Figure 1. 16). Une valeur de charge critique de rupture du dépôt égale à 25 N a été enregistrée pour une concentration de Ti et Cr presque égale soit Ti/Cr proche de 1, tandis-que, à des compositions différentes, la charge de rupture du dépôt Ti-Cr-N était plus élevée et le Ti-Cr-N était suffisamment résistant. Même résultats ont été trouvés pour un système de multicouche gradué en propriétés mécaniques et composition chimique [42], le scratch test des couches minces avec un rapport Ti/Cr= 0.5 était meilleur par rapport au dépôt obtenu à Ti/Cr=1 (Figure 1.17). Cela montre l'importance du choix de la

composition chimique des couches minces, permettant ainsi, une meilleure adhérence mécanique au substrat à protéger.

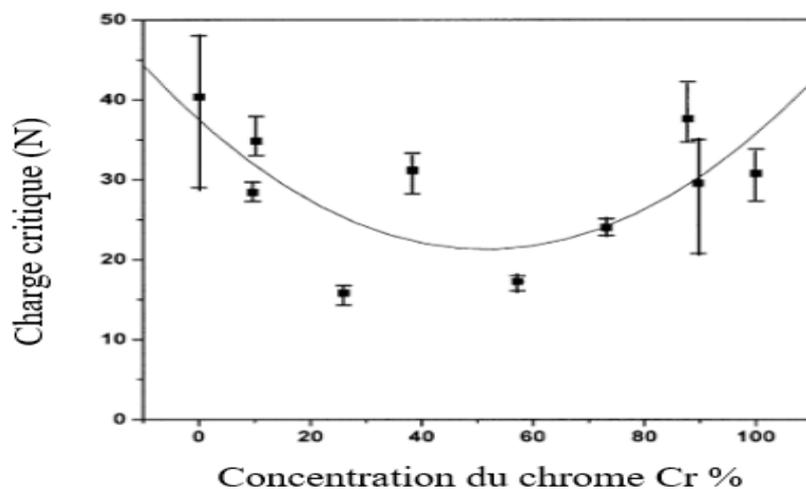


FIGURE 1.16: Force d'adhésion du Ti-Cr-N en fonction de la concentration en Chrome [28].

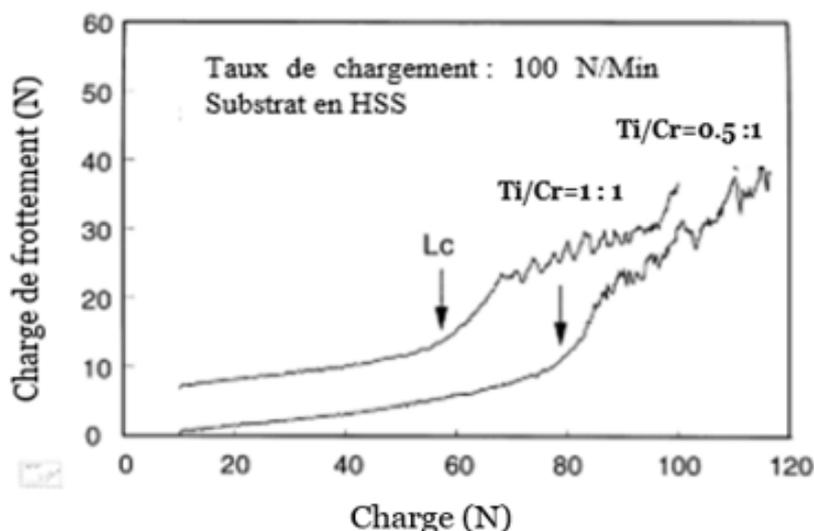


FIGURE 1.17 : Force de frottement en fonction de la charge appliquée [42].

En résultat, une composition chimique optimale au voisinage de l'interface substrat/couche mince, améliore l'adhérence des couches minces Ti-Cr-N. Amari, D *et coll.* [61] ont pu montrer que la liaison métallique et la densité de l'interface (Ti/substrat) comparée à celles du Ti-N et Ti-Cr-N est meilleure, cela confirme que l'adhérence du Ti-Cr-N peut être avantageusement accrue en intercalant une fine couche de titane entre le substrat et la couche mince Ti-Cr-N.

Il est également possible d'améliorer l'adhérence entre les dépôts de couche mince et le substrat du dépôt en agissant sur les paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la décharge électrique et le débit du gaz réactif [62].

1.4.9 Propriétés tribologiques

Par sa haute dureté, le Ti-Cr-N peut être considéré comme un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe et des composants sollicités en frottement.

Les résultats obtenus par frottement à sec d'un pion d'acier AISI SS-316 (X5CrNiMo17122E) contre des multicouches intercalées par une sous-couche avec un substrat d'alliage d'aluminium de type AL-7075-T6 (Figure 1. 18) montrent que le TiCr/TiCrN possède le plus faible coefficient de frottement par rapport aux couches minces de Cr/CrN et Ti/TiN [62].

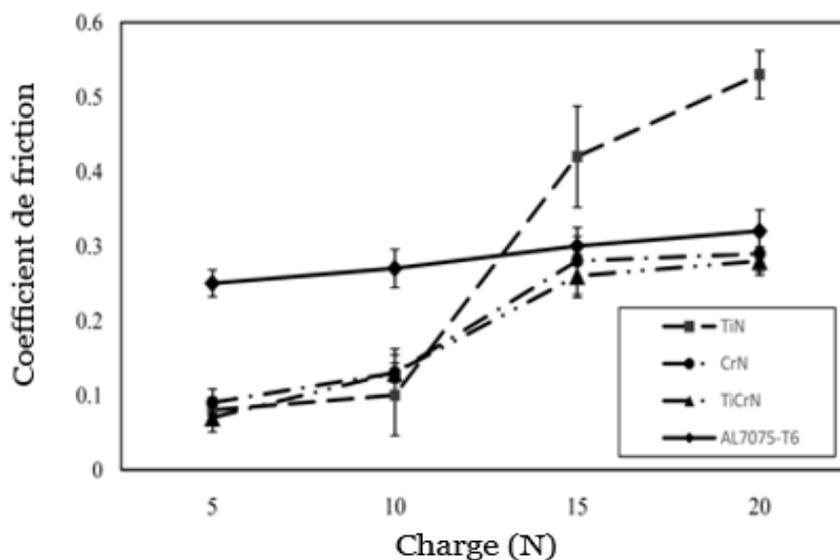


FIGURE 1.18: Coefficient de friction stationnaire en fonction de la force normale [62].

Pour expliquer le comportement à l'usure du Ti-Cr-N, Li *et coll.* [29], ont mené une étude sur une série de couches minces de Ti/TiN/Ti_xCr_(0.6-x)N_{0.4} obtenues dans les mêmes conditions d'élaboration (Figure 1. 19), après tests d'usure contre un antagoniste en résine époxy, ils ont pu constater pour les couches riches en chrome (x=0.2 et x= 0), un coefficient de frottement élevé avec un faible taux d'usure, tandis que pour les couches riches en titane un faible coefficient de frottement et un taux d'usure plus élevé a été constaté.

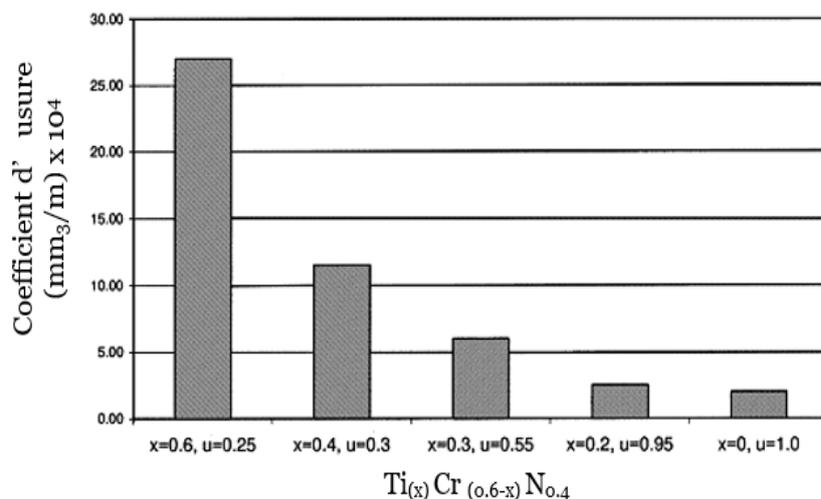


FIGURE 1.19: Coefficient d'usure de $\text{Ti}_x\text{Cr}_{(0.6-x)}\text{N}_{0.4}$ lors du frottement contre l'époxy (Vitesse=12m/s avec μ est le coefficient de frottement en régime stationnaire) [29].

La spectroscopie RAMAN utilisée par ces auteurs a révélé que ce comportement est dû à l'oxydation du titane qui, sous l'effet de l'augmentation de la température par frottement mécanique, l'oxyde de TiO_2 est formé. Cet oxyde possède une mauvaise adhérence qui, sous l'effet des contraintes de frottements, il s'arrache facilement du dépôt et forme un troisième corps de débris solides de TiO_2 ce qui augmente en résultat le taux d'usure des couches minces Ti-Cr-N. Toutefois, dès que la teneur en Chrome est augmentée, il n'y a quasiment plus de débris après une certaine durée de test d'usure.

En effet, les couches minces riches en Chrome ont tendance à former lors du frottement à grande vitesse un oxyde de chrome stable et bien adhérent au dépôt. Ces travaux montrent l'importance de l'optimisation du rapport Cr/Ti en vue d'améliorer la résistance à l'usure du Ti-Cr-N.

1.4.10 Tenue à l'oxydation et à la corrosion

Les couches minces de nitrure de titane et de chrome sont conçues pour protéger les outils de coupe utilisés dans les opérations d'usinage. Les températures à l'interface entre l'outil et la pièce à usiner peuvent monter à plusieurs centaines de degrés, la stabilité thermique des couches minces est donc une caractéristique fondamentale à déterminer. Quel que soit le matériau, il y a toujours une température critique (T_c) au-delà de laquelle les couches minces commencent à s'oxyder. Ce processus d'oxydation

entraîne une diminution significative des propriétés de dureté et de résistance à l'usure des couches minces.

D'après Navinšek B *et coll.* [17], la résistance à l'oxydation du Ti-N et du Cr-N est respectivement de 600 °C et 750 °C, alors que celle du Ti-Cr-N est bien meilleure et dépend du rapport Ti/Cr, plus qu'il est riche en chrome, plus est, la résistance à l'oxydation est meilleure par rapport aux Ti-N et Cr-N [46-63]. L'effet bénéfique du chrome est confirmé par une étude par TEM effectuée par Lee, D.B *et coll.* [64], dans ces travaux les auteurs ont pu mettre en évidence par observation au MET la formation à haute température d'une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), similaire à celle qui se forme pour le Cr-N, cette dernière joue le rôle d'une barrière thermique et de diffusion et protège la couche mince Cr-N et le substrat en même temps. Dans une autre recherche menée par J. H. Hsieh [29] sur des couches minces de Ti-Cr-N à forte teneur en titane, l'examen de la surface après des essais de frottement a montré la formation d'un oxyde de titane Ti-O_2 . Cet oxyde, à base de titane, était fragile et avait tendance à se délaminer lors des tests de frottement mécanique.

La résistance à la corrosion du Ti-Cr-N est généralement liée à sa teneur en chrome. Plus cette teneur en chrome est élevée, plus la résistance à la corrosion est grande [65]. Une comparaison entre l'ajout du Ti et de Al au Cr-N a révélé que la résistance à la corrosion du Ti-Cr-N est meilleure à celle du Cr-N et du Cr-Al-N (Figure 1. 20 et Tableau 1.2).

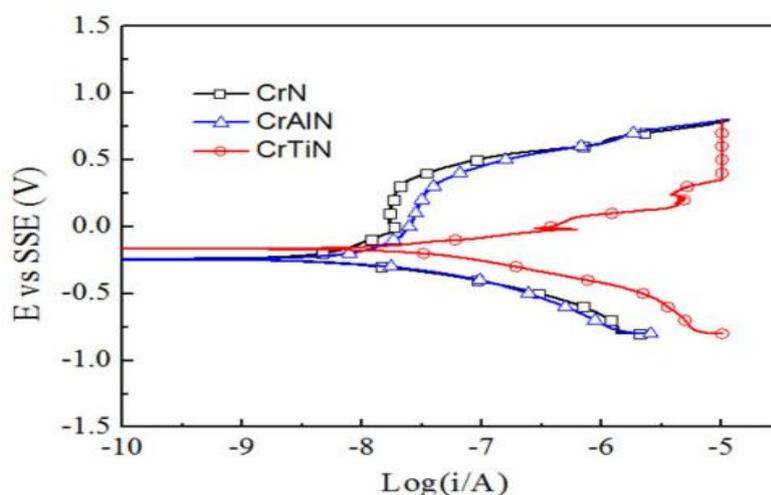


FIGURE1.20: Courbes de polarisation potentiodynamique des couches minces CrN, CrAlN et CrTiN dans l'eau de mer artificielle [66].

TABLEAU 1. 2: Caractéristiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour les couches minces Cr-N, Cr-Al-N, Cr-Ti-N [66].

| Coating | E_{corr} (V) | β_a (V) | β_c (V) | I_{corr} ($\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) |
|---------|-----------------------|---------------|---------------|--|--|
| CrN | -0.176 | 0.181 | 0.162 | 22.6 | 1642.47 |
| CrAlN | -0.182 | 0.197 | 0.134 | 31.2 | 1109.93 |
| CrTiN | -0.144 | 0.234 | 0.214 | 21.8 | 2226.39 |

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 1. 21) indique que cette amélioration est due à la compacité morphologique supérieure du Cr-Ti-N par rapport au Cr-N et Cr-Al-N [66].

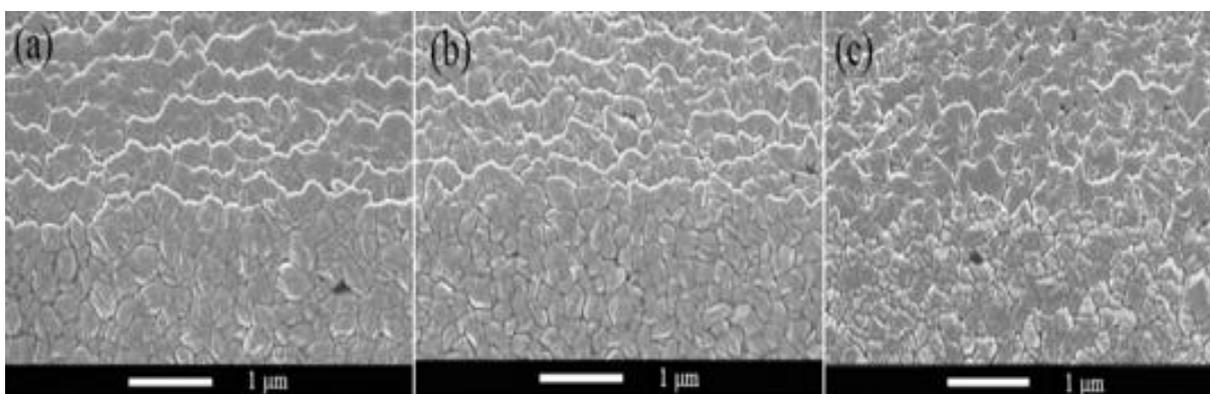


FIGURE 1.21: Morphologies de surface des couches minces : (a) Cr-N, (b) Cr-Al-N, et (c) Cr Ti-N [66].

L'effet de la fréquence de pulsation DC magnétron a été également mis en évidence par V.V. Anusha *et coll.* [67], un potentiel de corrosion plus élevé a été observé pour les couches minces obtenues à une fréquence d'impulsion de 15 kHz (Figure 1. 22), selon les auteurs, un flux d'espèces fortement ionisé à (15 kHz) permet une bonne densification de la morphologie en obtenant une structure globulaire (Figure 1. 23), cela offre une bonne résistance à la corrosion aux couches minces Ti-Cr-N.

Kattareeya *et coll.* [39] ont par ailleurs étudié l'effet de la température de substrat, une structure à grains équiaxe avec moins de défauts mésoporeux a montré une bonne résistance à la corrosion. Dans une série d'essais de recuit à des températures variant de 500 à 900 °C réalisés par Dong Hwan Song *et coll.* [68], ces auteurs ont révélé que la résistance à la corrosion des couches minces Ti-Cr-N déposées sur un substrat d'acier fortement allié au chrome (acier de type SKD11 et équivalent à l'acier AISI D2) est bien meilleure à une température de recuit optimale de 650 °C, les auteurs

expliquent que cette amélioration est due à la répartition uniforme des particules Ti - N et Cr-N dans la structure des couches minces Ti-Cr-N.

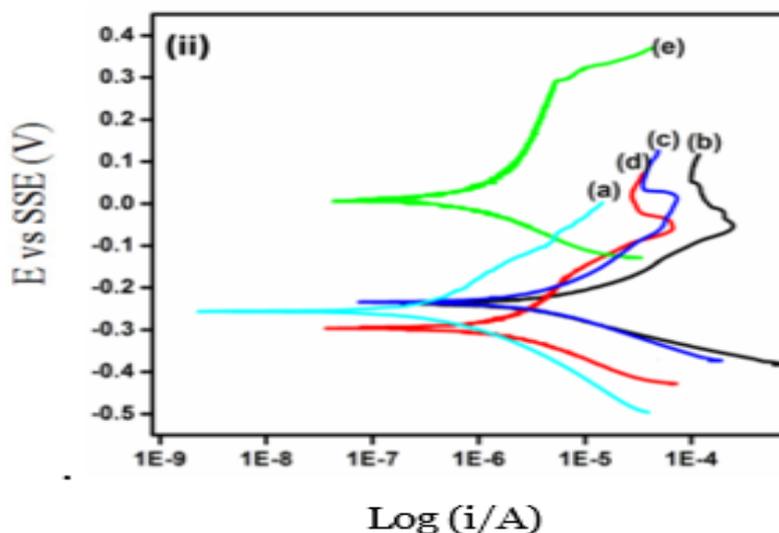


FIGURE 1.22: Comportement électrochimique des couches minces de Ti-Cr-N à 3.5 % NaCl (courbe Tafel) : (a) substrat nu (b) fréquence d'impulsion 0 kHz (c) fréquence d'impulsion 5 kHz (d) fréquence d'impulsion 10 kHz (e) fréquence d'impulsion 15 kHz [67].

Même effet bénéfique sur l'amélioration de la résistance à la corrosion a été constatée lorsque la multicouche Ti-Cr-N/Zr-N a subi un traitement de recuit variant de 400 °C à 500 °C [69].

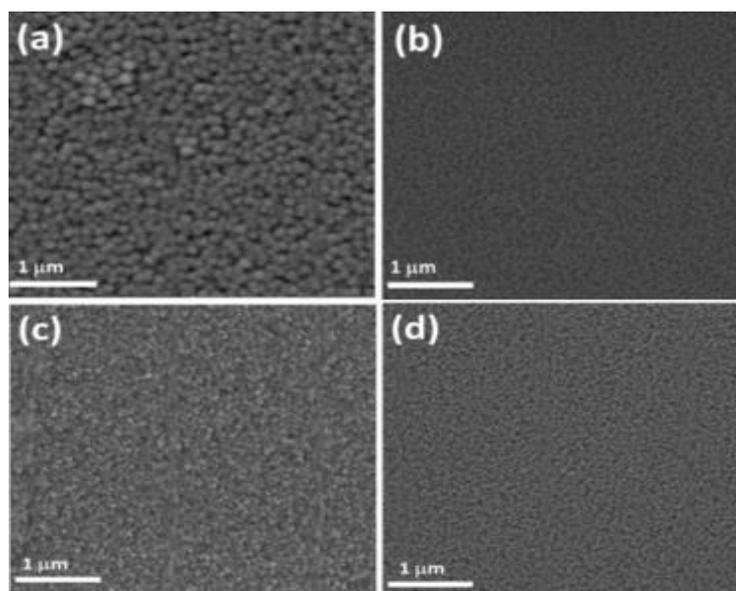


FIGURE 1.23: Micrographies MEB du Ti-Cr-N déposé sur des substrats en acier Inoxydable à une fréquence d'impulsion de : (a) 0 kHz, (b) 5 kHz, (c) 10 kHz, (d) 15 kHz [67].

En conclusion, la tenue à la corrosion du Ti-Cr-N étant intimement liée à la morphologie, cette dernière peut être modifiée soit par l'intermédiaire des différents paramètres de synthèse ou par traitement de recuit après dépôt, le bon choix de la composition chimique optimale des couches minces est un paramètre à ne pas écarter lors de la mise au point des couches minces devant répondre à la fois à des exigences de résistance mécanique et de résistance à la corrosion.

1. 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les propriétés mécaniques, tribologiques, et de corrosion des couches minces Ti-Cr-N.

Cette étude nous a permis de montrer l'intérêt que peut offrir le système ternaire Ti-Cr-N vis-à-vis les deux systèmes binaire (Ti-N et Cr-N). Les différentes études de recherche ont permis de démontrer l'importance d'optimisation de la composition chimique du nitrure de chrome et de titane, et ce, afin de combler les insuffisances des binaires (Ti-N) et Cr-N. D'après les résultats de ces recherches, le ternaire Ti-Cr-N est plus stable à haute température, et ce, comparativement aux Ti-N et Cr-N, leurs propriétés se dégradent facilement lorsque la température dépasse 750 °C. Plusieurs auteurs ont relié la résistance à l'oxydation du Ti-Cr-N à la teneur en Chrome. Le coefficient de frottement du Ti-Cr-N est meilleur par rapport à celui du Cr-N, même chose pour la dureté et le module d'élasticité, le Ti-Cr-N possède des propriétés mécaniques intermédiaires entre le Ti-N et Cr-N. Enfin, la plupart des études présentées dans la littérature étaient consacrées à l'étude de l'effet des proportions en Chrome et/ou celle du titane sur les propriétés du Ti-Cr-N. C'est pourquoi on a voulu pour notre étude qu'elle soit orientée vers l'étude de l'effet du paramètre Ar/N₂ non encore étudié pour le Ti-Cr-N. Dans cette étude, le Ti-Cr-N sera élaboré en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron. Afin d'obtenir des résultats propres au matériau Ti-Cr-N, des monocouches minces sans couche tampon ont été déposés et caractérisés en termes de propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion.

Bibliographie

- [1] M. G, “Étude de la structure de films minces de nitrure de titane et d’aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) et de son rôle sur l’indentation”, Université De Haute Alsace, Thèse. (2011).
- [2] L. A. Rocha *et al.*, “Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films”, *Surf. Coatings Technol*, (2004). doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.059.
- [3] S. Kadlec, J. Musil, V. Valvoda, W. D. Münz, H. Petersein, and J. Schroeder, “TiN films grown by reactive magnetron sputtering with enhanced ionization at low discharge pressures”, *Vacuum*, (1990). doi: 10.1016/0042-207X(90)94233-G.
- [4] N. Saoula, K. Henda, and R. Kesri, “Influence of Nitrogen Content on the Structural and Mechanical Properties of TiN Thin Films”, *J. Plasma Fusion Res.*, (2009). Corpus ID: 17744881
- [5] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, and J. Musil, “Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings”, *Surf. Coatings Technol*, (2003). doi: 10.1016/S0257-8972(03)00576-0.
- [6] S.-Y. Yoon, J.-K. Kim, and K. H. Kim, “A comparative study on tribological behavior of TiN and TiAlN coatings prepared by arc ion plating technique”, *Surf. Coatings Technol*, (2002). doi: 10.1016/S0257-8972(02)00474-7.
- [7] J. H. Huang, F. Y. Ouyang, and G. P. Yu, “Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel”, *Surf. Coat. Technol*, (2007) doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.012.
- [8] J. F. Marco, A. C. Agudelo, J. R. Gancedo, and D. Hanžel, “Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray (phohesion) test: an evaluation by XPS”, *Surf. Interf. Anal*, (1999). doi:10.1002/(sici)10969918(199902)27:2<71::aid-sia469> 3.3. co; 2-7.
- [9] A. MEGE, “Comportement à l’oxydation haute température de films nanocomposites du système Me-Si-N (Me = Ti, Cr) déposés par procédés sous vide sur acier”, Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, Thèse (2008).
- [10] Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, and S. Zhang, “Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc” *Thin Solid, Films*, (2009). doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.038.
- [11] M. A. U. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, and M. Lambertin, “Cr_xN_y hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining”, *Surface and Coatings Technology*, (2000). doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00980-4.

- [12] A. Zairi, "Élaboration et caractérisation de revêtements nano-structurés à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques", École Nationale Supérieure D'arts Et Métiers. *Thèse* (2013).
- [13] V. M. Vishnyakov *et al.*, "Ion assisted deposition of titanium chromium nitride", *Solid Films*, (2006). doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.005.
- [14] P. Hones, R. Sanjines, and F. Lévy, "Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings," *Surf. Coatings Technol*, (1997). doi: 10.1016/S0257-8972(97)00443-X.
- [15] T. Hurkmans, D. B. Lewis, J. S. Brooks, and W. D. Münz, "Chromium nitride coatings grown by unbalanced magnetron (UBM) and combined arc/unbalanced magnetron (ABS) deposition techniques", *Surf. Coatings Technol*, (1996). doi: 10.1016/S0257-8972(96)02949-0.
- [16] S. M. Aouadi, D. M. Schultze, S. L. Rohde, K. C. Wong, and K. A. R. Mitchell, "Growth and characterization of Cr₂N/CrN multilayer coatings", *Surf. Coatings Technol*, (2001). doi: 10.1016/S0257-8972(01)01121-5.
- [17] B. Navinšek, P. Panjan, and A. Cvelbar, "Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings", *Surf. Coatings Technol*, (1995). doi: 10.1016/0257-8972(95)08214-X.
- [18] J. Vetter, R. Knaup, H. Dwuletzki, E. Schneider, and S. Vogler, "Hard coatings for lubrication reduction in metal forming", *Surf. Coatings Technol*, (1996). doi: 10.1016/S0257-8972(96)03063-0.
- [19] Q. M. Mehran, M. A. Fazal, A. R. Bushroa, and S. Rubaiee, "A Critical Review on Physical Vapor Deposition Coatings Applied on Different Engine Components", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*, (2018). doi:10.1080/10408436.2017.1320648.
- [20] D. J. Fu, C. X. Tian, B. Yang, J. He, and H. J. Wang, "Structural and mechanical properties of CrN_x coatings deposited by medium-frequency magnetron sputtering with and without ion source assistance", *J. Nanomater*, (2011). doi: 10.1155/2011/534647.
- [21] Y. Bakhracheva, H. Shehla, A. Ali, L. Frunzio, R. Cristiano, and S. Pagano, "Steel surface TiCrN, TiMoN coatings structural phase state change features after low-energy alpha particles irradiation", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng* (2018), doi:10.1088/1757-899X/289/1/012010.
- [22] P. Hones, R. Sanjinés, and F. Lévy, "Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings", *Thin Solid Films*, (1998). doi: 10.1016/S0040-6090(98)00992-4.
- [23] K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, and K. Hanaguri, "Properties of (Ti, Cr, Al) N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode", (2003). doi: 10.1016/S0257-8972.

- [24] J. Vetter, H.J. Scholl, O. Knotek, "(TiCr) N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation", *Surf. Coatings Technol*, (1995). doi: 10.1016/0257-8972(95) 08350-2.
- [25] J. J. Nainaparampil, J. S. Zabinski, and A. Korenyiboth, "Formation and characterization of multiphase film properties of (Ti-Cr) N formed by cathodic arc deposition", (1998). doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00840-2
- [26] S. Y. Lee, G. S. Kim, and J. H. Hahn, "Effect of the Cr content on the mechanical properties of nanostructured TiN/CrN coatings", *Surf. Coatings Technol*, (2004). doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.020.
- [27] C. H. Hsu, C. K. Lin, K. H. Huang, and K. L. Ou, "Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD- (Ti, Cr) N coatings", *Surf. Coatings Technol*, (2013). doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.095.
- [28] K. Lee, C. Park, Y. Yoon, and J. Lee, "Structure and properties of (Ti 1– X Cr X) n coatings produced by the ion-plating method," *Thin Solid Films*, (2001). doi: 10.1016/S0040-6090(00)01911-8.
- [29] J. H. Hsieh, W. H. Zhang, C. Li, and C. Q. Sun "Characterization of (Ti_xCr_{0.6-x})N_{0.4} coatings and their tribological behaviors against an epoxy molding compound", *Surf. Coat Technol*, (2001). doi:10.1016/S0257-8972(01) 01401 -3.
- [30] A. A. Voevodin, C. Rebholz, J. M. Schneider, P. Stevenson, and A. Matthews, "Wear resistant composite coatings deposited by electron enhanced closed field unbalanced magnetron sputtering", *Surf. Coat Technol*, (1995). doi: 10.1016/0257-8972(94)02381-6.
- [31] A. Kosari Mehr, M. R. Zamani Meymian, and A. Kosari Mehr, "Nanoindentation and nanoscratch studies of submicron nanostructured Ti/TiCrN bilayer films deposited by RF-DC co-sputtering method", *Ceram. Int*, (2018). doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.288.
- [32] M. Huang, Z. Chen, M. Wang, Y. Li, and Y. Wang, "Microstructure and properties of TiCrN coatings by arc ion plating", *Surf. Eng*, (2016), doi: 10.1179/1743294415Y.0000000039.
- [33] N. Witit-anun, A. Buranawong, and S. Chaikhun, "Effect of nitrogen flow rate on structure of TiCrN thin films prepared from mosaic target by reactive dc unbalanced magnetron sputtering", *Research Journal Phranakhon Rajabhat* Vol. 13 No. 1 (2018): January-June (2018).
- [34] M. R. Z. M. Abbas Kosari Mehr, Reza Babaei, Ali Kosari Mehr, "Raman and ultraviolet–visible spectroscopy of titanium chromium nitride thin films", *Surf. Eng*, (2020). doi: 10.1080/02670844.2020.1746493.

- [35] X. Feng, H. Zhou, Z. Wan, and K. Zhang, "Effect of Ti content on structure and mechanical properties of Cr–Ti–N films", *Surf. Eng.*, (2017). doi: 10.1080/02670844.2016.1212531.
- [36] M. Akbarzadeh, A. Shafyei, and H. R. Salimijazi, "Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr) N Coatings Deposited by Cathodic ARC Evaporation", *Int. J. Eng.*, (2014). doi: 10.5829/idosi.ije.2014.27.07a.14.
- [37] S. Chen, D. Luo, and G. Zhao, "Investigation of the properties of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings prepared by cathodic arc deposition", *Phys. Procedia*, (2013). doi: 10.1016/j.phpro.2013.11.027.
- [38] P. Hones, R. Sanjinés, and F. Lévy, "Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings", *Thin Solid Films*, (1998). doi: 10.1016/S0040-6090(98)00992-4.
- [39] K. Taweessup, P. Visuttipitukul, N. Yongvanich, and G. Lothongkum, "Corrosion behavior of Ti-Cr-N coatings on tool steel substrates prepared using DC magnetron sputtering at low growth temperatures", *Surf. Coatings Technol.*, (2019). doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.082.
- [40] Q. Wang, F. Zhou, and J. Yan, "Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests", *Surf. Coat Technol*, (2016). doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.11.040.
- [41] E. Hong, T. Kim, S. H. Lee, J. W. Lee, and H. Lee, "Atomic structure and residual stress of carbon-doped TiMeN (Me = Zr, Al, and Cr) coatings on mechanical properties", *Ceram. Int*, (2019). doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.263.
- [42] X. Zeng, S. Zhang, and J. Hsieh, "Development of graded Cr–Ti–N coatings", *Surf. Coatings Technol*, (1998). doi: 10.1016/S0257-8972(97)00682-8.
- [43] A. V. Chernogor, F. F. Klimashin, A. O. Volkhonskii, I. V. Blinkov, and P. H. Mayrhofer, "The impact of Ni and Mo on growth-morphology and mechanical properties of arc evaporated Ti-Cr-N hard coatings", *Surf. Coat Technol*, (2019). doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124917.
- [44] C. Mendibide, "Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Thèse (2003).
- [45] C. Paksunchai, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, "Growth and Characterization of Nanostructured TiCrN Films Prepared by DC Magnetron Cosputtering", (2014). doi.org/10.1155/2014/609482.
- [46] D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee, and S. C. Kwon, "High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating", *Surf. Coatings Technol*, (2001). doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01237-3
- [47] V. V. Uglov *et al.* "Composition and phase stability upon annealing of gradient nitride coatings", *Surf. Coat Technol*, (2008). doi:10.1016/j.surfcoat.2007.11.018.

- [48] N. Witit-anun and A. Teekhaboot, "Effect of Ti Sputtering Current on Structure of TiCrN Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering", *Key Eng. Mater*, (2016). doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.675-676.181.
- [49] N. Witit-Anun and A. Buranawong, "Effect of substrate-target distance on the structure of TiCrN films deposited from mosaic target by reactive DC magnetron sputtering", *Key Eng. Mater*, 2019, doi.org/10.4028/www.scientific.net/ KEM.798.163.
- [50] C. Paksunchai, C. Chantharangsi, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, "Structure and morphology study of very thin TiCrN films deposited by unbalanced magnetron co-sputtering", *Key Eng. Mater*, (2019). doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.798.152.
- [51] C. Paksunchai, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, "Effect of Sputtering Current on Structure and Morphology of (Ti $_{1-x}$ Cr $_x$) N Thin Films Deposited by Reactive Unbalanced Magnetron Co-sputtering," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 875–881, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.026.
- [52] D. E. Wolfe, B. M. Gabriel, and M. W. Reedy, "Nanolayer (Ti,Cr)N coatings for hard particle erosion resistance", *Surf. Coatings Technol*, (2011). doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.121.
- [53] V. V. A. Thampi, A. Bendavid, and B. Subramanian, "Nanostructured TiCrN thin films by pulsed magnetron sputtering for cutting tool applications", *Ceram. Int*, (2016). doi: 10.1016/j.ceramint.2016.03.095.
- [54] Joshua Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo *, N. Croitoru, "reactive-sputter-deposited tin films on glass substrates", (1991). doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M.
- [55] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure", (1984). doi: 10.1116/1.572604.
- [56] M. I. Jones, I. R. McColl, and D. M. Grant, "Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering", *Surf. Coatings Technol*, (2000). doi: 10.1016/S0257-8972(00)00867-7.
- [57] Y. M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W. H. oe, and R. Yamamoto, "Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball", *Surf. Coatings Technol*, (2000). doi: 10.1016/S0257-8972(00)00674-5.
- [58] D. S. Rickerby, S. J. Bull, T. Robertson, and A. Hendry, "The role of titanium in the abrasive wear resistance of physically vapour-deposited TiN", *Surf. Coatings Technol*, (1990). doi: 10.1016/0257-8972(90)90130-5.

- [59] O. Knotek, R. Elsing, G. Krämer, and F. Jungblut, "On the origin of compressive stress in PVD coatings - an explicative model", *Surf. Coatings Technol*, (1991), doi: 10.1016/0257-8972(91)90169-W.
- [60] U. Helmersson, B. O. Johansson, J. -E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, and P. Billgren, "Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels", *J. Vac. Sci. Technology A*, (1985). doi: 10.1116/1.573256.
- [61] D. Amari, H. Khireddine, Y. Khelfaoui, and N. Saoula, "Adhesion and corrosion of Ti, Tin and TiCrN films deposits on aisi 316l in SBF solution", *Defect and Diffus. Forum*, (2019). doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.397.39.
- [62] M. A. Ezazi, M. M. Quazi, E. Zalnezhad, and A. A. D. Sarhan, "Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron-sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings", *Ceram. Int*, (2014). doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.067.
- [63] P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar, and I. Milošev, "Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature", *Thin Solid Films*, (1996). doi: 10.1016/0040-6090(96)08663-4.
- [64] D. B. Lee, "TEM study on oxidized TiCrN coatings ion-plated on a steel substrate", *Surf. Coat Technol*, (2003). doi:10.1016/S0257-8972(03)00519-X.
- [65] K. Lee, C. Park, Y. Yoon, and J. Lee, "Wear and corrosion properties of Ti Cr N coatings ž/ 1.xx produced by the ion-plating method", *Thin Solid Films*, (2001). doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01248-8
- [66] J. Z. Kong *et al.*, "Influence of titanium or aluminum doping on the electrochemical properties of CrN coatings in artificial seawater", *Surf. Coatings Technol*, (2016). doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.036.
- [67] Thampi, V. V.Anusha, Bendavid, Avi, Subramanian, B. "Nanostructured TiCrN thin films by pulsed magnetron sputtering for cutting tool applications", (2016). doi ; 10.1016/j.ceramint.2016.03.095
- [68] D. H. Song, G.S. Yang, J. K. Lee, "Effect of Heat Treatment on Characterizations of TiCrN Coated Layer by R.F Magnetron Sputtering", *Solid State, Phenom*, (2007). doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.1513.
- [69] J.-K. LEE and G.-S. YANG, "Preparation of TiAlN/ZrN and TiCrN/ZrN multilayers by RF magnetron sputtering", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, (2009). doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60352-0

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

2.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisation expérimentale utilisées au cours de cette étude. La première partie du chapitre sera consacrée à la présentation de l'équipement de pulvérisation cathodique, la deuxième sera une description des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques des revêtements élaborés en monocouches minces Ti-Cr-N.

2.2 Système de dépôts semi-industriel

Pour l'élaboration des couches minces Ti-Cr-N, nous avons utilisé un système de pulvérisation magnétron réactif de marque « KENOSISTEC », modèle KS40V (Figure 2. 1). Cet équipement est conçu sur la base de la technologie des dépôts PVD.



FIGURE 2. 1: Système de dépôts semi-industriel KENOSISTEC modèle KS40V.

La machine est constituée de trois parties :

2.2.1 Le système de pulvérisation

Cette partie est composée essentiellement d'une enceinte d'un diamètre de 730 mm et une hauteur de 790 mm pour un volume de 340 litres. A l'intérieur, elle contient un carrousel équipé d'un système planétaire pour la double rotation des substrats devant les cathodes magnétron. Le carrousel tourne autour d'un axe vertical central et est constitué de huit porte-substrats. Chacun d'entre eux possède son propre axe de rotation (Figure 2. 2).

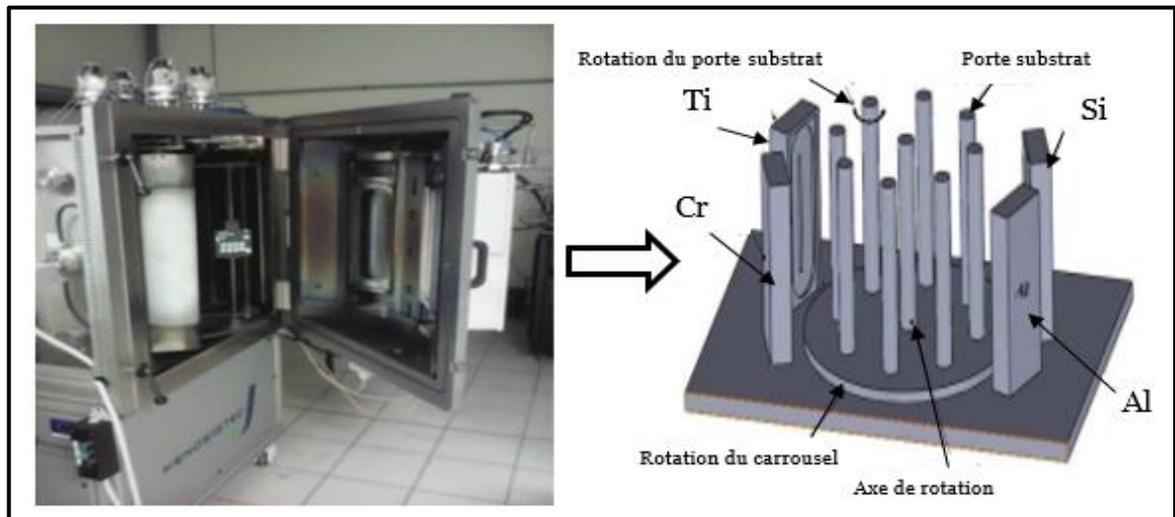


Figure 2. 2: Chambre de dépôts a) Vue de l'intérieur ; b) schéma de l'intérieur.

La chambre de dépôt contient 4 cibles de dimensions (400 x 120) mm² et d'épaisseur de 6 mm, ces dernières sont fixées sur les quatre coins de la chambre. Sur la porte de la chambre de dépôt, il y a une cible d'aluminium et une de silicium (Figure 2. 2). La cathode d'aluminium fonctionne en pulvérisation DC (courant continu) et celle du silicium en pulvérisation cathodique RF. En face de chaque cible, un écran métallique protège la/ou les cathodes non utilisées contre la contamination de celles des autres cathodes en marche. À côté de chaque cible, il y a deux injecteurs de gaz (Ar et N₂) situés sur les côtés des cibles. Dans notre cas, la distance entre le porte-substrats et les cibles de Titane et Chrome est fixée à 105 mm. Deux résistances de chauffage jusqu'à 400 °C sont fixées du côté droit et gauche à l'intérieur de l'enceinte du système de pulvérisation.

2.2.2 Panneau de commande

Le contrôle du système est assuré par un PLC (Programmable Logic Controller) et contrôlé par un logiciel (Microsoft Access). Le détail de déroulement et du contrôle du processus est entièrement visualisé sur une interface homme/machine (Figure 2. 3). Les paramètres de dépôts (Taux d'azote, taux d'argon, puissance de la cible, polarisation... Etc.) peuvent être enregistrés dans le programme de la machine. De la même manière, l'ordre des étapes du dépôt est enregistré dans le système informatique. Lorsque la pression résiduelle atteint un ordre de 10⁻⁶ mbar, le programme s'exécute automatiquement jusqu'à la fin de la durée enregistrée au départ.

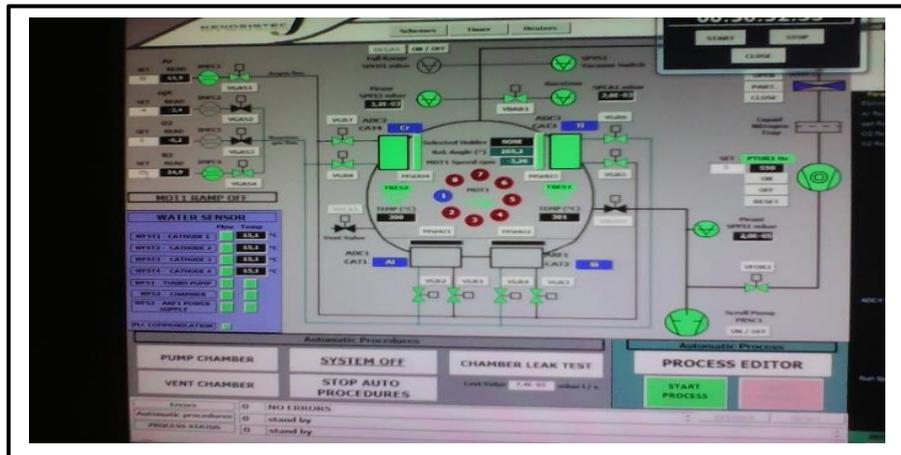


FIGURE 2. 3: Interface de commande de la machine de dépôts KENOSISTEC modèle KS40V.

2.2.3 Système de pompage

Le système de pompage est constitué de deux pompes et trois vannes, une pompe turbo-moléculaire de 1700 l/s et une pompe mécanique scroll de 20 l/s (Figure 2. 4). À froid, ces deux pompes permettent d'atteindre un vide résiduel de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar. L'action automatique de l'électrovanne placée à l'intérieur de l'enceinte permet de passer le relais à la pompe turbo-moléculaire (secondaire). Pour nos couches minces, nous avons choisi un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Ce vide est atteint après une durée de 8 heures.

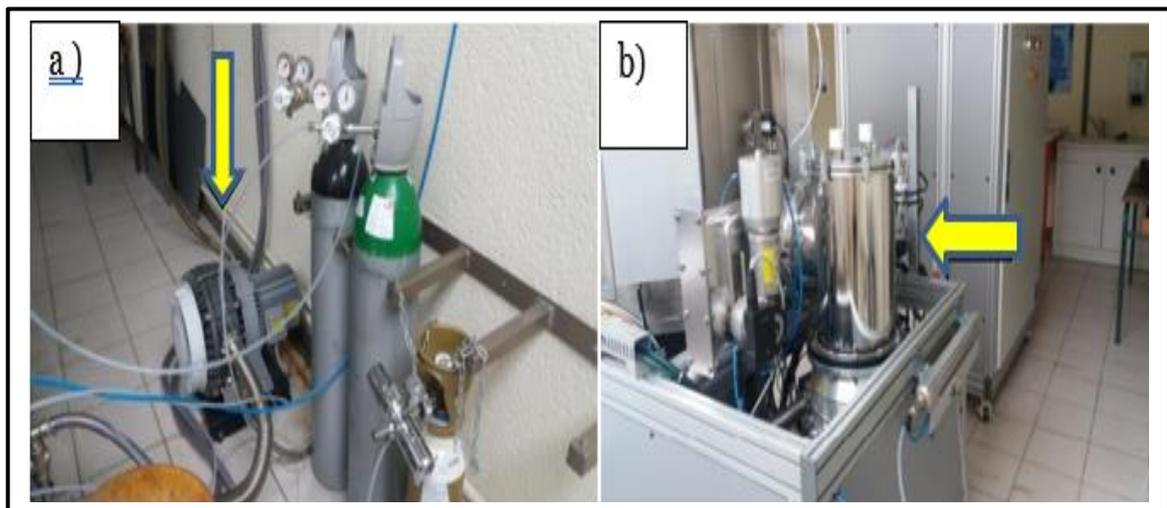


FIGURE 2. 4: Système de pompage a) Pompe primaire mécanique Scroll et b) Pompe secondaire turbo-moléculaire.

2.3 Protocole de nettoyage des substrats

Les couches minces Ti-Cr-N ont été réalisés sur des substrats de silicium <100> (épaisseur de $370 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$) et d'acier AISI D2, la composition chimique de cet acier est présentée dans le tableau (2. 1) :

TABLEAU 2. 1: Analyse chimique de l'acier AISI D2.

| Elément chimique | C | Si | Mn | Cr | Ni | Co | V | Mo | Cu |
|------------------|---------|-----|-----|-------|-----|----|-----|---------|------|
| % | 1.4-1.6 | 0.6 | 0.6 | 11-13 | 0.5 | 1 | 1.1 | 0.7-1.2 | 0.25 |

Les couches minces réalisées sur les substrats en silicium sont destinées pour l'analyse physico-chimique (composition chimique, MEB, DRX, Raman, contraintes résiduelles, rugosité et mesure de l'épaisseur). Les dimensions des substrats en silicium sont découpées sous une forme rectangulaire (20×10) mm^2 , pour la détermination des contraintes résiduelles, autres substrats de forme proche de (10×10) mm^2 étaient réalisés pour les autres caractérisations. À partir des morceaux d'acier AISI D2 utilisés dans les chantiers de découpe du fer à béton à froid, on a fait des prélèvements d'échantillons de dimensions de $15 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$, ces échantillons serviront à la réalisation des tests de ; nano-dureté, module d'élasticité, tribologiques et de corrosion. Avant dépôt, un polissage aux papiers abrasifs (SiC, 800 et 1200) a permis de donner aux échantillons d'acier une rugosité de surface $R_a = 0,09 \mu\text{m}$.

2.3.1 Nettoyage des substrats

Une opération de nettoyage est réalisée suivant deux étapes principales :

Nettoyage chimique : l'utilisation d'un bain de solvant composé d'acétone pure (99,5%) et d'éthanol (99,5%), le nettoyage des échantillons de substrat d'acier et de silicium nous a permis d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures, ...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium ... etc.).



FIGURE 2. 5: a) nettoyage des substrats par ultrasons dans un bain d'acétone et d'alcool, b) Exemple de substrat en acier et silicium.

En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut altérer l'adhérence des couches minces. Cette opération de nettoyage était effectuée dans un bac à ultrasons pendant cinq minutes en acétone et cinq minutes en éthanol (Figure 2. 5). Après cette opération, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, ensuite stockés temporairement dans des boîtes spécifiques contenant de l'éthanol (pureté de 99,5%). Avant le chargement dans l'enceinte, ces substrats sont séchés en utilisant un jet d'azote pur.

Nettoyage ionique (ou « etching »), il s'agit d'une opération qui se réalise au début du cycle de dépôt. Une fois, les substrats sont placés sur le porte-substrat dans l'enceinte de dépôt et avant dépôt ce nettoyage est réalisé, il consiste donc à bombarder les substrats et les cibles par flux d'ions argon Ar^+ pendant une durée d'au moins de 10 mm, cela permettra d'enlever les nitrures et les oxydes formés lors du dépôt précédent ou lors de la manipulation de l'enceinte lors du chargement des nouveaux substrats. Il permet également d'avoir des sites d'accrochage aux couches minces à déposer.

2.4 Techniques de caractérisation

Dans ce qui suit, nous présentons l'ensemble des techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés des couches minces Ti-Cr-N.

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour déterminer les phases qui peuvent y exister au sein de nos couches minces, la technique DRX en configuration de Bragg-Brentano (θ - 2θ) utilisant la raie $Cu K\alpha$ ($\lambda=$

1,540598 Å) a été utilisée au cours de la présente étude. Cette méthode d'analyse classique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons en rayon X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou de diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme de rayons X et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant (Figure 2. 6). La longueur d'onde du rayonnement incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ) sont reliés par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

L'entier naturel (n) représente l'ordre de diffraction.

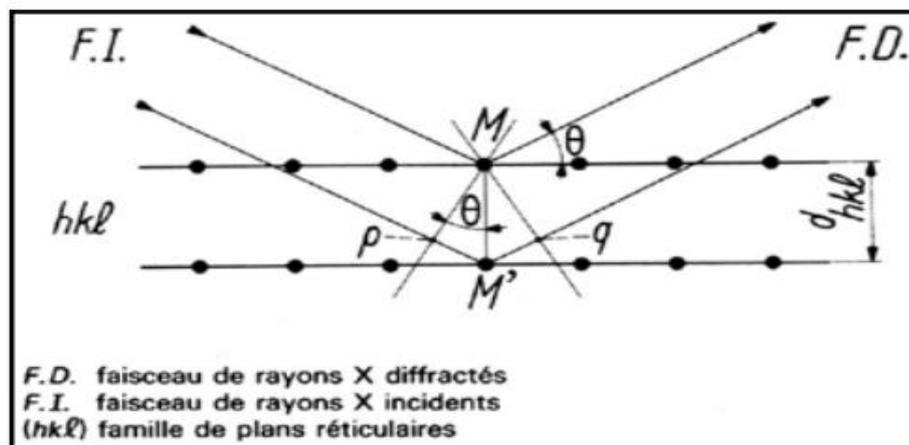


FIGURE 2. 6: Principe de la diffraction de rayons X [1].

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur une bonne partie de leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans la couche mince, les diffractogrammes de rayons X obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts, ainsi que leur état de contraintes [1].

Dans nos travaux, on a utilisé un diffractomètre de marque « Philips X'pert ». L'identification des composés cristallins est définie par la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature (base de données JCPDS). Le fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) recense à lui seul la plupart de ces informations.

2.4.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur l'exploitation des effets d'interactions électrons-matière. Sous haute tension, un faisceau d'électrons focalisé devient fortement accéléré ; le bombardement de la surface par ce faisceau produit divers phénomènes : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons X. La figure (2. 7) : représente un exemple d'échantillon, les électrons émet (rétrodiffusés et secondaires) sont de faible énergie (< 50 eV), ils renseignent uniquement sur la topographie de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires influencée par le relief de la surface et le balayage d'une zone de l'échantillon permet à chaque point d'impact de former un point de l'image obtenue [2].

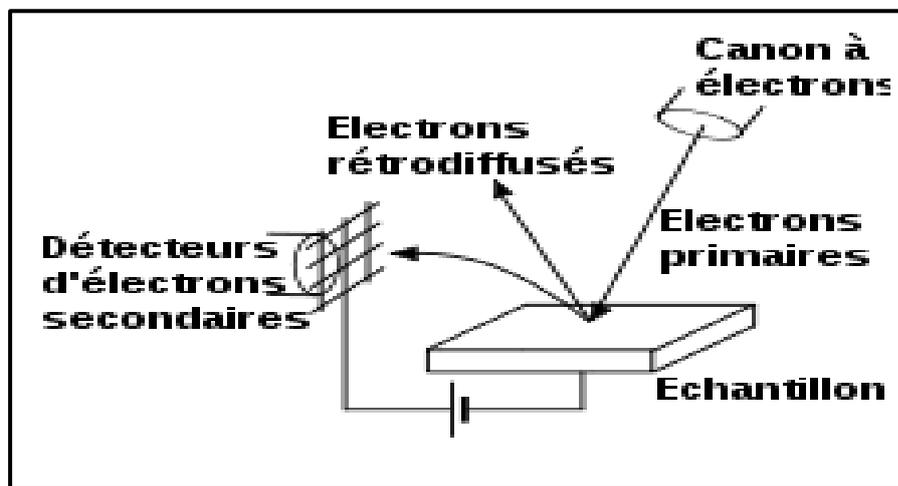


FIGURE 2. 7: (a) Interaction électron-matière, (b) génération d'électrons rétrodiffusés et (c) électrons secondaires.

2.4.3 Microanalyse EDS et WDS

Les atomes de la couche mince ionisés par les électrons incidents, après le retour à l'équilibre, chaque élément atomique émet un rayonnement X correspondant à une valeur d'énergie bien définie. Deux techniques d'analyse couplées au MEB qui permettent la qualification et la quantification de l'analyse chimique de ces couches minces, la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

EDS : c'est un détecteur utilisé pour capter le signal et constitue le spectre d'émission de l'échantillon. Chaque élément chimique est défini par des niveaux d'énergie spécifiques ex ; $K\alpha$ et $L\alpha$ qui donnent une information qualitative sur la composition chimique de la couche mince, l'aire de pic de chaque élément est comparée avec un standard référentiel et donne une information quantitative sur l'analyse de la couche mince (Figure 2. 8).

WDS : avec ce détecteur, le rayonnement X émis par les atomes de l'échantillon est séparé par un cristal monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, la loi de Bragg est utilisée pour la détermination des angles diffractés. La longueur d'onde des photons X émis est une caractéristique des éléments atomiques de la couche mince obtenue avec l'analyse WDS.

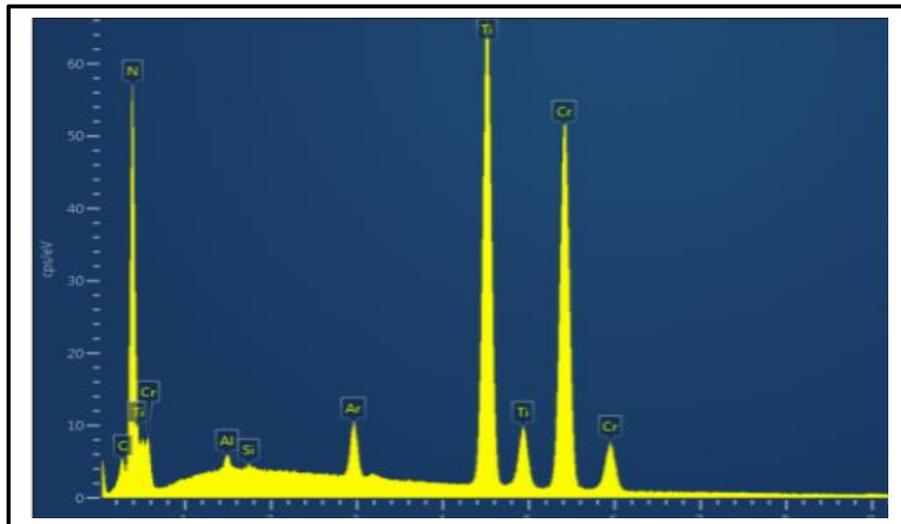


FIGURE 2. 8: Exemple de spectre EDS pour un ternaire Ti-Cr-N déposé sur un substrat de Si.

Dans notre étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type FE-SEM (JEOL JSM 7610F) couplé à des détecteurs EDS et WDS. La spectroscopie dispersive à rayons X (EDS) à 5 kV nous a permis d'éviter le problème d'analyse dû au rapprochement de la raie d'énergie de l'azote et du titane, et de réaliser des analyses chimiques, quantitatives et qualitatives de la surface des couches minces.

2.4.4 Profilomètre optique

Le principe de fonctionnement du profilomètre optique présenté dans la figure (2. 9) est basé sur l'interféromètre de Michelson. Cet instrument permet d'obtenir à partir de la surface d'un échantillon un relevé topographique sous forme d'image.



Figure 2. 9: Profilomètre optique VEECO-Wyko NT 1100.

Cette image est par la suite analysée par le logiciel VISIO 360, avec cet instrument, il est possible d'obtenir des valeurs moyennes de la rugosité (R_a , R_q , R_t , K_s , S_{ks}) et d'obtenir également les rayons de courbure pour la détermination des contraintes résiduelles. On peut aussi faire la cartographie des surfaces des couches minces en 2D et en 3D ainsi que les coordonnées de la section de la trace d'usure, et ce, sans aucun contact mécanique. Il permet également de déterminer l'épaisseur des couches minces après dépôt.

2.4.5 Mesure des contraintes résiduelles

La mesure des contraintes résiduelles de nos couches minces est basée sur le principe proposé par Stoney [3]. Si on suppose que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat et la couche mince déposée et que la couche mince prend une forme de sphère de rayon R et la contrainte est en état plane ($\sigma_z = 0$) et que l'influence de l'épaisseur de la couche mince est négligeable par rapport à l'épaisseur du substrat, dans ces conditions la contrainte peut être déterminée par la formule de Stoney [3] exprimée par la relation (2. 1) :

$$\sigma_{Rés} = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad 2.1$$

Avec

Es: module d'Young du substrat. **vs**: coefficient de Poisson du substrat. **es**: épaisseur du substrat. **ef** : épaisseur de la couche mince. **R₀**: rayon de courbure avant dépôt. **R**: rayon de courbure après dépôt.

TABLEAU 2. 2: Module d'Young et coefficient de Poisson du silicium massif [4].

| Matériau | État | Module d'Young (GPa) | Coefficient de poisson |
|----------|--------|----------------------|------------------------|
| Si (100) | Massif | 168 | 0.28 |

Pour le cas des substrats en silicium en plaquette destinés pour les dépôts PVD, le module ($E/(1-v_{si})$) calculé dans la direction cristallographie $\langle 100 \rangle$ est de l'ordre de 180.35 GPa [5].

Si la courbure de la couche produite est de forme concave, dans ce cas, elle indique une contrainte de tension. Par convention internationale, on lui attribuera un signe positif. Dans le cas contraire (forme convexe), la contrainte est considérée comme compressive, la valeur sera négative (Figure 2. 10).

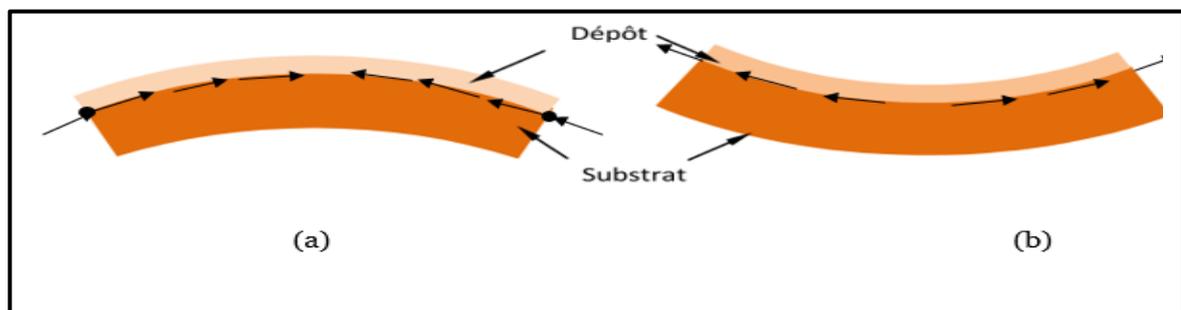


FIGURE 2. 10: Déformation du couche mince/substrat en fonction du type de contrainte ; a) Contraintes en compression b) Contraintes en tension.

Une fois, le balayage par l'interféromètre optique (Figure 2. 9) de la surface de la couche mince déposée est réalisé, l'image numérique obtenue est exportée vers le logiciel Gwyddion [6] de traitement d'image, et ce, en vue de l'évaluation des contraintes résiduelles des couches minces. L'utilisation de ce logiciel est basée sur une méthode développée au LaBoMaP. Dans cette méthode, au lieu de travailler avec les rayons R et R_0 mesurés indépendamment, le logiciel Gwyddion permet d'effectuer des traitements de l'image de la surface complète des substrats avant et après dépôt, ce qui permet une minimisation extrême des erreurs de calcul. En soustrayant l'image initiale

à l'image finale, on obtient l'image de la surface déformée depuis un substrat parfaitement plan. De cette déformée sont déterminés les rayons R_1 et R_2 des directions principales de courbure (orthogonales) avant et après dépôt avec le logiciel Gwyddion. Le rayon de courbure moyenne ($R_{C_{moy}}$) est égal à l'inverse de la courbure moyenne (C_{moy}) selon la formule (2. 2).

$$R_{C_{moy}} = \frac{1}{C_{moy}} = \frac{1}{\frac{C_1 + C_2}{2}} = \frac{1}{\frac{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}{2}} = 2 \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad 2.2$$

De ce fait, $R_{C_{moy}}$ est le rayon de courbure de la surface déformée par rapport à un substrat plan (R_0 est infini.). Dans l'équation (2. 2), la contribution des rayons de courbure devient (2. 3) :

$$\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) = \left(\frac{1}{R_{C_{moy}}} \right) \quad 2.3$$

2.4.6 Spectroscopie Raman

L'effet Raman est induit par la diffusion inélastique d'un photon, c'est-à-dire, c'est le phénomène physique où la fréquence d'un photon reçu est légèrement modifiée. Cet écart en fréquence entre photons incidents, et réfléchis produit un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu étudié. La mesure de cet écart, permet d'obtenir plusieurs informations sur la nature des espèces constituant le matériau et d'expliquer certains phénomènes physico-chimiques du milieu en étude.

En effet, le signal émis par le matériau suit deux types de diffusions. La première, est dominante et elle est appelée -Diffusion Rayleigh- (élastique), et la deuxième est de très faible intensité, elle est de type -Diffusion Raman- (inélastique), en d'autres termes il y a des photons avec un nombre très limité interagissant avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). Le décalage d'énergie (ou de fréquence) induit entre photons incidents et réfléchis, nous informe alors sur la nature des espèces en présence.

Les spectres résultant de l'analyse Raman représentent l'intensité du signal réfléchi, et enregistré en fonction de ce décalage de fréquence. Les pics du spectre définissent les liaisons chimiques entre les composants ou les éléments du matériau étudié. Les valeurs de fréquence mesurées sont exprimées sous forme de nombre d'ondes (cm^{-1}).

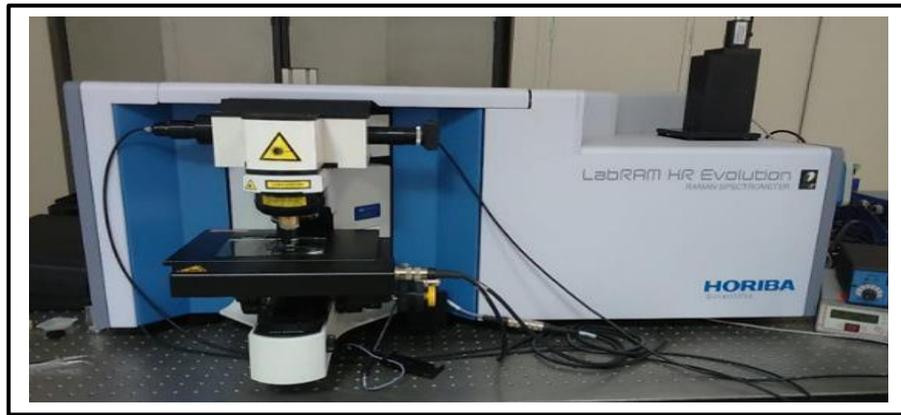


FIGURE 2. 11: Spectroscopie Raman.

Comme dans le cas de la DRX, la largeur à mi-hauteur des pics Raman nous informe sur la cristallinité des couches minces. Selon l'absorption du matériau analysé, la longueur d'onde d'excitation permet de pénétrer plus ou moins dans la matière étudiée [7].

Dans nos travaux, on a utilisé un Raman de type HORIBA LABRAM HR EVOLUTION (Figure 2. 11) il fonctionne avec trois longueurs d'onde 633 nm, 785 nm et 325 nm, la longueur d'onde utilisée pour la caractérisation de nos couches minces était de 633 nm.

2.4.7 Nano-indentation

Des essais de nano-indentation ont été réalisés sur les couches minces de Ti-Cr-N déposés sur des substrats en silicium. Un nano-indenteur de type Tester CSM (Figure 2. 12) a été utilisé pour la détermination de nano-dureté (H) et le module d'élasticité (E). Cet instrument de mesure est équipé d'un indenteur Berkovich avec une pointe pyramidale pilotée par un module de contact dynamique

La technique de mesure de la dureté par nano-indentation est destinée pour la caractérisation des couches minces à l'échelle nanométrique, cette technique est basée sur le modèle d'Oliver-Pharr [8]. Elle permet la détermination de l'évolution de la dureté et du module de Young des couches minces en fonction de la charge appliquée ou la profondeur de pénétration.



FIGURE 2. 12: Nano-duromètre (Nano-Tester CSM).

Le principe de la méthode consiste à mesurer la réponse du matériau sous l'effet de la force appliquée (force-pénétration). Une courbe caractéristique charge/décharge (Figure 2. 13) est obtenue à la fin de l'opération de mesure, dans cette courbe, il y a deux parties différentes : la première partie de la courbe de charge donnant la pénétration de l'indenteur et la deuxième partie de la courbe donnant le retour correspond à la décharge de l'indenteur. L'interprétation de la courbe de la nano-indentation permet d'évaluer le comportement mécanique du matériau en termes d'élasticité (Module de Young) et/ou plasticité (dureté).

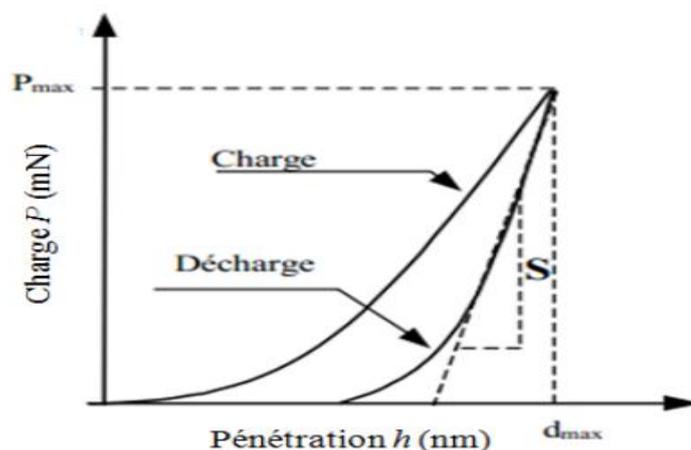


FIGURE 2. 13: Courbe charge décharge de l'essai de nano-indentation.

Au cours des essais, les charges appliquées doivent être de l'ordre de quelques mN. La pénétration de l'indenteur dans la couche mince doit être de 10 % maximum de

l'épaisseur de la couche afin d'éviter l'effet de contribution du substrat sur les résultats de mesures des propriétés des couches minces.

Par définition, la dureté des couches minces est issue de la résistance à la déformation plastique induite lors de la pénétration d'un autre corps plus dure (indenteur). À part l'effet du comportement du matériau à caractériser, la nano-dureté dépend aussi de la forme de l'indenteur (sphérique, conique, Vickers et indenteur Berkovich) et du mode de pénétration. L'indenteur Berkovich est le plus utilisé, c'est une pointe de forme pyramidale à base triangulaire.

L'expression analytique donnant la dureté (H) est définie comme le rapport entre la force appliquée (P) sur l'indenteur et l'aire de contact sous la charge (A) (équation 2.4).

$$H = \frac{P}{A} \quad 2.4$$

Le coefficient de la raideur de contact (S) est déterminé en dérivant l'équation ($p = f(h)$) de la tangente de début de la partie de décharge.

$$S = \frac{dp}{dh} = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi}} E_{eff} \quad 2.5$$

Où, (β) est une constante (facteur de correction) dépendant de la géométrie de l'indenteur ($\beta=1.034$ pour l'indenteur de Berkovich) et (E_{eff}) est le module élastique efficace donné par l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad 2.6$$

Où, (E_i) et (ν_i) est le module de Young et le coefficient de Poisson respectivement de l'indenteur, pour une pointe de diamant, ces deux paramètres valent à 1141 GPa et 0.07 respectivement [9]. Alors que (E) et (ν) sont les valeurs du module d'élasticité et du coefficient de poisson correspondant au matériau de couche mince en étude.

L'ensemble des couches minces élaborées ont été indentés avec un appareil fonctionnant en mode CSM (mesure de la constante de raideur en continu ou

Continuous Stiffness Measurement CSM) avec une pointe Berkovitch pyramidale en diamant [10], les mesures ont été effectuées par imposition d'une force de (2mN). Avec cette technique, on a pu réaliser des mesures de nano-dureté et de module de Young en fonction de la pénétration de l'indenteur.

2.4.8 Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique utilise une pointe-sonde placée à l'extrémité libre d'une poutre élastique qui vient palper la surface à analyser, la façon de mesurer est donc de nature mécanique. On obtient ainsi une évaluation des forces d'interaction (attraction ou de répulsion) entre les atomes d'une pointe et ceux de la surface du matériau. Un faisceau laser est dirigé sur la pointe, une fois l'échantillon est déplacé, la hauteur de la pointe suit la topographie de l'échantillon, ce qui provoque le mouvement du faisceau réfléchi du laser. La photodiode reçoit le signal lumineux en mouvement et commence à l'enregistrer. Deux modes de travail du microscope AFM sont à distinguer (Figure 2. 15) :

- Le mode contact consiste à placer la pointe en contact avec la surface de l'échantillon, les nuages électroniques des atomes de la pointe influant sur les nuages électroniques des atomes en surface de la zone à analyser, créant ainsi une force répulsive. La variation de l'intensité des forces de répulsion due au relief de la surface est directement exploitée par l'intermédiaire d'un logiciel permettant l'obtention de l'image topographique de la zone de l'échantillon en étude [11].

Il s'agit des premiers AFM fonctionnant en mode contact, ce mode de fonctionnement présente comme désavantage une destruction fréquente de la pointe et parfois à une modification de la surface [2].

- Le mode vibrant, dans ce mode, la sonde passe par la surface sans la toucher. Le cantilever oscille sur la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Le gradient des forces de Van der Waals, dû à l'interaction entre la pointe et la surface du matériau, influe sur la réponse en fréquence et l'amplitude d'oscillation, la morphologie est obtenue par l'enregistrement de la modification en amplitude de l'oscillation à une fréquence donnée (technique de

modulation d'amplitude), ou par le déplacement de la fréquence de résonance (technique de modulation de fréquence) [11].

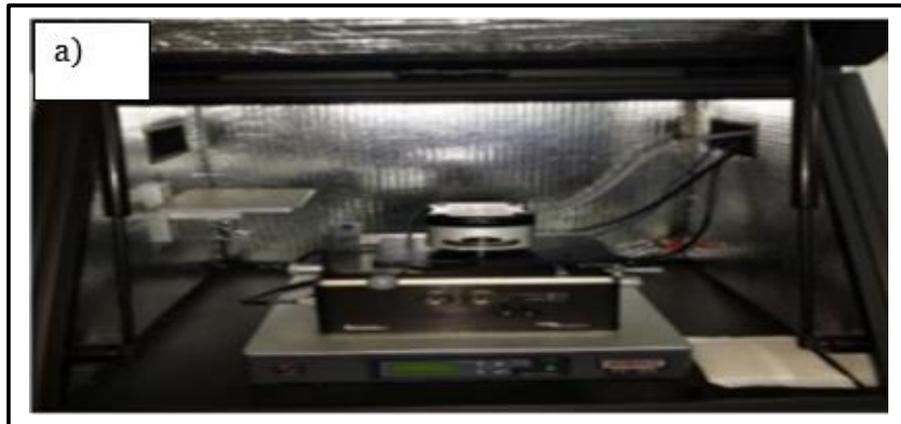


FIGURE 2. 14: Microscope à force atomique (asylum research).

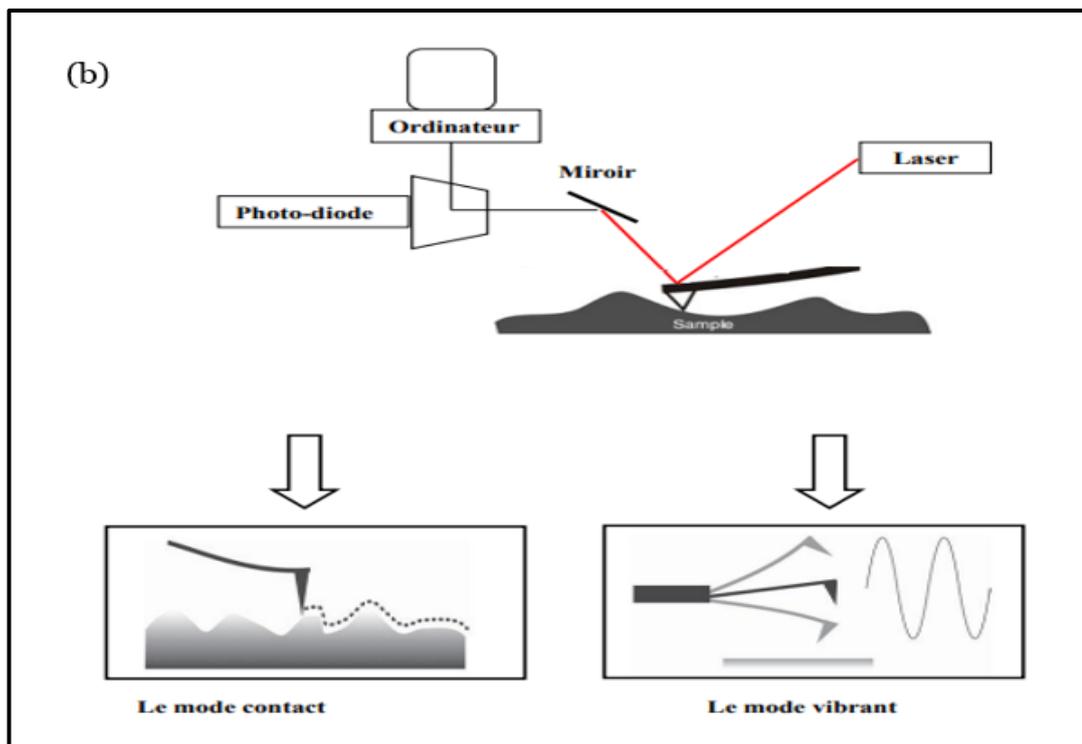


FIGURE 2. 15: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [10].

2.4.9 Tribométrie

Les essais de tribologie ont pour but d'étudier le comportement des matériaux travaillant au frottement cyclique contre une pièce antagoniste. Le coefficient de frottement est une propriété utilisée pour caractériser le comportement des surfaces en contact. Ce paramètre dépend des interactions directes avec les propriétés

physiques, chimiques, structurales, et mécaniques des surfaces testées. La quantification du coefficient de frottement et d'usure est très importante pour l'explication des mécanismes de dégradation qui se manifestent au cours du frottement des surfaces mécaniques. Le tribomètre est un instrument utilisé pour faire des tests de frottement entre un échantillon et une bille ou pion, sous une charge donnée et dans des conditions bien déterminées. Comme le montre la figure (2. 16), la bille est montée sur un support fixe et l'échantillon est en mouvement rotatif. Le coefficient de frottement dépend des deux antagonistes (la bille ou le pion) et la de surface en étude.

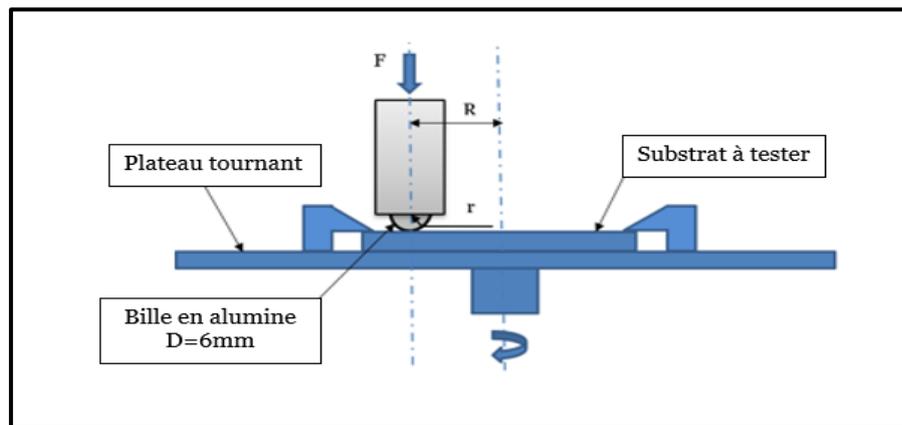


FIGURE 2. 16: Schéma représentatif de l'essai de frottement pion-disque.



FIGURE 2. 17: Tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments).

Cet appareil est instrumenté par une chaîne d'acquisition électronique qui assure l'enregistrement de l'évolution de la force de frottement, du coefficient de frottement, et de la profondeur de pénétration de la bille dans l'échantillon. En fonction de la

distance de frottement (durée de frottement, nombre de cycles). L'usure se forme par la perte progressive de la matière de l'un des deux corps en frottement.

L'ensemble de nos travaux de test d'usure ont été réalisés sur un tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments) du LaBoMaP de Cluny sans lubrification et à température ambiante (Figure 2. 17). La bille est en alumine (Al_2O_3) de diamètre 6 mm et l'échantillon est fixé sur un plateau animé d'un mouvement rotatif. Pour la caractérisation de nos couches minces de Ti-Cr-N, on a utilisé une charge de 3 N pour une distance fixe de 200 m et une vitesse de rotation de 5 cm/s.

2.4.9.1 Mesure du taux d'usure

Le tribomètre permet aussi de déterminer le taux et le volume d'usure. Il permet ainsi de comparer la résistance à l'usure entre les différents couches minces à condition que tous les tests soient réalisés dans les mêmes conditions de test d'usure. Dans notre travail, on est intéressé par le calcul du volume d'usure des couches minces, le volume usé est obtenu en calculant l'aire moyenne des sections du volume usé. L'aire d'une section A_i est donnée par :

$$A_i = \frac{(y_{i+1} + y_i)}{2} \times (x_{i+1} - x_i) \quad 2.7$$

La figure (2. 18) représente un schéma explicatif du calcul du volume d'usure.

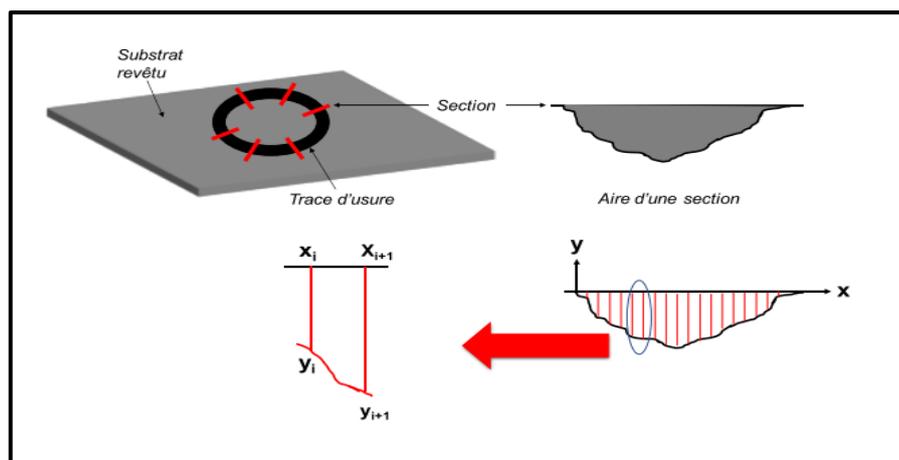


FIGURE 2. 18: Schéma explicatif de calcul de volume d'usure [11].

Où (y) représente l'ordonnée et (x) l'abscisse. L'aire totale usée (A_j) est la somme des sections (A_i).

$$\text{Ainsi } A_j = \sum_i^j A_i \quad 2.8$$

Où (n) est le nombre total des sections.

À l'aide d'un profilomètre optique, on détermine les abscisses et les ordonnées de la section et on choisit six sections. À l'aide d'un fichier Excel « calcul de volume » conçu au niveau du LaBoMaP, on introduit les ordonnées et les abscisses pour chaque section. Le volume de matière usé est déduit à partir de la moyenne de l'aire des six sections.

2.4.10 Mesures électrochimiques

Le potentiostat-galvanostat utilisé pour la caractérisation électrochimique des couches minces Ti-Cr-N est de type EGG Princeton Applied Research, modèle 273 A. (Figure 2. 19), avec cet instrument, il est possible d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.



FIGURE 2. 19: Potentiostat de type EGG Princeton modèle 273 A.

2.4.10.1 Dispositif de test de corrosion

Les tests d'électrochimie ont été réalisés dans une cellule à trois électrodes (Figure 2. 20) ; une contre-électrode constituée d'une plaque de platine, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) de constitution, composition et de potentiel constante. donc son potentiel est fixé à 25 °C, et une électrode de travail dont l'aire de surface est de 0,125 cm². La cellule électrochimique est connectée au potentiostat via à un électromètre. L'acquisition des données se fait à l'aide d'un logiciel power suite qui permet le contrôle et le traitement des données de mesure expérimentales.

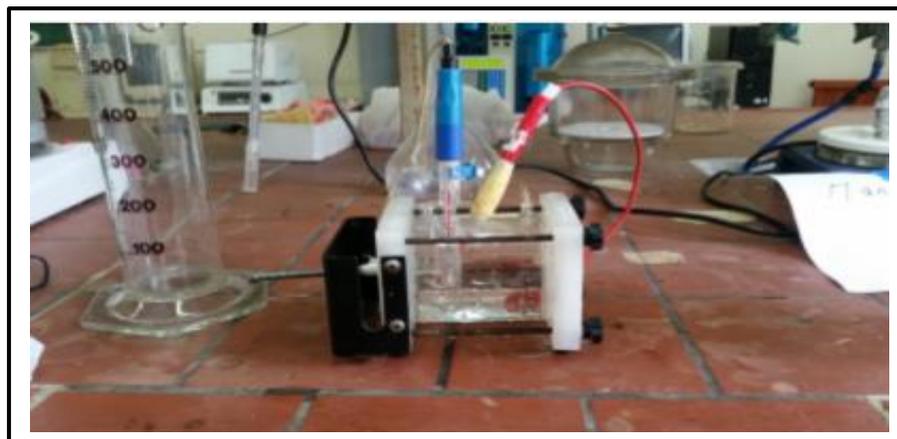


FIGURE 2. 20: Cellule électrochimique ECS à 3 électrodes.

Quatre essais peuvent être effectués sur chaque surface de substrat. Tous les tests sont réalisés à température ambiante, dans une solution de NaCl à 3,5 % en poids naturellement aérée.

Pour la mesure du potentiel de corrosion, on a utilisé la méthode d'extrapolation des droites de TAFEL. Cette méthode est basée sur le suivi cinétique de deux réactions électrochimiques couplées, et correspondant l'une à l'oxydation du réducteur, et l'autre à la réduction de l'oxydant.

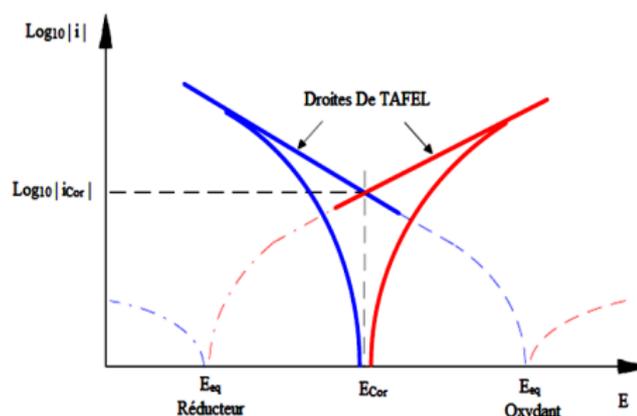


FIGURE 2. 21: Exemple de courbe de polarisation d'un couple redox.

La mesure de la densité du courant d'échange à l'équilibre et le potentiel d'équilibre d'électrode expriment dans ce cas la densité du courant de corrosion (I_{Corr}) et le potentiel de corrosion (E_{Corr}) respectivement. Ces deux paramètres (E_{Corr} et I_{Corr}) sont obtenus à partir des coordonnées (abscisse et ordonnée) du point d'intersection de

l'extrapolation des droites de TAFEL anodique et cathodique de la courbe de polarisation potentio-statique en coordonnées semi-logarithmiques ($\log_{10} |i| = F(E)$) [11]. Pour le tracé des courbes de polarisation, on a opté pour une vitesse de balayage proche de $0,5 \text{ mv/s}$ (Figure 2. 21).

2.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les diverses techniques employées pour l'analyse physico-chimique des couches minces élaborées, ces techniques sont résumées dans le tableau (2.3).

TABLEAU 2. 3: Résumé des techniques utilisées dans cette étude.

| Élaboration et propriétés | Techniques | Laboratoire |
|--|---------------------------------------|-------------------------------|
| Élaboration des couches minces | Pulvérisation cathodique magnétron | (LaBoMaP), ENSAM |
| Composition chimique | MEB (EDS à 5 kV) | (LaBoMaP), ENSAM |
| Morphologie et épaisseur des couches minces | MEB | (LaBoMaP), ENSAM |
| Rugosité (rms) | AFM | (LCIMN), UFAS de Setif |
| Structure cristalline | Diffraction des rayons X | UR-MPE (Philips X'pert), UMBB |
| Contraintes résiduelles | Profilomètre optique | (LaBoMaP), ENSAM |
| Dureté, module d'Young et phase des structures | Nano-dureté et spectroscopie de Raman | (CDTA) Alger |
| Test d'usure et coefficient de frottement | Tribomètre rotatif | (LaBoMaP), ENSAM |
| Test de corrosion | Potentiostat - Galvanostat | (LPCM), UMMTO |

2.6 Bibliographie

- [1] C. Labidi, "Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe", École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Thèse (2007).
- [2] B. Boudjemaa, "Dépôt et caractérisation des nitrures de molybdène et MoN/CrN en multicouches par pulvérisation cathodique magnétron", Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Thèse (2017).
- [3] M.R. Ardigo, M. Ahmed, M.R. M. Ahmed, "Stoney formula : Investigation of curvature measurement by optical profilometer", Adv. Mat. Research, (2014). doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.996.361
- [4] C.T. Chuang, C.K. Chao, R.C. Chang, K.Y. Chu, "Effects of internal stresses on the mechanical properties of deposition" Thin films, (2007). doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.11.258.
- [5] A. Siad, "Étude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive", École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Thèse (2016).
- [6] Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, 10 (2012). doi:10.2478/s11534-011-0096-2.
- [7] Bassam Abdallah, "Dépôt de couches minces de nitrures par pulvérisation magnétron (PVD) : Étude de la structure et de la contrainte des films", Université De Nantes UFR Sciences Et Techniques, Thèse (2008).
- [8] C. Oliver, M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J. Mater. Res. (1992). doi :10.1557/JMR.1992.1564.
- [9] X. Li, B. Bhushan, "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications", Materials Characterization, (2002). doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00192-4.
- [10] I. Bensehil, "Structure et magnétisme de couches minces", Université Ferhat Abbas - Sétif 1, Thèse (2016)
- [11] Aouadi, Khalil, "Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Étude de leur comportement tribologique et anticorrosif "En cotutelle internationale avec L'École Polytechnique de la Tunisie et l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Thèse (2018).
- [12] I. Vervisch Fortuné "Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la Corrosion des armatures dans le béton", Université de Toulouse, Thèse (2009).

Chapitre 3.

Élaboration et caractérisation des couches minces Ti-Cr-N

3.1 Introduction

L'étude de l'influence du rapport Ar/N₂ sur les propriétés des couches minces est un domaine peu exploré dans la littérature scientifique. Pourtant, l'effet distinct du débit des gaz argon et azote est bien connu dans le processus de synthèse et les propriétés des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Le rapport Ar/N₂ joue un rôle crucial, car il permet de contrôler à la fois la cinétique des espèces pulvérisées et la composition des couches minces déposées. En optimisant ce rapport, il est possible de contrôler la croissance des couches minces et leurs propriétés finales. Dans ce contexte, l'objectif du présent travail est d'élaborer à différents rapport Ar/N₂, une série de couches minces de nitrure, de titane et de chrome (Ti-Cr-N), ces couches minces seront déposées sur des substrats de silicium et d'acier de coupe à froid AISI D2. La caractérisation mécaniques, tribologiques, et de résistance à la corrosion qui sera réalisée sur ces couches minces se rapproche des conditions d'utilisation. L'étude du comportement du (Ti-Cr-N) sera réalisé sur le plan de :

- L'évolution de la dureté, du module de Young et du rapport H^3/E^2 .
- La résistance à l'usure et du coefficient de frottement.
- Et la résistance à la corrosion dans un milieu de NaCl 3.5 %.

La détermination de la composition chimique, la structure, la morphologie, et les contraintes résiduelles résultantes de la variation du rapport Ar/N₂ sera la base de notre interprétation des propriétés mécaniques, tribologiques, et de corrosion.

Notre démarche d'étude sera basée sur une approche expérimentale, qui, avec les différents modes de caractérisations, on essaye d'élucider les différents mécanismes physico-chimiques qui gouvernent l'évolution de la triplette PMTC (propriétés mécaniques, tribologiques et de corrosion), cette démarche permettra de délimiter ces différentes plages de mécanismes physico-chimiques qui affectent les propriétés des couches minces Ti-Cr-N. La figure (3. 1) montre la configuration du porte-substrat vis-à-vis les cibles du titane et de chrome ; la distance entre les cibles et le porte-substrat est fixée à 105 mm, l'ensemble du porte-substrat fixé sur le carrousel oscille durant 151 cycles en faisant un angle de rotation de 120° entre les deux cibles Ti et Cr (Figure 3. 1), de cette manière et après chaque fin de cycle, la surface du substrat est revêtue de manière identique et permet d'obtenir sur la surface des substrats, des couches minces homogènes en épaisseur et en composition chimique.

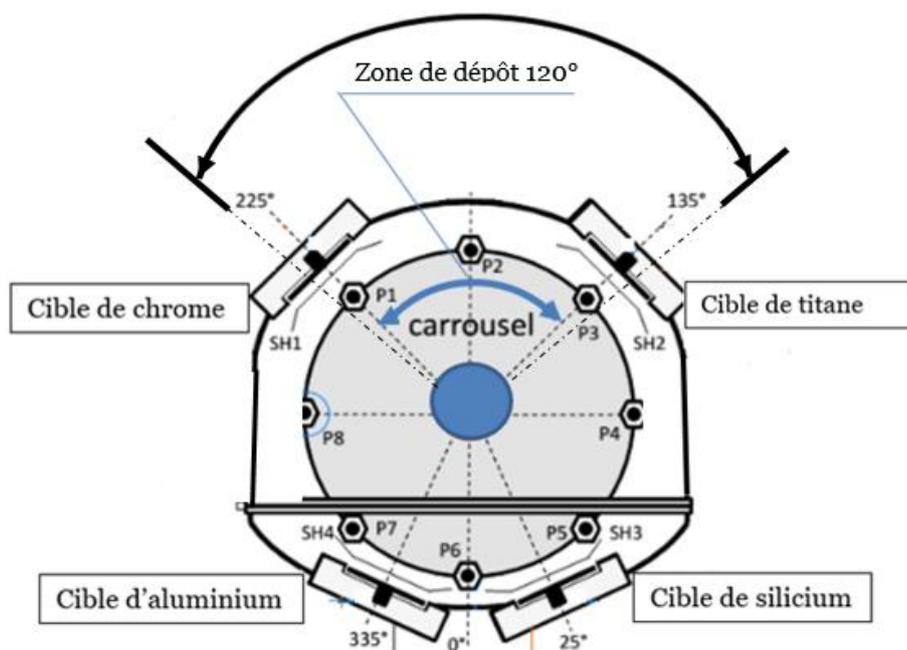


FIGURE 3. 1 : Schémas de la zone de dépôt de la machine KENOSISTEC KS40V.

Les couches minces Ti-Cr-N élaborées dans la machine KENOSISTEC KS40V ont été obtenus dans les mêmes conditions de synthèse, le paramètre de synthèse, Ar/N_2 a été pris comme variable entre 1 et 4, le temps de dépôt était fixé à 22 mn, il est donc impossible d'obtenir des épaisseurs identiques pour nos échantillons (Ti-Cr-N).

La vitesse de dépôt gouvernant le processus de croissance des couches minces du procédé de synthèse cathodiques magnétron PVD est un paramètre clé pour la mise au point de couches minces résistantes aux différentes sollicitations appliquées. La vitesse de dépôt donne une indication de réussite du processus de déposition des revêtements en couches minces. C'est le premier paramètre de synthèse avec lequel on a voulu commencer notre étude. L'épaisseur des dépôts de couches minces de (Ti-Cr-N) ont été mesuré par microscope électronique à balayage MEB. La vitesse de dépôt a été déterminée en divisant l'épaisseur par un temps de dépôt fixé à 22 mn.

3.2 Vitesse de dépôt et composition chimique

Les couches minces (Ti-Cr-N) obtenues à différents rapports Ar/N_2 sont élaborées à des puissances constantes pour les cibles Cr et Ti, ainsi qu'à une pression totale

constante, leur effet est donc similaire pour tous les couches minces (Ti-Cr-N). Le tableau (3. 1) présente l'ensemble des conditions de synthèse des couches minces. Les différents résultats d'analyse chimique et de vitesse de dépôt déduite à partir du rapport (Épaisseur/Temps de dépôt) sont présentés dans le tableau (3. 2).

TABLEAU 3. 1: Récapitulatif des conditions de dépôt.

| Rapport Ar/ N ₂ (Sccm) | | Pression totale (mbar) | Puissance de la cible de Titane (w) | Puissance de la cible de chrome (w) | Temps de dépôt (min) |
|--------------------------------------|-----|---------------------------|--|--|-------------------------|
| 40/40 | 1 | 3x10 ⁻³ | 3000 | 1500 | 22 |
| 47/33 | 1.4 | 3x10 ⁻³ | 3000 | 1500 | 22 |
| 54/26 | 2 | 3x10 ⁻³ | 3000 | 1500 | 22 |
| 60/20 | 3 | 3x10 ⁻³ | 3000 | 1500 | 22 |
| 64/16 | 4 | 3x10 ⁻³ | 3000 | 1500 | 22 |

Les résultats d'analyse EDS des couches minces Ti-Cr-N déposées sur des substrats de silicium sont présentés dans le tableau (3. 2), ces résultats confirment la présence des éléments ; azote, chrome et titane. L'oxygène existe dans tous les couches minces (entre 5 et 11,5 at.%), cette contamination peut être due à la pénétration de l'oxygène résiduel lors du processus de dépôt [1]. L'augmentation du rapport Ar/N₂ de 1 à 4 entraîne une diminution de plus d'un tiers dans la teneur en azote soit de 36 à 13.5 at.%, même tendance a été constatée pour le rapport N/ (Ti + Cr), il diminue lorsque Ar/N₂ augmente (Figure 3. 2).

TABLEAU 3. 2: Épaisseur, vitesse de déposition et composition chimique (en%) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N₂.

| Ar / N ₂ | Épaisseur (nm) | Vitesse de dépôts (nm/min) | Composition chimique (at.%) | | | | Y=N/(Ti+Cr) | X=Ti/(Ti+Cr) | stœchiométries (Ti _x Cr _{1-x}) N _y |
|------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|------|------|------|-------------|--------------|---|
| | | | Cr | Ti | O | N | | | |
| 1 | 750 | 34 | 28.6 | 28.8 | 6.6 | 36 | 0.62 | 0.50 | (Ti _{0.50} Cr _{0.50}) N _{0.62} |
| 1.4 | 1088 | 49 | 28 | 32 | 5 | 35 | 0.58 | 0.53 | (Ti _{0.53} Cr _{0.47}) N _{0.58} |
| 2 | 1070 | 48 | 34 | 32 | 11.5 | 22.5 | 0.34 | 0.48 | (Ti _{0.48} Cr _{0.52}) N _{0.34} |
| 3 | 1200 | 55 | 35.4 | 39 | 6.8 | 18.8 | 0.25 | 0.52 | (Ti _{0.52} Cr _{0.48}) N _{0.25} |
| 4 | 1310 | 60 | 43 | 37 | 6.5 | 13.5 | 0.17 | 0.46 | (Ti _{0.46} Cr _{0.54}) N _{0.17} |

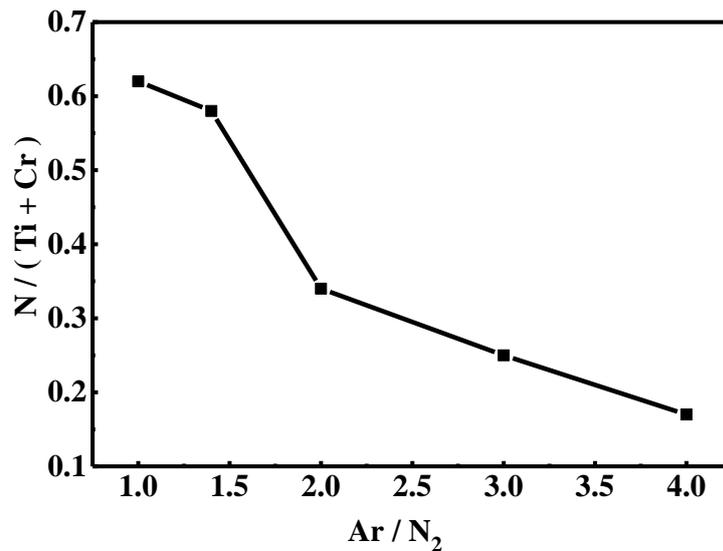


FIGURE 3. 2: Rapport N/(Ti+Cr) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/ N₂.

La Figure (3. 3) présente la corrélation entre ; les trois paramètres (vitesse de dépôt, concentration en azote, et en oxygène) avec le rapport Ar/N₂. Cette figure montre que, à des valeurs minimale et maximale du rapport Ar/N₂ le taux d'oxygène est presque stable, Cependant, à un rapport intermédiaire de Ar/N₂=2 la concentration d'oxygène atteint une valeur maximale de 11.5 %.

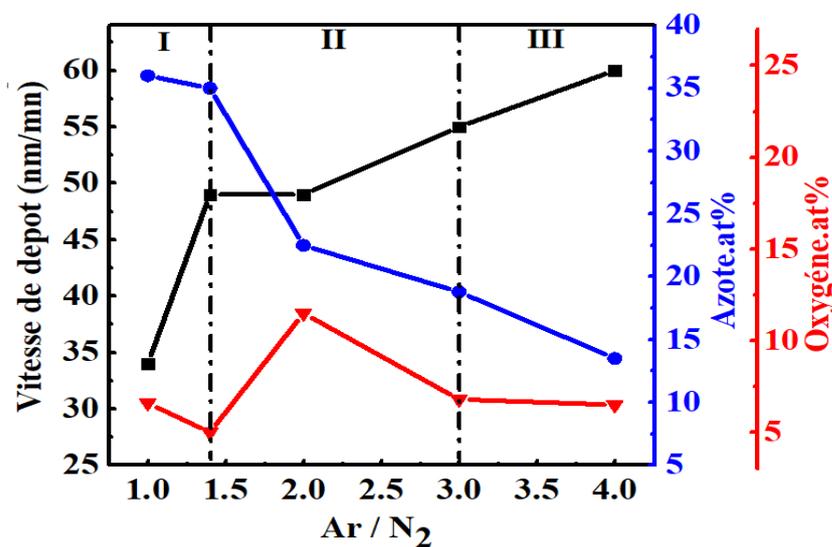


FIGURE 3. 3: Vitesse de dépôt, teneur en azote et en oxygène en fonction du Ar/N₂.

L'épaisseur des couches minces (Tableau 3. 2) varie de 750 à 1310 nm lorsque le rapport Ar/N₂ varie de 1 à 4, le procédé de dépôt est en mode empoisonné et le rendement global de pulvérisation des cibles est proportionnel au rapport Ar/N₂. À un taux de pulvérisation plus élevé (Ar/N₂= 3 à 4), le procédé est en mode

métallique [2], par simple calcul, on observe que la vitesse de dépôt du mode métallique est de 1,76 fois plus grande à celle du mode empoisonné. Un intervalle de transition caractérisé par une chute dans la vitesse de dépôt est observé entre $Ar/N_2 = 1,4$ et 3. Ces trois modes d'évolution en séquences successives sont la conséquence de compétition entre deux processus physico-chimiques, à savoir : (i) la quantité d'espèces métalliques (Ti + Cr) arrivant de la cible et qui correspond à la vitesse de pulvérisation, et (ii) le débit des gaz Ar et N_2 éjectés et entrants en réaction avec les espèces métalliques. Pour expliquer cette dépendance, le processus de croissance des couches minces Ti-Cr-N peut être subdivisé en trois domaines (Figure 3.3.). Le domaine (I) correspondant à une concentration élevée en azote, une faible vitesse de dépôt et un faible taux d'oxygène, le domaine (II) correspond à une baisse dans la concentration d'azote, une vitesse de dépôt intermédiaire et une augmentation du taux d'oxygène qui double, et enfin un troisième domaine (III) qui correspond à une faible concentration d'azote, une vitesse de dépôt élevée et une baisse dans le taux d'oxygène. En se basant sur les études présentées dans la littérature, ce comportement peut être expliqué comme suit :

Domaine I ($Ar/N_2 = 1$ à $1,4$)

Dans ce domaine, le rapport Ar/N_2 varie de 1 à 1,4 ; l'effet de la concentration en azote est dominant, la cinétique de déposition des espèces métalliques est entravée par deux paramètres, la forte collision entre les espèces du plasma et la diffusion de l'azote dans les surfaces des cibles Ti et Cr, pour la collision celle-ci est due principalement à la différence dans le diamètre moléculaire de N_2 et Ar ($\Phi = 3,14 \text{ \AA}$ pour le N_2 et $\Phi = 1,76 \text{ \AA}$ pour l'Ar) [3], cependant un grand nombre d'atomes d'azote se dissocier en ions N^{+2} et s'implantent à la surface du dépôt du nitrure (Ti-Cr-N) [4] tandis qu'une partie non négligeable réagit avec la surface des cibles Ti et Cr et forme une couche de composés céramiques de très faible taux de pulvérisation. La différence de diamètre ionique de l'azote par rapport aux espèces du plasma influe et diminue le libre parcours moyen et augmente ainsi la fréquence de collision entre les particules pulvérisées, en conséquence, une grande proportion d'énergie cinétique des espèces métalliques est absorbée avant d'arriver à la surface des couches minces Ti-Cr-N. En résultat, à faible rapport Ar/N_2 , la collision des espèces et empoisonnement des cibles [5] agissent dans un sens opposé du processus de déposition des couches minces Ti-Cr-N. Au cours de ce domaine (Figure 3. 3) et

comparativement à l'effet du gaz d'argon connu par son effet de re-pulvérisation des atomes d'oxygène [6], on constate que cet effet est bien assuré par les ions d'azote où le taux d'oxygène est presque similaire dans le domaine I et III, cela confirme bien les résultats présentés dans la littérature.

Domaine II ($Ar/N_2 = 1,4$ à 3)

D'après la figure (3. 3), ce domaine peut être considéré comme un passage transitoire dans le processus de dépôt des couches minces, lorsque $Ar/N_2=2$, deux constatations méritent d'être citées ; la vitesse de dépôt ne varie presque pas, tandis que le taux d'impureté d'oxygène augmente de 5% à 11,5%, ce comportement se produit malgré l'augmentation dans le débit d'argon et la diminution de celui de l'azote. L'explication peut être formulée à partir de plusieurs travaux présentés dans la littérature, tenons compte des travaux de A. Garzon *et coll.* [4], l'effet de la baisse dans le débit d'azote entraîne d'une façon systématique l'augmentation dans le libre parcours moyen des ions d'argon et en conséquence une diminution dans la fréquence de collision des espèces pulvérisées, d'un côté cela suppose qu'un taux élevé en matière pulvérisée des cibles Ti et Cr sera déposé, donc une bonne contribution à la croissance verticale de la couche mince Ti-Cr-N. Selon les travaux de Patsalas *et coll.* [7] si l'augmentation dans l'énergie de dépôts de la matière pulvérisée est inférieure au seuil d'implantation en profondeurs (sous-implantation), la vitesse de dépôt est dans ces conditions, suffisante pour donner lieu suivant deux séquences consécutives, une croissance bidimensionnelle ; la première est la migration des ad-atomes suivant le plan horizontal puis en deuxième séquence le revêtement évolue en couche mince suivant la direction verticale, cette approche d'explication nous amène à déduire qu'une vitesse de dépôts correspondant à une croissance bidimensionnelle est dans certaines conditions insuffisante pour les deux gaz azote et argon pour qu'ils puissent ré-pulvériser efficacement l'impureté d'oxygène de la surface des couches minces obtenues.

Domaine III ($Ar/N_2 > 3$)

En augmentant le rapport Ar/N_2 , les trois paramètres cinétiques ; le flux d'ions, l'énergie du flux d'espèces, et la vitesse de dépôt augmentent. En conséquence, le taux d'impuretés d'oxygène se trouve fortement réduit (de 11.5 à 6,5 at.% pour $Ar/N_2 = 4$), cela peut être expliqué par l'effet du choc atomique « atomic peening »

dû à la haute vitesse de dépôt, ce processus de formation de couches minces permet une densification excessive des couches minces Ti-Cr-N et offre suffisamment d'énergie aux particules d'ions incidents, notamment celle du gaz d'argon (Ar^+) pour repulvériser l'oxygène de la surface lors de la croissance des couches minces Ti-Cr-N[1]. En résumé, le processus de désoxydation de la surface des couches minces dépend de la vitesse de dépôt, la composition du plasma, ainsi que les interactions qui peuvent y avoir lors de la collision des espèces pulvérisées dans l'enceinte de dépôt.

Conclusion

Le rapport Ar/N_2 est un paramètre déterminant pour l'ensemble des processus cinétiques et énergétiques qui se produisent lors de l'élaboration des couches minces Ti-Cr-N. Pour cela, les domaines d'évolution cités ci-dessus seront la base de la discussion et l'interprétation des résultats de notre étude.

3.3 Analyses de la structure par la diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des couches minces Ti-Cr-N déposées sur des substrats de silicium sont représentés dans la Figure (3. 4). A un angle environ 22° , Ces diffractogrammes représente un large pic de diffraction, ce qui suggère l'existence d'une phase amorphe pour l'ensemble des couches minces déposées.

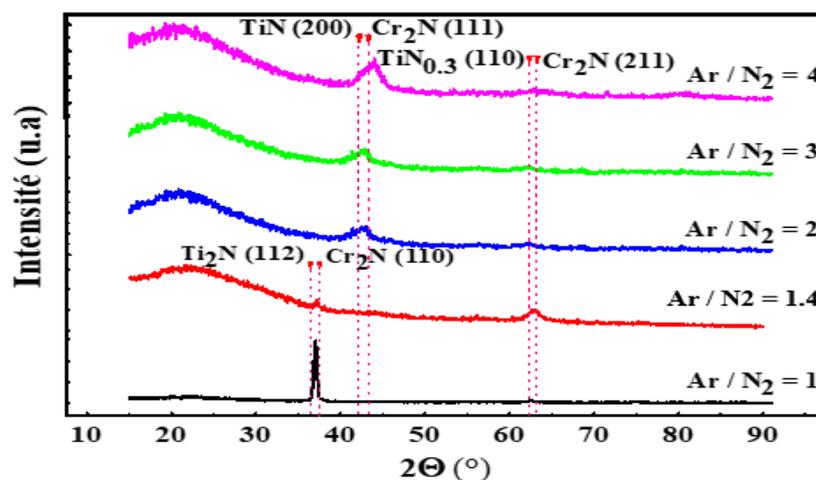


FIGURE 3. 4: Diffractogrammes de RX des couches minces Ti-Cr-N en fonction du Ar/N_2 .

L'analyse des diffractogrammes de rayons X des couches minces Ti-Cr-N déposées sur des substrats de silicium (100) montre que les couches minces obtenues sont formées d'un mélange de composés de nitrures binaires (Ti_2N , $\text{TiN}_{0.3}$ et Cr_2N), leur réflexion dans le diffractogramme de rayons X est superposée en un seul grand pic, cette mixtion de phases indique une solubilité plus au moins grande [8]. La formation d'oxyde n'a pas été détectée, ce qui explique que l'oxygène pourrait être présent dans les joints de grains et/ou former une phase d'oxyde amorphe.

En fonction du rapport Ar/N_2 la structure Ti-Cr-N évolue d'une phase riche en éléments métalliques à des structures contenant du nitrure de formule stœchiométrique. Lorsque le rapport $\text{Ar}/\text{N}_2=1$, les couches minces Ti-Cr-N sont formées principalement par un mélange de deux nitrures riches en éléments métalliques Ti_2N (112) et Cr_2N (110) et une petite fraction d'un mélange de ($\text{TiN}_{0.3}$ (110) + Cr_2N (211)). A un rapport Ar/N_2 1,4 on observe que l'intensité du pic de diffraction du $[\text{TiN}_{0.3} + \text{Cr}_2\text{N}]$ augmente et celui du $[\text{Ti}_2\text{N} + \text{Cr}_2\text{N}]$ tend à disparaître, la largeur de ces pics augmente et leur intensité diminue, ce qui suggère une augmentation dans l'intensité des microdéformations et une diminution dans la taille des grains de la microstructure des couches minces [10].

A $\text{Ar}/\text{N}_2 = 2$, la structure obtenue est composée d'un mélange de phases cubiques $[\text{Ti-N} (200)]$ et hexagonales $[\text{Cr}_2\text{N} (111)]$. Cela représente une distorsion du système Ti-N, causée par la transformation de la phase $\text{TiN}_{0.3}$ en phase Ti-N, tout en restant en mélange avec la phase Cr_2N . Cette transformation est due à l'introduction d'atomes d'azote dans le réseau cristallin hexagonal de $\text{TiN}_{0.3}$, ce qui déforme ses paramètres de maille ($a = 2.9737$, $b = 2.9737$, $c = 4.7917 \text{ \AA}$) et conduit à une structure Ti-N fcc avec des propriétés cristallines différentes (paramètres de maille plus grands ; $a=b = 2.9737$, $c = 4.7917 \text{ \AA}$) [11]. Ce changement de configuration cristalline entraîne des contraintes résiduelles de type compressif à $\text{Ar}/\text{N}_2 = 2$, ce qui peut être considéré comme une indication du durcissement de la structure de ce revêtement en couche mince.

L'augmentation extrême de la vitesse de dépôt à $\text{Ar}/\text{N}_2 = 4$, engendre une augmentation dans l'énergie d'ions incidents, cela favorise une croissance préférentielle de la structure de la couche mince Ti-Cr-N suivant la direction de la solution solide $[\text{Ti-N} + \text{Cr}_2\text{N}]$, suivant cette même direction, un élargissement dans

le pic de la structure [Ti-N+Cr₂N] est observé (Figure 3. 4), Cela pourrait indiquer une réduction de la taille des grains et une augmentation de la densité des défauts de surface. Ce désordre structurel contribue également à l'augmentation des contraintes résiduelles pendant la croissance du dépôt de couche mince [12].

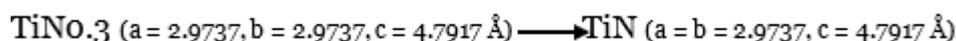
Il y a lieu de signaler, que le nitrure de chrome Cr₂N est présent dans tous les couches minces déposées, tandis que le nitrure de titane coexistant avec la phase Cr₂N évolue suivant trois systèmes de phases : Ti₂N, TiN_{0.3} et Ti-N, ceci est dû à la grande affinité chimique du titane à l'azote, la différence dans l'enthalpie de formation du nitrure de chrome et de titane ($\Delta H_{TiN} = -337.65$ kJ/mol et $\Delta H_{CrN} = -117.15$ kJ/mol) [13] peut confirmer cette hypothèse.

Conclusion

La structure du dépôt de couches minces Ti-Cr-N dans le domaine I est composée d'une mixture de phases riches en éléments métalliques et passe d'un système monophasé à un système multi-phasé :



Une distorsion du système Ti-N est observée dans le domaine II donnant lieu à un mélange de phases composé de (Ti-N + Cr₂N) :



L'élargissement du pic de la structure observée dans le domaine III indique un état de désordre de la structure (Ti-N + Cr₂N) due à la haute énergie de dépôt lorsque le rapport de gaz Ar/N₂=4.

La phase Cr₂N est stable dans tous les domaines d'évolution du Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N₂ par contre le système Ti-N évolue suivant plusieurs formes de phase en fonction du rapport Ar/N₂.

3.4 Spectroscopie Raman

Afin de confirmer les différentes informations obtenues par l'analyse des diffractogrammes de RX, l'étude de la structure des couches minces Ti-Cr-N a été approfondie par la technique de spectroscopie Raman dans une plage d'analyse comprise entre 50 et 1200 cm⁻¹.

Tableau 3. 3: Intensité Raman.

| Ar/N ₂ | Intensité (u.a) | | | | | | | | I _(TO+LO) / I _(TA+LA) |
|-------------------|-----------------|-------|----------------|-------|-------|-------|----------------------|----------------------|--|
| | TA | LA | 2A | TO | LO | A+O | I _(TO+LO) | I _(TA+LA) | |
| 1 | 1043.6 | 679.8 | 930.0 | 789.9 | 660.6 | 811.8 | 1450.4 | 1723.4 | 0.8415 |
| 1.4 | 816.0 | 506.7 | 604.8 | 639.6 | 457.3 | 549.2 | 1097.0 | 1322.7 | 0.8293 |
| 2 | 981.6 | 413.5 | 579.0 | 610.2 | 376.8 | 539.8 | 987.0 | 1395.1 | 0.7074 |
| 3 | 764.6 | 354.9 | 404.8 | 492.6 | 373.3 | 495.1 | 866.0 | 1119.5 | 0.7734 |
| 4 | 60.9 | 50.6 | Non Observé | 78.2 | 32.8 | 112.1 | 111.0 | 111.5 | 0.9958 |

La Figure (3. 5) présente les spectres Raman des couches minces Ti-Cr-N. Dans la marge de vibration 50 à 720 cm⁻¹, le spectre Raman du Ti-Cr-N est presque similaire à ceux des systèmes Ti-N [14] et Cr-N [15]. Ce qui indique que l'addition du Cr au Ti-N affecte très peu le spectre Raman du ternaire Ti-Cr-N. Même observation a été rapportée pour les spectres Raman du quaternaire Ti-Cr-B-N [16] et du binaire Ti-N dopé à l'aluminium dans les travaux de H.C. Barshilia *et coll.* [17]. De plus, ceci confirme les résultats des diffractogrammes de RX où le système (Ti-N) semble être plus sensible à la variation du rapport Ar/N₂ comparé à la phase Cr₂N.

Comme le montre la figure (3. 5), le spectre Raman des couches minces Ti-Cr-N peut être décomposé en six pics gaussiens.

Le tableau (3. 3) présente le nombre des ondes obtenues par la déconvolution des graphes correspondant aux modes TA, LA, TO ou LO des couches minces de Ti-Cr-N. On note que la diffusion à basse fréquence causée par les phonons acoustiques (modes TA et LA) est liée aux vibrations des atomes métalliques les plus lourds, tandis que la diffusion dans la gamme optique (TO et LO) présente une référence aux vibrations des ions plus légers de type non métallique [18]. L'augmentation de l'intensité de la bande de phonons optiques suggère la formation de lacunes métalliques, tandis qu'une augmentation de l'intensité de la bande acoustique indique une concentration lacunaire liée à l'azote [19]. En comparaison avec le Ti-N et le Cr-N binaires, les graphes Raman des couches minces Ti-Cr-N montrent l'existence d'un large pic de faible intensité correspondant à une transition de

seconde ordre (A + O) et ce dans la gamme d'onde 740 à 795 cm^{-1} ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés par Mehr *et coll.* [20].

La très faible ligne verticale présente au début des spectres Raman, à 52 cm^{-1} , est due au plasma laser et sert au calibrage de la fréquence du décalage Raman des différents spectres des couches minces Ti-Cr-N [21].

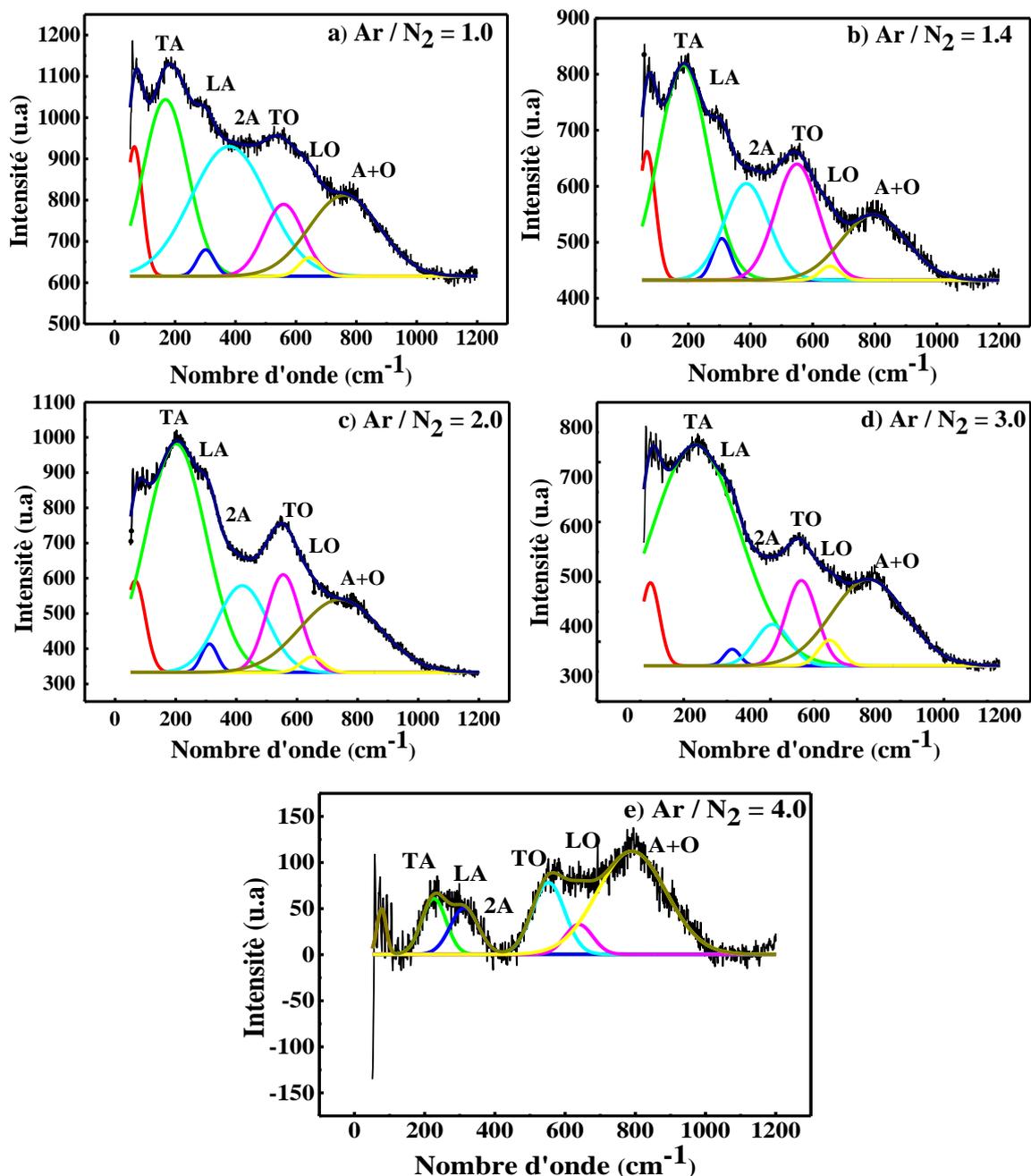


FIGURE 3. 5 : Spectres Raman des couches (Ti-Cr-N).

La figure (3. 5) montre que le spectre de diffusion Raman des couches minces (Ti-Cr-N) est clairement affecté par le flux d'ions et l'énergie ionique, leur évolution

globale montre que l'intensité de diffusion diminue avec l'augmentation du rapport Ar/N_2 , ce qui peut être une indication de diminution dans le taux de cristallisation des couches minces [16,22]. L'augmentation continue pour le pic des phases métalliques avec l'augmentation du rapport Ar/N_2 est en parfaite cohérence avec l'évolution des résultats de la composition chimique présentés dans le tableau (3. 2).

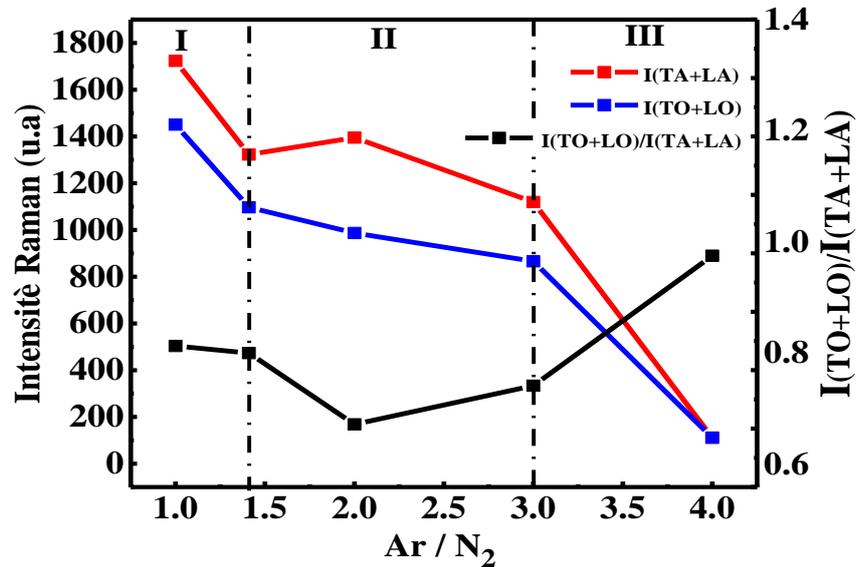


FIGURE 3. 6: Dépendance des intensités $I(TA+LA)$, $I(TO+LO)$ et des intensités relatives $I(TO+LO)/I(TA+LA)$ des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N_2 .

Cependant, pour une structure dont la composition à dominance métallique, le signal Raman est limité par la profondeur de pénétration de la lumière incidente, et ce, à cause de la haute réflectivité des matériaux métalliques, c'est pourquoi l'intensité des spectres Raman tend vers la diminution lorsque le flux Ar/N_2 augmente [23].

L'étude du rapport d'intensité du pic d'azote sur le pic métallique $I = (TO + LO) / (TA + LA)$ est une méthode semi-quantitative permettant l'analyse de la variation de la concentration lacunaire [19]. Sur la base des domaines d'évolution des propriétés définis ci-dessus, la variation du rapport d'intensité $I = (TO+LO) / (TA+LA)$ peut être expliquée comme suit :

Lorsque le rapport Ar/N_2 varie de 1 à 1,4 (domaine I) (Figure 3. 6), le rapport d'intensité $I = (TO+LO) / (TA+LA)$ change légèrement de 0,8415 (à $Ar/N_2 = 1$) à 0,8293 (à $Ar/N_2 = 2$) ce qui correspond à une légère diminution dans la teneur en azote de 36 à 35 at.% (Tableau 3. 2).

Pour le domaine II (Figure 3. 6), une forte chute dans le rapport d'intensité $I = (TO + LO) / (TA + LA)$ est observée et atteint une valeur minimale de 0,7074 à $Ar/N_2 = 2$, cela correspond à une baisse de plus d'un tiers en azote (de 35 à 22 at.%) tandis que le total en éléments métalliques (Ti+Cr) augmente proportionnellement avec le rapport Ar/N_2 (Tableau 3. 2). Cependant, on note que le rapport $I = (TO + LO) / (TA + LA) = 0,7074$ obtenu à $Ar/N_2 = 2$ devrait normalement se situer à des valeurs intermédiaires entre 0,8293 et 0,7734 et qui normalement exprime la diminution continue en élément d'azote analysé par EDS (Tableau 3. 2), cela ne peut être interprété que par la confirmation d'existence d'une zone de transition à $I = (TO + LO) / (TA + LA) = 0,7074$ et qui correspond à $Ar/N_2 = 2$, entre le mode d'empoisonnement et le mode métallique observé lors de l'étude de l'évolution de la composition chimique en fonction du Ar/N_2 .

L'augmentation du rapport Ar/N_2 de 3 à 4 (Domaine III, Figure (3. 6)), augmente davantage le rapport d'intensité $I = (TO + LO) / (TA + LA)$, tandis qu'une tendance inverse est observée pour la concentration d'azote. L'augmentation de l'intensité Raman du pic d'azote pourrait être expliquée par la formation de nouvelles lacunes métalliques due au phénomène de ré-pulvérisation préférentielle des atomes de titane lorsque le flux d'ions atteint un maximum de ($Ar/N_2 = 4$) (Tableau 3. 2). La création de ces défauts lacunaires, comme étant les premiers voisins les plus proches aux atomes d'azote, contribue à l'augmentation de la diffusion optique [40-22], ce qui est clairement observé sur la Figure (3. 5e).

Conclusion

L'étude de l'évolution du rapport d'intensité $I = (TO + LO) / (TA + LA)$ obtenue par spectroscopie Raman confirme l'évolution structurale suivant les trois domaines de dépôts déduits lors de l'étude de la composition chimique et la vitesse de dépôt des couches minces Ti-Cr-N.

3.5 Morphologie et microstructure

Afin de mieux comprendre la structure des couches minces, des observations au microscope électronique à balayage à canons d'émission de champ (FEG ; Field Emission Gun) ont été réalisées. Les mesures des épaisseurs ont été obtenus par l'observation des coupes transversales des couches minces Ti-Cr-N. Les images

MEB (Figure 3. 7) révèlent la présence d'une structure typiquement colonnaire pour l'ensemble des couches minces. Les épaisseurs des dépôts de couches minces étaient égales à 750, 1088, 1080, 1070, 1200 et 1310 nm respectivement. À faible débit de rapport de gaz (1 à 1,4) (Figure 3. 7 f et g) une morphologie de surface de forme pyramidale (colonnes à facettes) et d'une rugosité (rms) variant de 3,83 à 4.4 nm est observée, au-delà de $Ar/N_2 = 1,4$ la surface de la couche mince change de morphologie vers une forme de type chou-fleur. Cependant, la plus faible valeur de rugosité de surface (rms)=1,5 nm est enregistrée à $Ar/N_2 = 3$.

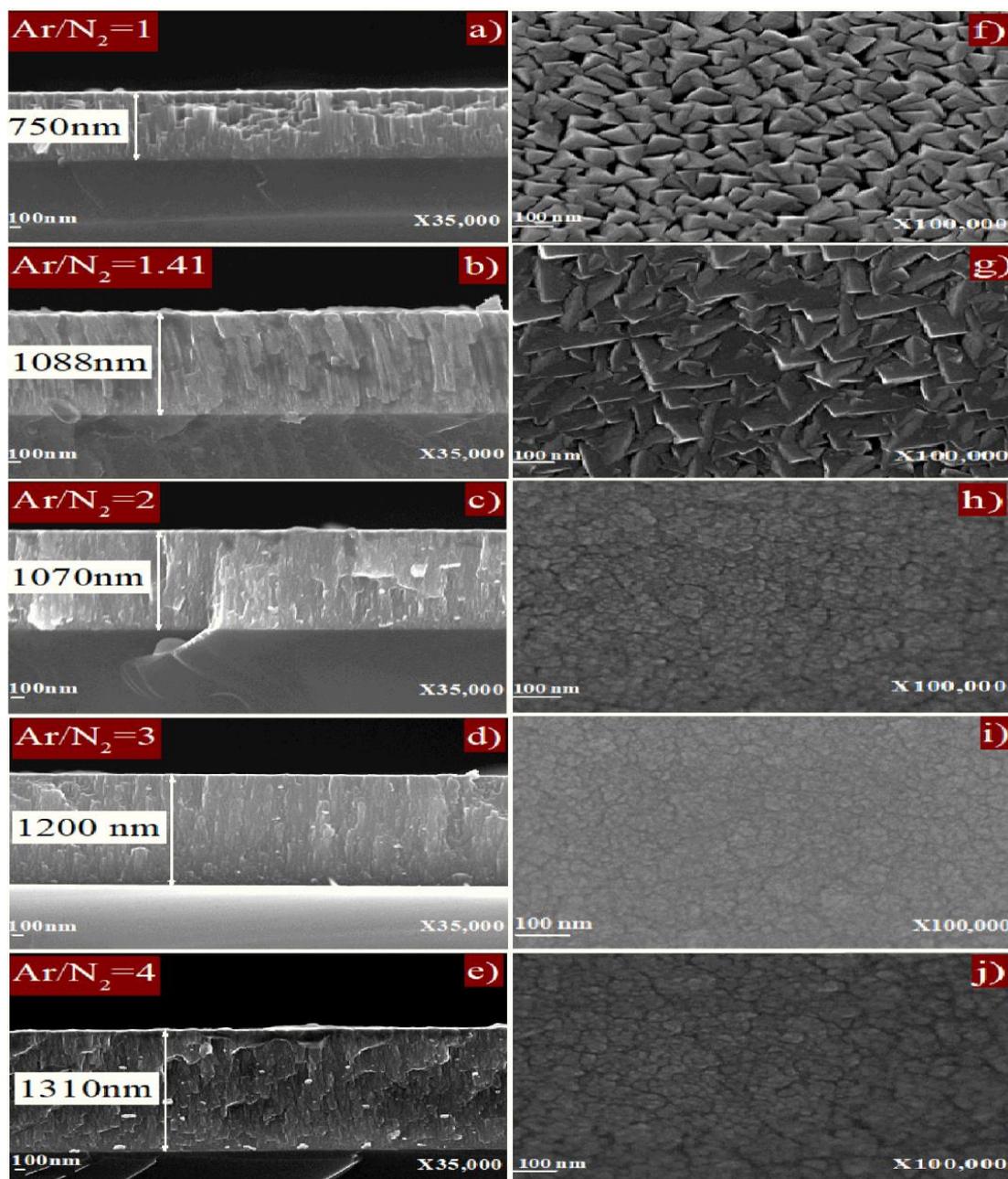


FIGURE 3. 7: Observation par FE-SEM des coupes transversales et morphologie de surface Ti-Cr-N en fonction du rapport de gaz Ar/N_2 .

La morphologie des couches minces PVD est considérée comme le résultat d'évolution physique de la croissance des couches minces au cours de leur dépôt. Le passage d'une structure colonnaire fine à une autre plus grossière lorsque Ar/N_2 varie de 1 à 1.4 (domaine I) montre qu'il s'agit d'une évolution gouvernée par la coalescence des grains et des joints de grain qui sont en leur majorité des nanopores évoluant proportionnellement avec la coalescence des grains, alors que l'effet d'ombrage des petites colonnes par les hautes colonnes facilite davantage la formation de ces nanopores [24]. Une légère augmentation dans la rugosité des couches minces (de 3.8 nm à 4.4 nm) est observée à $Ar/N_2 = 1.4$ (Figure 3. 8). Dans ce domaine, la morphologie de surface des grains colonnaires évolue suivant une surface facettée. À ce stade précoce, l'épaisseur augmente de plus de 30%, c.-à-d. De 750 à 1088 nm (Figure 3. 7 a et b), cela peut être dû probablement à une faible profondeur d'implantation des particules incidentes [7], cependant, il est bien connu que pour les couches minces PVD, la densification est moins bonne pour le cas d'utilisation de faibles énergies d'implantation ioniques.

TABLEAU 3. 4: Rugosité de surface (rms) mesurée par AFM.

| Ar/N_2 | 1 | 1.4 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| Rugosité rms (nm) | 3,83 | 4,38 | 2,39 | 1,93 | 2,69 |

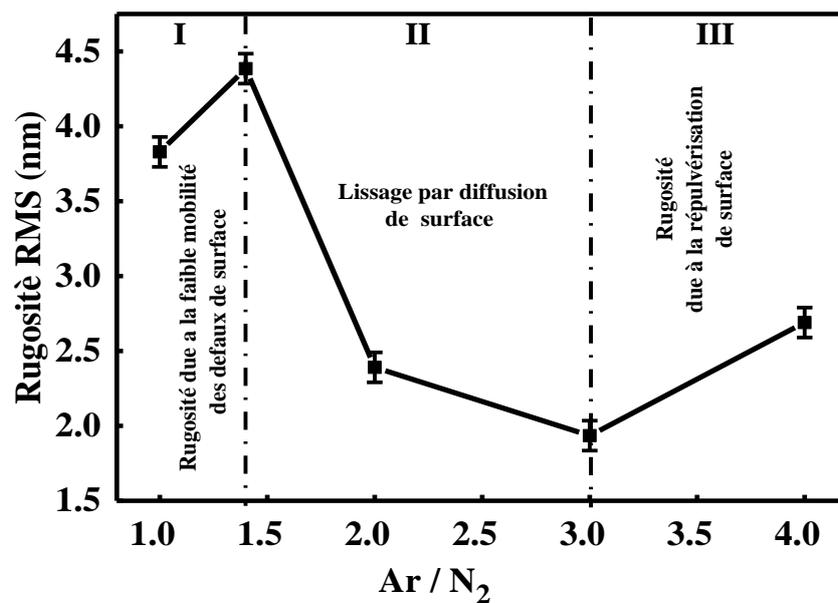


FIGURE 3. 8: Rugosité (rms) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N_2 .

À un rapport de gaz variant d' $\text{Ar}/\text{N}_2 = 1.4$ à 3 (domaine II) ; la morphologie de surface est de type chou-fleur, la rugosité est inversement proportionnelle à l'épaisseur des couches minces. Ce qui peut être considéré comme un commencement de densification et de lissage des couches minces Ti-Cr-N. La transition d'une morphologie rugueuse engendrée par une faible mobilité de défauts de surface (domaine I) [18] à une morphologie lisse issue du processus de diffusion en surface des particules incidentes (domaine II) [25] est accompagnée avec une transformation morphologique d'une surface facettée à une surface en forme de tête de chou-fleur (Figure 3. 7 g et h). Cette évolution morphologique reflète les changements énergétiques du système de couche mince qui se dirige vers la configuration la plus stable énergétiquement [26].

La stabilité dans l'épaisseur à $\text{Ar}/\text{N}_2 = 2$ (Figure 3. 7 b et c) indique le commencement du processus de densification des couches minces Ti-Cr-N [27], selon Yun-yan Liu *et coll.* [28], la vitesse de dépôt peut être dans certaines conditions de dépôt en retard par rapport à la relaxation des joints des grains, cela explique qu'avec un niveau d'énergie de dépôt au-dessous du seuil critique d'implantation en profondeur, la diffusion en surface des ad-atomes est plus favorable par rapport à la croissance verticale des couches minces et permettra en conséquence la suppression de la surface facettée avec un minimum de vide inter-colonnaire [9].

Au fur et à mesure de l'augmentation du rapport de gaz A/N_2 , ce processus de diffusion superficielle donne lieu à un lissage maximal ($\text{rms} = 1,9 \text{ nm}$), indiquant ainsi que l'énergie critique optimale délivrée au couche mince en croissance a été atteinte à $\text{Ar}/\text{N}_2 = 3$ [27-30]. Dans ces conditions, il s'agit donc d'un second seuil critique signalant la fin du processus de lissage par diffusion de surface.

À des rapports Ar/N_2 plus élevés de 3 à 4, le nombre d'espèces qui se condense sur le substrat contribue efficacement à l'augmentation de la vitesse de dépôt, et donnent lieu à une surface de couche mince plus rugueuse, signalant ainsi le début du passage d'un mécanisme de lissage de surface (domaine II) à un mécanisme formant une morphologie de surface plus rugueuse (rms) augmente de 1.9 à 2,7 nm). Selon les travaux de P. Dubey *et coll.* [30] l'ampleur dans la vitesse de dépôt

peut déclencher un processus de ré-pulvérisation des atomes proches de la surface, leur arrachement devient facile et cause une augmentation dans la rugosité de la surface de la couche mince Ti-Cr-N. Les résultats d'analyse chimique (Tableau 3. 2) confirment ce processus de ré-pulvérisation où la croissance de la couche mince à $Ar/N_2=4$ est accompagnée par une diminution dans la teneur en titane (de 39 à 37 at.%) c'est-à-dire une ré-pulvérisation préférentielle des atomes de titane plus léger est plus facile par rapport aux atomes de chrome [31]. Cela entraîne systématiquement la formation de défauts de surface et une rugosité accrue comparativement au domaine II.

Conclusion

La morphologie de surface évolue suivant trois processus :

Domaine I : Coalescence des colonnes donnant lieu à une surface rugueuse.

Domaine II : Diffusion en surface donnant lieu à une surface plus lisse.

Domaine III : Ré-pulvérisation de la surface des couches minces due à la forte énergie de dépôt et augmentation dans la rugosité (rms).

3.6 Caractérisations mécaniques

L'objectif de notre travail est de déterminer la corrélation qui peut exister entre l'évolution des propriétés d'utilisation (Propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance corrosion) et les paramètres physicochimiques des couches minces, et ce, en fonction de la variation du rapport Ar/N_2 . Dans ce contexte, nous présentons dans ce qui suit, l'étude de l'évolution des contraintes résiduelles, la dureté, le module de Young et le rapport H^3/E^2 et ce tout en mettant l'accent sur l'explication du comportement mécanique des couches minces en relation avec la composition chimique et la structure cristalline en fonction du rapport Ar/N_2 .

3.6.1 Contraintes résiduelles

Les observations par l'interféromètre optique des échantillons de silicium revêtus en Ti-Cr-N montrent que ces derniers se sont tous déformés en forme courbée cela veut dire qu'il y a formation de contraintes résiduelles plus ou moins intenses au cours de leur croissance. Le calcul des contraintes résiduelles des couches minces a

été déterminé par la méthode de Stoney décrite dans le chapitre II [32]. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau (3. 5) :

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{Ra} - \frac{1}{Rb} \right) \frac{Et_s^2}{(1-\nu)t_f} \quad (1)$$

TABLEAU 3. 5: Contraintes générées dans les couches minces Ti-Cr-N.

| Ar / N ₂ | Épaisseur (nm) | Rayon de courbure moyen R _{cmoy} (m) | σ (MPa) |
|---------------------|----------------|---|-----------|
| 1 | 750 | -42,34 | -137±0.05 |
| 1.4 | 1088 | -24,63 | -163±10.2 |
| 2 | 1070 | -6,596 | -573±7.6 |
| 3 | 1200 | -7,26 | -472±10 |
| 4 | 1310 | -4,15 | -764±6.8 |

Toutes les contraintes résiduelles calculées pour les couches minces obtenues sont de type compressif et varient dans la gamme de [-764, -137] MPa. D'après les résultats calculés à partir de la formule de Stoney (1) et illustrés dans la figure (3. 9), les contraintes résiduelles sont beaucoup plus affectées par la courbure (Ra-Rb) que par l'épaisseur de la couche mince. Dans notre étude, ces deux facteurs dimensionnels (épaisseur et rayon de courbure) sont inversement proportionnels, c'est-à-dire que la contrainte de compression induite à l'interface, étire la surface vers l'extérieur, ce qui rend la courbure du système couche mince/substrat plus convexe (rayon de plus en plus faible), en résultat la contrainte de compression augmente avec l'augmentation du rapport Ar/N₂, et ce, malgré l'augmentation dans l'épaisseur des couches minces obtenues.

Selon la littérature [33], la formation des contraintes résiduelles dans les couches minces est considérée comme le résultat d'une compétition dynamique de processus de formation des contraintes de type tension et compression. La figure (3. 9) montre que les contraintes évoluent proportionnellement à la vitesse de dépôts, à l'exception des couches minces obtenues à Ar/N₂ = 3, où on assiste à une relaxation puis à une augmentation lorsque le rapport Ar/N₂ = 4.

En relation avec l'évolution morphologique étudiée par microscope électronique à balayage, l'évolution des contraintes résiduelles entre $Ar/N_2 = 1$ et 1.4, peut-être expliquée par la correspondance de leur évolution aux différentes évolutions morphologiques déjà expliquées ci-dessus.

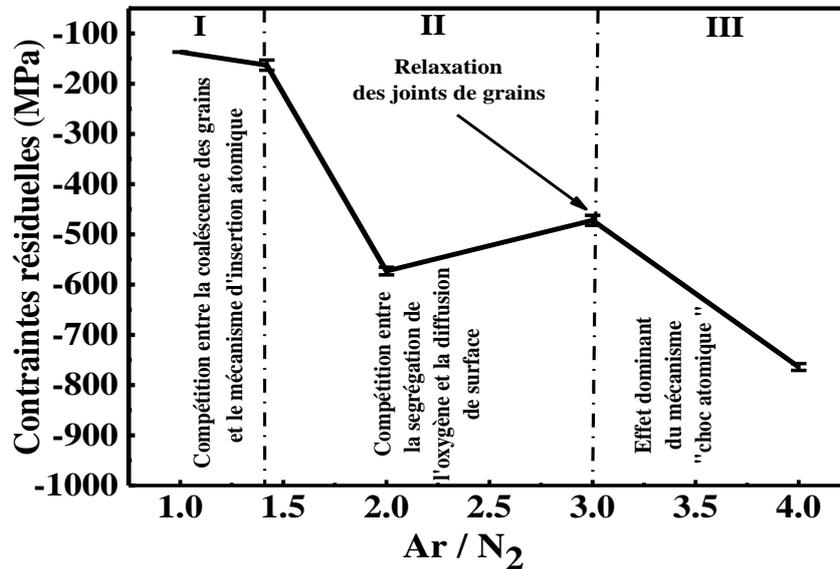


FIGURE 3. 9 : Contrainte résiduelle des couches minces Ti-Cr-N à différents rapports Ar/N_2 .

Le processus de coalescence des colonnes clairement visibles dans les figures (3. 7 a et b) suppose une génération de contrainte de type « tension », tandis que le calcul par la formule de Stoney donne une évolution de contrainte de type « compressive », d'après la littérature [34] cela s'explique par le fait que dans certaines conditions de dépôt, la croissance des couches minces peut s'accompagner par une évolution simultanée de deux processus physiques ; (i) la coalescence des grains comme il est montré dans les images MEB (Figures 3. 7 a et 7 b), (ii) l'incorporation de l'excès en atomes pulvérisés dans les joints de grains des couches minces, dans ces conditions, une véritable compétition entre l'évolution de deux composantes de contraintes se produira [35], La première est une contrainte de type "tension", résultant de la coalescence. La seconde est une contrainte de type "compression", causée par l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains des couches minces. Avec une morphologie contenant suffisamment de nanopores (Figures 3. 7 a et b), l'effet du processus d'insertion atomique aux joints de grain prédominera. Par conséquent, la résultante des contraintes résiduelles sera plus favorable à un état de contrainte compressive qu'à une contrainte de type tension.

Entre $Ar/N_2 = 1.4$ à 3 ; les contraintes mesurées sont toujours de type compressif. Avec la multiplicité des phénomènes qui peuvent accompagner la croissance du dépôt de couche mince, La résultante de l'état de contrainte finale peut être interprétée comme étant le résultat de compétition entre un mécanisme de contrainte de tension et un mécanisme de contrainte compressive. En se référant à l'évolution morphologique des couches minces, on observe que la rugosité de surface a diminué de presque 50% ((rms) varie de 4.4 à 2.4 nm , Tableau 3. 4), cela peut être considéré comme une indication d'augmentation dans la mobilité de surface des ad-atomes [36]. Selon les travaux de J.A. Floro *et coll.* [36], ce processus de diffusion en surface est plus favorable à une création de contraintes de type tension, d'un autre côté les impuretés d'oxygène libre ($O_2 = 11.5\%$, Tableau 3. 2) est toujours supposées en phase de ségrégation dans les joints de grain, selon [37], la ségrégation d'oxygène dans les joints de grain des couches minces PVD génère des contraintes de type compressives [37]. Cependant, le signe de la contrainte calculée par la formule de Stoney à $Ar/N_2 = 2$ indique un état de contrainte compressive (-615 ± 8 MPa), cela explique que l'effet de l'excès en oxygène en ségrégation est responsable de l'état final de la contrainte résiduelle lorsque le rapport Ar/N_2 passe de 1.4 à 2.

Pour un rapport de gaz Ar/N_2 égale à 3, on observe une brusque relaxation dans la contrainte compressive (-499 ± 10.6 MPa à $Ar/N_2 = 3$). Compte tenu des mesures AFM de la rugosité de surface et la reprise d'évolution de l'épaisseur de la couche mince Ti-Cr-N lorsque Ar/N_2 passe de 2 à 3, on observe que la rugosité et l'épaisseur sont inversement proportionnelles entre eux, la rugosité diminue et atteint sa plus faible valeur de (rms=1.9 nm), et l'épaisseur augmente de 1070 à 1200 nm, en d'autres termes le processus de diffusion en surface évolue simultanément avec l'évolution verticale du dépôt de couche mince, cela explique que la croissance du dépôt se développe en mode quasi bidimensionnel. D'après la littérature [38], ce type de croissance favorise simultanément le déroulement de deux processus de relaxation de contraintes ; (i) l'annihilation d'importante gamme de défauts ponctuels au niveau de la surface du dépôt en couche mince, à savoir celle de type Frankel pairs ou de type interstitiel, (ii) diminution dans la distance interfaciale des colonnes du dépôt de la couche mince Ti-Cr-N, cela contribue efficacement à la diminution du taux de ségrégation des impuretés d'oxygène dans les joints de grains des couches minces. La superposition de l'ensemble de ces facteurs affecte la

contrainte compressive et conduisent à la relaxation de la structure lorsque Ar/N₂ passe de 2 à 3 [39].

À un rapport Ar/N₂ supérieur à 3, la contrainte résiduelle évolue proportionnellement à la rugosité et l'épaisseur de la couche mince Ti-Cr-N, sa valeur passe de $-499 \pm 10,6$ à -798 ± 7 MPa, tandis que, la rugosité et l'épaisseur varient de 1.9 à 2.7 nm, et de 1200 à 1310 nm respectivement. Avec une vitesse de dépôt plus élevée, l'adsorption et/ou la ségrégation de l'oxygène dans les joints de grains des couches minces est fortement diminuée. Selon Davis *et coll.* [40], la croissance sous un processus dit « choc atomique » (atomic peening) devient plus favorable lorsque la vitesse de dépôt est fortement élevée. Selon le même auteur [40] et d'autres travaux effectués par Windischmann *et coll.* [41], si l'énergie des particules déposées dépasse un certain seuil critique en énergie de dépôt, dans ces conditions, les espèces déposées à la surface peuvent pénétrer facilement dans la structure et créent de fortes concentrations en défauts cristallins, K. Zhang *et coll.* [42] simule cette création de défauts à un processus de sub-plantation qui entraînent des déplacements atomiques vers des positions interstitielles moins stables et engendrant ainsi une forte augmentation dans les contraintes résiduelles de type compressives.

Conclusion

Toutes les contraintes obtenues sont de type compressif et sont inférieures à 1 GPa, elles ont une tendance proportionnelle à l'épaisseur. Cet état de contrainte est le résultat de compétition entre divers processus de génération de contraintes de tension et de compression ;

Domaine I : Compétition entre des contraintes de tension dues à la coalescence des grains et contraintes compressives par insertion atomique entre les joints de grains.

Domaine II : Compétition entre des contraintes de tension dues à la diffusion en surface et contraintes compressives dues à la ségrégation de l'oxygène entre les joints de grains.

Domaine III : Contraintes compressives dues à l'effet dominant du processus de choc atomique.

3.6.2 Dureté et module d'Young

Pour comprendre l'évolution des caractéristiques mécaniques des couches minces Ti-Cr-N élaborées à des épaisseurs variant de 750 à 1350 nm, on a utilisé un nano-indenteur sous une charge de l'ordre de 2 millinewtons. L'application d'une faible charge permet d'éviter toute interférence avec l'effet du substrat sur les résultats de mesures de la dureté. La figure (3. 10) présente l'évolution de la dureté (H), le module d'élasticité (E) et l'indice de plasticité (H^3/E^2) en fonction du rapport Ar/N₂. Sur cette courbe, on peut observer que la dureté et le module d'élasticité augmentent de 10 et 190 GPa en atteignant un maximum de 24 et 250.5 GPa à Ar/N₂=3, puis diminuent jusqu'à 15 GPa et 245 GPa respectivement.

TABLEAU 3. 6: Propriétés mécaniques H, E et H^3/E^2 des couches minces Ti-Cr-N.

| Ar / N ₂ | H (GPa) | E (GPa) | H ³ /E ² |
|---------------------|-----------|---------|--------------------------------|
| 1 | 10±1.3 | 190±27 | 0,028 |
| 1.4 | 13±2.6 | 214±26 | 0,048 |
| 2 | 22±1,2 | 252±24 | 0,168 |
| 3 | 24±0.44 | 253±4 | 0,216 |
| 4 | 18.5±2.18 | 244±16 | 0,106 |

Comme il est montré dans le tableau (3. 6), la dureté des couches minces obtenues est supérieure à celle du substrat AISI D2 non revêtu (6,4 GPa). De cela, on observe que les propriétés mécaniques du substrat revêtu sont très bien améliorées par rapport au substrat nu. Cette gamme de propriétés mécaniques du Ti-Cr-N est en bon accord avec les résultats présentés dans la littérature [43, 44-47].

Cependant, plusieurs facteurs peuvent influencer l'évolution des propriétés mécaniques des couches minces. Parmi les plus importants, on cite la composition chimique, la structure cristalline, le type et l'ampleur des contraintes résiduelles, la taille du grain [48] et finalement le degré de covalence de la liaison chimique dans le réseau cristallin [44].

La figure (3. 10) montre que les meilleures propriétés mécaniques de dureté et de module de Young (24 et 250.5 GPa respectivement) ont été obtenues à un rapport Ar/N₂=3.

La plus faible dureté et module ($H=10$ MPa $E=190$ GPa) ont été enregistrés à un rapport $Ar/N_2=2$, et correspond à des concentrations de titane et de chrome similaires ($Ti=Cr=28\%$ dans le tableau 3. 2). Ces faibles valeurs de dureté et de module peuvent être attribuées à la microstructure composée par des phases riches en éléments métalliques ($Ti_2N + Cr_2N$) (Figure 3. 4), cette même constatation a été signalée par Hones *et coll.* [44]. Dans ces conditions, ces phases sont plus aptes à la déformation plastique comparativement aux phases proches à la forme stœchiométrique.

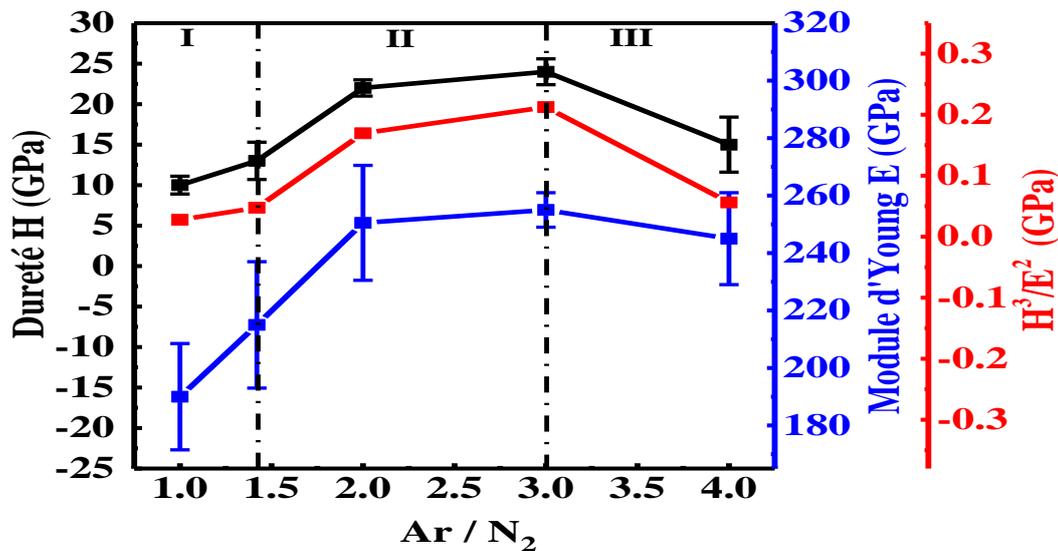


FIGURE 3. 10: Évolutions de la dureté, du module d'élasticité et du ratio H^3/E^2 des couches minces Ti-Cr-N déposées à différents rapports Ar/N_2 .

Lorsque le rapport des gaz est augmenté à $Ar/N_2 = 1.4$, la structure des couches minces est constituée de deux combinaisons de phases ($Ti_2N + Cr_2N$) et ($TiNo.3 + Cr_2N$) (Figure 3. 4). Cela correspond à un durcissement par multiplication de phase [45]. Selon K. Holmberg et ses collègues [49], les structures de couches minces PVD contenant plusieurs phases sont toujours plus résistantes que lorsque chaque phase est formée individuellement. Pour le Ti-Cr-N, une augmentation de la dureté des couches minces de trois points, de 10 à 13 GPa, a été enregistrée. Cela montre que la structure cristalline et la composition chimique sont deux facteurs déterminant pour cette catégorie de nitrure ternaire. En augmentant le rapport de gaz Ar/N_2 le durcissement des couches minces Ti-Cr-N devient de plus en plus important, comme tous les couches minces de nitrures de titane obtenues par PVD, les atomes d'azote ont toujours une tendance à s'insérer dans les zones interstitielles du réseau

hexagonal $TiN_{0.3}$ et de former par la suite une phase de type FCC de structure Ti-N déformée (distordue), cette transition s'accompagnant par une expansion dans les paramètres de maille du réseau cristallin [11], à cet effet s'ajoute l'effet de l'oxygène qui par sa ségrégation dans les joints des grains, renforce l'effet de durcissement structural et favorise le blocage du mouvement des dislocations aux périphéries des grains et joints de grains [50], l'effet combiné de ces deux processus permet une croissance dans la dureté et du module de 13 à 22 GPa et de 215 à 250 GPa respectivement et ce lorsque le rapport Ar/N₂ passe de 1.4 à 2.

La même tendance d'évolution des propriétés mécaniques est observée entre Ar/N₂ =2 et 3, la dureté et le module atteignent un maximum de 24 GPa et 255 GPa respectivement à Ar/N₂=3. À ce niveau extrême de durcissement, la relaxation de la diffusion en surface, expliquée dans les paragraphes précédents, génère deux processus physiques, ces deux processus expliquent cette amélioration dans les propriétés mécaniques des couches minces :

(i) la maximisation de la force de liaison du voisinage entre les atomes du réseau cristallin par la diminution de la distance interatomique, cela favorise en conséquence l'augmentation de la bande interdite covalente [51,52],

(ii) Croissance bidimensionnelle contribuant ainsi au renforcement des joints de grains [53], ce mode de croissance réduit efficacement les effets de glissement des joints de grains, ce qui contribue doublement à l'amélioration des propriétés mécaniques des couches minces Ti-Cr-N [46].

À un rapport maximal de Ar/N₂ = 4, la chute dans la teneur en azote, entraîne l'augmentation du caractère métallique des couches minces au détriment du caractère ionno-covalent [54]. Par ailleurs, le bombardement ionique appliqué, devient de plus en plus important. Un matériau en couche mince pauvre en azote déposé à une vitesse de dépôt plus élevée, se densifie d'une façon excessive, engendrant ainsi une hausse dans les contraintes compressives. Ces contraintes résiduelles donnent lieu à un matériau de propriétés de couches minces instables qui s'écoule plastiquement sous chargement mécanique [55].

Conclusion

L'évolution de la dureté est engendrée par différents mécanismes de durcissement et d'adoucissement structuraux et de composition chimique qui peuvent être résumés comme suit :

Domaine I : Durcissement par seconde phase (passage d'un système à une seule mixture de phase (Ti_2N+Cr_2N) à un système à deux mixtures de phase (Ti_2N+Cr_2N) et ($Ti_{0.3}N+Cr_2N$)) la dureté a augmenté de trois points soit de 10 à 13 GPa.

Domaine II : Durcissement par effet combiné de la distorsion du système Ti-N dans la mixture de ($TiN+Cr_2N$) et la création de contraintes résiduelles de type compressive due à la ségrégation de l'oxygène aux joints de grains, ces deux paramètres conduisent à une croissance de dureté de 13 à 22 GPa, puis un durcissement par renforcement des joints de grains engendrés par la diffusion en surface augmente la dureté de 22 à 24 GPa.

Domaine III : Adoucissement de la structure dû à l'appauvrissement des couches minces en azote et à la forte contrainte résiduelle induisant ainsi l'écoulement plastique des couches minces (chute de la dureté de 24 à 18.5 GPa).

3.7 Caractérisations tribologiques

Cette partie sera consacrée à l'étude du comportement au frottement des couches minces Ti-Cr-N. Pour mieux évaluer les caractéristiques fonctionnelles des couches minces élaborées, des tests de tribologie ont été effectués sur des couches minces déposées sur des substrats d'acier (AISI D2). Ces tests présentent l'avantage de simuler le contact sous contrainte glissant de l'interface représentée par une bille d'alumine Al_2O_3 de diamètre de 6 mm et l'échantillon revêtu en Ti-Cr-N.

Pour ce faire, des essais réalisés sur un tribomètre rotatif à température ambiante et sans lubrification ont été réalisés. Un chargement de 3 N et une vitesse de glissement de 5 cm/s à un parcours de distance de 200 m sont les conditions fixées pour l'ensemble de nos essais de test d'usure.

Tous les tests d'usure ont été suivis par des analyses par interféromètre optique afin d'évaluer la quantité en volume de la perte de masse en fonction du rapport Ar/ N_2 .

Les valeurs du coefficient de frottement (μ), et celle du volume d'usure (V), des couches minces Ti-Cr-N sont représentées dans le Tableau (3. 7), elles fluctuent entre 0,42 et 0,92 pour μ et entre 1.4×10^{-9} et 1.89×10^{-8} mm³/Nm pour V , sur les figures (3. 11) et (3. 12), sont représentés la variation du coefficient de frottement (μ) et le volume d'usure V en fonction de la distance parcourue.

TABLEAU 3. 7: Coefficient de frottement (μ) et volume d'usure (V) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N₂.

| Rapport Ar/N ₂ | Coefficient de frottement (μ) | Taux d'usure V (mm ³ /Nm) |
|---------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 | 0,68 | $5,023 \times 10^{-09}$ |
| 1.4 | 0,47 | $1,403 \times 10^{-09}$ |
| 2 | 0,44 | $4,690 \times 10^{-09}$ |
| 3 | 0,42 | $6,897 \times 10^{-09}$ |
| 4 | 0,92 | $1,920 \times 10^{-08}$ |

3.7.1 Constations observées sur l'allure des courbes de test d'usure

À travers les tests d'usure effectués sur les différents couches minces, on observe que l'allure des courbes du coefficient de frottement est caractérisée par trois principales périodes distinctes ;

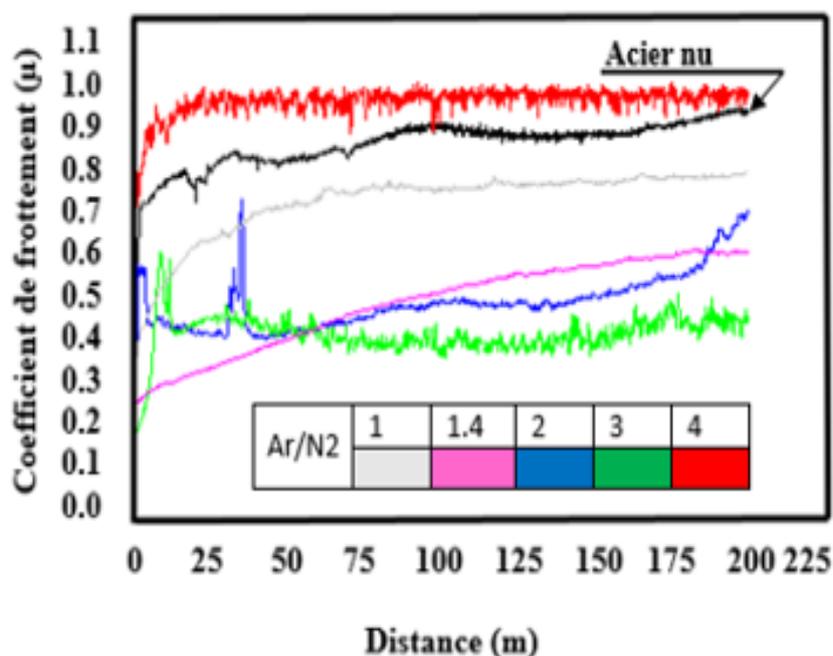


FIGURE 3. 11: Évolution du coefficient de frottement en fonction du rapport Ar/N₂.

Période primaire : C'est la phase de rodage reflétant le comportement au premier contact avec les aspérités de surface. C'est une étape très courte (de quelques mètres de distance parcourue), suivant la sévérité et le degré de la rugosité, le coefficient de frottement varie d'une façon brutale (Figure 3. 11) jusqu'à l'atténuation des plus hautes aspérités de la surface par déformation plastique et accommodation par rodage des deux matériaux bille/couche mince, cette constatation concerne tous les couches minces qu'on a élaborées.

Période Secondaire : Une deuxième étape se manifeste spécialement pour les couches minces obtenues à $Ar/N_2=2$ et 3, il s'agit d'une diminution apparente du coefficient de frottement, la formation d'un troisième corps (oxyde ou une phase métallique) peut dans certaines conditions jouer le rôle d'un lubrifiant solide qui peut contribuer à la chute du coefficient de frottement. Pour les autres couches minces, une variation progressive dans le coefficient de frottement est observée jusqu'à la fin du cycle d'usure.

Troisième période ; à l'exception des couches minces obtenues à $Ar/N_2 =3$, une augmentation sensible du coefficient de frottement a été observée, il s'agit probablement de l'apparition d'un troisième corps qui, sous l'effet de la pression du contact dynamique, se fragmente et joue le rôle d'un corps abrasif. Cette évolution continue avec la même allure jusqu'à la fin du cycle d'usure, tandis que la fluctuation du coefficient de frottement pour les couches minces obtenues à $Ar/N_2 =3$, indique la rentrée dans un régime stationnaire et final jusqu'à la fin du cycle de test d'usure.

3.7.2 Analyse des résultats de test d'usure

La figure (3. 12) représente l'évolution du coefficient de frottement et le taux d'usure en fonction du rapport Ar/N_2 . L'indice de plasticité H^3/E^2 donne une idée approchée sur la résistance au cisaillement des aspérités avant test d'usure. À première vue, l'étude des couches minces de Ti-Cr-N en fonction du rapport de gaz Ar/N_2 (Figure 3. 12) montre que l'indice de plasticité H^3/E^2 a un comportement inversement proportionnel au coefficient de frottement et au taux d'usure. En revanche, les tests de frottement montrent (Figure 3. 12) que le taux d'usure et le coefficient de frottement varient suivant les trois domaines d'évolution des propriétés définis au début de cette étude. Ce qui confirme toujours que les

propriétés des couches minces Ti-Cr-N évoluent suivant trois qualités de structure lorsque le rapport Ar/N₂ varie de 1 à 4. D'après la figure (3.12) on remarque que Les meilleures conditions de résistance à l'usure se situent entre le domaine I et II, tandis que les meilleures conditions de frottement se sont obtenues entre le domaine II et III.

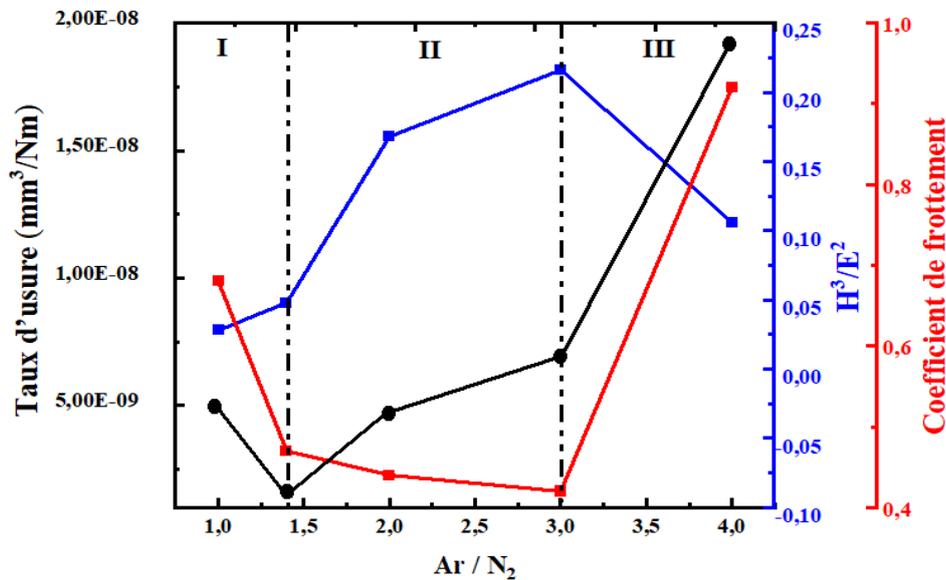


FIGURE 3. 12 : Évolution du taux d'usure, coefficient de frottement et l'indice H^3/E^2 des couches minces Ti-Cr-N en fonction du Ar/N₂.

Tous les couches minces possèdent un coefficient de frottement meilleur à celui du matériau du substrat d'acier AISI D2 (Figure 3. 11).

La résistance à l'usure obtenue à un rapport Ar/N₂ de 1.4 s'explique par la coalescence des colonnes observée au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 3. 7 f et g). Ce phénomène entraîne un grossissement au niveau de la section de cisaillement des colonnes, tandis que la surface de contact au bout des têtes des colonnes reste réduite (figure 3. 13). Cette morphologie de surface, associée à l'augmentation de la dureté et du module constatée à un rapport Ar/N₂ de 1.4, contribue à l'amélioration du coefficient de frottement et à la réduction dans le taux d'usure lorsque le débit des gaz passe de 1 à 1.4.

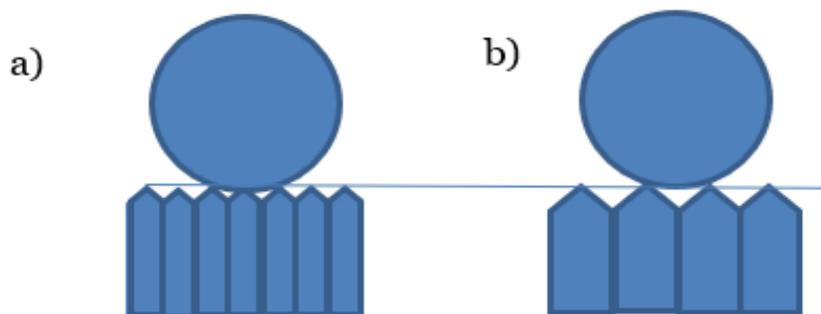


FIGURE 3. 13 : Contact tribologique bille/couche mince ; a) déposé à $Ar/N_2=1$; b) déposé à $Ar/N_2=1.4$.

À des rapports Ar/N_2 intermédiaires du domaine II, le coefficient de frottement diminue de 0.47 à 0.42, cette amélioration peut être reliée à l'effet du lissage de la surface des couches minces. En ce domaine, une augmentation de six fois est observée pour la perte de masse entre $Ar/N_2= 1.4$ et $Ar/N_2= 3$ (soit de 1.4×10^{-9} à $6,897 \times 10^{-9}$), paradoxalement un volume usé plus élevé est observé lorsque la dureté à $Ar/N_2= 3$ est maximale, cela peut être expliqué par l'augmentation du taux de liaison de type métallique due à l'appauvrissement des couches minces en azote (Figure 3. 2). Ce type de liaison est moins rigide par rapport aux liaisons de type covalente (Cr-N et Ti-N). En résultat, l'appauvrissement de la structure en phases de nitrure facilite l'arrachement des atomes en liaison métallique au niveau de la surface des couches minces et ce même avec une dureté plus élevée et ce comparativement aux couches minces stœchiométrique obtenues à $Ar/N_2=1.4$.

Avec la diminution du taux d'azote (domaine III) les couches minces Ti-Cr-N se dégrade sur tous les plans, le coefficient de frottement se multiplie de deux fois en passant de 0.42 pour $Ar/N_2= 3$ à 0.92 pour $Ar/N_2= 4$, tandis que le volume d'usure augmente de seize fois soit de $6,897 \times 10^{-9}$ à $1,92 \times 10^{-8}$, cette mauvaise qualité de résistance à l'usure des couches minces Ti-Cr-N, peut être attribuée au double effet de ; l'augmentation de la rugosité de surface et à la diminution du taux de liaisons covalentes à cause de l'appauvrissement de la structure en phase de nitrure, la dégradation de la surface des couches minces prend une allure exponentielle. Cet état de structure est donc défavorable pour une bonne tenue au frottement mécanique.

Conclusion

Domaine I : Avec le processus de grossissement au niveau de la section de cisaillement des colonnes et la réduction de la surface de contact au bout des têtes des colonnes, associée à l'augmentation de la dureté et du module, une bonne amélioration dans le coefficient de frottement et la résistance à l'usure est observée lorsque le débit des gaz passe de 1 à 1.4.

Domaine II : Le lissage de la surface issue du processus de diffusion de surface améliore nettement le coefficient de frottement à $Ar/N_2=3$, tandis que la résistance à l'usure se détériore sous l'effet de l'appauvrissement de la structure en phases de nitrure, et ce, malgré l'augmentation dans la dureté des couches minces.

Domaine III : Détérioration des propriétés tribologiques des couches minces due à l'appauvrissement de la structure en phase de nitrure, augmentation de la rugosité et chute de la dureté, et ce, malgré la densification due à la forte intensité du choc atomique des produits de pulvérisation des cibles Ti et Cr.

3.8 Tests de Corrosion

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion des couches minces Ti-Cr-N, une série d'essais a été effectuée sur des substrats d'acier AISI D2 revêtus et non revêtus. La Figure 3. 14 présente les courbes de polarisations (tracés de Tafel) enregistrées à différents rapports Ar/N_2 . Selon le tableau (3. 8), le potentiel de corrosion et la densité du courant de corrosion varient d'une couche mince à une autre, et aucune proportionnalité n'a été observée entre ces deux paramètres (I_{corr} et E_{cor}).

TABLEAU 3. 8 : Résultats du potentiel et courant de corrosion du substrat nu et revêtu en fonction du rapport Ar/N_2 .

| Échantillon | Substrat | 1 | 1.4 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|------|------|
| E_{corr} (mV/ECS) | -632 | -355 | -368 | -504 | -488 | -460 |
| I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) | 15,27 | 11,48 | 23,44 | 2,249 | 0,2 | 7,94 |

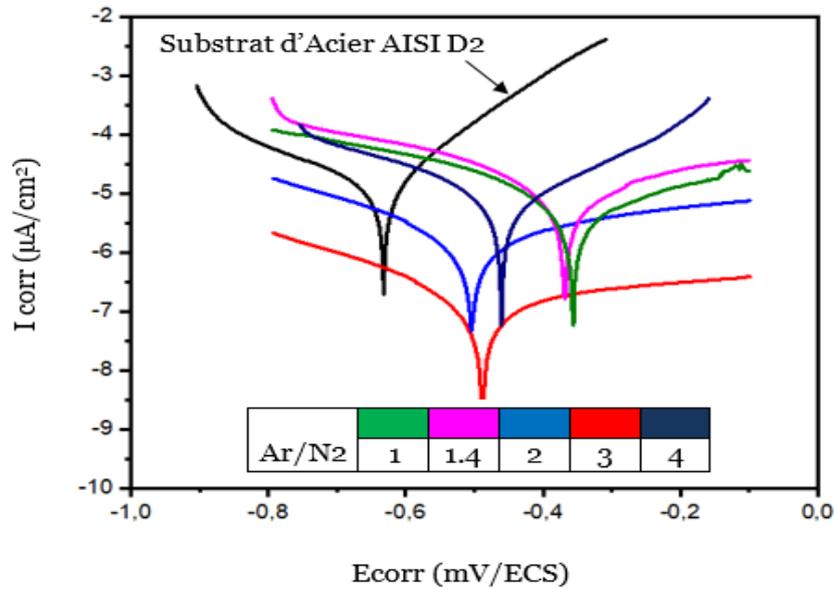


FIGURE 3.14 : Courbes de polarisations (tracés Tafel) des couches minces Ti-Cr-N en fonction du rapport Ar/N₂ ainsi que celle du substrat d'acier AISI D2.

Pour l'évaluation de la vitesse de corrosion, la densité du courant de corrosion est généralement utilisée comme un indicateur. Plusieurs paramètres influencent l'évolution des propriétés électrochimiques des couches minces déposées par la technique PVD. Selon les travaux de Martin *et coll.* [56], la perte de matière par corrosion est proportionnelle à la densité du courant de corrosion (I_{corr}). Ce courant de corrosion (I_{corr}) joue un rôle essentiel dans l'évaluation de la résistance à la corrosion des couches minces déposées par la technique PVD. Dans notre étude, nous utiliserons la densité du courant de corrosion déduite à partir des courbes de Tafel (figure 3.14) comme indicateur pour évaluer la résistance à la corrosion des dépôts de couches minces Ti-Cr-N.

Comme première constatation de la figure (3. 15), on remarque que la rugosité (rms) (Tableau 3. 4) et le courant de corrosion (Tableau 3. 8) sont proportionnels avec l'évolution du rapport Ar/Ar/N₂, une augmentation dans la rugosité de surface indique une augmentation dans la surface réelle des couches minces exposées à la solution NaCl, donc cela veut dire qu'il y aura plus de chance à la réaction de la solution NaCl avec la surface du matériau des couches minces. Tandis que, avec les couches minces obtenues à Ar/N₂=3 et qui correspond à la surface la plus lisse (rms =1,93 nm), on a pu enregistrer la plus faible densité du courant de corrosion, et ce, comparativement aux autres surfaces des couches minces. Les propriétés de

corrosion des couches minces dépendent en grande partie de leur morphologie et leur microstructure [57]. Dans ce qui suit, nous expliquons cette relation de dépendance ; corrosion-morphologie, qui, selon les propriétés des couches minces, peut être accentuée ou contrariée par d'autres phénomènes physiques.

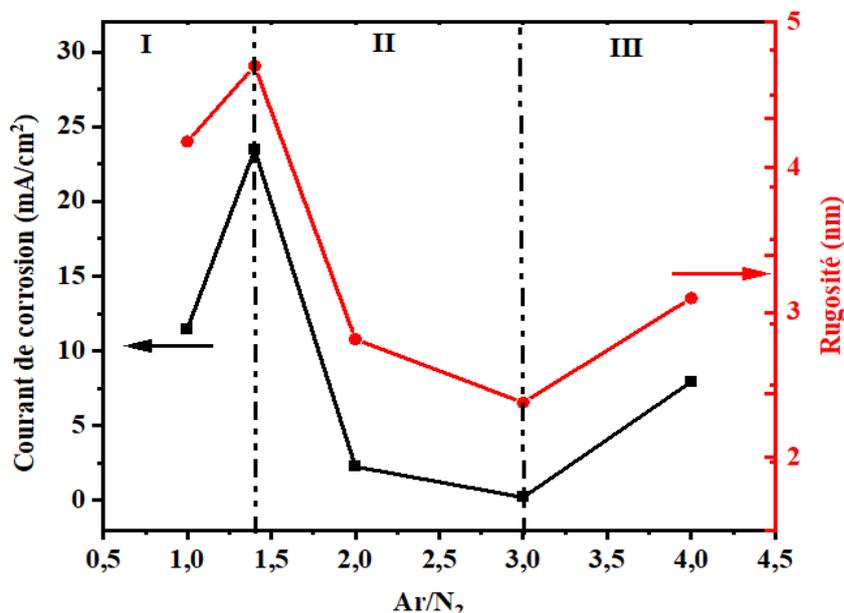


FIGURE 3.15 : Le courant de corrosion et la rugosité en fonction du rapport Ar/N₂.

En se basant sur les trois domaines d'évolution des propriétés définis au cours de cette étude, on remarque que le processus de coalescence des colonnes agit d'une façon indirecte sur la protection du substrat, dans cet intervalle de rapport de gaz, le courant de corrosion passe de $I_{corr} = 11,48$ à $23,44$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) (domaine I), cependant, à de faible volume de pores, l'obturation des pores par les produits de corrosion est plus aisée pour une surface ayant de fines ouvertures ($\text{Ar}/\text{N}_2=1$) (Figure 3. 7 f et g), la protection de la surface du substrat est donc indirectement réalisée par ce comportement [57], cela peut être expliquer par le fait que dans le cas du grossissement simultané dans le volume des colonnes et des pores inter-colonnaires ($\text{Ar}/\text{N}_2=1.4$), le processus de corrosion peut durer plus longtemps, donc un temps de contact du NaCl avec la surface du substrat avant obturation est assez suffisant pour produire un taux de corrosion plus élevé. D'une autre part, il y a lieu de constater que le courant de corrosion pour le dépôt de couche mince obtenu à un $\text{Ar}/\text{N}_2=1.4$ est plus élevé de 1.5 fois que celui mesuré pour le substrat nu, soit 22.44 et 15,27 ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) respectivement, on pense que cela est dû à un effet dû aux forces de capillarité induit par les pores inter-colonnaires, favorisant ainsi une cinétique de corrosion plus intense en comparaison avec une libre surface de substrat à l'état nu.

Lorsque le débit du rapport des gaz Ar/N₂ est augmenté de 1.4 à 3 (Domaine II), une forte diminution dans le courant de corrosion (I_{corr}) de 23,44 à 0.2 est observée. Dans ce domaine, la surface lisse du dépôt de couche mince ayant moins de pores a permis une diminution proportionnelle dans le courant de corrosion (I_{corr}) lorsque le rapport Ar/N₂ passe de 1.4 à 3, cela s'explique par le fait que l'activation du processus de diffusion de surface au cours de la croissance du dépôt engendre le rapprochement des colonnes et la disparition du vide inter-colonnaire, en arrivant à un maximum de densification à Ar/N₂=3, la surface du substrat obtenue est de plus en plus dense, ce qui permet une bonne protection contre la pénétration du NaCl vers la surface du substrat d'acier.

Enfin, lorsque le rapport Ar/N₂ passe de 3 à 4 le $I_{corr} = 7.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, on observe un retour à une cinétique de corrosion plus élevée, c.-à-d une augmentation dans la dégradation de la surface du substrat, ce comportement est dû à la superposition de plusieurs facteurs ; (i) Réaction du matériau du substrat avec le NaCl par la pénétration à travers les ports inter-colonnaire des couches minces (ii) Création de fortes densités de défauts cristallins dus à la forte intensité d'énergie du flux des particules, cela agit dans un sens de déstabilisation électrique du réseau cristallin, l'énergie chimique libre à l'endroit des ions sans liaison chimique (défauts cristallins) est très élevée, dans ces zones l'action en surface et en profondeur du NaCl est plus favorisée par rapport à celle des zones en équilibre électrique [57], (iii) Effet de l'augmentation de la surface de contact des couches minces avec la solution NaCl lorsque la rugosité passe de 1,93 à 2,69 nm, cela accentue davantage le processus de corrosion des couches minces, (iv) Effet de la diminution dans la concentration en azote donne lieu à un grand nombre de liaisons métalliques Me-Me au détriment de la liaison iono-covalent Me-N plus forte et plus inerte qu'une combinaison de type métallique [58], (v) l'augmentation dans le taux du titane associé à sa forte réactivité par rapport au chrome favorise un taux de corrosion plus élevé, Dans ces conditions, la protection du substrat est moins efficace, et ce, malgré la forte énergie du flux d'espèces métalliques déposées, l'effet bénéfique de la vitesse de dépôt est renversé et devient néfaste à l'obtention d'une bonne étanchéité pour les couches minces réalisées sans couche tampon.

Conclusion

Les dépôts de couche mince apportent de bonne amélioration dans la protection chimique des surfaces métalliques, cependant, cet effet est imparfait à cause de l'effet de la morphologie de surface et à cause de l'évolution de la structure vers une composition chimique non stœchiométrique lorsque le rapport Ar/N₂ est mal choisi. Une bonne corrélation entre la résistance à la corrosion et l'évolution de la rugosité de surface a été observée. Suivant la subdivision en trois domaines d'évolution des propriétés, le comportement du Ti-Cr-N dans le milieu à 3.5 NaCl peut être résumé comme suit :

Domaine I : En comparaison avec tous les substrats revêtus et non revêtus, le taux de corrosion du dépôt obtenu à Ar/N₂ = 1.4 était le plus élevé, Ceci est due au processus de coalescence de la structure colonnaire observée à Ar/N₂ = 1.4, qui favorise l'augmentation du volume des pores inter-colonnaires, cette augmentation facilite la pénétration du fluide corrosif vers le matériau du substrat. De plus, l'effet de la pression capillaire accélère la dégradation des couches minces à Ar/N₂ = 1.41.

Domaine II : Le processus de diffusion en surface au cours de la croissance du dépôt de couche mince favorise le remplissage des pores inter-colonnaires, une bonne amélioration dans la qualité de protection du substrat par les couches minces Ti-Cr-N est observée à Ar/N₂=3.

Domaine III : Le désordre de la structure sous l'effet du choc atomique et l'augmentation dans la rugosité de surface des couches minces, combinés à l'effet de l'appauvrissement en liaison covalente, favorisent la dégradation chimique de la surface du matériau des couches minces.

3.9 Conclusion générale et perspectives

Nous avons réalisé cette étude dans les laboratoires : LaBoMap (Arts et Métiers Cluny) ainsi que UR-MPE, (UMBB), la Division Milieux ionisés du CDTA et le Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) UMMTO.

L'objectif de notre étude a été l'investigation du comportement des couches minces de type Ti-Cr-N en fonction de la variation du rapport des gaz Ar/N_2 , pour ce faire, on a élaboré une série de couches minces Ti-Cr-N par la technique de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées (MEB-EDS, DRX, Raman, profilomètre, nano-indentation, tribométrie, corrosion), les phénomènes observés étaient expliqués en fonction des interactions qui peuvent y avoir entre les principales propriétés du Ti-Cr-N.

On a commencé notre étude par une présentation bibliographique sur les nitrures de couches minces à base de titane et/ou de chrome : Dans un premier temps, nous avons présenté les propriétés binaires Ti-N et Cr-N et leurs limites en termes de résistance à l'oxydation et de dureté respectivement. En deuxième temps, nous avons présenté une synthèse de la littérature sur les propriétés des couches minces de nitrure de titane et de chrome. Nous avons montré l'importance des paramètres et des conditions de dépôt sur les propriétés d'adhérence, texturation, morphologie, et leurs propriétés d'utilisation (mécaniques, tribologiques, d'oxydation et de corrosion). Cette partie d'étude nous a permis de bien délimiter notre champ d'étude en termes de choix des conditions d'élaboration des couches minces Ti-Cr-N.

La partie expérimentale était consacrée à l'étude de l'effet du rapport Ar/N_2 , sur les propriétés ; de vitesse de dépôt, composition chimique, propriétés mécaniques, tribologiques et de corrosion des revêtements Ti-Cr-N en monocouches minces.

L'étude de la vitesse de dépôt en fonction du rapport Ar/N_2 , nous a permis d'observer trois domaines d'évolution pour l'ensemble des propriétés, on a expliqué que ces domaines sont le résultat de compétition entre le flux de la matière pulvérisée (Ti et Cr) et les gaz Ar et N_2 injectés dans l'enceinte de dépôt. Ces deux flux de matière composant ainsi le plasma des couches minces, représentent la force motrice pour la génération des différents processus de formation des couches minces Ti-Cr-N. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

La structure cristalline obtenue pour le Ti-Cr-N est composée des deux systèmes binaires Ti-N et Cr-N en solution solide (Ti, Cr)N, la phase Cr₂N est stable dans tout l'intervalle de variation du rapport Ar/N₂, tandis que le nitrure de titane coexistant avec la phase Cr₂N évolue suivant les trois phases : Ti₂N, TiN_{0.3} et Ti-N,

L'étude de la morphologie de surface révèle qu'elle évolue suivant trois processus de croissance :

- À faible rapport Ar/N₂ les colonnes des couches minces à bout pyramidal évoluent vers une morphologie rugueuse et plus grossière.
- En augmentant davantage le rapport Ar/N₂, un processus de diffusion en surface commence à apparaître, la croissance évolue en direction bidimensionnelle en donnant lieu à une morphologie de surface dense et de plus en plus lisse lorsque Ar/N₂=3.
- À un rapport Ar/N₂ extrême, une forte énergie et de flux de matière sont générés, la ré-pulvérisation de la surface due au processus de chocs atomique devient dominante et une augmentation dans la rugosité de surface des couches minces Ti-Cr-N a été observée à Ar/N₂=4.

Toutes les valeurs de contraintes obtenues sont de type compressif et sont inférieures à un 1 GPa, ce résultat a été expliqué par la compétition entre divers processus de génération simultanée de contraintes de type tension et de compression.

Pour l'évolution de la dureté on a observé qu'elle dépend beaucoup plus de la structure que de l'évolution des contraintes résiduelles. Elle augmente jusqu'à un maximum de 24 GPa, cette évolution commence par une structure de dureté de 10 GPa composée par des phases pauvres en azote et riches en éléments métalliques (Ti₂N+ Cr₂N), puis un durcissement par une seconde phase de (TiN_{0.3}+ Cr₂N) a permis d'augmenter la dureté de 10 à 13 GPa (+3 points), en augmentant davantage le rapport Ar/N₂, l'énergie cinétique augmente en faveur de la dissociation de l'azote moléculaire qui, en s'insérant dans le réseau cristallin du système Ti-N, donne lieu à la distorsion cristalline du Ti-N (Transformation du TiN_{0.3} au Ti-N). Sous l'effet des contraintes résiduelles compressives dues à la ségrégation de l'oxygène aux joints de grains, la dureté de la structure (Ti-N+ Cr₂N) obtenue à Ar/N₂=2

augmente de 13 à 22 GPa (+9 points). En augmentant le rapport $Ar/N_2 = 3$, un maximum de dureté de 24 GPa (+2 points) a été obtenu pour les couches minces Ti-Cr-N, cela a été expliqué par l'effet de durcissement par renforcement des joints de grains de la phase distordue (Ti-N+ Cr₂N). À un rapport Ar/N_2 plus élevé, une chute de dureté a été enregistrée, et ce, malgré l'augmentation dans la vitesse de dépôt et dans les contraintes résiduelles de type compressive, en résultat, le revêtement de couche mince devient moins rigide et la dureté chute de 24 à 18.5 GPa.

Les tests tribologiques effectués sur un tribomètre rotatif, nous ont permis d'observer plusieurs comportements. Dans le cas des couches minces à des rapports de gaz minimal et maximal soit $Ar/N_2 = 1$ et 4 respectivement, les dépôts de couches minces ont montré un mauvais comportement au frottement et sont complètement détériorés, enregistrant ainsi de grandes valeurs de coefficient de frottement et de taux d'usure. Pour les valeurs intermédiaires du rapport Ar/N_2 de 1.4 à 3, le coefficient de frottement était globalement stable en évoluant dans un sens opposé au taux d'usure, le coefficient de frottement diminue jusqu'à une valeur minimale de 0.42, tandis que le taux d'usure augmente de 6 fois à Ar/N_2 , et ce, comparativement aux couches minces obtenues à bas rapport $Ar/N_2 = 1.4$.

Enfin, la résistance à la corrosion a été investie dans un milieu salin à 3,5 de NaCl et évaluée par la mesure du courant de corrosion I_{corr} . Au cours de nos tests expérimentaux, on a observé que le courant de corrosion varie proportionnellement à la rugosité (rms). On a également montré que les couches minces Ti-Cr-N protègent convenablement la surface de l'acier AISI D2 lorsque les joints de grain sont bien renforcés, c'est-à-dire étanche et que la surface est de plus en plus lisse, cette amélioration a été enregistrée lorsque le rapport Ar/N_2 varie de 1.4 à 3. En dehors de l'intervalle intermédiaire ($Ar/N_2 = 1.4$ à 3), La résistance à la corrosion a montré une tendance similaire à celle de la résistance à l'usure et du coefficient de frottement. Cette tendance était due à la morphologie de surface (pores inter-colonnaires et augmentation de la rugosité) pour des rapports de gaz faibles ($Ar/N_2 = 1$ et 1,4), et à la structure (défauts cristallins et augmentation du taux des liaisons métalliques) lorsque le rapport de gaz passe de 3 à 4.

La comparaison entre les propriétés des couches minces obtenues, nous a permis de conclure que la densification de la structure (Ti-N+Cr₂N) avec un niveau optimal de contraintes compressives et moins de pores inter-colonnaires avait les meilleures performances mécaniques, tribologiques et de corrosion que les autres couches minces obtenues avec des rapports de gaz bas ou élevés Ar/N₂

En fin, par la subdivision des différentes évolutions de propriétés en trois domaines d'étude, on a pu démontrer clairement que la composition chimique et la vitesse de dépôt sont deux principaux générateurs de processus d'évolution physico-chimique des couches minces Ti-Cr-N élaborées par pulvérisation cathodique magnétron, ces processus de type ;

- Morphologique (Coalescence colonnaire - Diffusion de surface - Choc atomique).
- Structurale (Phases riches en éléments métalliques-Multiplication de phases, Distorsion de phase et désordre cristallin).

Sont à leurs rôles, derrière toutes les évolutions des propriétés mécaniques, tribologiques et de corrosion des couches minces Ti-Cr-N. enfin, on peut conclure que la densification optimale par le renforcement des joints de grains est une solution clé pour l'obtention d'un revêtement de couche mince optimale combinant ainsi les meilleures propriétés d'utilisation (propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion), Ces résultats ouvre des perspectives pour l'amélioration ultérieure des couches minces Ti-Cr-N. Pour approfondir cette recherche, il serait intéressant d'examiner l'effet d'optimisation d'une couche mince tampon, notamment sur l'adhérence et la résistance à la corrosion. Par ailleurs, il serait possible de faire des dépôts en variant l'épaisseur et ce tout en gardant le rapport de gaz Ar/N₂=3 constant, le but sera l'étude de l'évolutions de la morphologie, les contraintes résiduelles et les propriétés d'utilisation. La comparaison entre les couches minces Ti-Cr-N avec et sans couche tampon à différentes épaisseurs permettrait d'optimiser davantage les propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion des couches minces à base du ternaire Ti-Cr-N.

Bibliographie

- [1] J.S. Jeng, C.H. Liu, J.S. Chen, "Effects of substrate bias and nitrogen flow ratio on the resistivity, composition, crystal structure, and reflectance of reactively sputtered hafnium-nitride film", *J. Alloys Compd.*, (2009), doi: 10.1016/j.jallcom.2009.07.023.
- [2] S. Alaksanasuwan, A. Buranawong, N. Witit-Anun, "Preparation and characterization of nanostructured TiCrN thin films deposited from Ti-Cr mosaic target by reactive DC magnetron sputtering", *J. Phys. Conf. Ser.*, (2021). doi: 10.1088/1742-6596/1719/1/012072.
- [3] P. Dubey, V. Arya, S. Srivastava, D. Singh, R. Chandra, "Effect of nitrogen flow rate on structural and mechanical properties of Zirconium Tungsten Nitride (Zr-W-N) coatings deposited by magnetron sputtering", *Surf. Coatings Technol.*, (2013). doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.045.
- [4] A. Garzon-Fontecha, H.A. Castillo, W.D. La Cruz, "Role of the nitrogen flow rate on the transport properties of CrN thin films produced by DC magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.*, (2017). doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.009.
- [5] I. Safi, "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review", *Surf. Coat. Technol.*, (2000). doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00566-1.
- [6] V.M. Vishnyakov, V.I. Bachurin, K.F. Minnebaev, R. Valizadeh, D.G. Teer, J.S. Colligon, V. V Vishnyakov, V.E. Yurasova, "Ion assisted deposition of titanium chromium nitride", *Thin Solid Films*, (2006). doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.005.
- [7] S.L. P. Patsalas, C. Gravalidis, "Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films", *J. Appl. Phys.*, (2004). doi:10.1063/1.1811389.
- [8] A. V. Chernogor, F.F. Klimashin, A.O. Volkhonskii, I. V. Blinkov, P.H. Mayrhofer, "The impact of Ni and Mo on growth-morphology and mechanical properties of arc evaporated Ti-Cr-N hard coatings", *Surf. Coatings Technol.*, (2019). doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124917.
- [9] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, "Property change in ZrN_xO_y thin: effect of the oxygen fraction and bias voltage", *Thin Solid Films.* (2004). doi: 10.1016/j.tsf.2004.06.191.
- [10] Tounsia. Ait Ahcene, "Elaboration et etude nanostructurale des proprietes electriques du nanomateriaux du systeme Zno - Bi₂O₃", Université Mentouri de Constantine, These. (2007).
- [11] J. Lin, W.D. Sproul, J.J. Moore, Z.L. Wu, S.L. Lee, "Effect of negative substrate bias voltage on the structure and properties of CrN films deposited by modulated pulsed power (MPP) magnetron sputtering", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, (2011). doi :10.1088/0022-3727/44/42/425305.

- [12] S. Klima, H. Hruby, J. Julin, M. Burghammer, J.F. Keckes, C. Mitterer, R. Daniel, "Evolution of structure and residual stress of a fcc / hex-AlCrN multilayered system upon thermal loading revealed by cross-sectional X-ray nano-diffraction", (2019). doi: 10.1016/j.actamat.2018.09.031.
- [13] C. Paksunchai, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, P. Limsuwan, "Growth and Characterization of Nanostructured TiCrN Films Prepared by DC Magnetron Cosputtering", *Journal of Nanomaterials*, (2014). doi :10.1155/2014/609482.
- [14] C. Kainz, N. Schalk, M. Tkadletz, C. Mitterer, C. Czettl, "Microstructure and mechanical properties of CVD TiN/TiBN multilayer coatings", *Surf. Coatings Technol.*, (2019). doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.086.
- [15] Z. Qi, Z. Wu, D. Zhang, B. Wei, J. Wang, Z. Wang, "Effect of sputtering power on the chemical composition, microstructure and mechanical properties of CrNx hard coatings deposited by reactive magnetron sputtering", *Vacuum*, (2017). doi: 10.1016/j.vacuum.2017.08.036.
- [16] P. V Kiryukhantsev-korneev, D. V Shtansky, M.I. Petrzhik, E.A. Levashov, B.N. Mavrin, "Thermal stability and oxidation resistance of Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N films", *Surf. Coat. Technol.*, (2007). doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.133.
- [17] H.C. Barshilia, K.S. Rajam, "Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN / CrN, TiAlN / CrN multilayer coatings", *J. Mater. Res.*, (2004). doi :10.1557/JMR.2004.0444.
- [18] R.S. De Freitas, B.C. Viana, F. Eroni, P. Santos, P. Nascente, D.A. Tallarico, V.R. Mastelaro, "Influence of the plasma nitriding conditions on the chemical and morphological characteristics of TiN coatings deposited on silicon", *Rev. Bras. Apl. Vacuo*, (2018). doi.org/10.17563/rbav.v37i2.1083.
- [19] N.K. Ponon, D.J.R. Appleby, E. Arac, P.J. King, S. Ganti, K.S.K. Kwa, A. O'Neill, "Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films", *Thin. Solid. Films*, (2015). doi: 10.1016/j.tsf.2015.02.009.
- [20] M.R.Z.M. Abbas Kosari Mehr, Reza Babaei, Ali Kosari Mehr, "Raman and ultraviolet-visible spectroscopy of titanium chromium nitride thin films", *Surf. Eng.*, (2020). doi :10.1080/02670844.2020.1746493.
- [21] E. György, A. Pérez del Pino, G. Sauthier, A. Figueras, F. Alsina, J. Pascual, "Structural, morphological and local electric properties of TiO₂ thin films grown by pulsed laser deposition", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, (2007). doi:10.1088/0022-3727/40/17/035.
- [22] R. Kaiser, "Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN", *Phys. Rev. B.* 17 (1978).
- [23] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, X. Shi, "Raman spectroscopy and x-ray diffraction studies of (Ti, Al) N films deposited by filtered cathodic vacuum arc at room temperature", *J. Appl. Phys.*, (2001). doi :10.1063/1.1352564.

- [24] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, J.A. Rees, Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS), *Surf. Coat. Technol.*, (2008). doi:10.1016/j.surf.coat.2007.06.068.
- [25] H. Wang, S. Zhang, Y. Li, D. Sun, "Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films" *Thin Solid Films*, (2008). doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.022.
- [26] Z.J. Liu, N. Jiang, Y.G. Shen, Y.W. Mai, "Atomic force microscopy study of surface roughening of sputter-deposited TiN thin films" *J. Appl. Phys.*, (2002). doi: 10.1063/1.1504497.
- [27] C.W. Zou, H.J. Wang, M. Li, C.S. Liu, L.P. Guo, D.J. Fu, "Characterization and properties of CrN films deposited by ion-source-enhanced middle frequency magnetron sputtering" *Vacuum*, (2009). doi:10.1016/j.vacuum.2008.12.007.
- [28] Y. Liu, Y. Zang, G. Wei, J. Li, X. Fan, C. Cheng, "Stress and structural studies of ZnO thin films on polymer substrate under different RF powered conditions", *Mater. Lett.*, (2009). doi: 10.1016/j.matlet.2009.08.027.
- [29] M. Griepentrog, B. Mackrodt, G. Mark, T. Linz, "Properties of TiN hard coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering and cathodic arc deposition using a uni- and bipolar pulsed bias voltage", *Surf. Coatings Technol.*, (1995). doi :10.1016/0257-8972(95)08369-3.
- [30] P. Dubey, G. Martinez, S. Srivastava, R. Chandra, C. V. "Ramana, Effect of bias induced microstructure on the mechanical properties of nanocrystalline zirconium tungsten nitride coatings", *Surf. Coatings Technol.*, (2017). doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.067.
- [31] D.E. Wolfe, B.M. Gabriel, M.W. Reedy, "Nanolayer (Ti, Cr) N coatings for hard particle erosion resistance", *Surf. Coatings Technol.*, (2011). doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.121.
- [32] L. Aissani, A. Alhussein, C. Nouveau, L. Ghelani, M. Zaabat, "Influence of film thickness and Ar-N₂ plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings", *Surf. Coatings Technol.*, (2019). doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124948.
- [33] S. Jena, R.B. Tokas, J.S. Misal, K.D. Rao, D. V Udupa, S. Thakur, N.K. Sahoo, "Effect of O₂ / Ar gas flow ratio on the optical properties and mechanical stress of sputtered HfO₂ thin films", *Thin Solid Films*, (2015). doi:10.1016/j.tsf.2015.08.062.
- [34] N.R. Shamsutdinov, A.J. Böttger, F.D. Tichelaar, "The effect of Cu interlayers on grain size and stress in sputtered Fe–Cu multilayered thin films", *Scr. Mater.*, (2006). Doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.02.008.

- [35] B.W. Sheldon, A. Rajamani, A. Bhandari, E. Chason, S.K. Hong, B.W. Sheldon, A. Rajamani, A. Bhandari, E. Chason, S.K. Hong, "Competition between tensile and compressive stress mechanisms during Volmer-Weber growth of aluminum nitride film", *J. Appl. Phys.*, (2005). doi:10.1063/1.1994944.
- [36] J.A. Floro, S.J. Hearne, J.A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S.C. Seel, C. V. Thompson, "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films", *J. Appl. Phys.*, (2001). doi :10.1063/1.1352563.
- [37] S. Zhao, F. Ma, Z. Song, K. Xu, "The growth behavior and stress evolution of sputtering-deposited LaNiO₃ thin films", *Mater. Sci. Eng. A*, (2008). doi: 10.1016/j.msea.2007.04.004.
- [38] M. Wen, Q.N. Meng, W.X. Yu, W.T. Zheng, S.X. Mao, M.J. Hua, "Growth, stress and hardness of reactively sputtered tungsten nitride thin films", *Surf. Coatings Technol.*, (2010). doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.082.
- [39] J. Tranchant, P.Y. Tessier, J.P. Landesman, M.A. Djouadi, B. Angleraud, P.O. Renault, B. Girault, P. Goudeau, "Relation between residual stresses and microstructure in Mo (Cr) thin films elaborated by ionized magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.*, (2008). doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.030.
- [40] C.A. Davis, "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment", *Thin Solid Films*, (1993). doi:10.1016/0040-6090(93)90201-Y.
- [41] H. Windischmann, "An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering", *J. Appl. Phys.*, (1987). doi: 10. 1063/ 1. 339560.
- [42] K. Zhang, M. Wen, Q.N. Meng, C.Q. Hu, X. Li, C. Liu, W.T. Zheng, "Effects of substrate bias voltage on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of reactive sputtered niobium carbide films", *Surf. Coatings Technol.*, (2012). doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.046.
- [43] X. Feng, H. Zhou, Z. Wan, K. Zhang, "Effect of Ti content on structure and mechanical properties of Cr-Ti-N films", *Surf. Eng.*, (2017). doi: 10.1080/02670844.2016.1212531.
- [44] P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, "Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings", *Thin Solid Films*, (1998). doi :10.1016/S0040-6090(98)00992-4.
- [45] J.H. Hsieh, W.H. Zhang, C. Li, C.Q. Sun "Characterization of (Ti_xCr_{0.6-x}) N_{0.4} coatings and their tribological behaviors against an epoxy molding compound", *Surf. Coat Technol.*, (2001). doi:10.1016/S0257-8972(01)01401-3.
- [46] M. Akbarzadeh, A. Shafyei, H.R. Salimijazi, "Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr) N Coatings Deposited by Cathodic ARC Evaporation", *Int. J. Eng.*, (2014). doi: 10.5829/idosi.ije.2014.27.07a.14.

- [47] Q. Wang, F. Zhou, J. Yan, "Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests", *Surf. Coat. Technol.*, (2016). doi:10.1016/j.surfcoat.2015.11.040.
- [48] J. Huang, F. Ouyang, G. Yu, "Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel", *Surf. Coatings Technol.*, (2007). doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.012.
- [49] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews, "Tribology of thin coatings", *Ceram. Int.*, (2000). doi:10.1016/S0272-8842(00)00015-8.
- [50] L. Wang, G. Zhang, R.J.K. Wood, S.C. Wang, Q. Xue, "Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application", *Surf. Coat. Tech.*, (2010). doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.04.014.
- [51] G. Carter, "Surface roughening during ion-assisted film deposition", *Thin Solid, Films.*, (1998). doi:10.1016/S0040-6090(97)01012-2.
- [52] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, "The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films": Part I—Nitrides, Nanostructured Coatings, Springer New York, (2006). ISBN: 978-0-387-48756-4.
- [53] Vishnu Rachpech, "Synthèse et caractérisations structurale, physico-chimique et de résistance à l'oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron en condition réactive", *Ecole des Mines de Nancy, Thèse* (2007).
- [54] S. Yu, Q. Zeng, A.R. Oganov, G. Frapper, L. Zhang, "Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2015). doi:10.1039/c5cp00156k.
- [55] Y.D. Su, C.Q. Hu, M. Wen, C. Wang, D.S. Liu, W.T. Zheng, "of bias voltage and annealing on the structure and mechanical properties of WCo_{0.75}No_{0.25} thin films", *J. Alloys Compd.*, (2009). doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.147.
- [56] Martin Fenker, Martin Balzer, Herbert Kappl, "Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts", *Surface and Coatings Technology.*, (2014). doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.069.
- [57] Aouadi, Khalil, "Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Étude de leur comportement tribologique et anticorrosif". Thèse en cotutelle internationale avec l'École Polytechnique de la Tunisie Pour obtenir le grade de docteur délivré par l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2018).
- [58] Hsueh, Hwai-TeShen, Wan-JuiTsai, Ming-HungYeh, Jien-Wei, "Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr)_{100-xNx}", *Surf. Coat. Technol.*, (2012). doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.096.