

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences
Thèse de Doctorat en Science

Présentée par :
Mr. BOUAOUINA Boudjema

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Science

Filière : Sciences physiques

Option : Physique des matériaux

Dépôt et caractérisation des nitrures de molybdène et MoN/CrN en multicouches par pulvérisation cathodique magnétron

Soutenu en .../.../2017 devant le jury composé de :

Mr. R. SACI	Professeur	UMBB	Président
Mr. H. AKNOUCHE	Maître de conférence	UMBB	Examineur
Mr. N. ATTAF	Professeur	UMC	Examineur
Mr. D. Saidi	Directeur de recherche	CRND	Examineur
Mr. S. E. ABAIDIA	Professeur	UMBB	Directeur de thèse
Mr. G. ABADIAS	Professeur	UFR	Co-Directeur de thèse

*A mon père, et à la mémoire de ma mère
A ma femme et mes deux filles : Nour Elhouda et Nada,
A mes frères et soeurs,
Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

Bouaouina Boudjema

Remerciement

Tout d'abord remercions *Dieu* tout puissant qui nous a éclairé vers le bon chemin.

Le présent travail a été lancé à l'*Unité de Recherche Matériaux, Procédés & Environnement (UR-MPE)* à l'Université M'Hamad BOUGARA de Boumerdès. Une grande partie de ce travail a été effectué à l'institut Pprime de l'Université de Poitiers. Je tiens à remercier tous les membres de ces équipes pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

J'exprime ma plus grande reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur *Sedik Elhak ABAIDIA*, Professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences, sans qui, je ne serais pas là aujourd'hui. il a su me faire découvrir le plaisir et la patience de la recherche. il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien.

Je remercie chaleureusement mon co-directeur de thèse, Monsieur *Grégory ABADIAS*, Professeur d'enseignement supérieur à l'université de Poitiers qui m'a accompagné dans mes recherches. Je remercie également pour ses conseils, ses encouragements et l'amabilité dont il a fait preuve ont contribué à la finalisation de ce manuscrit.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur *Abd Elbaki BENMOUNAH*, directeur d'UR-MPE, ainsi l'ex-directeur *Boudjemaa BEZAZI*. Je peux maintenant leur dire quelle a été ma joie de préparer cette thèse au sein de l'unité. Leurs disponibilité tout au long de ces années de recherche, leurs critiques judicieuses, leurs attention inlassable, leurs soutien moral et leurs enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'ils soit assuré de ma profonde gratitude.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur **Rachid SACTI**, professeur à la Faculté des Science université de Boumerdès, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Mes chaleureuses remerciements à Monsieur **Hamid AKNOUCHE** maître de conférence à l'université M'Hamed BOUGARA à Boumerdès pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **Nadir ATTAF** professeur à l'université des frères MENTOURI à Constantine pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur **Djaffar SAIDI** Directeur de recherche au centre nucléaire de Draria à Alger pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en accepté de participer au jury de cette thèse.

Je voudrais remercier, Monsieur **Aurélien BESNARD**, Maître de Conférences au campus Arts et Métiers ParisTech Cluny, pour tout les dépôts et analyses effectués pendant mon stage de courte durée. Je tiens à lui exprimer mes sincères reconnaissances.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux : Fayçal BENSOUICI, M. A. LAHMER, F. BENCAHRIF, Tahar OMARI, Mohamed Benkhada, Kamel Mokaddem, ainsi que tous les membres de département de physique.

الملخص

يتم تطبيق نيتريدات المعادن الانتقالية كطبقات رقيقة في عدة مجالات، نذكر منها على سبيل المثال ميكرو الإلكترونيك، البصريات الإلكترونية، ومكافحة التآكل والأكسدة. الهدف من هذا العمل هو إنشاء ودراسة الخصائص الميكانيكية والهيكلية لطبقات Mo-N، Cr-N و الطبقات المتعددة Mo₂N/CrN المودعة عن طريق الرداد الممغنط. تم تحديد الهياكل و البنية المجهرية للأفلام باستعمال الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني و المجهر دوالقوة الذرية. أما تحديد الخصائص الميكانيكية فقد تمت بواسطة تقنية الخرق النانومتري، قياس الانحناء واستعمال صيغة ستوني لحساب الإجهاد. أولاً قمنا بدراسة حول تأثير ثوابت البلازما على الطبقات Mo-N و CrN، تركيز الأزوت في البلازما، درجة الحرارة وكثافة الطاقة. الأطوار التي وجدت في هذه الدراسة هي كل من Mo₂N و CrN، والطبقات الرقيقة التي تملك أحسن الخصائص الميكانيكية، الصلابة و معامل المرونة (29، 341 ميغاباسكال) و (17.5، 251 ميغاباسكال) على التوالي تستعمل في إنشاء و تطوير الطبقات المتعددة. بعد ذلك، قمنا بدراسة الطبقات المتعددة Mo₂N/CrN في درجات حرارة منخفضة وعالية (600 م)، مع تغير في سمك الدور λ وعدد الواجهات. أظهرت المقارنة بين الخصائص المختلفة للطبقات Mo₂N/CrN و CrN، Mo₂N أن الطبقات المتعددة لها خصائص وسيطة لتلك الطبقات التي تتشكل منها و تم الحصول على صلابة عالية ومعامل المرونة 27.5 و 299 ميغاباسكال عند الدور $\lambda = 10 \text{ nm}$. نمو متجانس عند الدور $\lambda = 5 \text{ nm}$ تبين في تشكيل طبقة متعددة فائقة.

الكلمات المفتاحية: الرداد التفاعلي، الطبقات الرقيقة الصلبة، الطبقات المتعددة، Mo₂N/CrN.

Résumé

Les nitrures des métaux de transition possèdent des propriétés physiques intéressantes dans le domaine de la micro-électronique, opto-électronique et la protection des pièces de l'usure, l'érosion et de l'oxydation. L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser les différentes propriétés mécaniques et structurales des films monocouches Mo-N, Cr-N et multicouches Mo_2N/CrN déposés par pulvérisation cathodique magnétron. La structure et la microstructure des films ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM), les propriétés mécaniques sont déterminées par la nanoindentation et mesure de la courbure pour les contraintes résiduelles. Tout d'abord, l'optimisation des conditions de dépôt des films monocouches Mo-N et Cr-N a été effectuée, l'effet de ratio du gaz réactif N_2 dans le plasma, l'influence de la température ainsi que de la puissance. Les phases dominantes de ces couches minces sont Mo_2N et CrN , les revêtements qui présentent de meilleures propriétés de dureté et de module d'Young sont utilisés pour l'élaboration des multicouches, (29, 341 GPa) et (17.5, 251 GPa) respectivement. Ensuite nous avons élaboré et caractérisé des films multicouches Mo_2N/CrN à basse et à haute température, avec différentes épaisseurs de la période λ ainsi que du nombre d'interfaces. La comparaison entre les différentes propriétés des revêtements Mo_2N , CrN et Mo_2N/CrN nous a permis de conclure que les films multicouches possèdent des propriétés intermédiaires à celles des films constitutifs. Une grande dureté et bon module d'Young 27.5 et 299 GPa respectivement, sont obtenus pour la période $\lambda=10$ nm. une croissance cohérente traduit par la formation d'un superréseau pour $\lambda = 5nm$.

Mots clés : Pulvérisation réactive ; couches minces dures ; multicouches Mo_2N/CrN .

Abstract

Transition metal nitride thin films have been widely applied to microelectronic, opto-electronic, anti-wear and anti-corrosion coatings. The aim of this work was to develop and characterize a different mechanical and structural properties of Mo-N, Cr-N and Mo_2N/CrN coatings deposited by magnetron sputtering. The structure and microstructure of films have been determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), mechanical characteristics have been determined by nanoindentation, curvature measurements and the Stoney formula for the residual stress. Firstly, the optimization of Mo-N and Cr-N coatings of conditions were found, the effect of nitrogen in the plasma, temperature and power density were studied. Dominant phase of both coatings are Mo_2N and CrN, the coatings present the higher hardness and elastic moduli are used to develop a multilayer coatings, (29, 341 GPa) and (17.5, 251 GPa) respectively. Next, we have developed and characterized multilayer films Mo_2N/CrN at low and high temperatures (600° C), with different thicknesses of period λ period and the number of interfaces. The comparison between the different properties of the Mo_2N , CrN and Mo_2N/CrN coatings led us to conclude that the multilayer films have intermediate properties to those of the constituent films. A high hardness and Young's modulus 27.5 and 299 GPa respectively are obtained at the period $\lambda = 10$ nm. a coherent growth translated by the formation of a superlattice films at $\lambda = 5$ nm.

Keywords : reactive sputtering ; hard coatings ; multilayers Mo_2N/CrN .

Table des matières

Remerciement	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Sommaire	vii
Liste des Figures	xi
Listes des Tables	xv
Introduction générale	1
Chapitre 1	2
1 Synthèse Bibliographique	3
1.1 Introduction	4
1.2 Bref historique sur les revêtements durs	4
1.3 Les types de revêtements	4
1.3.1 Dépôt monocouche	5
1.3.2 Dépôt en multicouches	5
1.3.3 Dépôt en superréseaux	6
1.4 Croissance et microstructures des couches minces	8
1.4.1 Modes de croissance de couches minces	8
1.4.2 Modèle de zone de structure et conditions de dépôt	9
1.4.2.1 Effet de la température	10
1.4.2.2 Effet de l'énergie	11
1.5 Les contraintes dans les revêtements	12
1.5.1 Contrainte de tension	13
1.5.2 Contrainte de compression	14
1.6 Dépôt des couches minces par PVD	15
1.6.1 Définition d'un plasma	15
1.6.2 Phénomène de pulvérisation (Sputtering)	15
1.6.3 Pulvérisation cathodique	16
1.6.3.1 La pulvérisation cathodique à diode continu (DC)	17

1.6.3.2	La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF)	17
1.6.3.3	La pulvérisation à effet magnétron	18
1.6.3.4	Pulvérisation réactive	19
1.7	Etat de l'art des couches protectrices	21
1.7.1	Le nitrure de molybdène	21
1.7.1.1	Diagramme d'équilibre molybdène-azote	21
1.7.1.2	Structure cristalline des différentes phases	22
1.7.1.3	Propriétés mécaniques	25
1.7.2	Le nitrure de chrome	26
1.7.2.1	Diagramme d'équilibre chrome-azote	26
1.7.2.2	Structure cristalline des différentes phases	27
1.7.2.3	Propriétés mécanique	28
1.8	Conclusion	29
Bibliographie		31
Chapitre 2		39
2	Techniques de dépôts et de caractérisations	40
2.1	Introduction	41
2.2	Nettoyage des substrats et des cibles	41
2.2.1	Nettoyage chimique	41
2.2.2	Nettoyage ionique	42
2.3	Procédés d'élaboration des couches minces	42
2.3.1	Le bâti de pulvérisation magnétron R.F	42
2.3.2	Le système NORDIKO 3500	43
2.3.3	Le bâti de pulvérisation magnétron D.C (PUMA)	44
2.4	Techniques de caractérisations	45
2.4.1	Analyse du plasma R.F par la spectroscopie d'émission optique	45
2.4.2	Effet de l'azote sur la tension de polarisation	48
2.4.3	Caractérisations physico-chimiques	49
2.4.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	49
2.4.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
2.4.3.3	Microanalyse X (EDS ou WDS)	53
2.4.3.4	Microscopie à force atomique (AFM)	54
2.4.4	Caractérisations mécaniques	57
2.4.4.1	Profilométrie optique	57
2.4.4.2	Détermination des contraintes résiduelles	59
2.4.4.3	Nanoindentation	60
2.5	Conclusion	63
Bibliographie		64
Chapitre 3 :		
Elaboration et caractérisation des revêtements Mo-N		66

3	Elaboration et caractérisation des revêtements Mo-N et Cr-N	67
3.1	Introduction	68
3.2	Effet de la fraction $N_2/(Ar + N_2)$ sur les revêtements Mo-N	68
3.2.1	Caractérisations microstructurale et structurale	69
3.2.1.1	Composition et microstructure des revêtements	69
3.2.1.2	Vitesse de croissance des revêtements	73
3.2.1.3	Structure et taille des grains	74
3.2.2	Caractérisations mécanique	80
3.2.2.1	Contraintes résiduelles	80
3.2.2.2	La dureté et le module d'Young	82
3.2.2.3	Peak Force	85
3.3	Effet de la température sur le revêtement $\gamma - Mo_2N$	87
3.3.1	Caractérisation structurales et microstructurales	87
3.3.2	Composition et microstructure des revêtements	88
3.3.2.1	Vitesse de dépôt	91
3.3.2.2	Structure et taille des grains	93
3.3.3	Caractérisation mécanique	95
3.3.3.1	La dureté et le module d'Young	95
3.4	Effet de la puissance appliquée sur la cible	97
3.5	Elaboration et caractérisation des revêtements Cr-N	101
3.5.1	Effet de la fraction $N_2/(Ar + N_2)$ sur les revêtements Cr-N	101
3.5.1.1	Caractérisations microstructurale et structurale	102
3.5.1.2	Caractérisation mécanique	105
3.5.2	Effet de la température	106
3.5.2.1	Caractérisation structurale et microstructurale	107
3.5.2.2	Caractérisation mécanique	110
3.6	Conclusion	111
	Bibliographie	113
	Chapitre 4	117
4	Elaboration et caractérisation des multicouches Mo_2N/CrN	118
4.1	introduction	119
4.2	Dépôt des multicouches CrN/Mo_2N à température ambiante	119
4.2.1	Caractérisations structurales et microstructurales	121
4.2.2	Caractérisation mécanique	123
4.2.2.1	Les contraintes résiduelles	123
4.2.2.2	Dureté et module d'Young	125
4.3	Dépôt des multicouches Mo_2N/CrN à haute température	127
4.3.1	Caractérisation structurales et microstructurales	128
4.3.2	Dureté et module d'Young	135
4.4	Conclusion	137
	Bibliographie	139

Conclusion générale

142

Table des figures

1.1	Schéma représentatif d'un superréseau TiC/TiN [23]	7
1.2	Représentation schématique des trois modes de croissances.	9
1.3	Diagramme de zones de structures proposé par Thornton en fonction de la pression et le rapport de température T/T_f [36, 37]	10
1.4	Diagramme de structure de zones généralisé et applicable à des conditions de dépôt énergétique [38]	12
1.5	Schéma représentatif de la distribution de la contrainte de tension dans le revêtement	14
1.6	Schéma représentatif de la distribution de la contrainte de compression dans le revêtement	14
1.7	Phénomène de pulvérisation cathodique (Sputtering) [53]	16
1.8	Représentation schématique d'une décharge diode	17
1.9	Représentation schématique d'une décharge RF	18
1.10	Schématique descriptif de l'effet magnétron sur les électrons secondaires	18
1.11	Courbe d'hystérésis qui montre l'instabilité en pulvérisation réactif [56]	20
1.12	Diagramme d'équilibre molybdène-azote à une pression constante [67].	22
1.13	Différente structure cristalline de nitrure de molybdène [72].	23
1.14	Diagramme d'équilibre chrome-azote [88, 89]	27
1.15	Différente structure cristalline de nitrure de chrome	28
2.1	Protocole de nettoyage des substrats.	41
2.2	Système maison de pulvérisation cathodique magnétron R.F.	43
2.3	Bâti de dépôt NORDIKO	43
2.4	Photographie du bâti de dépôt PUMA et la position des trois magnétrons	45
2.5	Raies d'émission de la pulvérisation de la cible Ti dans un plasma d'argon et réactif argon-azote.	47
2.6	Evolution de l'intensité des raies d'émission de Ti en fonction de débit du gaz N_2 à 10^{-2} mbar	48
2.7	Evolution de la tension de polarisation en fonction du débit d'azote en pulvérisation D.C à 3.4×10^{-3} mbar	49
2.8	Principe de la diffraction des rayons X par un empilement de plan (hkl).	50

2.9	Configuration $\theta/2\theta$	50
2.10	Configuration en faible incidence rasante (Seeman-Bohlin)	51
2.11	(a) Interaction électron-matière, (b) génération d'électrons rétrodiffusés et (c) électrons secondaires	53
2.12	Exemples de deux spectres microanalyse X, (a) EDS d'un revêtement de Mo-N à 20% d'azote dans le plasma, (b) Spectre WDS d'un revêtement Mo_2N à 600° C	54
2.13	Représentation des différents éléments constituant l'AFM	55
2.14	Profilomètre optique VEECO, Wyko NT 1100	58
2.15	Exemple de mesure de l'épaisseur par profilomètre optique Wyko NT 1100	58
2.16	Courbe caractéristique (Force-Pénétration) obtenue par un essai de nanoindentation.	61
3.1	Évolution de la composition chimique des couches de Mo-N en fonction de la fraction N_2 dans le plasma	70
3.2	Image MEB à coupe transverse des revêtements Mo-N pour différente valeur de l'azote dans le plasma (a) 20%, (b) 30%, (c) 40% et (d) 50%.	71
3.3	Images AFM 2D et 3D de la topographie de surface de revêtements Mo-N élaborés par pulvérisation magnétron à différente pression partielle d'azote dans le plasma (a) 20%, (b) 30%, (c) 40% et (d) 50%.	73
3.4	Vitesse de croissance des dépôts en fonction de la fraction $N_2/(Ar + N_2)$ dans le plasma.	74
3.5	Diffractionogrammes $\omega - 2\theta$ de rayons X des revêtements Mo-N, (a) à 20% N_2 , 30% N_2 , 40% N_2 et 50% N_2 , (b) déconvolution du pic $2\theta = 36^\circ$ à 50% N_2	76
3.6	(a) Diffractionogrammes en $\theta/2\theta$ de rayons X des revêtements Mo-N à 20% N_2 , 30% N_2 , 40% N_2 et 50% N_2 , (b) Zoom sur les deux pics.	78
3.7	Evolution du paramètre de maille et la taille des grains en fonction du rapport N/Mo dans les revêtements, calculée à partir de la formule de Scherrer	80
3.8	Contraintes résiduelles en fonction du rapport N/Mo dans le revêtement.	82
3.9	Charge-pénétration à différent rapport N/Mo dans le revêtement.	83
3.10	Evolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction du ratio N/Mo dans le revêtement	84
3.11	Images AFM par DMT ($1 \mu m \times 1 \mu m$) et Histogrammes du module de Young pour les différents revêtements Mo-N (a) 20% N_2 , (b) 30% N_2 , (c) 40% N_2 et (d) 50% N_2 obtenus avec Peak Force QNM	86
3.12	Image MEB à coupe transverse des revêtements $\gamma - Mo_2N$ pour différente valeur de température de dépôt (a) 23° C, (b) 250° C, (c) 400° C et (d) 600° C.	89

3.13	Images AFM de la topographie de surface de revêtements $\gamma-Mo_2N$ élaborés par pulvérisation magnétron à différentes températures en 2D et 3D avec les valeurs de la rugosité RMS.	91
3.14	Vitesse de croissance en fonction de la température de dépôts.	92
3.15	Diffractionogrammes de rayons X $\theta/2\theta$ des revêtements $\gamma-Mo_2N$ à différentes températures, (a) 25° C, (b) 250° C, (c) 400° C et (d) 600° C, la pression total est $3.4 \times 10^{-3} mbar$	94
3.16	Évolution du paramètre de maille et taille des grains de la phase $\gamma-Mo_2N$ en fonction de la température à $3.4 \times 10^{-3} mbar$	95
3.17	Évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de la phase $\gamma-Mo_2N$ déposée (a) à température ambiante et (b) à 600° C.	96
3.18	Évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la température de dépôt à la même profondeur de pénétration de l'indenteur 50 nm.	97
3.19	Image MEB à coupe transverse des revêtements $\gamma-Mo_2N$ pour différentes valeurs de puissance appliquée sur la cible (a) 130 W, (b) 200 W et (c) 300 W.	98
3.20	Images AFM de la topographie de surface des revêtements Mo_2N élaborés par pulvérisation magnétron à différentes puissances avec les valeurs de la rugosité RMS.	99
3.21	Diffractionogrammes de rayons X $\theta/2\theta$ des revêtements $\gamma-Mo_2N$ à différentes puissances, (a) 130 W, (b) 200 W et (c) 300 W, la pression total est $3.4 \times 10^{-3} mbar$	100
3.22	Images MEB en coupe transverse et en surface des revêtements Cr-N obtenus à 20% et 30% d'azote dans le plasma.	103
3.23	Diffractionogrammes de rayons X obtenus pour un pourcentage d'azote dans le plasma à 20% et 30%.	104
3.24	(a) La courbe charge-pénétration et (b) l'évolution de la dureté et du module d'élasticité à 20% et 30% d'azote dans le plasma.	106
3.25	Images MEB montrant une coupe transverse des revêtements CrN pour deux valeurs de température de dépôt (a) 400° C et (b) 600° C.	107
3.26	Images AFM de la topographie de surface en 2D et 3D de revêtements CrN élaborés par pulvérisation magnétron à 400° C et 600° C avec les valeurs de la rugosité RMS.	109
3.27	Diffractionogrammes de rayons X obtenus pour les deux revêtements de CrN à 400° C et 600° C	110
3.28	Evolution de la dureté et le module d'élasticité en fonction de la profondeur du revêtement CrN déposé à 600° C.	111
4.1	Schéma descriptif des revêtements multicouches CrN/Mo_2N	120
4.2	Coupes transverses des revêtements monocouches et multicouches de CrN/Mo_2N avec différentes épaisseurs de période.	122
4.3	Diffractionogrammes de rayons X des revêtements monocouches CrN, Mo_2N et multicouches CrN/Mo_2N à basse température et à la pression $5 \times 10^{-3} mbar$	123

4.4	Histogramme des contraintes dans les revêtements monocouches de Mo ₂ N, CrN et CrN/Mo ₂ N déposés à 5×10^{-3} mbar.	124
4.5	Représentation de charge-pénétration dans les revêtements monocouches (a) Mo ₂ N et CrN, (b) multicouches CrN/Mo ₂ N pour différente épaisseur.	126
4.6	Histogrammes de la dureté et du module d'élasticité pour différent revêtements monocouches et multicouches.	127
4.7	Schéma descriptif des multicouches à épaisseur constante, (a) $\lambda=50$ nm et (b) $\lambda=20$ nm.	128
4.8	Images en coupe transverse des revêtements multicouches pour différentes périodes $\lambda=5$ nm, 10 nm, 20 nm et 50 nm à 600° C.	130
4.9	Images AFM 2D et 3D de la topographie de surface de revêtements Mo ₂ N/CrN élaborés par pulvérisation magnétron à différente épaisseur de période λ	132
4.10	(a) Diffractogrammes de rayons X des revêtements monocouches Mo ₂ N, CrN et multicouches Mo ₂ N/CrN à 600° c, (b) Zoom sur le pic de diffraction au voisinage de $\theta = 43.1^\circ$	134
4.11	Evolution de la dureté et le module d'Young en fonction de la pénétration pour différentes valeurs de période $\lambda=5, 10, 20$ et 50 nm.	136
4.12	Histogramme de la dureté et du module d'Young des revêtements Mo ₂ N, CrN et multicouches à différentes valeurs de période $\lambda=5, 10, 20$ et 50 nm.	137

Liste des tableaux

1.1	Propriétés structurales des revêtements Mo-N	25
2.1	Les raies d'émission de Ar, Ti et N [4]	47
2.2	Les techniques utilisées lors de cette étude.	63
3.1	Les conditions de dépôts de MoN :	69
3.2	Composition chimique des couches en fonction de pourcentage d'azote dans le plasma.	69
3.3	Paramètre de maille, taille des grains et la texture des revêtements en fonction de la concentration d'azote dans le plasma.	79
3.4	les conditions expérimentales lors du dépôt de revêtement $\gamma - Mo_2N$	87
3.5	Composition chimique des revêtements de Mo_2N obtenus par WDS en fonction de température de dépôts.	89
3.6	les conditions expérimentales lors du dépôt de revêtement $\gamma - Mo_2N$	97
3.7	Composition chimique des revêtements de Mo_2N obtenus par WDS en fonction de température de dépôts.	98
3.8	Les conditions de dépôts de CrN.	101
3.9	Composition chimique des couches en fonction de pourcentage d'azote dans le plasma.	102
3.10	les conditions expérimentales lors du dépôt de revêtement CrN . .	106
3.11	Composition chimique des couches en fonction de pourcentage d'azote dans le plasma.	108
4.1	Les conditions de dépôt des multicouche CrN/Mo_2N	120
4.2	Les épaisseurs sont mesurées par profilométrie et confirmé par le MEB.	121
4.3	Les conditions de dépôt des multicouches Mo_2N/CrN	129
4.4	Les épaisseurs des différents revêtements.	129
4.5	Les paramètres structuraux obtenus des diffractogrammes de rayon X.	135

Introduction générale

La protection des outils de coupes et de forages contre l'usure, la corrosion ainsi que des autres phénomènes d'agression deviens un axe très importants dans l'industrie [1]. Le traitement des surfaces par le dépôt de couches minces dures restent la méthode la plus utilisées pour améliorer ses performances et la durée de vie. Ces revêtements doivent allier une haute dureté mécanique, une bonne adhérence combinée à une stabilité thermique et chimique à haute température [2].

Les nitrures et les carbures des métaux de transition possèdent des propriétés physiques intéressantes pour ce domaine [3]. Ces matériaux ont été développés sous forme de couches minces céramiques pour le traitement des surfaces tel que des outils de coupe, des pistons d'automobile [4], ainsi que pour différentes pièces de machines. En outre, ils sont largement utilisés notamment dans l'optique et comme revêtements décoratifs [5, 6].

Les besoins technologiques et industriels d'aujourd'hui nécessitent l'utilisation de couches minces avec des propriétés plus évoluées. Cependant, la recherche est basée sur l'élaboration d'une nouvelle génération de matériaux, soit par la modification de la composition chimique ou de leur géométrie. Pour cela, les systèmes ternaires et multicouches ont retenu beaucoup l'attention de plusieurs chercheurs durant ces dernières années. Comme exemple, les composés ternaires TiAlN, CrSiN et BCN [7], et multicouches TiN/CrN, TiN/MoN et MoN/CrN [8, 9] présentent une haute dureté, un module d'Young élevé et d'autres propriétés intéressantes. Dans l'industrie mécanique on cherche toujours des pièces avec différentes caractéristiques tels que, la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion et une haute dureté.

Les revêtements multicouches, peuvent améliorer la dureté, la résistance à l'usure et l'érosion de ses outils car l'introduction d'un certain nombre d'interfaces parallèle à la surface du substrat peut bloquer la propagation des fissures ou fournir des barrières aux déplacements des défauts (dislocations). Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur PVD sont recommandés pour réaliser des revêtements multicouches pour le traitement des surfaces des outils de coupe.

Les revêtements de types MoN et MoN/CrN ont attiré beaucoup l'attention ces dernières années grâce à ses propriétés résistantes à l'usure et aux chocs, notre travail entre dans le but d'élaborer et de caractériser ce type de couches minces dures pour des applications mécaniques élaborées par la pulvérisation cathodique magnétron.

Les chapitres de cette thèse ont été pensés et rédigés de manière à faire le point sur une problématique ou un aspect particulier en relation avec l'élaboration, la caractérisation ou la mise en œuvre des multicouches.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons quelques notions générales sur les différents types de couches minces et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition). Par la suite, nous présentons les propriétés structurales et mécaniques des revêtements de type Mo-N, Cr-N dans le but de justifier notre choix pour l'étude des revêtements en multicouches ou superréseaux MoN/CrN.

Dans le deuxième chapitre, les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées durant la réalisation de ce travail ont été décrites en détail. Ainsi, une optimisation d'un plasma (Ar-N₂) d'un système de dépôt conçu au laboratoire à été effectuée.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des caractéristiques mécaniques et structurales des revêtements monocouches de nitrure de molybdène et de chrome (Mo-N et Cr-N) déposé en pulvérisation réactive. Afin de pouvoir choisir les conditions optimales pour l'élaboration des multicouches, des caractérisations mécaniques des couches minces Mo-N ont été réalisées et corrélées par la suite aux changements microstructural et physico-chimique.

Le chapitre quatre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des multicouches Mo_2N/CrN . Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la période λ sur les propriétés mécaniques et structurales des multicouches élaborées à basse température. Ainsi, l'influence de la période λ et le nombre d'interfaces sur les propriétés mécaniques et structurales à été effectué sur des multicouches et des superréseaux déposés à 600° C.

Cette thèse se termine par des conclusions générales et des perspectives à poursuivre pour compléter et approfondir les travaux effectués lors de cette étude.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présente des généralités sur les couches minces de type monocouches et multicouches et l'avantage de ces dernières, suivi par une description des mécanismes de nucléation et de croissance de ces couches. Un aperçu sur les différentes techniques de dépôts PVD sera aussi donné. Dans notre étude on s'est plus particulièrement intéressé aux couches minces de nitrure de molybdène et de chrome connues comme des revêtements durs grâce à leurs propriétés physiques et mécaniques pour la protection des surfaces des outils de coupe et l'amélioration du comportement des pièces.

1.2 Bref historique sur les revêtements durs

Au début des années 70, les premiers revêtements durs étaient appliqués aux outils de coupes dans le but de protéger et prolonger leur durée de vie [1, 10]. Les revêtements étaient à base de nitrures et de carbures de titane, réalisés par les deux techniques ; dépôts physique en phase vapeur (PVD) et dépôts chimique en phase vapeur (CVD) à haute température (1000° C) [1, 2]. Alors que, les techniques de dépôts (PVD) ont été préférées grâce à la qualité des dépôts obtenus, les conditions de dépôt par PVD en particulier (le vide et la température) permettent l'élaboration des revêtements réfractaires sur différents substrats avec de meilleures propriétés [11]. Par la suite, des progrès ont été amenés à ces techniques et ont permis l'obtention de nouveaux revêtements avec des propriétés spécifiques. La pulvérisation magnétron a été également développé et introduits dans l'industrie au milieu des années quatre vingt[12].

La technologie des revêtements durs est principalement liée aux propriétés des matériaux utilisés. Ainsi, de nombreux travaux ont été effectués sur les nitrures des métaux de transition et leurs application, et qui constituent un domaine de recherche d'actualité.

1.3 Les types de revêtements

Le domaine des couches minces est devenu un axe de recherche très important parce qu'il répond a plusieurs besoins technologiques, tel que dans l'électronique,

l'optique, la mécanique et même pour la décoration. Notre travail entre dans le domaine de la mécanique, où la surface du revêtement doit être dure, résistante à l'usure, et présenter une bonne stabilité thermique et chimique à haute température et par conséquent une bonne résistance à la corrosion.

1.3.1 Dépôt monocouche

Le revêtement monocouche est une couche mince qui couvre la surface d'un matériau quelconque (métallique, polymère, verre) et qui donne naissance à des nouvelles propriétés à ce matériau. Ces revêtements ont été étudiés de manière rigoureuse dans les années 1970 déposés par les procédés sous vide [1].

1.3.2 Dépôt en multicouches

Les revêtements multicouches sont des empilements de deux matériaux (ou plus) répétés successivement selon l'axe de croissance. Elles permettent de mettre en évidence de nouvelles propriétés physiques et chimiques. Le dépôt multicouches est une nouvelle structure de revêtements proposé, qui combine les caractéristiques attractives de chaque monocouche [13, 14]. En 1940, Dumond et Youtz [15] ont été les premiers chercheur à publier des travaux sur les multicouches empilées artificiellement de l'or et du cuivre par évaporation, dans le but de produire des structures en couches pour réaliser des réseaux de diffraction des rayons X. Lors de ces dernières années, afin d'améliorer encore les performances des outils de coupe, des études sur les multicouches ont été introduites et sont toujours en développement.

Les premiers études ont commencées par le développement des revêtements de type TiN. Bull et Jones [16] ont montré que l'utilisation des multicouches donnent des propriétés similaire ou meilleurs que celle des dépôts monocouches de TiN. Ainsi, l'application d'une couche interfaciale améliore l'adhérence du revêtement (accrochage au substrat) et l'application d'une couche externe d'un matériau durs résistant à l'usure réduire la corrosion des matériaux.

M. Nordin et al. [17] ont montré que des revêtements en multicouches TiN/-CrN sont plus performants que les monocouches de CrN et TiN. Par exemple,

le système multicouches TiN/CrN présente non seulement de meilleures propriétés mécaniques, mais également une stabilité thermique plus élevée que celle des monocouches de TiN, CrN et Ti-Al-N [18]. Le coefficient de frottement d'une multicouche Mo_2N/CrN déposé sur l'acier HS6 par évaporation d'arc cathodique est de l'ordre de 0.4. Cette valeur est plus faible que celle correspondant aux monocouches Mo₂N (0.44) et CrN (0.51). Par ailleurs, le revêtement multicouches est caractérisé par une excellente résistance à l'usure [19].

Navinsek, a proposé la possibilité d'amélioration les propriétés mécanique du CrN par des revêtements multicouches pour résoudre de nombreux problèmes dans l'industrie [20]. Yang et al. [2] ont élaboré des revêtements multicouches à base de CrN par la pulvérisation ionique magnétron asymétrique. Par ailleurs, les revêtements déposés sont caractérisés par une bonne adhérence, une dureté élevée, une résistance à l'usure et une bonne stabilité thermique. Berger et al [21] ont montré l'effet des revêtements multicouches Cr/CrN combinant un matériau doux et un matériau dur déposé sur l'acier rapide par pulvérisation cathodique magnétron, l'effet des multicouches sur l'abrasion est plus important que l'augmentation de la dureté des revêtements.

Clemens et al. [22] ont proposés l'élaboration des multicouches avec des phases de structures cristallines différentes et une grande densité interfaciale pour donner naissance à des nouvelles propriétés mécaniques.

1.3.3 Dépôt en superréseaux

Ces dernières années, une nouvelle génération de revêtements est apparue, nommés nano multicouches (superréseaux) [22]. Ces revêtements sont des multicouches caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à une dizaine de nanomètres, c'est à dire avec une grande densité interfaciale ce qui leur permet d'être utilisées comme des barrières aux dislocations. La figure (1.1) montre un exemple de structure en superréseau. Les termes superréseaux et multicouches sont généralement employés de façon équivalente, même si de manière exacte un superréseau désigne un empilement de matériaux cristallisés isostructuraux : similarité de paramètre de maille et les types de liaison chimique entre les couches [23] ; alors qu'une multicouche peut comporter des couches amorphes.

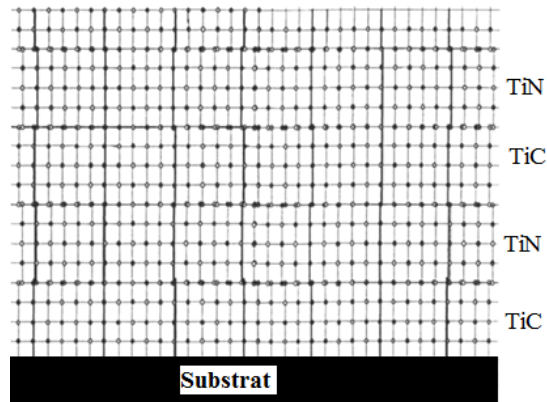


FIGURE 1.1: Schéma représentatif d'un superréseau TiC/TiN [23]

De nombreux superréseaux ont été élaborés dans différents domaines d'applications. Les premiers superréseaux de semiconducteurs ont été réalisés et consistaient en un empilement de couches ultra-fines dont la période était inférieure au libre parcours moyen des électrons par Esaki et Tsu [24]. Chang et Giessen ont réalisés des travaux sur les superréseaux métalliques et semiconducteurs en 1985 [25].

La dureté d'une multicouche CrN/CrAlN déposé par pulvérisation magnétron à champs asymétrique est de l'ordre de 36 à 46 GPa, dépendent de l'épaisseur de la période λ qui varie de 4.4 à 44.1 nm. Il a été démontré que la dureté du superréseau CrN/CrAlN optimale est obtenue à la période 5.5 nm et peut atteindre 46 GPa [26]. Shinn et al. [27] ont expliqué l'augmentation de la dureté d'un monocristal superréseaux TiN/NbN ($\lambda=4.6$ nm) par le blocage du déplacement des dislocations à travers les couches par deux effets ; la différence entre les énergies des lignes de dislocations dans les couches TiN et NbN et la cohérence de la relaxation des contraintes.

Helmerson et al. [14] ont déposé de superréseaux TiN/VN sur le substrat MgO (100) par la pulvérisation cathodique magnétron, ils présentent une croissance cohérente des interfaces d'une structure monocristalline, une dureté améliorée de plus de 100% par rapport à celle de TiN et VN. Une étude menée par Clemens et al. [22] a montré la stabilisation des phases métastables par déposition de multicouches, tels que la stabilisation de la phase cubique métastable de AlN dans le superréseau de TiN/AlN.

Koheler a montré que la différence entre le module de cisaillement des deux couches ayant des périodes de l'ordre de quelque nanomètre permet l'amélioration

des propriétés tribologiques des revêtements [28], on obtient ainsi une couche avec une dureté bien supérieure à celle des monocouches.

L'état de contrainte en compression d'un superréseau TiN/CrN augmente de -2.1 GPa à -5.6 GPa lorsque la période (λ) augmente de 5.7 à 10.2 nm. Par ailleurs, la dureté de superréseau est maximale pour $\lambda=6$ nm puis elle diminue [8].

1.4 Croissance et microstructures des couches minces

Il est connu que les propriétés physiques des couches minces déposées par les techniques de dépôt PVD sont influencées par les caractéristiques microstructurales et morphologiques, car elles affectent non seulement les propriétés de surface en termes de rugosité mais aussi sur les propriétés de volume : masse volumique, taille de grains, contraintes résiduelles, etc. . . Ces propriétés microstructurales résultent d'un mode de croissance spécifique, établi dès les premiers stades de croissance à partir des processus élémentaires de diffusion et du type d'interaction adatome/substrat.

Généralement, les mécanismes de croissance des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron fonctionnent de la façon suivante : tout d'abord, les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent la composante normale de leur vitesse et sont physiquement adsorbées sur la surface, ensuite elles vont interagir avec d'autres atomes adsorbés (nucléation de clusters) ou être ré-évaporées. La croissance de ses clusters devient des îlots qui, à leur tour, vont coalescer pour former une couche mince.

1.4.1 Modes de croissance de couches minces

Il existe trois modes principaux de croissance des couches minces sur des substrats [29, 30]. Ces différents modes de croissance sont illustrés schématiquement sur la figure (1.2).

1- Le mode de croissance de Franck-van der Merwe ou bidimensionnel, est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au

niveau atomique au cours de la croissance. Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

2- Le mode de croissance de Volmer-Weber ou tridimensionnel, la croissance s'effectue par îlots. Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire. La taille moyenne de ces germes ou îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de re-pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

3- Le troisième mode de croissance est dit mixte, ou mode de Stranski-Krastanov, et est une combinaison des deux modes de croissance précédents. Lors des premiers stades de croissance, la croissance est bi-dimensionnelle, et devient tridimensionnelle au-delà d'une ou plusieurs mono-couches atomiques. Le mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur, tels que des revêtements d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100).

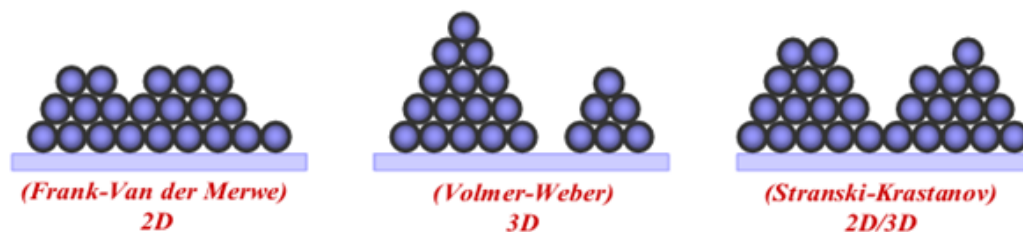


FIGURE 1.2: Représentation schématique des trois modes de croissances.

1.4.2 Modèle de zone de structure et conditions de dépôt

De nombreux paramètres de dépôt peuvent affecter la microstructure des revêtements déposés par les techniques PVD. Alors il est nécessaire de se référer aux « diagrammes de structure de zone » pour prévoir le type de microstructure ou morphologie attendue en fonction des conditions de dépôts. Plusieurs chercheurs ont développé des modèles de diagrammes de zones, prenant en considération la

diffusion atomique, la recristallisation et la croissance de grain dans les revêtements déposés [31]. Ajoutons à cela, l'état de présence d'impuretés (provenant de l'atmosphère résiduelle dans la chambre de dépôt (ou du substrat) influent sur la mobilité des atomes sur la surface et sur les sites de nucléations préférentiels et ainsi influencer la microstructure finale.

Les revêtements cristallins produits par dépôt physique en phase vapeur présentent fréquemment une microstructure colonnaire [32]. Kelly et al. [33] ont trouvé un nouveau modèle de zone de structure qui dépend de la technique de dépôt utilisée « Closed-field unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS) ». Mukherjee s'est intéressé à la microstructure des films GLAD (GLancing Angle Deposition) [34].

1.4.2.1 Effet de la température

Les diagrammes sont souvent représentés en fonction de la température homologuée T/T_f , qui représente le rapport entre la température du substrat T et la température de fusion T_f du revêtement.

Thornton a développé un diagramme de microstructure basé sur un modèle de zone de structure proposé par Movchan et Demchishin [35] et des observations effectuées sur des couches métalliques déposées par pulvérisation cathodique avec l'effet de la pression. Le diagramme présente les diverses microstructures existant dans ce type de couches en fonction de la pression et le rapport de la températures T/T_f [36] figure (1.3).

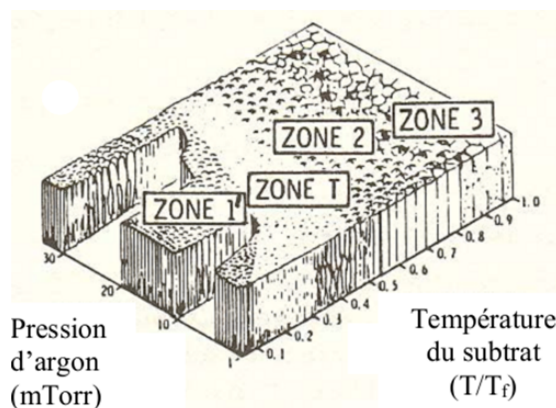


FIGURE 1.3: Diagramme de zones de structures proposé par Thornton en fonction de la pression et le rapport de température T/T_f [36, 37]

Les morphologies de couches présentées sur la figure (1.3) montrent les caractéristiques suivantes :

- zone 1 ($T/T_f < 0,1$) : microstructure composée de colonnes séparées par des vides inter-colonnaires assez larges, et une morphologie de surface en dôme donnant naissance à une forte rugosité.
- zone T (transition) : la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense, et comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de surface est relativement lisse. Les revêtements ont une dureté peu élevée.
- zone 2 ($0,3 < T/T_f < 0,5$) : caractérisée par une croissance colonnaire dense et une faible rugosité de surface.
- zone 3 ($T/T_f > 0,5$) : dans cette zone la diffusion de volume étant prépondérante, la recristallisation engendre des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

1.4.2.2 Effet de l'énergie

La mobilité des adatoms sur la surface de substrat influe sur le développement de la microstructure, la morphologie de surface et l'orientation préférentielle des couches minces. En plus de la mobilité induite thermiquement, Anders [38] a introduit l'effet de l'énergie moyenne des atomes pulvérisés du flux incident et des ions accélérés dans la gaine plasma sur les propriétés structurales des revêtements déposés par les techniques PVD (dépôt par arc cathodique, pulvérisation magnétron pulsée ou HIPIMS). Une description plus générale est reportée sur la figure (1.4). Elle permet notamment d'inclure la contribution des espèces ionisées au travers de l'énergie normalisée E^* , la température homologue généralisée T^* .

- T^* représente la variation de la température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur le substrat et prend en considération le rapport T/T_f .
- E^* est une énergie normalisée par rapport à l'énergie de cohésion E_c décrivant les mouvements des atomes et le chauffage due à l'énergie cinétique des particules.
- t^* représente l'épaisseur du revêtement.

Ce diagramme de zone complète celui de Thornton avec une représentation qualitative et schématique du lien existant entre les conditions de dépôt de température et de l'énergie des espèces arrivant sur la surface en croissance. Ce diagramme généralisé permet de dégager les remarques suivantes :

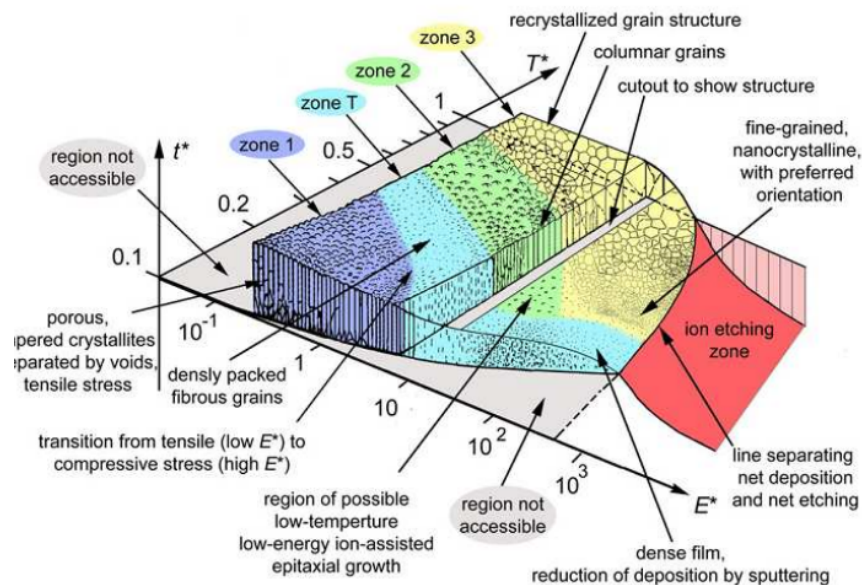


FIGURE 1.4: Diagramme de structure de zones généralisé et applicable à des conditions de dépôt énergétique [38]

- Aucun dépôt n'est possible à forte valeur E^* et faible valeur T^* , en raison du processus de repulvérisation qui devient prédominant, en particulier si l'on applique une forte polarisation négative au substrat (> 100 eV).
- une nouvelle zone apparaît avec des couches denses et à petits grains, typiques des morphologies obtenues par HIPIMS ($10 < E^* < 100$ eV et $0,3 < T^* < 0,5$).

1.5 Les contraintes dans les revêtements

Lors de la croissance des couches minces par les techniques PVD des contraintes résiduelles apparaissent dans le revêtement. L'état de ses contraintes dépend également du matériau et de son procédé d'élaboration, en particulier des conditions physiques régissant la croissance du revêtement. Il s'agit des contraintes de tension ou de compression, liées à la présence des discontinuités structurales du matériau sans être soumis à des forces extérieures et en équilibre mécanique et thermique [39]. Aberman et al. [40] ont formulé les premiers concepts sur l'origine des sources de contrainte de tension ou de compression, et ont démontré l'importance de la mobilité des adatoms sur le développement de contraintes en cours de croissance.

L'effet des paramètres de dépôt sur la contrainte dans le revêtement et sa microstructure a suscité de nombreux travaux, tant du point de vue expérimental

que théorique. Tandis que les premières investigations étaient focalisées sur les modifications microstructurales (densité du revêtement, texture, etc)[41], les plus récentes concernent la compréhension des mécanismes de génération des contraintes et les effets sur la morphologie de surface [42].

La croissance de couches minces par pulvérisation magnétron offre la possibilité de contrôler de manière significative l'énergie cinétique transférée au film en cours de croissance soit en modifiant la pression du gaz, soit en appliquant une tension de polarisation. Thornton a observé que l'augmentation de la pression du gaz conduit une transition de contrainte de compression à une contrainte de tension [43].

Par convention des contraintes de signes positives sont celles en tension et celles de compression sont de signes négatives [44]. Dans notre étude la mesure des contraintes s'effectue par la mesure du rayon de la courbure moyen après le dépôt (chapitre II).

1.5.1 Contrainte de tension

Il y a plusieurs recherches effectuées sur le développement des contraintes de tension dans le film. La majorité des modèles considèrent que la contrainte de tension se développe au moment même où les îlots entrent en contact [45]. La coalescence entre les îlots adjacents conduit à la formation des joints de grain par la réduction des énergies d'interface et de surface. Le processus de croissance de grain influence non seulement la taille des cristallites et leurs orientation, mais aussi il est évoqué comme un mécanisme de génération de contrainte de tension [41, 46]. Le grossissement de grains entraîne une densification moyenne de la couche, et par conséquent génère une contrainte de tension puisque les dimensions macroscopiques du film sont fixées par celle du substrat figure (1.5).

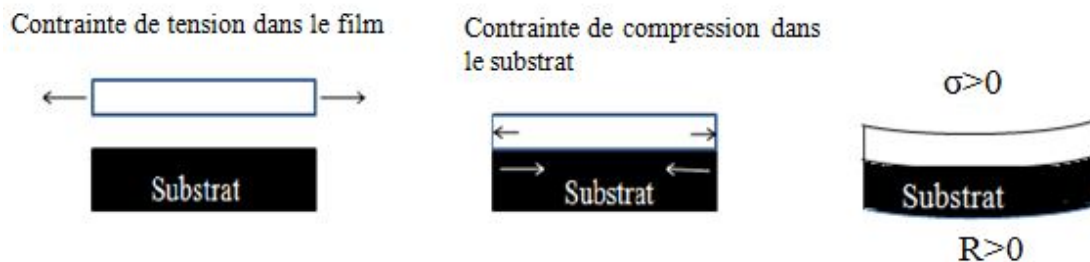


FIGURE 1.5: Schéma représentatif de la distribution de la contrainte de tension dans le revêtement

1.5.2 Contrainte de compression

L'origine des contraintes de compression dans les revêtements élaborés par condensation d'ions ou d'atomes énergétiques (e.g. PVD) est initialement liée à l'incorporation des impuretés dans les joints de grains [47] et à la forte énergie des particules mises en jeu lors de la croissance, phénomène de choc atomique ou « atomic peening » sur la surface du film [48, 49]. Ces contraintes sont attribuées à l'existence des défauts dans le film, ce type de contrainte est rarement trouvé dans les dépôts métalliques déposés par évaporation [45].

Plus l'énergie déposée sera élevée, plus le nombre de défauts microstructuraux créés sera important et plus la contrainte sera compressive. Ainsi une augmentation de la tension de polarisation se traduit par une augmentation des contraintes de compression. La figure (1.6) représente un schéma descriptif d'une contrainte en compression.

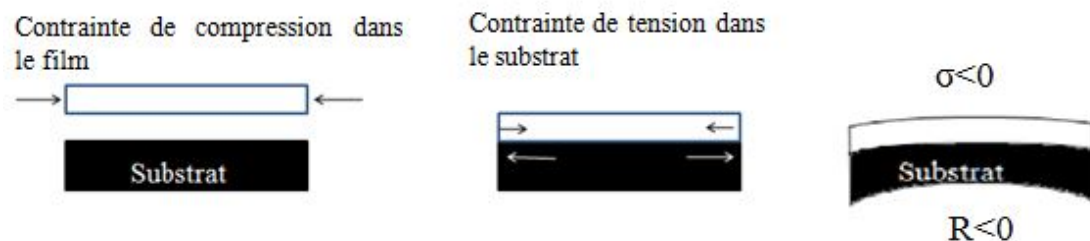


FIGURE 1.6: Schéma représentatif de la distribution de la contrainte de compression dans le revêtement

1.6 Dépôt des couches minces par PVD

Les procédés de Dépôt Physique en phase Vapeur consistent à déposer un matériau à partir d'une cible solide en forme atomique ou moléculaire, transporté dans un environnement à basse pression. Le dépôt des couches minces en phase vapeur PVD est la méthode de choix pour le dépôt de revêtements réfractaires et les couches minces à l'échelle atomique [22, 50].

La technologie PVD est bien adaptée pour réaliser des nouveaux concepts de revêtement multicouches qui représentent le concept le plus prometteur car ils répondent à de nombreuses exigences (par exemple, contrôle des contraintes résiduelles, bonne adhérence aux substrats métalliques et coefficients de frottement faibles) [23]. Parmi ces procédés, la pulvérisation magnétron prend une grande importance dans ce domaine, qui se repose sur la formation d'un plasma.

1.6.1 Définition d'un plasma

Il est connu que la matière existe en trois états, l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Aujourd'hui le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. C'est un gaz partiellement ionisé sous l'effet d'un champ électrique intense, à l'échelle macroscopique il est électriquement neutre. Le plasma peut être décrit par sa température et sa densité électronique. Ces deux paramètres déterminent en grande partie les propriétés du plasma.

Dans ce mémoire le plasma étudié est un plasma de décharge luminescente à basse pression avec une température de quelques eV et une densité électronique autour de 10^{19}cm^{-3} déterminé par la spectroscopie d'émission optique [51].

1.6.2 Phénomène de pulvérisation (Sputtering)

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été découvert en 1852 par Grove [52]. Après application d'une décharge électrique entre deux électrodes, un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface de la cible « pulvérisation ou sputtering » est obtenu par un bombardement ionique. Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative, au cours duquel un transfert d'énergie se

produit entre des ions projectiles et les espèces de la cathode (cible) par collision élastique qui permet l'arrachement des atomes de cette dernière figure (1.7).

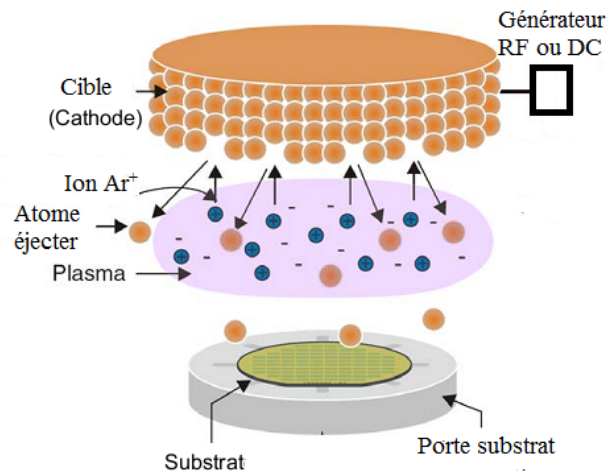


FIGURE 1.7: Phénomène de pulvérisation cathodique (Sputtering) [53]

Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes éjectés sur le substrat (anode), les atomes arrivent sur le substrat, ils perdent leur énergie et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que de type d'interaction) entre l'adatome et la surface de substrat [50].

1.6.3 Pulvérisation cathodique

C'est la technique la plus employée dans le domaine industriel et la recherche scientifique pour le dépôt des couches minces. Elle permet le dépôt de la plus part des matériaux solides à température ordinaire, sauf pour certaines matière organiques qui sont peu stables à la fluctuation de la température et les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires. La technique consiste à l'injection d'un gaz inerte dans une enceinte de pulvérisation sous vide secondaire (ex argon pur), et en applique une décharge de type DC ou RF sur la cathode pour créer le plasma. Le matériau provenant de la cible se dépose sur l'anode, le bombardement de la cible par les ions du plasma avec une énergie cinétique suffisante permet l'arrachement des atomes de la cible. Les principales techniques de dépôt en pulvérisation utilisées pour synthétiser des couches minces sont :

1.6.3.1 La pulvérisation cathodique à diode continu (DC)

L'application d'une tension continue entre deux électrodes au contact d'un gaz reste une méthode classique pour réaliser une décharge (fig.1.8) : c'est la technique "diode". La différence de potentiel V est appliquée au travers d'une résistance de charge R_c par un générateur de force électromotrice E . En faisant varier R_c et E on modifie le courant électrique qui passe dans le gaz [54].

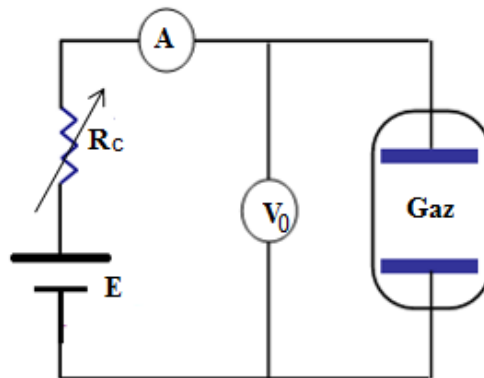


FIGURE 1.8: Représentation schématique d'une décharge diode

1.6.3.2 La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF)

La pulvérisation cathodique en mode radiofréquence est d'un abord beaucoup plus ardu qu'en mode continu. Le générateur RF est couplé capacitivement à l'électrode par un adaptateur d'impédance (fig.1.9) (boîte d'accord : deux capacités réglables (C_T et C_L) et une inductance fixe) qui est adaptée manuellement ou automatiquement afin de coupler le maximum de puissance RF au plasma, c'est-à-dire de minimiser la puissance réfléchie lorsque les conditions expérimentales, et par conséquent le plasma, changent. En effet, la sortie du générateur RF a une impédance de 50Ω . L'impédance de la décharge (plasma + réacteur) est bien plus importante et varie selon les conditions du procédé. La boîte d'accord permet justement de maintenir cette impédance le plus proche possible de 50Ω afin d'être compatible avec la sortie du générateur et donc de minimiser la puissance réfléchie.

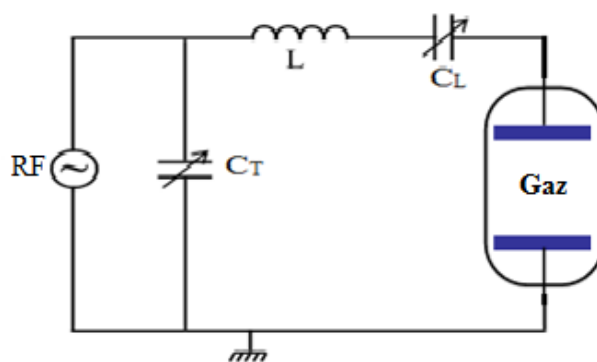


FIGURE 1.9: Représentation schématique d'une décharge RF

1.6.3.3 La pulvérisation à effet magnétron

La pulvérisation magnétron ou «magnétron sputtering» est un perfectionnement de la pulvérisation classique dans le but d'accroître la vitesse de dépôt. Le magnétron derrière la cible (la cathode) été développé pour piéger les électrons secondaires à leur voisinage permettant de renforcer et confiner le plasma à proximité de la cible afin d'augmenter le taux d'ionisation du gaz, et donc améliorer le rendement de pulvérisation.

Le champ magnétique est créé soit par des aimants permanents, soit par des bobines électromagnétiques, soit encore une combinaison des deux. Les deux aimants concentriques de polarité inverse et les lignes de champ correspondantes sont représentés sur figure (1.10).

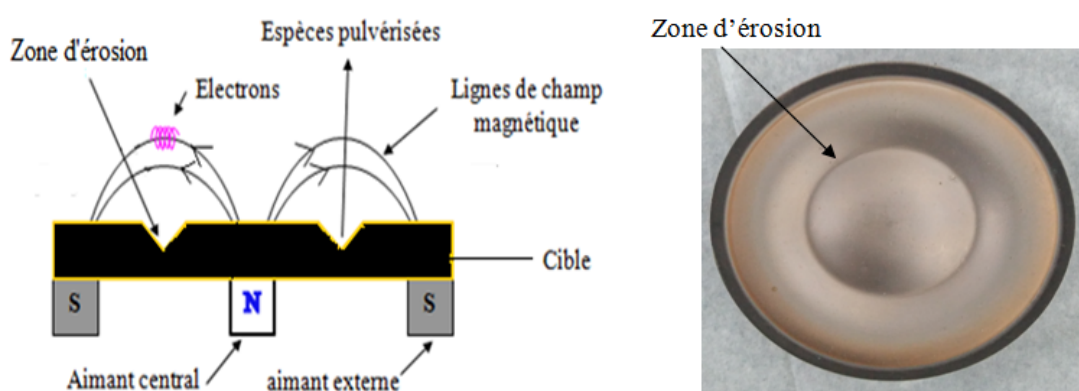


FIGURE 1.10: Schématique descriptif de l'effet magnétron sur les électrons secondaires

Une région, nommée zone d'érosion définie par une intense pulvérisation, en plus du champ électrique \vec{E} appliqué perpendiculaire à la surface de la cible pour

créé le plasma il y a le champ magnétique \vec{B} qui est strictement parallèles à la surface. Les électrons sont soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (1.1)$$

Où q et \vec{v} représentent la charge et la vitesse de l'électron. Alors l'effet de champ magnétique est illustré dans cette expression :

Si \vec{E} et \vec{B} sont parallèles, les électrons sont soumis au champ électrique seulement.

Si \vec{E} et \vec{B} sont perpendiculaires, la trajectoire est circulaire.

Si \vec{E} et \vec{B} ne sont pas strictement perpendiculaires, la trajectoire est hélicoïdale et les électrons s'enroulant autour de la direction des lignes de champ magnétique \vec{B} .

De façon générale, l'action du champ magnétique prolonge le temps de résidence des électrons dans le plasma, augmentant ainsi la probabilité d'ionisation dans le gaz.

1.6.3.4 Pulvérisation réactive

Dans le but d'élaborer des couches minces dérivées du matériau de la cible, un gaz réactif (O_2 , N_2 , CH_4) est injecté dans le plasma d'argon, l'atmosphère du plasma est réactive. De cette façon, on peut synthétiser, par exemple des oxydes en injectant de l'oxygène O_2 dans le plasma, pour les nitrures de l'azote N_2 et de l'acétylène pour les carbures [55].

Par contre, la stoechiométrie des couches est en relation directe avec la pression partielle du gaz réactif introduit. Le gaz réactif réagit avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) et participe à la pulvérisation en modifiant les caractéristiques électriques de la décharge. Lorsque le débit du gaz réactif augmente le taux de pulvérisation diminue. Ceci peut se traduire par le phénomènes d'empoisonnement de la cible et par conséquence instabilité électrique et/ou du régime de pulvérisation [56]. En effet, le gaz réactif réagit avec la surface de la cible pour former parfois une couche isolante. Les ions argon qui viennent la frapper engendrent une accumulation de charges positives dans les zones où le processus de pulvérisation est le plus faible. Ces charges s'éliminent par claquage du diélectrique, provoquant l'éjection de microgouttelettes qui endommagent la

qualité du revêtement. Quant à la présence d'une instabilité du régime de pulvérisation, elle est représentée par une hystérésis sur la courbe de suivi de la pression partielle de gaz réactif en fonction de la quantité de gaz introduit figure (1.11).

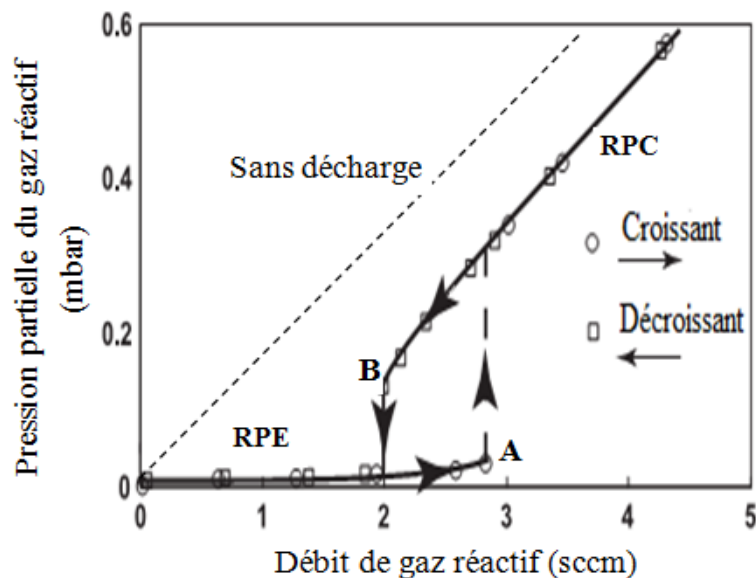


FIGURE 1.11: Courbe d'hystérésis qui montre l'instabilité en pulvérisation réactif [56]

La différence entre les courbes avec et sans décharge représente la quantité de gaz consommée par les parois du réacteur. Pour les faibles débits de gaz réactif, l'évolution de la pression partielle d'oxygène reste faible et les atomes pulvérisés de la cible sont essentiellement métalliques. Le système se trouve en Régime de Pulvérisation Élémentaire (RPE) et se caractérise par une vitesse de dépôt importante. Lorsque le débit de gaz réactif atteint le point A, les sites d'adsorption des parois sont saturés, ce qui se traduit par une brusque augmentation de la pression partielle, entraînant une contamination plus importante de la cible. Le système bascule en Régime de Pulvérisation de Composé (RPC) où la vitesse de dépôt est plus faible. Lorsque le débit de gaz réactif décroît à partir du RPC, on observe une transition instable suivant le même type de processus dans le sens inverse d'une décontamination de la cible (le point B).

Dans la pulvérisation réactive de Molybdène, le phénomène d'hystérésis n'apparaît pas lorsque la pression partielle de l'azote varie, ce phénomène a été observé dans le cas de la pulvérisation de titane [57].

1.7 Etat de l'art des couches protectrices

Les revêtements de protection utilisés dans le marché industriel sont des céramiques de type monocouches à base de nitrure ou carbure des métaux de transition. Les revêtements à base de titane (TiC et TiN) sont les plus utilisés, caractérisés par des propriétés physiques tel que : une excellente dureté, une haute température de fusion, une résistance à l'usure et à la corrosion [58, 59]. Le nitrure de titane est aussi caractérisé par sa couleur dorée qui lui permet d'être utilisé comme revêtement décoratif. Mais les revêtements à base de titane sont également connus pour leur oxydation rapide et leur faible stabilité thermique jusqu'à 600° C, dû à la formation d'une couche d'oxyde de titane (TiO_2) [60], qui ne présente pas de bonnes propriétés mécaniques mais il réduit le coefficient de frottement par le phénomène d'autolubrification [61]. Le chrome et le molybdène sont les éléments d'addition les plus importants pour les propriétés des aciers inoxydables en matière de corrosion. En raison d'une bonne solubilité de molybdène dans les aciers [62], les nitrures de molybdène en couche mince montrent une bonne adhérence. Par conséquent sa stabilité mécanique rend les revêtements Mo-N un bon candidat pour des revêtements résistants à l'usure dans les applications tribologiques [63, 64] et comme une barrière de diffusion dans les circuits intégrés [65].

1.7.1 Le nitrure de molybdène

Parmi les nitrures métalliques de transition tels que Ti, Zr, W ou Cr le nitrure de molybdène été le moins étudié bien qu'il présente des propriétés appréciables par rapport aux autres nitrures, exemple, la valeur de la dureté variant de 28 à 34 GPa pour le nitrure de molybdène, alors que pour les nitrures de titane ou de chrome elle varie entre 18 et 24 GPa [66].

1.7.1.1 Diagramme d'équilibre molybdène-azote

Le système Mo-N a été étudié et connu depuis plusieurs années. Il a été reporté dans la littérature que le système Mo-N présente plusieurs phases stables, il existe trois phases stable de nitrure de molybdène dans le diagramme de phase [67–69], $\beta - Mo_2N$ et $\delta - MoN$ à basse température, et la phase $\gamma - Mo_2N$ qui apparaissent à haute température. Il s'agit des phases de structures suivantes :

$\delta - MoN$ (hexagonale) lorsque le pourcentage d'atome d'azote atteint 50% de la formule MoN , $\gamma - Mo_2N$ (cubique à faces centrées) et $\beta - Mo_2N$ (quadratique ou tétragonal) à une faible teneur d'atome d'azote et de formule Mo_2N figure (1.12). Ce diagramme a été enrichi par la phase Mo_3N_2 obtenue par simulation [70].

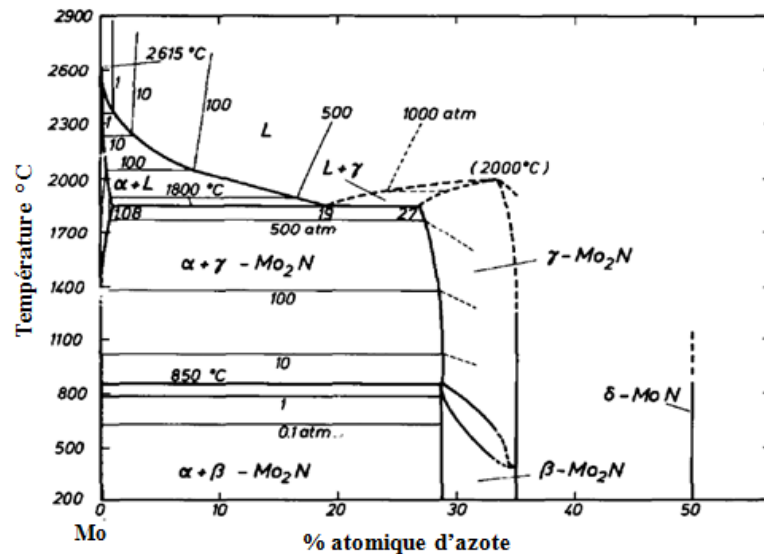


FIGURE 1.12: Diagramme d'équilibre molybdène-azote à une pression constante [67].

1.7.1.2 Structure cristalline des différentes phases

Comme il est indiqué dans la section précédente, le nitrure de molybdène se forme en trois phases stable $\beta - Mo_2N$, $\gamma - Mo_2N$ et $\delta - MoN$. La phase $\gamma - Mo_2N$ possède une structure cubique à faces centrées de groupe d'espace (Fm-3m). Les atomes de molybdène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent en désordre 50% des sites octaédriques de la structure avec un rapport N/Mo de 0.534 [71] figure(1.13(a)).

Il est connu que les atomes de l'azote sont beaucoup plus petites que les atomes des métaux de transition, alors ils occupent les sites interstitiels octaédriques dans la formation des nitrures des métaux de transition [3]. Une récente étude menée par Klimashin et al. [73] a montré qu'en plus des phases thermodynamiquement stables on peut avoir la phase instable $\gamma - MoN$ (ordonné ou désordonnée) pour une concentration d'azote de 0.30-0.53 dans le revêtement.

La phase $\beta - Mo_2N$ est de structure quadratique (ou tétragonal) $a=b=0.420$ nm et $c=0.80$ nm [67], avec une distribution ordonné des atomes d'azote apparaît

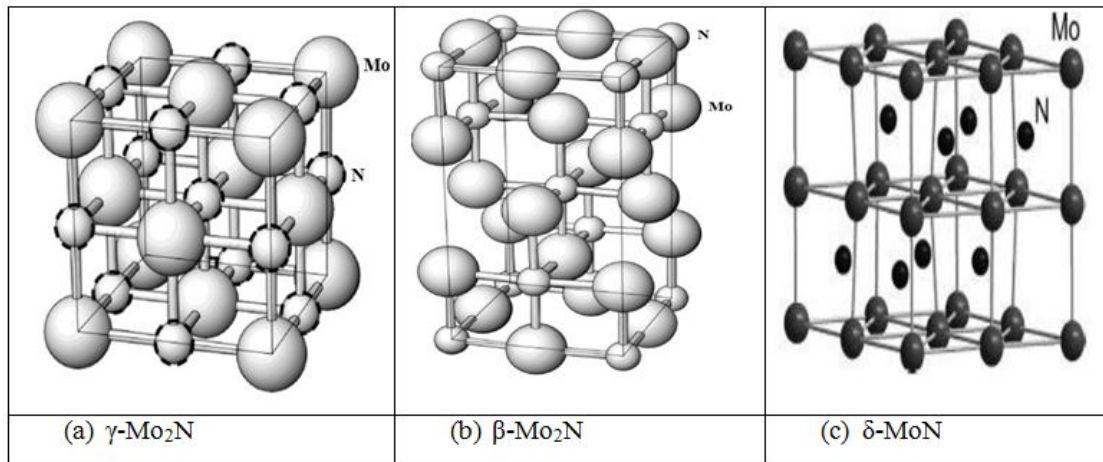


FIGURE 1.13: Différente structure cristalline de nitrure de molybdène [72].

à une faible teneur d'atome d'azote entre 28.7 et 35% correspond à la formule Mo_2N [68] figure (1.13(b)). La phase β présente une structure quadratique à faces centrées de groupe d'espace $I41/amd$, les atomes d'azote occupent les principaux sommets du réseau et la moitié des sites interstitiels, et les atomes de molybdène occupent la moitié des arrêtes du réseau quadratique.

La phase la plus intéressante dans le composé Mo-N est la phase $\delta - MoN$ caractérisée par une haute dureté, elle possède une structure cristalline hexagonale ordonnée de groupe d'espace $P63/mmc$ avec $a=0.572$ nm, $c= 0.560$ nm et un rapport de $c/a= 0.98$ [67, 74] figure (1.13(c)).

Il y a plusieurs chercheurs qui ont déjà travaillé sur le dépôt des revêtements de type Mo-N par différentes techniques. M. Urgen et al. [75] ont étudié l'influence de la pression partielle de l'azote de 0.4-1.5 Pa sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements obtenus par la technique arc-PVD sur l'acier rapide (hss), en utilisant un mélange de gaz argon-azote. Lorsque la pression partielle de l'azote varie de 0.4-0.8 Pa ils ont obtenu des revêtements de Mo_2N de structure cubique. La phase MoN de structure hexagonale a été obtenue pour deux pressions partielles 1.2 et 1.5 Pa.

Un comportement similaire a été trouvé par Kazmanli et al [63] pour des revêtements de Mo-N obtenus par le même procédé de dépôt (arc-PVD) avec l'effet de la température et la polarisation du substrats. Ils ont fait varier la pression partielle de l'azote de 0.4-1.9 Pa et la tension de polarisation entre -50 et -350 Volt, la phase $\delta - MoN$ apparaissent à haute pression 1.9 Pa et -150 Volt tension de polarisation. Un mélange entre les deux phases $\delta - MoN$ et $\gamma - Mo_2N$ à été

trouvé entre la pression 1.2 et 1.5 Pa, à basse pression partielle d'azote seulement la phase $\gamma - Mo_2N$ cubique a été mise en évidence.

Perry et al. [76] ont données les conditions de dépôts de la phase hexagonale $\delta - MoN$ dans le domaine industriel par la méthode arc cathodique en évaporation réactive. A une pression partielle de l'azote de l'ordre de 10^{-2} Torr (1,4 Pa) la structure $\delta - MoN$ présente des contraintes résiduelles de compression sur le plan des revêtements et l'existence des trois phases $\beta - Mo_2N$, $\gamma - Mo_2N$ et $\delta - MoN$ dans la gamme de pression partielle d'azote entre 0.4-1.2 Pa.

Perry ainsi que Linker et al. [77] ont trouvé que l'augmentation de la pression partielle de l'azote permet la transition de la phase $\gamma - Mo_2N$ à la phase B1 NaCl cubique MoN métastable ($\xi - MoN$) et la valeur du paramètre de maille est le seul paramètre qui nous permet de distinguer entre les deux phases $\gamma - Mo_2N$ et $\xi - MoN$, d'autres chercheurs considère la phase $\xi - MoN$ est la phase $\gamma - Mo_2N$ sursaturé d'azote [78]. La phase métastable $\xi - MoN$ est caractérisée par une haute température de supraconductivité $TC=29.4^\circ$ C par rapport aux autres matériaux réfractaires binaires de nitrure ou carbure [79]. Le dopage de la phase métastable MoN cubique par les éléments Cr et Nb peut la rendre stable [80]. Les propriétés des différentes structures sont enregistrées dans le tableau (1.1) [70].

Y. Wang et al. [81] ont reporté la formation de la phase $\gamma - Mo_2N$ à une concentration d'azote entre 10 et 30% par la technique de pulvérisation réactive en courant direct pulsé (pulsed direct current (dc) reactive sputter), lorsque la concentration de l'azote augmente dans le mélange de gaz (Ar+N₂) à 50% des revêtements de structure amorphe sont obtenus. La transition de la structure $\gamma - Mo_2N$ vers l'amorphe est expliquée par l'insertion des atomes de l'azote en excès dans les sites octaédriques qui génère une diminution dans la stabilité de la structure [82]. Dans le tableau (1.1) les différentes structures et paramètres de mailles des revêtements Mo-N.

Les différentes structures cristallines des revêtements Mo-N expliquent les différences entre les propriétés de nitrure de molybdène cités dans la littérature.

TABLE 1.1: Propriétés structurales des revêtements Mo-N

La phase	La structure cristalline	Les paramètres de maille (nm)		
		a	b	c
β -Mo ₂ N	Tétragonal	4.20	4.20	8.01
		4.21	4.21	8.06
γ -Mo ₂ N	Cubique	4.13 - 4.16		
		4.15 - 4.23		
		4.16		
δ -MoN	Hexagonal	5.72	5.72	5.608
ξ -MoN	B1-cubique (métastable)	4.212		
		4.19 - 4.25		
		4.19 - 4.20		
		4.20 - 4.27		

1.7.1.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nitrures de métaux de transition sont étroitement liées au type de liaison chimique [82]. Le nitrure de molybdène est caractérisé par : un faible coefficient de frottement et spécialement à haute température [83] due à la formation de MoO_3 [84], un faible taux d'usure avec une haute dureté et une bonne adhérence au substrat.

Urgen a montré que l'augmentation de la pression partielle d'azote transforme le revêtement Mo_2N en MoN riche en azote. La valeur de la dureté des revêtements à basse pression est (32,4 GPa) augmente avec l'augmentation de l'azote dans les revêtements (38,5 GPa) [75]. Hazar [4] a déposé le nitrure de molybdène MoN sur la surface d'un piston d'un moteur diesel par la technique arc-PVD. Il a été trouvé que le revêtement MoN sur le piston diminue l'usure, et permet le fonctionnement de la pièce à haute compression.

Les revêtements de nitrure de molybdène Mo-N sont moins résistants à l'oxydation à cause de la tendance des revêtements à la formation des oxydes entre 350° C et 400° C [85]. Le même comportement a été aussi observé pour des revêtements de nitrure de titane lorsque la température atteint 600° C, la formation de TiO_2 réduit le coefficient de frottement (phénomène d'autolubrification). Klimaschin et al. [73] ont trouvé que la phase $\gamma - Mo_2N$ est caractérisée par la haute dureté de 34 GPa.

Enfin ce type de revêtement de protection obtenu par la technique PVD sont caractérisés par une microstructure de croissance colonnaire, liée aux conditions de dépôts. Cette morphologie particulière de croissance en grains allongés mène à l'apparition d'espaces entre les colonnes (vide) qui permet la diffusion des espèces jusqu'au substrat. C'est pour cette raison qu'il faut contrôler le mode de croissance pour l'adapter aux applications qui nécessitent une résistance physico-chimique comme l'oxydation (attaque chimique).

1.7.2 Le nitrure de chrome

Le revêtement de nitrure de chrome a été étudié et connu depuis 1983 déposé par la technique de pulvérisation [86, 87]. Il existe deux phases stable de nitrure de chrome dans le diagramme d'équilibre, deux composés définis : le nitrure de chrome cubique CrN et le nitrure de chrome hexagonal Cr_2N .

1.7.2.1 Diagramme d'équilibre chrome-azote

Le diagramme d'équilibre du système Cr-N montre que le domaine d'existence de la phase hexagonale Cr_2N varie entre 30,3 à 33,3% atomique d'azote qui dépend de la température. La phase Cr_2N est stable lorsque la température est supérieure à 1500° C. Par contre le domaine d'existence de la phase CrN cubique est très petit et la concentration en azote varie de 49,5 à 50% qui disparaissent à la température 1050° C figure (1.14).

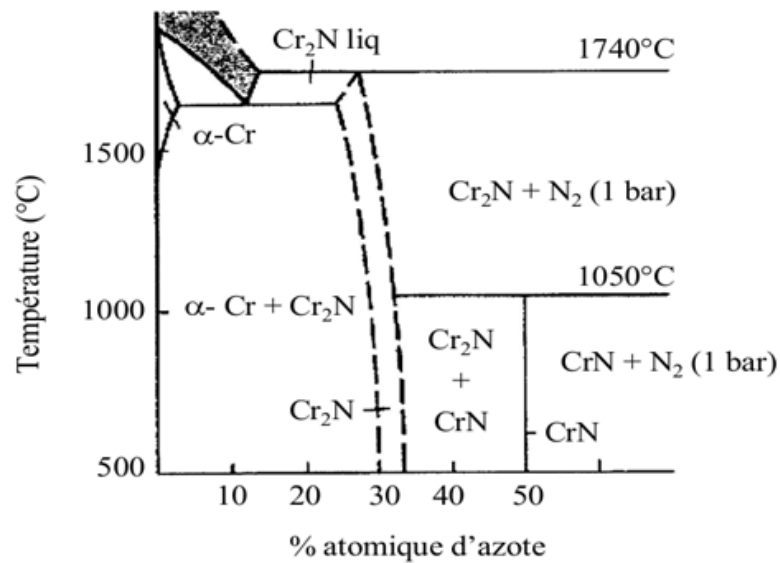


FIGURE 1.14: Diagramme d'équilibre chrome-azote [88, 89]

1.7.2.2 Structure cristalline des différentes phases

Comme il est mentionné précédemment dans le diagramme d'équilibre, le nitrure de chrome se forme en deux phases stables. La phase CrN possède une structure cubique à faces centrées, les atomes de chrome forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent les sites octaédriques de la structure avec un rapport N/Cr de 1. Lippitz et al. [90] ont étudié l'influence de la pression partielle de l'azote sur les propriétés structurales des revêtements $Cr-N$ obtenus par la pulvérisation magnétron, la caractérisation des revêtements par la diffraction des rayons X et la gravimétrie thermique différentielle (DTG) montre l'existence de Cr_2N et CrN . La caractérisation de la surface des revêtements pour une faible profondeur de 10 nm par la technique XPS, montre que les revêtements déposés par la pulvérisation magnétron réactive [91] présente d'autres composés comme CrO_x , $Cr(O, N)_x$ et CrO_xH_y plus que les deux phases Cr_2N et CrN .

Plusieurs travaux sont effectués sur les revêtements Cr_xN , Djouadi et al. [92] ont travaillé sur le système $Cr-N$ obtenu par pulvérisation triode, sous différentes concentrations d'azote dans le plasma. Ils ont remarqué que la phase hexagonale Cr_2N apparaît à partir de 10% d'azote dans le plasma, alors qu'à partir de 20% d'azote, la phase cubique CrN est prépondérante. Une comparaison de microstructure effectuée par Ehiasarian [93] avec un microscope électronique à transmission entre des revêtements CrN ou superréseaux CrN/NbN déposés par pulvérisation conventionnelles avec une polarisation du substrat et des revêtements déposés par

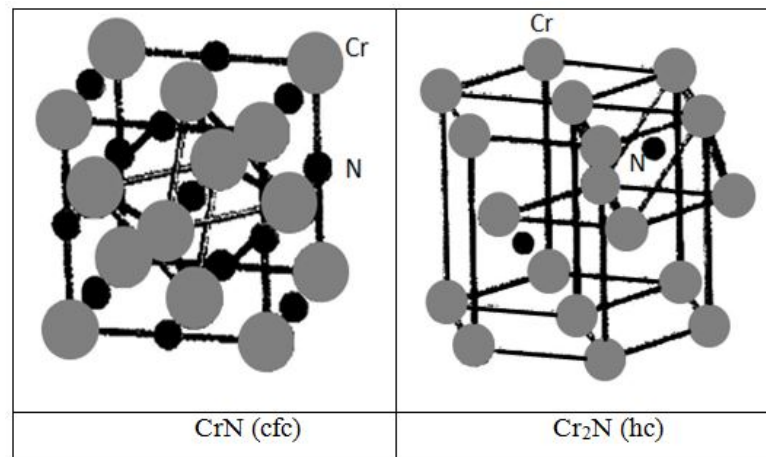


FIGURE 1.15: Différente structure cristalline de nitrure de chrome

la technique HIPIMS sans la polarisation du substrat, montre que ces derniers sont denses avec de meilleures propriétés mécaniques.

La structure cubique de CrN a été déposée par pulvérisation cathodique par un faisceau de plasma [60]. L'effet de la température dans une atmosphère d'oxygène sur les revêtements CrN déposés sur l'acier par pulvérisation triode par faisceau laser a été étudié par Milosev [94], une couche très fine de Cr_2O_3 a été observée sur le revêtement qui s'accroît lorsque la température augmente. Le chercheur suggère que l'oxydation du revêtement se fait progressivement par le remplacement des atomes de l'azote par des atomes d'oxygène. Un processus d'oxydation de l'acier est observé par la formation de FeO autour de la surface de Cr_2O_3 .

Les revêtements de types Cr-N ont été déposés par pulvérisation et évaporation [95], la composition des revêtements dépend du flux de gaz réactif avec les deux processus. La phase cubique CrN est la seule phase observée dans la pulvérisation réactive lorsque la pression partielle d'azote varie. Bien que, les deux phases Cr_2N et CrN sont obtenus par évaporation.

1.7.2.3 Propriétés mécanique

Le nitrure de chrome CrN est également considéré comme un bon matériau de protection sur des outils de coupe, il présente une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1000 K [93, 96], caractérisé par une très bonne résistance aux attaques chimiques. En effet, c'est un bon matériau de protection contre la corrosion. L'un des inconvénients du nitrure de chrome est sa faible dureté (12-18

GPa) comparée à celle de nitrure de titane (20-30 GPa) et de nitrure de molybdène (28-34 GPa), qui affaiblit donc sa résistance à l'abrasion. Il y a d'autres chercheurs qui ont également montré que le CrN est plus résistant contre l'usure que le TiN et TiCN [97].

Djouadi a montré que la phase Cr_2N présente une dureté et une résistance à l'usure supérieures que celle de la phase CrN. Alors que, la phase CrN a une bonne adhérence au substrat [92]. Il a également trouvé que le revêtement CrN est plus dur que le TiN déposé sur les outils de coupe du bois [98]. Similaires résultats ont été obtenus par Navinsek [20, 60], les revêtements de nitrure de chrome présentent une bonne adhérence aux substrats, durs avec de faible contrainte résiduelle pour des épaisseurs de 5-10 μm et une bonne résistance à la corrosion par rapport aux revêtements de TiN plus une stabilité thermodynamique jusqu'au 700° C.

Les revêtements obtenus par Cekada [95], présentent une dureté 2500 $HV_{0.025}$, l'adhérence et la résistance à la corrosion des revêtements Cr-N et Cr-C sont supérieures à celles des revêtements ternaire Cr (N,C). D'autres études ont montré l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements de CrN déposés par la pulvérisation magnétron r.f, la vitesse de dépôt des revêtements de CrN est plus importante que celle de nitrure de titane (TiN) avec des propriétés mécaniques proches et moins de contraintes résiduelles, ce qui présente un avantage technologique [99]. De récentes études indiquent que le CrN possède un coefficient de frottement plus faible que celui de TiN, ainsi qu'une meilleure ténacité. En effet, une haute résistance à l'oxydation et une résistance à la corrosion ont été obtenues [7, 100].

1.8 Conclusion

Ce chapitre présente des généralités sur les différents types de couches minces utilisées dans la protection des outils de coupe. Après, nous avons présenté une description de procédé d'élaboration par la technique de dépôt physique en phase vapeur, et en particulier la pulvérisation cathodique magnétron. Ensuite, on a montré l'effet de différents paramètres de dépôt sur la formation et la microstructure de ces couches par la présentation des diagrammes de zone de structure donnés par Thornton et Anders.

Une synthèse bibliographique sur les revêtements Mo-N et Cr-N a été effectuée, qui montre leurs caractéristiques structurales et mécanique. On a donc, focalisé notre travail sur l'étude de ce type de revêtements en monocouches et multicouches, ainsi la comparaison des différentes propriétés physiques de ces revêtements Mo-N, Cr-N et multicouches Mo_2N/CrN .

Bibliographie

- [1] J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, pp. 322-330, 2000.
- [2] S. Yang, K. E. Cooke, X. Li, F. McIntosh, D. G. Teer, "CrN-based wear resistant hard coatings for machining and forming tools", *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 104001, 2009.
- [3] S. T. Oyama, "Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 96, pp. 442-445, 1992.
- [4] H. Hazar, "Characterization of MoN coatings for pistons in a diesel engine", *materials and Design*, vol. 31, pp. 624-627, 2010.
- [5] E. Vogelzang, M. Sikkens, "Solar selective TiN_xO_y and CrN_xO_y films prepared by DC reactive sputtering," in *Intersol Eighty Five*, E. B. G. T. Hollands, Ed., ed Oxford : Pergamon, pp. 1294-1298, 1986.
- [6] Y. Claesson, M. Georgson, A. Roos, and C.-G. Ribbing, "Optical characterisation of titanium-nitride-based solar control coatings", *Solar Energy Materials*, vol. 20, pp. 455-465, 1990.
- [7] Q. Wang, F. Zhou, C. Wang, M.-F. Yuen, M. Wang, T. Qian, M. Matsumoto, J. Yan, "Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and a-C:H coatings in simulated body fluid", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 158, pp. 74-81, 2015.
- [8] Y. Ou, J. Lin, S. Tong, W. Sproul, and M. Lei, "Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 293, pp. 21-27, 2016.
- [9] B. Han, V. Pelenovich, M. Yousaf, S. Yan, W. Wang, S. Zhou, B. Yang, Z. Ai, C. Liu, D. Fu, "Properties of CrN/ Mo_2N nano-multilayer films synthesized by multi-cathodic arc ion plating system", *Thin Solid Films*, vol. 619, pp. 160-165, 2016.

- [10] J. E. Sundgren, H. Hentzell, "A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase", *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, pp. 2259-2279, 1986.
- [11] A. Richardt and A. Durand, "Le vide : Les couches minces, les couches dures, ISBN : 2-84046-030-0," Fine (Editions), 1994.
- [12] W. D. Sproul, "Physical vapor deposition tool coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 81, pp. 1-7, 1996.
- [13] H. Holleck, "Material selection for hard coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, pp. 2661-2669, 1986.
- [14] U. Helmersson, S. Todorova, S. Barnett, J. E. Sundgren, L. C. Markert, J. Greene, "Growth of single crystal TiN/VN strained layer superlattices with extremely high mechanical hardness", *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 481-484, 1987.
- [15] J. Dumond and J. P. Youtz, "An X-ray method of determining rates of diffusion in the solid state", *Journal of Applied Physics*, vol. 11, pp. 357-365, 1940.
- [16] S. Bull, Jones, and AM, "Multilayer coatings for improved performance", *Surface and Coatings Technology*, vol. 78, pp. 173-184, 1996.
- [17] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, "Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN", *WEAR*, vol. 232, pp. 221-225, 1999.
- [18] M. Okumiya, M. Griepentrog, "Mechanical properties and tribological behavior of TiN-CrAlN and CrN-CrAlN multilayer coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, pp. 123-128, 1999.
- [19] A. Gilewicz, B. Warcholinski, "Deposition and characterisation of Mo_2N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 279, pp. 126-133, 2015.
- [20] B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, "Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures", *Surface and Coatings Technology*, vol. 97, pp. 182-191, 1997.
- [21] M. Berger, U. Wiklund, M. Eriksson, H. Engqvist, S. Jacobson, "The multilayer effect in abrasion—optimising the combination of hard and tough phases", *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 1138-1144, 1999.
- [22] B. Clemens, H. Kung, S. Barnett, "Structure and strength of multilayers", *Mrs Bulletin*, vol. 24, pp. 20-26, 1999.

- [23] H. Holleck and Schier, "Multilayer PVD coatings for wear protection", *Surface and Coatings Technology*, vol. 76, pp. 328-336, 1995.
- [24] L. Esaki, R. Tsu, "Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors", *I B M, J RES DEVELOP*, vol. 14, pp. 61-65, 1970.
- [25] J. Schulman, Y.-C. Chang, "Band mixing in semiconductor superlattices", *Physical Review B*, vol. 31, p. 2056, 1985.
- [26] Y. J. Kim, T. J. Byun, J. G. Han, "Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films", *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, pp. 73-79, 2009.
- [27] M. Shinn, L. Hultman, S. Barnett, "Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices", *Journal of materials research*, vol. 7, pp. 901-911, 1992.
- [28] J. Koehler, "Attempt to design a strong solid", *Physical Review B*, vol. 2, p. 547, 1970.
- [29] R. Koch, "Stress in evaporated and sputtered thin films—a comparison", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 1973-1982, 2010.
- [30] J. Venables, *Introduction to surface and thin film processes* : Cambridge University Press, 2000.
- [31] D. Depla, S. Mahieu, "Reactive sputter deposition", Springer, 2008.
- [32] A. Dirks, H. Leamy, "Columnar microstructure in vapor-deposited thin films", *Thin Solid Films*, vol. 47, pp. 219-233, 1977.
- [33] P. J. Kelly, R. D. Arnell, W. Ahmed, A. Afzal, "Novel engineering coatings produced by closed-field unbalanced magnetron sputtering", *Materials and Design*, vol. 17, pp. 215-219, 1996.
- [34] S. Mukherjee, D. Gall, "Structure zone model for extreme shadowing conditions", *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 158-163, 2013.
- [35] B. Movchan, A. Demchishin, "Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxides, and zirconium dioxide in vacuum", *Fiz. Metal. Metalloved.* 28 : 653-60 (Oct 1969). 1969.
- [36] J. A. Thornton, "High rate thick film growth", *Annual review of materials science*, vol. 7, pp. 239-260, 1977.

- [37] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, pp. 666-670, 1974.
- [38] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087-4090, 2010.
- [39] J. Lu, *Handbook of measurement of residual stresses* : Fairmont Press, 1996.
- [40] R. Abermann, R. Koch, "The internal stress in thin silver, copper and gold films", *Thin Solid Films*, vol. 129, pp. 71-78, 1985.
- [41] C. V. Thompson, "Grain growth in thin films", *Annual review of materials science*, vol. 20, pp. 245-268, 1990.
- [42] A. Fillon, "Interdépendance entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo/Si", Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2010.
- [43] J. A. Thornton, D. Hoffman, "Stress-related effects in thin films", *Thin Solid Films*, vol. 171, pp. 5-31, 1989.
- [44] G. Janssen, "Stress and strain in polycrystalline thin films", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6654-6664, 2007.
- [45] R. Hoffman, "Stresses in thin films : The relevance of grain boundaries and impurities", *Thin Solid Films*, vol. 34, pp. 185-190, 1976.
- [46] P. Chaudhari, "Grain growth and stress relief in thin films", *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 9, pp. 520-522, 1972.
- [47] P. Alexander, R. Hoffman, "Effect of impurities on intrinsic stress in thin Ni films", *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 13, pp. 96-98, 1976.
- [48] F. d'Heurle, "Aluminum films deposited by rf sputtering", *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 1, pp. 725-732, 1970.
- [49] J. E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings", *Thin Solid Films*, vol. 128, pp. 21-44, 1985/06/14 1985.
- [50] D. M. Mattox, "HANDBOOK OF PHYSICAL VAPR DEPOSITION (PVD) PROCESSING," ed, 1998.
- [51] A. Qayyum, S. Zeb, M. Naveed, S. Ghauri, M. Zakaullah, A. Waheed, "Diagnostics of nitrogen plasma by trace rare-gas-optical emission spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 103303, 2005.

- [52] W. R. Grove, "On the electro-chemical polarity of gases", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, pp. 87-101, 1852.
- [53] T. Tavsanoğlu, "Deposition and characterization of single and multilayered boron carbide and boron carbonitride thin films by different sputtering configurations", Thèse de doctorat, Université Technique d'Istanbul, 2009.
- [54] D. BENZEGGOUTA, "Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée", PhD thesis, Paris-Sud, 2008
- [55] A. Morilhat, "Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif", PhD thesis, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2011.
- [56] S. Berg, T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes", *Thin Solid Films*, vol. 476, pp. 215-230, 2005.
- [57] P. J. Rudnik, M. E. Graham, W. D. Sproul, "High rate reactive sputtering of MoN_x coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, pp. 293-297, 1991.
- [58] C. Nouveau, M. A. Djouadi, C. Decès-petit, P.beer, M.Lambertin, "Influence of Cr_xN_y coatings deposited by magnetron sputtering on tool service life in wood processing", *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 94-101, 2001.
- [59] S. Labdi, P. Houdy, P. Psyllaki, M. Jeandin, "Elaboration and characterization of Ti and TiN thin films and Ti/TiN multilayers for hard coating applications", *Thin Solid Films*, vol. 275, pp. 213-215, 1996.
- [60] B. Navinšek, P. Panjan, A. Cvelbar, "Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 74, pp. 155-161, 1995.
- [61] M. Huq, J.-P. Celis, J. Meneve, L. Stals, D. Schryvers, "Oscillating sliding wear of mono-and multilayer ceramic coatings in air" *Surface and Coatings Technology*, vol. 113, pp. 242-250, 1999.
- [62] B. Bhushan and B. K. Gupta, "Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments," 1991.
- [63] M. K. Kazmanli, M. Ürgen, A. F. Cakir, "Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD", *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 77-82, 2003.

- [64] W. D. Sproul, M. E. Graham, M.-S. Wong, P. J. Rudnik, "Reactive unbalanced magnetron sputtering of the nitrides of Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Ti-Al, Ti-Zr and Ti-Al-V", *Surface and Coatings Technology*, vol. 61, pp. 139-143, 1993.
- [65] V. Anitha, A. Bhattacharya, N. G. Patil, S. Major, "Study of sputtered molybdenum nitride as a diffusion barrier", *Thin Solid Films*, vol. 236, pp. 306-310, 1993.
- [66] Y. Shi, S. Long, L. Fang, F. Pan, H. Liao, "Effects of N_2 content and thickness on CrN_x coatings on Mg alloy by the planar DC reactive magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 6515-6524, 2009.
- [67] H. Jehn and P. Ettmayer, "The molybdenum-nitrogen phase diagram", *Journal of the Less Common Metals*, vol. 58, pp. 85-98, 1978.
- [68] R. Ferro, R. Marazza, "The Mo-N (Molybdenum-Nitrogen) system", *Journal of Phase Equilibria*, vol. 1, pp. 82-85, 1980.
- [69] S. M. Aouadi, Y. Paudel, B. Luster, S. Stadler, P. Kohli, C. Muratore, C. Hager, A. Voevodin, "Adaptive $Mo_2N/MoS_2/Ag$ tribological nanocomposite coatings for aerospace applications", *Tribology Letters*, vol. 29, pp. 95-103, 2008.
- [70] A. I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, "Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds : transition metal carbides, nitrides and oxides", *Springer Science and Business Media*, vol. 47, 2013.
- [71] V. P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, and M. Bhatnagar, "Deposition of molybdenum nitride thin films by r.f reactive magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 79, pp. 50-54, 1996.
- [72] K. Inumaru, K. Baba, S. Yamanaka, "Superconducting molybdenum nitride epitaxial thin films deposited on MgO and $\alpha - Al_2O_3$ substrates by molecular beam epitaxy", *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 2863-2869, 2006.
- [73] F. Klimashin, N. Koutná, H. Euchner, D. Holec, P. Mayrhofer, "The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 120, p. 185301, 2016.
- [74] N. Schönberg, "Contributions to the Knowledge of the Molybdenum-Nitrogen and the Tungsten-Nitrogen Systems", *Acta chem. scand*, vol. 8, pp. 204-207, 1954.
- [75] M. Urgan, O. L. Eryilmaz, A. F. çakir, E. S. Kayali, B. Nilufer, Y. Isik, "Characterization of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique", *Surface and Coatings Technology*, vol. 94-95, pp. 501-506, 1997.

- [76] A. J. Perry, A. W. Baouchi, J. H. Petersen, S. D. Pozder, "Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 54–55, Part 1, pp. 261-265, 1992.
- [77] G. Linker, H. Schmidt, C. Politis, R. Smithey, P. Ziemann, "Magnetic susceptibility and defect structure of B1 phase MoN sputtered films", *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 16, p. 2167, 1986.
- [78] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. Jauberteau, P. Carles, T. Merle-Méjean, "Molybdenum Nitride Films : Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties", *Coatings*, vol. 5, pp. 656-687, 2015.
- [79] D. Papaconstantopoulos, W. Pickett, B. Klein, L. Boyer, "Electronic properties of transition-metal nitrides : The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN", *Physical Review B*, vol. 31, p. 752, 1985.
- [80] V. A. Gubanov, A. L. Ivanovsky, V. P. Zhukov, "Electronic structure of refractory carbides and nitrides", Cambridge University Press, 2005.
- [81] Y. Wang, R. Y. Lin, "Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition", *Materials Science and Engineering : B*, vol. 112, pp. 42-49, 2004.
- [82] F. Levy, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjines, M. Diserens, C. Wiemer, "Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides", *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 284-290, 1999.
- [83] X. Zhu, D. Yue, C. Shang, M. Fan, B. Hou, "Phase composition and tribological performance of molybdenum nitride coatings synthesized by IBAD", *Surface and Coatings Technology*, vol. 228, pp. S184-S189, 2013.
- [84] R. A. Koshy, M. E. Graham, L. D. Marks, "Synthesis and characterization of CrN/Mo_2N multilayers and phases of Molybdenum nitride", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 1123-1128, 2007.
- [85] N. Solak, F. Ustel, M. Urgen, S. Aydin, A. F. Cakir, "Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 713-719, 2003.
- [86] A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher, J. P. Terrat, "Hard chrome coatings deposited by physical vapour deposition", *Thin Solid Films*, vol. 108, pp. 165-172, 1983/10/14 1983.

- [87] R. Sanjinés, P. Hones, F. Lévy, "Hexagonal nitride coating : electronic and mechanical properties of V_2N , Cr_2N and MoN", *Thin Solid Films*, vol. 332, pp. 225-229, 1998.
- [88] O. Knotek, W. Bosch, M. Atzor, W.-D. Münz, D. Hoffmann, J. Goebel, "Properties of chromium nitrides deposited by reactive sputtering", *High Temperatures. High Pressures*, vol. 18, pp. 435-442, 1986.
- [89] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, "Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 96, pp. 323-329, 1997.
- [90] A. Lippitz, T. Hübert, "XPS investigations of chromium nitride thin films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 250-253, 2005.
- [91] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, "Structural characterisation (AFM and XRD) and hardness of spluttered Cr_xN_y coatings", *Surface engineering*, vol. 14, pp. 246-249, 1998.
- [92] M. A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, M. Lambertin, " Cr_xN_y hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining", *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 478-483, 2000.
- [93] A. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, "Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique", *Thin Solid Films*, vol. 457, pp. 270-277, 2004.
- [94] I. Milošev, J. Abels, H. H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš Hukovič, "High temperature oxidation of thin CrN coatings deposited on steel", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 14, pp. 2527-2534, 1996.
- [95] M. Čekada, M. Maček, D. K. Merl, P. Panjan, "Properties of Cr (C, N) hard coatings deposited in $Ar - C_2H_2 - N_2$ plasma", *Thin Solid Films*, vol. 433, pp. 174-179, 2003.
- [96] A. Ehrlich, M. Kühn, F. Richter, W. Hoyer, "Complex characterisation of vacuum arc-deposited chromium nitride thin films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 76, pp. 280-286, 1995.
- [97] Y. Su, S. Yao, Z. Leu, C. Wei, C. Wu, "Comparison of tribological behavior of three films—TiN, TiCN and CrN—grown by physical vapor deposition", *WEAR*, vol. 213, pp. 165-174, 1997.

-
- [98] M. Djouadi, P. Beer, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, W. Precht, C. Nouveau, "Antiabrasive coatings : application for wood processing", *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 508-516, 1999.
- [99] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, "Deposition, properties and applications of PVD Cr_xN coatings" *Surface and Coatings Technology*, vol. 115, pp. 9-16, 1999.
- [100] J. Vetter, R. Knaup, H. Dweletzki, E. Schneider, S. Vogler, "Hard coatings for lubrication reduction in metal forming," *Surface and Coatings Technology*, vol. 86, pp. 739-747, 1996.

Chapitre 2

Techniques de dépôts et de caractérisations

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons essentiellement présenter les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse. Trois systèmes de dépôts sont utilisés lors de notre étude, un bâti de pulvérisation cathodique magnétron R.F qui été réalisé et optimisé au sein de notre laboratoire à l'Unité de Recherche Matériaux Procédé et Environnement, un bâti de pulvérisation R.F du LaboMaP (Arts et Métiers ParisTech CER-Cluny) et un système de dépôt ultra-vide PUMA du l'institut Pprime université de Poitiers. Nous présentons également les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées, la spectroscopie d'émission optique pour la caractérisation du plasma et les différentes méthodes de détermination du comportement microstructural et mécanique des couches étudiées.

2.2 Nettoyage des substrats et des cibles

2.2.1 Nettoyage chimique

L'état de surface du substrat est important, car il peut influencer sur les propriétés structurales et mécaniques de la couche mince. Pour assurer un bon nettoyage, tous les substrats sont systématiquement nettoyés avant d'être placés dans la chambre de dépôt. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés quelle soit de nature organique (résine, graisse ...) ou bien solide (poussière ...), l'action de ces solvants est amplifiée par l'utilisation d'ultrasons Figure (2.1). Les substrats sont séchés par une soufflette de l'air comprimé avant leur introduction dans le système de dépôt.

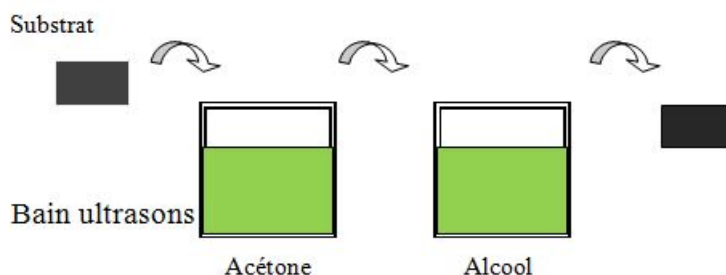


FIGURE 2.1: Protocole de nettoyage des substrats.

2.2.2 Nettoyage ionique

Dans les systèmes de dépôt utilisés, une alimentation DC pulsé est reliée au port substrats afin d'assurer leur polarisation. Cette étape consiste à bombarder les substrats par des ions d'argon pour arracher les couches d'oxydes formées après le nettoyage chimique.

2.3 Procédés d'élaboration des couches minces

Dans le présent travail, nous avons utilisé trois systèmes de dépôt, le premier bâti de pulvérisation cathodique magnétron R.F de notre laboratoire à l'Unité de Recherche Matériaux Procédé et Environnement, un bâti de pulvérisation RF du LaboMaP (Arts et Métiers ParisTech CER-Cluny) utilisé pour le dépôt des films monocouches Mo-N, Cr-N et multicouches CrN/Mo_2N à température ambiante, et le troisième système PUMA de l'institut Pprime université de Poitiers utilisé pour le dépôts des monocouches Mo_2N , CrN et multicouches Mo_2N/CrN à différente température.

2.3.1 Le bâti de pulvérisation magnétron R.F

Au début de notre travail, nous avons commencé par l'optimisation des conditions de dépôt d'un système développé à l'unité de recherche matériaux procédés et environnement. Nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique (SEO) pour la caractérisation du plasma d'argon et ($Ar + N_2$) avec la cible de Ti. Ce système est composé principalement de trois parties [1] :

- Une chambre de dépôt cylindrique en acier inoxydable.
- Un système de pompage.
- Une alimentation électrique RF 13.56 MHz.

La chambre de dépôt est reliée à deux pompes, une pompe Alcatel assure un vide primaire et une pompe Edaward turbo moléculaire assure un vide secondaire de $\sim 10^{-7}$ mbar au sein de la chambre de dépôt. La pression est contrôlée par deux jauges, analogique pour le vide primaire et une jauge ionique pour le vide secondaire. Le débit des gaz est contrôlé par deux débitmètres AALBORG figure

(2.2). Deux cibles de diamètre 5 cm sont liées à une alimentation R.F, la puissance varie de 0-1000 Watt. La distance cible - substrat est variable 5-10 cm.



FIGURE 2.2: Système maison de pulvérisation cathodique magnétron R.F.

2.3.2 Le système NORDIKO 3500

Le système de dépôt est caractérisé par deux cathodes en confocale avec le porte substrat, deux alimentations électriques RF 13.56 MHz pour les cibles de Mo et de Cr, une alimentation DC pulsé utilisée pour le nettoyage des substrats.

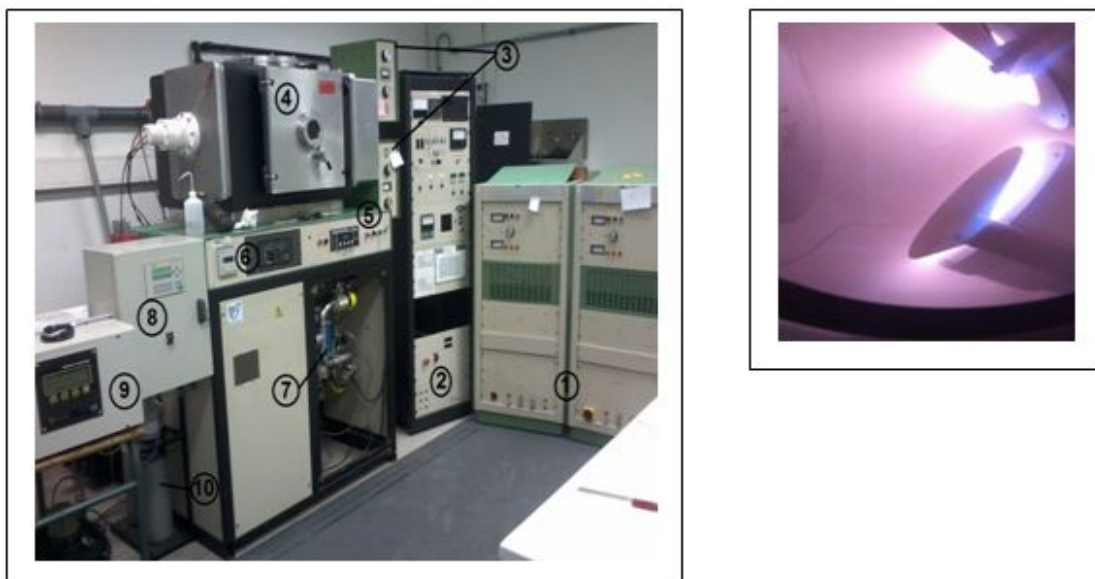


FIGURE 2.3: Bâti de dépôt NORDIKO

Les différents éléments du système sont ; (1) Deux générateurs R.F 13.56 MHz, (2) armoire électrique de contrôle du pompage, (3) adaptateur de l'impédance, (4) la chambre de dépôt, (5) débitmètres, (6) jauge Baratron, (7) une pompe cryogénique qui assure l'obtention d'un vide secondaire $\sim 10^{-6}$ mbar, (8) un automate contrôle les caches des cibles, (9) alimentation DC pulsé, (10) Bouteilles de gaz figure (2.3) [2].

Ce système à été utilisé pour l'étude de l'effet du gaz réatif (l'azote) dans le plasma sur les propriétés structurale et mécaniques des films Mo-N et Cr-N. Ensuite, on s'est intéressé à l'élaboration des revêtements multicouches CrN/Mo_2N en tenant compte des conditions optimales de l'élaboration des monocouches déterminées préalablement à température ambiante.

2.3.3 Le bâti de pulvérisation magnétron D.C (PUMA)

Le dépôt des films à haute température de cette étude ont été élaborés dans le bâti de dépôt ultravide PUMA de l'institut Pprime de l'université de Poitiers. Ce système est équipé de trois magnétrons planaires avec des cathodes 7.5 cm de diamètre, pouvant être occultés indépendamment par des volets commandés électroniquement, orientés de manière confocale vers l'axe vertical du porte-substrat figure (2.4). L'alimentation des cibles est assurée par trois générateurs, deux en mode continu D.C où la puissance peut arriver à 1.5 kW et la troisième cible en mode RF ($P = 1,2$ kW). La distance cible - substrat est de 18.5 cm avec un angle de 25° dans le plan. Le vide dans la chambre est obtenu par un groupe de pompage cryogénique de forte puissance (1500 l/s), avec un SAS qui permet de garder le vide secondaire toujours dans la chambre de dépôt. La pression résiduelle dans la chambre est de l'ordre de 2×10^{-7} mbar. Le chauffage des substrats est assuré par échange radiatif par des lampes halogène, la température peut atteindre 800° C.

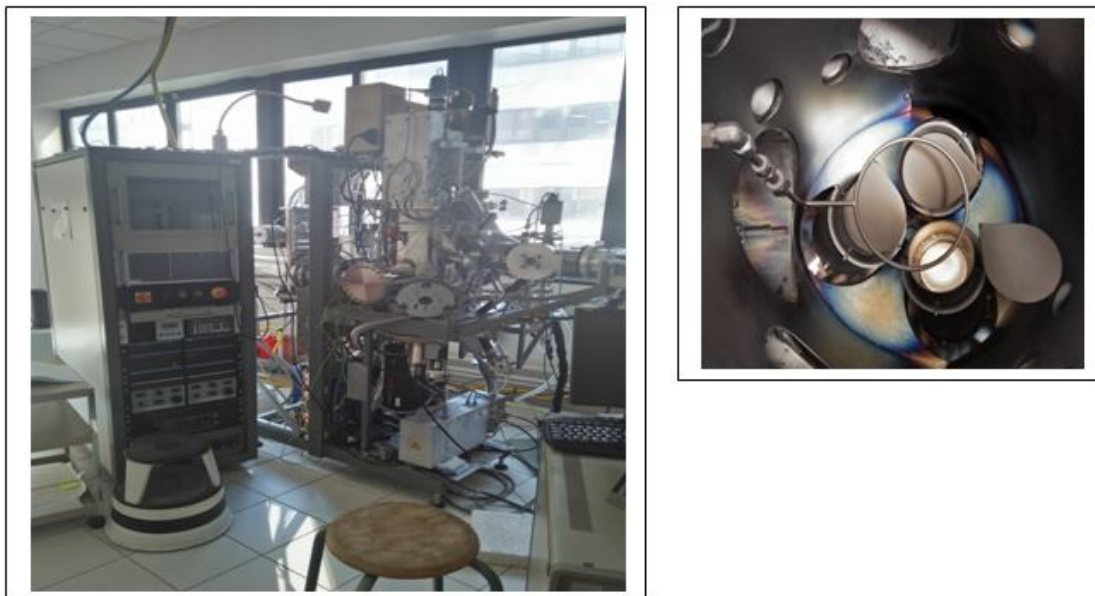


FIGURE 2.4: Photographie du bâti de dépôt PUMA et la position des trois magnétons

2.4 Techniques de caractérisations

Dans cette partie, on présente une description de différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. La spectroscopie d'émission optique a été utilisée pour l'optimisation de système de dépôt développé à l'unité de recherche université de Boumerdès. La diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de la dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS), et le microscope à force atomique (AFM) pour déterminer la microstructure et la morphologie des revêtements. Pour déterminer les propriétés mécaniques des revêtements on a utilisé, la nanoindentation, le profilomètre et AFM en mode peak force.

2.4.1 Analyse du plasma R.F par la spectroscopie d'émission optique

Pour l'étude du plasma de dépôt, une fibre optique est placée dans la chambre de dépôt à travers un hublot en verre et liée à un spectromètre équipé par un système d'acquisition des données de marque (PlasCalc 2000 spectrometer).

Cette technique d'analyse est répandue en physique des décharges, elle permet d'obtenir facilement des informations qualitatives sur les espèces présentes dans

le plasma. Le principe consiste à détecter les photons émis par la désexcitation radiative des différentes espèces excitées du plasma. L'énergie de ces photons est quantifiée et le spectre d'émission est donc constitué de raies. Chaque élément a un spectre d'émission qui lui est propre, compris entre le proche ultraviolet et le proche infrarouge ; il est donc aisément identifiable par spectroscopie d'émission optique.

Le principal avantage de cette technique, outre sa facilité de mise en œuvre, est qu'il s'agit d'une méthode d'analyse in-situ qui ne perturbe pas le milieu et permet, de ce fait, de suivre en temps réel un procédé. En revanche il est difficile de rendre l'analyse quantitative car l'intensité des raies dépend de beaucoup de paramètres (densité et température électronique, section efficace d'excitation etc...). La figure (2.5) donne un exemple de spectres d'émission optique obtenus pour un plasma d'argon et Argon-azote pulvérisant une cible de titane.

Le passage d'un électron du niveau émetteur E_p d'intensité I_p à un niveau q d'énergie inférieure E_q , s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie : $E_p - E_q = h\nu_{pq}$.

L'expression de l'intensité lumineuse d'une raie relative à une transition radiative pour un atome X est donnée par la relation suivante [3] :

$$I_X = [X_p^*] R_{pq} h\nu_{pq} A_{pq} d\Omega' \quad (2.1)$$

$d\Omega'$ est l'angle solide à l'intérieur duquel l'intensité lumineuse du plasma est détectée (valeur fixée par l'appareillage). A_{pq} et R_{pq} sont, respectivement, la probabilité de transition et la réponse spectrale de l'appareillage, $[X_p^*]$ est la concentration de l'espèce X à l'état excité p.

A partir de la position des raies d'émission, la nature des espèces présentes dans le plasma ont été définies. Après l'obtention de la totalité du spectre d'émission [200-1000 nm], nous avons choisi la gamme de [300-710 nm] pour repérer et identifier les raies les plus intenses et non saturées. Leurs positions, ainsi que les transitions électroniques dont elles sont issues, sont résumées dans le tableau 2.1 [4].

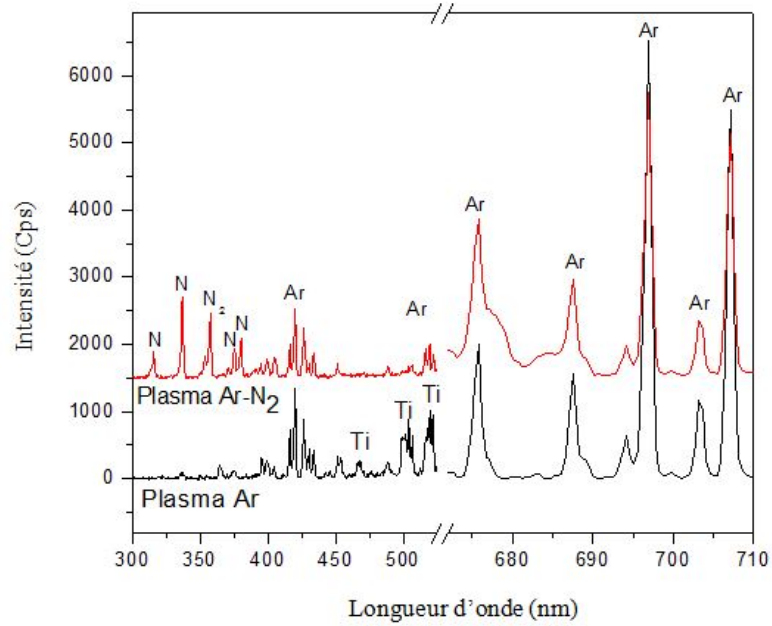


FIGURE 2.5: Raies d'émission de la pulvérisation de la cible Ti dans un plasma d'argon et réactif argon-azote.

TABLE 2.1: Les raies d'émission de Ar, Ti et N [4]

Elements	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	$g_m A_{pq} (10^7 s^{-1})$
		(Lower – Upper) level	
Ar I	603.21	13.075 – 15.130	2.21
	641.63	12.907 – 14.838	0.58
	696.54	11.548 – 13.327	1.92
	703.02	11.075 – 14.838	1.34
	750.38	11.827 – 13.479	4.45
Ar^+	668.42	17.694 – 19.549	6.42
Ti I	466.75	0.021 – 2.676	2.26
	503.99	0.021 – 2.480	2.24
	519.29	0.021 – 2.407	2.7
	521.03	0.047 – 2.426	0.38
N V	316.13	84.100 – 88.021	41
N III	336.73	35.671 – 39.351	76.2
N_2	357.6 [5]		

Pour étudier l'effet du gaz réactif (azote) sur la stabilité du plasma, on a suivi l'évolution de l'intensité des raies d'émission de Ti en fonction du débit d'azote dans le plasma figure (2.6). On remarque l'absence de la courbe d'hystérésis dans la variation des intensités lorsque le ratio de débit $N_2/(Ar + N_2)$ varient de 0 à 50%, qui pourrait être expliqué par la stabilité du plasma. Un résultat similaire est trouvé par par Fakhouri [6] lors le dépôt de TiN. Néanmoins, il a trouvé une courbe

d'hystérésis remarquable dans le cas d'utilisation du gaz réactif d'oxygène. Selon la littérature le film TiN est obtenu à faible ratio d'azote dans le plasma [7, 8], ce qui nous a permis de dire qu'en est dans le régime de pulvérisation en mode composé, dans ce régime le rendement de pulvérisation diminue considérablement.

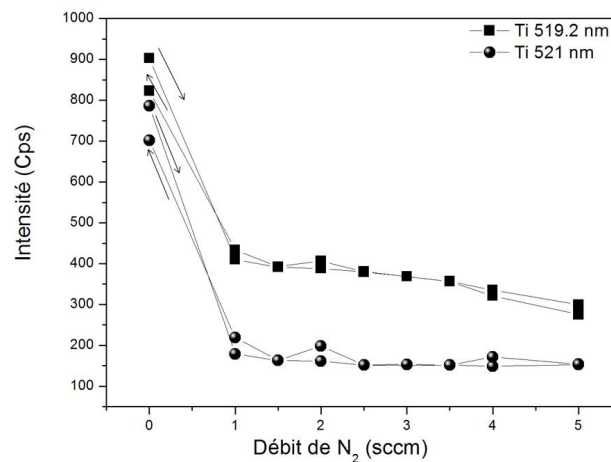


FIGURE 2.6: Evolution de l'intensité des raies d'émission de Ti en fonction de débit du gaz N_2 à 10^{-2} mbar

2.4.2 Effet de l'azote sur la tension de polarisation

Dans cette partie nous allons observer l'effet du débit de gaz réactif (azote) dans le plasma sur la tension de polarisation de la cible de molybdène figure (2.7). Le système de dépôt utilisé est celui de l'institut Pprime de l'université de Poitiers en pulvérisation cathodique D.C. Nous observons un petit décalage entre les valeurs de la tension de polarisation lors l'augmentation et la diminution du débit de l'azote dans le plasma, le ratio du débit $N_2/(N_2 + Ar)$ est varié de 0 à 45%. Cet effet est négligeable car on trouve pas la boucle d'hystérésis sur la variation de la tension qui signifient l'instabilité du plasma.

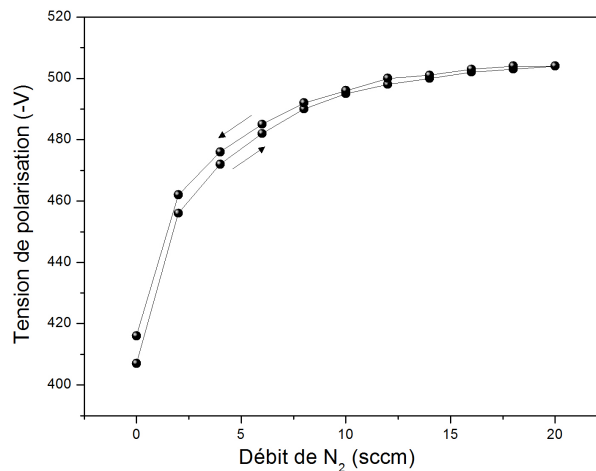


FIGURE 2.7: Evolution de la tension de polarisation en fonction du débit d'azote en pulvérisation D.C à 3.4×10^{-3} mbar

2.4.3 Caractérisations physico-chimiques

2.4.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines, déterminer les paramètres de maille et calculer la taille des cristallites constituant les films minces. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux séparés par des joints), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter-réticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Où n est un nombre entier représentant l'ordre de la diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement X incident. Dans cette étude, nous avons utilisé un tube R_X avec une anode en cuivre $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $d_{(hkl)}$ est la distance entre les plans inter-réticulaire d'indices de Miller (hkl) et θ est l'angle entre le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon figure (2.8).

Le principe de cette technique est la diffraction des rayons X par le réseau cristallin des grains du matériau. Un faisceau de rayons X monochromatique émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser, et un détecteur reçoit le

faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans (hkl) considérée est obtenu sur le diffractogramme. Le déplacement d'un pic de diffraction à bas angle ou à grand angle due à la variation de la distance $d_{(hkl)}$ qui signifie la déformation de la structure cristalline.

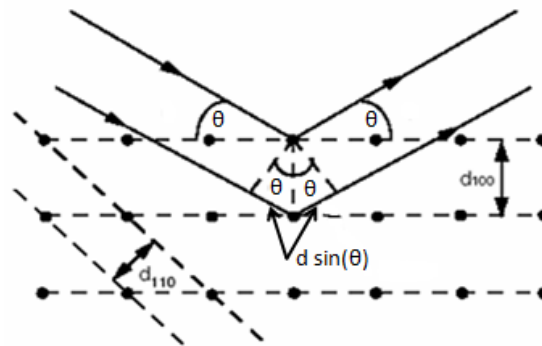


FIGURE 2.8: Principe de la diffraction des rayons X par un empilement de plan (hkl) .

Le diffractomètre peut se configurer en 2 mode :

- La configuration normale $\theta/2\theta$ (Bragg-Brettano) où le goniomètre et le détecteur bougent en même temps. C'est une configuration utilisée pour les échantillons en poudres et les matériaux massifs.

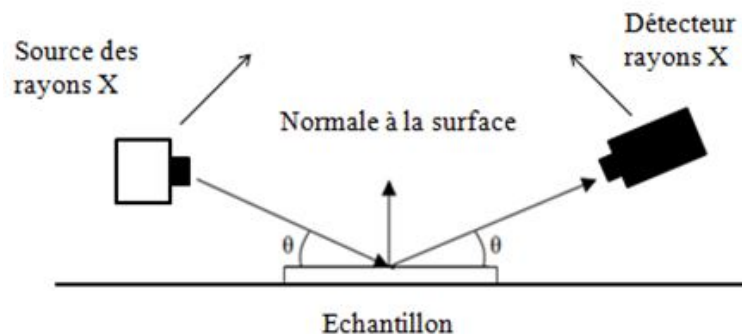


FIGURE 2.9: Configuration $\theta/2\theta$.

- La configuration en faible incidence rasante (Seeman-Bohlin) qui permet de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, en faisant varier la pénétration des rayons X avec l'angle d'incidence figure (2.10). Le goniomètre reste fixe à un angle adapté ($\omega = 1-10^\circ$) et seulement le détecteur qui bouge pour récolter le faisceau diffracté, l'avantage de

cette technique est d'étudier qu'une très faible épaisseur en surface des matériaux. Cette configuration est idéale pour les couches minces à faible épaisseur.

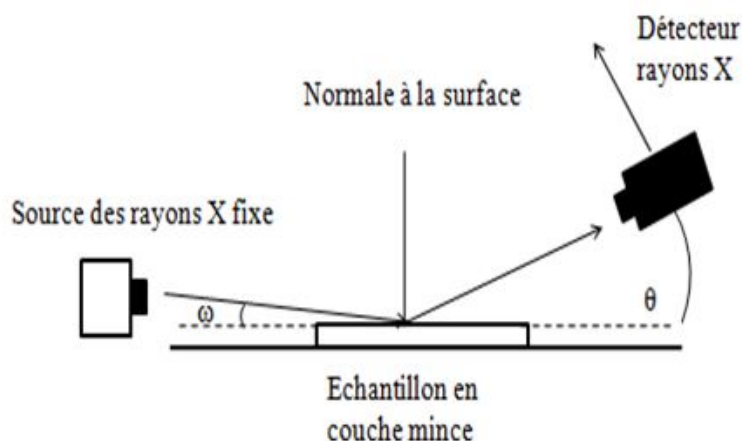


FIGURE 2.10: Configuration en faible incidence rasante (Seeman-Bohlin)

L'analyse de la texture d'un film polycristallin consiste à étudier la répartition statistique de l'orientation de ses cristallites. En effet, un film polycristallin de texture isotrope est constitué d'un ensemble de grains ayant une orientation cristallographique complètement aléatoire par rapport à la normale à la surface du film. Une orientation préférentielle des cristallites selon une direction donnée se traduit par une intensité plus élevée des pics de diffraction correspondants. Cette orientation préférentielle est appelée texture anisotrope du film.

Deux diffractomètres ont été utilisés pour la caractérisation structurale de nos films, le premier de marque « Philips X'pert » de l'UR-MPE de l'université de BOUMERDES. Le deuxième BRUKER D8 de l'institut Pprime de l'université de Poitiers. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fiches de diffraction répertoriées dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD). Cette technique de diffraction des rayons X a permis de confirmer la composition chimique obtenue par EDS (la phase) et déterminer la structure et la texture des couches élaborées.

2.4.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur l'interaction rayonnement/matière. En effet, quand un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau à observer à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques, divers phénomènes se produisent : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons X.... figure (2.11). Pour chaque type d'émission il y a un détecteur correspondant, ainsi une grande diversité d'informations sur l'échantillon peut être obtenue. Pour l'imagerie deux types d'électrons sont analysés, électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Le détecteur d'électrons secondaires capte les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface. Ces électrons sont de faible énergie (< 50 eV), ils renseignent uniquement sur le relief de l'échantillon. En effet, la quantité d'électrons secondaires émis par le matériau est essentiellement influencée par la topologie des surfaces analysées. Pour former une image, le faisceau va balayer une zone de l'échantillon afin que les différents points d'impact forment chacun un point de l'image obtenue [9].

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés détecte les électrons du faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction figure (2.11b). Ces électrons sont de forte énergie ($E \approx E_0$). Ces électrons sont peu sensibles à la topologie de surfaces, mais sont très sensibles à la nature chimique du matériau analysé (cartographie chimique). Plus le numéro atomique des atomes constituants est élevé, plus l'émission d'électrons rétrodiffusés est importante [9]. L'opération se déroule dans un vide de $10^{-4}10^{-5}$ Pa maintenu dans la colonne et la chambre d'analyse afin d'éviter tous risque de contamination de l'enceinte, d'oxydation de la source et pour éviter les collisions qui peuvent se produire entre électrons et particules de l'aire.

L'imagerie MEB a permis donc à la fois d'observer la morphologie de la surface, de mesurer l'épaisseur et d'observer la microstructure ainsi que le mode de croissance au niveau de la section transverse du revêtement après clivage.

Un inconvénient de cette technique est qu'elle requiert des échantillons suffisamment conducteurs pour pouvoir évacuer l'excès d'électrons reçus, mais cette restriction peut être outre passée en métallisant la surface (par exemple par le dépôt physique en phase vapeur d'une couche de carbone ou d'or).

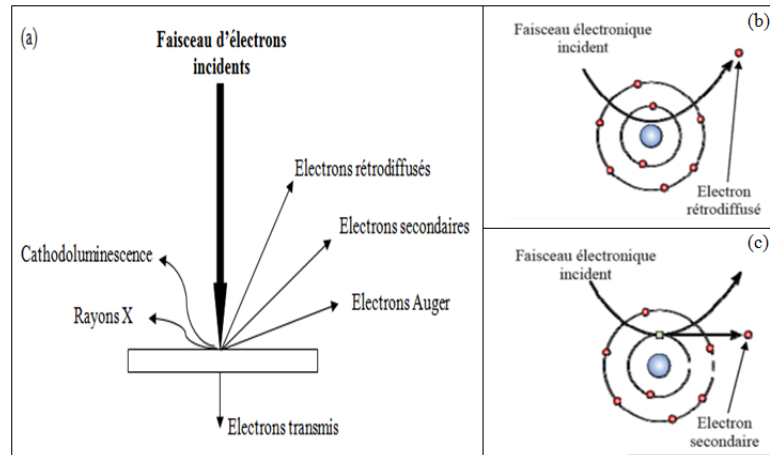


FIGURE 2.11: (a) Interaction électron-matière, (b) génération d'électrons rétrodiffusés et (c) électrons secondaires

Dans ce manuscrit, deux Microscope Electronique à Balyage sont utilisés. Un MEB de marque « Jeol-JSM 5900 LV » du LaBoMaP Arts et Métiers ParisTech de Cluny, et un MEB-FEG à haute résolution (Jeol 7001) de l'institut Pprime de l'université de Poitiers. Il s'agit d'un MEB utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun). Cette variante permet d'augmenter le pouvoir de résolution, il nous a permis de réaliser des images d'un grossissement plus de $\times 60\,000$ permettant d'obtenir une résolution de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

2.4.3.3 Microanalyse X (EDS ou WDS)

Suite à l'ionisation des atomes des films par les électrons incidents, chaque élément atomique émet lors de son retour à l'équilibre un rayonnement X ayant une énergie spécifique. Cependant, deux techniques sont couplées au MEB qui permet la qualification et la quantification de la composition chimique de ces revêtements, la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

- **EDS** : Un détecteur constitué d'une diode à base de silicium dopé lithium est utilisé pour la récolte du signal et constitue le spectre d'émission de l'échantillon. Chaque élément est caractérisé par des niveaux d'énergie spécifiques ex ; K_α et L_α qui donne une information qualitative sur les éléments chimiques constituants le

film, la détermination de l'aire de pic de chaque éléments et de la comparer avec le standard donne une information quantitative figure (2.12(a)).

- **WDS** : Dans un spectromètre WDS, la présélection du monocristal pour chaque élément est nécessaire. Les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal (ou un réseau) monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement. La longueur d'onde des photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis. Des spectres de microanalyses X sont obtenus présentant des pics d'intensités différentes figure (2.12(b)), pour chaque technique il y a un logiciel qui permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques de la surface des revêtements [10]. Cependant, avec cette analyse, la stœchiométrie des films a pu être obtenue. On remarque la présence d'une faible teneur d'oxygène dans les deux films.

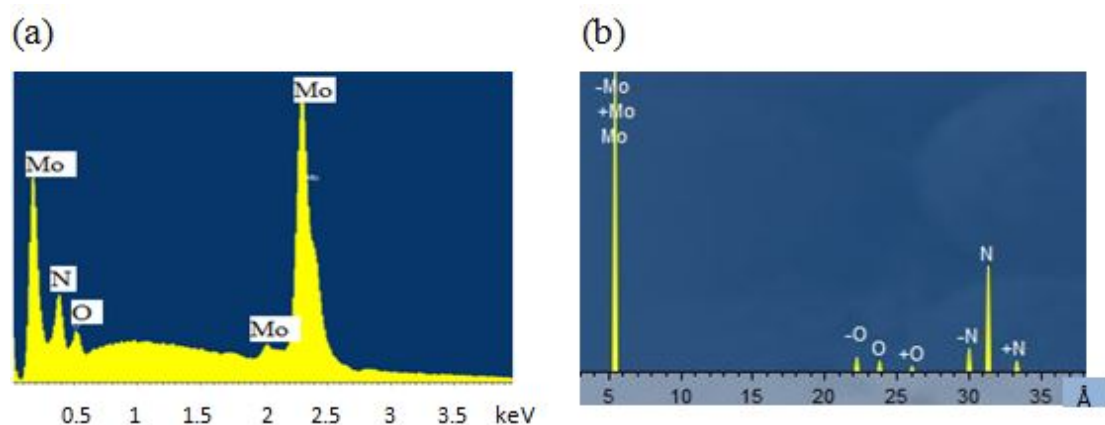


FIGURE 2.12: Exemples de deux spectres microanalyse X, (a) EDS d'un revêtement de Mo-N à 20% d'azote dans le plasma, (b) Spectre WDS d'un revêtement Mo_2N à $600^\circ C$

2.4.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique largement utilisée pour caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet d'atteindre des niveaux de résolution très élevés pouvant atteindre le niveau atomique. Nous pouvons donc réaliser des images de surfaces à très grande résolution. Plus de l'analyse topographique des surfaces, cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés mécaniques : propriétés viscoélastiques, études tribologiques et d'autres.

Le schéma ci-dessous montre les principaux éléments d'un AFM, avec le dispositif de détection optique composé d'une diode laser et d'un photodétecteur, l'assemblage levier-pointe AFM, le tube piézo-électrique et l'électronique de rétrocontrôle. Le microscope à force atomique permet d'observer la topographie de toute surface dans différentes conditions : à l'air, sous atmosphère contrôlée ou en liquide.

Le principe de cette technique est schématisé sur la Figure (2.13). Le fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection des forces qui s'exercent entre une pointe AFM intégrée à un levier et la surface d'un échantillon. La pointe très fine (2-30 nm de rayon), est mise en contact ou maintenue à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon.

Quand la pointe s'approche de la surface, il apparaît une déflexion négative du cantilever indiquant une force attractive due à la surface (Force de van der Waals). En continuant l'approche, le cantilever subit un saut au contact puis une déflexion positive qui indique une force répulsive due au contact mécanique de la pointe avec la surface. Les déplacements du cantilever sont visualisés par la déviation d'un faisceau laser qui se réfléchit sur la surface arrière du cantilever [11, 12].

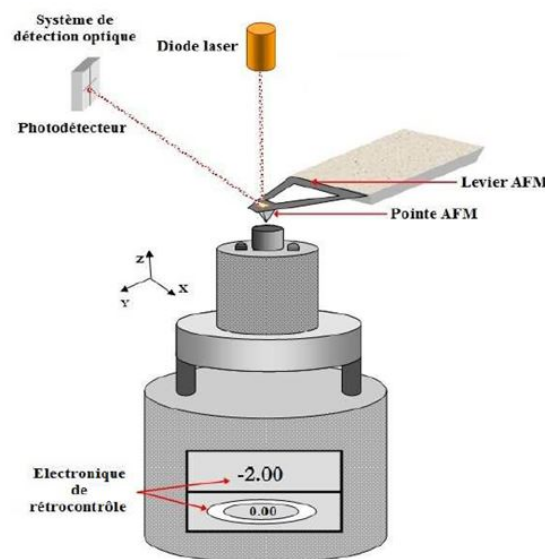


FIGURE 2.13: Représentation des différents éléments constituant l'AFM

Un transducteur piézo-électrique est utilisé pour permettre un balayage de la surface de l'échantillon. Il permet de mesurer la rugosité de la surface, de déterminer leurs microstructures jusqu'à une résolution proche de l'échelle atomique (en mode contact).

L'AFM permet également de mesurer des forces de l'ordre du piconewton ($10^{-12} N$). La force d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface est maintenue constante au cours du balayage via une boucle d'asservissement. La boucle d'asservissement contrôle la position pointe-échantillon de manière à maintenir constante cette interaction à la valeur de la force de consigne. L'enregistrement des mouvements (selon les directions X, Y et Z) du tube piezo-electrique donne alors une information topographique 3D de la surface. Citons maintenant en bref les différents modes de fonctionnement de l'AFM utilisés dans notre étude :

- **Le mode contact**

En mode contact, la pointe appuie sur la surface de l'échantillon avec une force contrôlée et fixée par le manipulateur. Les forces principales d'interaction entre la pointe et la surface à étudier sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). On peut soit mesurer les variations de tension pour maintenir constante la flexion du levier (mode à force constante) pour des surfaces très rugueuses ou au contraire mesurer les mouvements du levier (mode à force variable) dans le cas de surfaces plus planes. Dans ce cas, l'interaction entre la pointe et les atomes de l'échantillon crée une déflexion du cantilever [13]. Ce mode permet d'obtenir l'image représentative de toute surface, de l'échelle micrométrique à l'échelle atomique. Il permet de mettre en évidence la friction créée par les phénomènes d'adhérence, d'élasticité locale ou par les différences de constitution chimique des échantillons observés en surface.

Les premiers AFMs fonctionnaient en mode contact, mais ce mode de fonctionnement présente comme désavantage une destruction fréquente de la pointe et parfois à une modification de la surface.

- **Le mode résonant (Tapping)**

Dans le mode contact, les forces adhésives et les forces de friction augmentent la force totale, ce qui peut générer l'endommagement de la pointe et de l'échantillon. Pour pallier cet inconvénient, des modes résonants ont été développés pour éviter le saut au contact de la pointe avec les atomes de l'échantillon : ceci consiste à faire osciller le levier près de sa fréquence de résonance au moyen d'un élément piézo-électrique, c'est-à-dire la fréquence de résonance du cantilever lorsqu'il n'est soumis à aucune force d'interaction. Les variations de la force d'interaction pointe-surface entraînent une variation de l'amplitude d'oscillation du cantilever qui donne accès à la topographie [13, 14].

- Le mode Peak-force QNM

Peak Force QNM (Quantitative Nano-Mechanicals) est une extension du mode Tapping TM capable d'effectuer en même temps des images en hauteur et des images quantitatives des propriétés mécaniques. Il est ainsi possible de mesurer l'adhérence, la déformation, la dissipation ou encore l'élasticité de tous types d'échantillons, inorganiques et organiques. Un large choix de pointes a été développé, afin de couvrir une gamme très large de modules tout en maintenant un excellent rapport signal sur bruit.

Dans notre travail de thèse, ce mode a été utilisé pour déterminer le module de Young et la topographie des revêtements de Mo-N obtenus à température ambiante, dans le but de comparer le module d'Young obtenus par la nanoindentation et peak force (AFM). Deux microscopes à force atomiques sont utilisés dans cette étude, le microscope à Force Atomique Nano Scope V (Veeco-Bruker) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et Nanoscope III (Digital Instrument) de l'institut Pprime de l'université de Poitiers.

2.4.4 Caractérisations mécaniques

2.4.4.1 Profilométrie optique

Le profilomètre optique fonctionne selon le principe de l'interféromètre de Michelson. Le résultat est un relevé topographique de la surface de l'échantillon. Il permet de déterminer l'épaisseur des revêtements, les valeurs moyennes des paramètres de la rugosité (R_a , R_q , R_t), les rayons de courbure et la cartographie des revêtements déposés en 2D et 3D sans aucun contact.

Il fonctionne en deux modes : le processus VSI « Vertical Shift Interférence » et le mode PSI « Phase Shift Interference ». Dans notre étude nous avons utilisé le premier mode de travail (VSI) qui est basé sur le balayage vertical interférométrique en lumière blanche permettant de mesurer des surfaces rugueuses et des mesures de profils pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres de hauteur. Les résolutions verticales atteintes par cet instrument de mesure sont de l'ordre de 5 nm. Les franges d'interférences représentent donc une topographie de surface de l'échantillon.

La figure (2.14), présente l'appareil que nous avons utilisé. Il se compose d'une base, d'un porte-échantillons avec inclinaison possible et translation suivant les deux axes x et y motorisés, des objectifs et une tête de mesure montée sur un axe z manuel. L'équipement comprend également un ordinateur muni du logiciel Wyko Vision 32, un boîtier de commande d'éclairage, des étalons et une table anti-vibrations stabilisée à l'air comprimé.

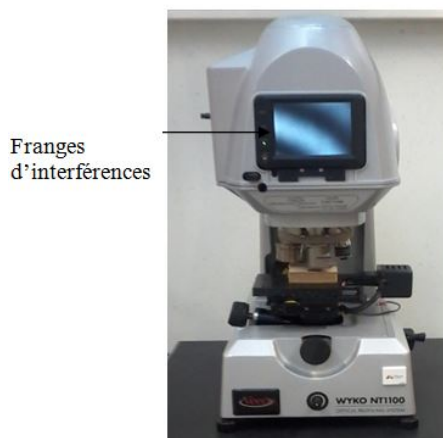


FIGURE 2.14: Profilomètre optique VEECO, Wyko NT 1100

L'épaisseur des revêtements a été mesurée en utilisant deux techniques : la profilométrie et la microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transverse. En profilométrie, le principe de mesure optique repose sur le recollage de l'image « stitching » de la surface d'un dépôt avec une région de substrat vierge (sans dépôt), le logiciel « Vision » utilisé pour tracer un profil entre deux points différents et permet de visualiser la variation de hauteur du dépôt, ainsi nous obtenons une estimation sur l'épaisseur du film. La figure (2.15) représente un exemple de mesure de l'épaisseur d'un film de MoN.

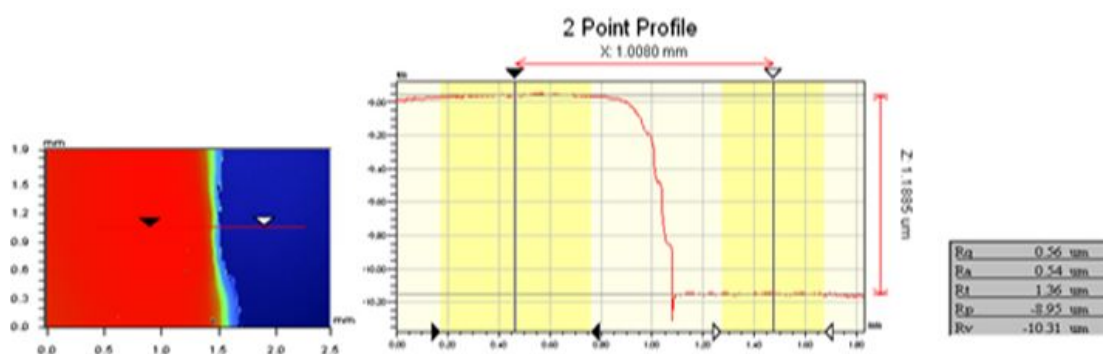


FIGURE 2.15: Exemple de mesure de l'épaisseur par profilomètre optique Wyko NT 1100

Les manipulations se sont déroulées à l'aide d'un profilomètre optique Wyko de la société Veeco du LaBoMAP Arts et Métiers ParisTech de Cluny.

2.4.4.2 Détermination des contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtements de protection ou bien en mécanique [15]. En effet, les états de contraintes dans les revêtements affectent directement les propriétés comme l'adhérence des couches sur les substrats [16], la dureté ou la résistance à l'usure. Les contraintes internes se décomposent en deux termes [17] :

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_g \quad (2.3)$$

σ_t est une contrainte thermique due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat. Ces contraintes d'origine thermique apparaissent après avoir déposé un film mince sur un substrat à température supérieure à la température ambiante [18].

σ_g est une contrainte liée au processus de croissance, dont la valeur est fortement dépendante de la technique PVD utilisée et des paramètres de dépôt comme la température du substrat, la pression de travail et l'épaisseur du revêtement [15]. Plusieurs méthodes sont utilisées à la détermination des contraintes internes, par exemple l'utilisation de la formule Scheerer par la diffraction des rayons X [16, 19] etc.

Les couches minces déposées dans notre étude sont préparées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron donc sont soumises à des contraintes résiduelles de tension ou de compression, leurs mesures sont basées sur le principe émis par Stony [20]. La contrainte s'exprime par l'expression suivante [21] :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{h_s^2}{h_f} \left(\frac{1}{R} \right) \quad (2.4)$$

E_s le module d'Young de substrat (130 GPa) ν_s le coefficient de Poisson du substrat (0.28) h_s épaisseur du substrat (380 μm) h_f épaisseur du film R est le rayon de courbure moyen du dépôt.

Dans le cas où le substrat est en silicium et selon la direction cristallographique (100), le module $E_s/(1 - \nu_s)$ est vaut entre 180.2 et 180.5 GPa [22].

Les revêtements développés et étudiés dans ce travail sont réalisés sur le substrat de silicium poli miroir de 20 mm de longueur et 10 mm de largeur. Pour calculer le rayon de courbure moyen, la méthode utilisée est celle développée par le LaBoMaP. Les valeurs calculées de contraintes par cette méthode nous permettent d'avoir une idée sur l'évolution et ne représentent pas les valeurs réel des contraintes dans les revêtements.

Après l'obtention des images du substrat avant et après le dépôt par le profilomètre optique, les photos sont ensuite transférées et traitées à l'aide du logiciel de traitement d'images « Gwyddion » [23]. En soustrayant l'image finale à l'image initiale on obtient l'image correspondante à la surface de revêtement, les valeurs et les directions des rayons de courbure R_1 et R_2 correspond aux directions principales orthogonales de courbure ont été obtenus par « Gwyddion ». La relation entre les deux directions principales orthogonales R_1 , R_2 et le rayon de courbure moyen R est définis par la relation suivante [24] :

$$R = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}} \quad (2.5)$$

Avec γ , γ_1 et γ_2 représente la courbure moyenne, la courbure selon la direction R_1 et la courbure selon la direction R_2 respectivement.

$$\gamma_1 = \frac{1}{R_1}, \quad \gamma_2 = \frac{1}{R_2} \quad (2.6)$$

on obtient le rayon de la courbure moyenne :

$$R = \frac{2R_1R_2}{(R_1 + R_2)} \quad (2.7)$$

2.4.4.3 Nanoindentation

Cette technique a été développée pour l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique, elle s'appuie sur le modèle d'Oliver-Pharr [25] qui permet

de déterminer principalement l'évolution de la dureté et du module d'Young des revêtements.

La méthode consiste au tracé de la réponse du matériau à caractérisé sous l'effet d'une force appliquée (force-pénétration). Nous obtenons alors une courbe caractéristique charge/décharge figure (2.16). Cette courbe possède deux parties distinctes : la première partie est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur et la deuxième partie représente la courbe de décharge correspond au retrait de l'indenteur. L'interprétation des courbes obtenues permet de valoriser différentes grandeurs mécaniques telles que la dureté, le module d'élasticité et la ténacité.

On mentionne que cette technique permet de réaliser une mesure de la dureté et le module d'Young pour des revêtements d'une centaine de nanomètres, les charges appliquées doivent être de l'ordre de quelques dizaines de mN et la pénétration de l'indenteur dans le revêtement doit être de 10% maximum pour affranchir la contribution du substrat sur les propriétés mécaniques des couches minces.

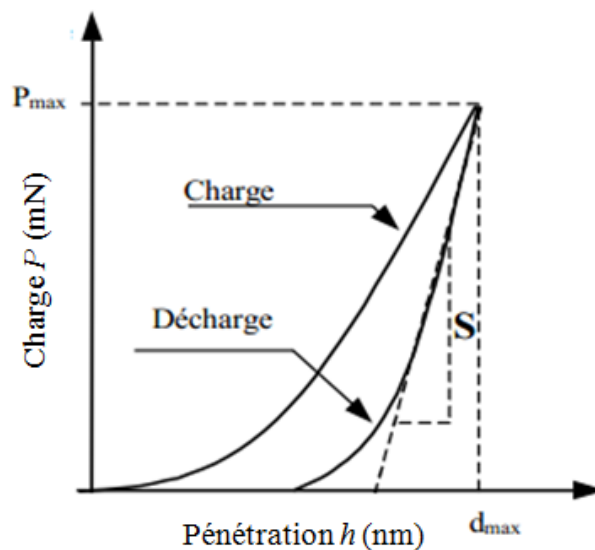


FIGURE 2.16: Courbe caractéristique (Force-Pénétration) obtenue par un essai de nanoindentation.

La dureté d'un revêtement est définie comme étant la résistance à la déformation plastique provoquée par la pénétration d'un autre corps plus dur (indenteur). Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi

de la nature et de la forme du l'indenteur et du mode de pénétration. Il existe de nombreuses géométries d'indenteurs ; indenteur sphérique, indenteur conique, indenteur Vickers et indenteur Berkovich. Ce dernier est le plus utilisé, c'est une pointe pyramidale à base triangulaire.

L'expression de la dureté, est définie comme le rapport entre la force appliquée P sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée A . Elle est définie par l'équation suivante [26, 27] :

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.8)$$

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

$$S = \frac{dp}{dh} = 2\beta\sqrt{\frac{A}{\pi}}E_{eff} \quad (2.9)$$

β est une constante (facteur de correction) qui dépend de la géométrie de l'indenteur ($\beta=1.034$ pour l'indenteur de Berkovich) et E_{eff} est le module élastique efficace. Les propriétés élastiques sont déterminées à partir de la courbe de décharge. Le module d'élasticité du dépôt peut être calculé à l'aide des équations suivantes :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (2.10)$$

Cette expression prend en compte le module de Young E_i et le coefficient de Poisson ν_i de l'indenteur, pour une pointe de diamant ces deux paramètres vaut à 1141 GPa et 0.07 respectivement [25]. E et ν étant les valeurs de module d'élasticité et de Poisson correspondant à l'échantillon.

Les revêtements ont été indentés avec deux appareils MTS fonctionnant en mode CSM (mesure de la constante de raideur en continu ou Continuous Stiffness Measurement CSM) avec une pointe Berkovitch pyramidale en diamant [26]. Les mesures ont été effectuées par deux méthodes ; par imposition de force (5mN) avec la nanoindentation du Centre de Développement de la Technologie Avancé (CDTA) d'Alger ou par imposition de pénétration (50, 75, 100, 150 et 200 nm) de

nanointendeur de l'institut Pprime université de Poitiers. Cette technique permet de réaliser des mesures de la dureté et le module d'Young en fonction de la pénétration de l'indenteur, pour étudier la contribution du substrat sur les propriétés mécaniques des revêtements. Nous n'avons pas pu voir l'empreinte de l'indenteur à l'aide de microscope optique intégrer à l'appareil.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre une description détaillée sur les différentes techniques employées pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces a été faite. Le tableau 2.2 récapitule les différentes techniques de dépôts et de caractérisation utilisées lors de cette étude.

TABLE 2.2: Les techniques utilisées lors de cette étude.

	Techniques	Lieux
Revêtements	Pulvérisation magnétron DC et RF	UR-MPE LaBoMaP Institut Pprime
Composition chimique des revêtements	EDS et WDS	LaBoMaP Institut Pprime
Epaisseur des revêtements	Profilomètre optique et MEB	LaBoMaP Institut Pprime
Microstructure et morphologie	MEB et AFM	LaBoMaP Institut Pprime
Identification de phase et orientation préférentielle	Diffraction des rayons X	UR-MPE (Philips X'pert) Institut Pprime (Bruker D8)
Contraintes	Profilomètre optique	LaBoMaP
Dureté et module d'Young	Nanoindentation Peak-force (AFM)	Institut Pprime IS2M

Bibliographie

- [1] M. Salhi, S. E. K. Abaidia, S. Mammeri, B. Bouaouina, "Sputter deposition of Titanium and Nickel thin films in radio frequency magnetron discharge characterized by optical emission spectroscopy and by Rutherford backscattering spectrometry", *Thin Solid Films*, vol. 629, pp. 22-27, 2017/05/01/ 2017.
- [2] H. AKNOUCHE, "Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois", Thèse de Doctorat, Université de Boumerdès, 2009.
- [3] F. Henry, C. Y. Duluard, A. Batan, F. Reniers, "Plasma diagnostics of an Ar/NH_3 direct-current reactive magnetron sputtering discharge for SiN_x deposition", *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 6386-6392, 2012.
- [4] W. Martin, "Nist atomic spectra database http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd, 2003.
- [5] M. Neuhäuser, S. Bärwulf, H. Hilgers, E. Lugscheider, M. Riestler, "Optical emission spectroscopy studies of titanium nitride sputtering on thermoplastic polymers", *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 981-985, 1999.
- [6] H. Fakhouri, "Thin film deposition of pure and doped TiO_2 by RF magnetron sputtering for visible light photocatalytic and optoelectronic applications", Doctor Thesis, Pierre et Marie Curie, 2012.
- [7] P. Kola, S. Daniels, D. Cameron, M. Hashmi, "Magnetron sputtering of TiN protective coatings for medical applications", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 56, pp. 422-430, 1996.
- [8] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, "Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates", *Thin Solid Films*, vol. 197, pp. 117-128, 1991.
- [9] S. Amelincx, *Handbook of microscopy : applications in materials science, solid-state physics and chemistry* : VCH, 1997.

- [10] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses : EDP sciences*, 2012.
- [11] J. A. M. Meza, "Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC (0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud-Paris XI ; Université Nationale d'Ingénierie de Lima (Pérou), 2013.
- [12] I. Sokolov, M. E. Dokukin, N. V. Guz, "Method for quantitative measurements of the elastic modulus of biological cells in AFM indentation experiments", *Methods*, vol. 60, pp. 202-213, 2013.
- [13] F. Castanié, "Approches numérique et théorique du microscope à force atomique : interaction, dynamique et imagerie", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [14] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, "Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100Å scale", *Journal of Applied Physics*, vol. 61, pp. 4723-4729, 1987.
- [15] A. J. Detor, A. M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, A. Hamza, "Stress and microstructure evolution in thick sputtered films", *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 2055-2065, 2009.
- [16] R. O. E. Vijgen, J. H. Dautzenberg, "Mechanical measurement of the residual stress in thin PVD films", *Thin Solid Films*, vol. 270, pp. 264-269, 1995.
- [17] O. Knotek, R. Elsing, G. Kramer, F. Jungblut, "On the origin of compressive stress in PVD coatings-an explicative model", *Surface and Coatings Technology*, vol. 46, pp. 265-274, 1991.
- [18] N. Chérault, "Caractérisation et modélisation thermomécanique des couches d'interconnexions dans les circuits sub-microélectroniques", Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [19] A. Touati, J. M. Roelandt, F. Armanet, M. Lambertin, G. Béranger, "Un modèle pour le calcul des déformations et des contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde lors de chargements thermiques à régime variable", *Le Journal de Physique IV*, vol. 03, pp. C9-1023-C9-1029, 1993.
- [20] M. R. Ardigo, M. Ahmed, A. Besnard, "Stoney formula : Investigation of curvature measyrements by optical profilometer", *Advanced in Material research*, vol. 966, pp. 361-366, 2014.

-
- [21] G. Kleer, R. Kassner, E. M. Meyer, M. G. Schinker, W. Doell, "Effect of process parameters on the residual stresses and the war behavior of aluminum nitride physical vapor deposition coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 54/55, pp. 167-172, 1992.
- [22] I. Blech, U. Cohen, "Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films", *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 4202-4207, 1982.
- [23] G. U. Guide, "False Color Mapping : Chapter 3. Getting Started," retrieved from URL= <http://sourceforge.net/projects/gwyddion/files/user-guide/2007-06-28/gwyddion-user-guide-xhtml-2007-06-28.tar.gz/download>, retrieved on Nov, vol. 21, p. 2, 2012.
- [24] A. Siad, "Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive", Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2016.
- [25] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of materials research*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [26] X. Li, B. Bhushan, "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications", *Materials Characterization*, vol. 48, pp. 11-36, 2002.
- [27] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of materials research*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation des revêtements Mo-N et Cr-N

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des conditions de dépôt des revêtements monocouches de types Mo-N et Cr-N. Les paramètres expérimentaux de dépôt par la pulvérisation cathodique ont une influence très importante sur les différentes propriétés notamment microstructurales et mécaniques. Parmi ces paramètres, le ratio du gaz réactif est considéré l'un des plus importants, ainsi le contrôle du ratio des gaz dans le plasma est indispensable. Notre premier objectif est l'optimisation de ce paramètre lors du dépôt des monocouches Mo-N et Cr-N. Ensuite, nous présentons une étude détaillée sur l'effet de la température et la puissance sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements.

3.2 Effet de la fraction $N_2/(Ar + N_2)$ sur les revêtements Mo-N

Les dépôts ont été réalisés dans un système Nordiko 3500 décrit précédemment à température ambiante et à une pression de travail constante 5×10^{-3} mbar, c'est les pressions partielles d'argon et d'azote dans le plasma qui sont modifiées pour chaque revêtement. La densité de la puissance appliquée sur la cathode (cible de Mo) est de l'ordre de 3.18 W.cm^{-2} , délivré par un générateur R.F qui permet de fournir une densité entre 0 et 15 W/cm^2 , la tension d'auto-polarisation été fixée -800 Volt sur l'adaptateur de l'impédance qui peut varier entre (0 – 1000) Volt. La cathode est refroidie ou la température de dépôt est considéré constante. Nous avons fait varier le ratio des gaz avec la cible de Mo en fixant les autres paramètres, le porte substrat n'a pas été polarisé durant les dépôts (mis au potentiel flottant). Avant chaque dépôt, de l'argon pur est introduit pour nettoyer la cible et le substrat par décapage ionique. Une pré-pulvérisation de la cible pendant 5 mn est nécessaire pour éliminer la couche formée sur la cible (empoisonnement de la cible). Les conditions de dépôts sont données dans le tableau 3.1 :

Les conditions de dépôt ont été choisies en tenant compte des travaux d'optimisations des revêtements de nitrure de molybdène effectués dans le laboratoire [1, 2].

TABLE 3.1: Les conditions de dépôts de MoN :

Echantillon	Pressions partielles d'azote ($\times 10^{-3}$ mbar)	Pression totale ($\times 10^{-3}$ mbar)	Puissance (W)	Tension de décharge (-V)	Durée (mn)
MoN 1	1.0 (20% N_2)	5	250	800	180
MoN 2	1.5 (30% N_2)	5	250	800	180
MoN 3	2.0 (40% N_2)	5	250	800	180
MoN 4	2.5 (50% N_2)	5	250	800	180

3.2.1 Caractérisations microstructurale et structurale

3.2.1.1 Composition et microstructure des revêtements

Pour déterminer la composition chimique des revêtements et les proportions massiques et atomiques, des analyses EDS ont été effectuées après chaque dépôt. Nos analyses ont été réalisées avec des tensions de 5 et 7 kV afin de pouvoir détecter les raies $K_\alpha = 0.392$ et 0.525 keV des éléments légers N et O respectivement, et la raie $L_\alpha = 2.293$ keV de Mo. Les analyses EDS sont effectuées sur plusieurs positions du revêtement, une faible différence entre les mesures est observé qui signifie l'homogénéité de la composition chimique de nos revêtements. Les concentrations atomiques moyennes de Mo, N et O sont reportées dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2: Composition chimique des couches en fonction de pourcentage d'azote dans le plasma.

Echantillon	La composition % atomique			N/Mo	Epaisseur (μm)
	Mo	N	O		
MoN1	54.6	42	3.4	0.77	1.35
MoN2	47.4	46.3	6.4	0.97	1.2
MoN3	46.9	49.3	3.9	1.05	1.12
MoN4	45.8	50.5	3.7	1.10	0.98

Les résultats de l'analyse EDS des revêtements montrent que la composition des revêtements dépend du pourcentage d'azote introduit dans la chambre de dépôt. Nous constatons la présence des deux éléments Mo et N avec un faible taux d'oxygène qui ne dépasse pas 6.4%, ce qui nous permet de dire que se sont des monocouches de MoN_x . Ce taux est considéré négligeable par rapport à la technique d'élaboration et au protocole de nettoyage des substrats, si le taux d'oxygène est important le risque d'obtenir des oxy-nitride augmente.

La figure (3.1) montre l'évolution des éléments Mo, N et O dans les revêtements en fonction de la fraction d'azote dans le plasma. Lorsque cette fraction augmente dans la chambre, le revêtement devient plus riche en azote et la teneur en molybdène diminue. Ce phénomène est expliqué par l'incorporation d'azote dans la cible qui provoque la formation d'un composé de nitrure de molybdène caractérisé par un taux de pulvérisation faible. Par conséquent la concentration de Mo diminue dans le revêtement [3, 4].

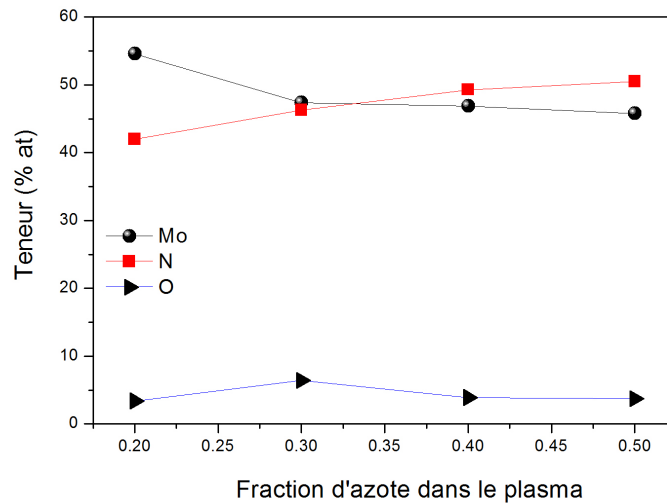


FIGURE 3.1: Évolution de la composition chimique des couches de Mo-N en fonction de la fraction N_2 dans le plasma

La caractérisation de nos revêtements déposés de 20% à 40% d'azote dans le plasma par la diffraction de rayons X, nous permet de constater que la phase dominante est Mo_2N . Le calcul du rapport N/Mo des revêtements obtenus est supérieur à 0.5, ce qui indique l'insertion des atomes d'azote dans les sites interstitiels de la phase Mo_2N . En outre, ce résultat prédit une extension biaxiale de la couche avec un état de contraintes moins en compression, ce qui est en accord avec les mesures de contraintes internes de la phase $\gamma - Mo_2N$ reportées sur la figure(3.8).

La mesure de l'épaisseur et l'observation de la microstructure des couches a été réalisée par le MEB sur des échantillons déposés sur le Si puis clivés grâce à une pointe diamant (coupe transversale).

La figure (3.2) montre les microstructures obtenues lorsque la concentration d'azote dans le plasma varie de 20% à 50%. Les épaisseurs observées varient dans

une gamme de 1 à 2 μm , on observe que les revêtements présentent une microstructure colonnaire, qui est semblable à celle de la zone I donnée par le modèle de zone de structure de Thornton [5] et à la zone Ib par le modèle de zone de structure proposé par Mahieu [6]. Le rapport $T_s/T_f = 0.01$ de la température de dépôt (25° C) à la température de fusion de revêtement $\gamma - Mo_2N$ (2000° C) est inférieur à 0.1, la diffusion des adatoms sur la surface est très limitée et commence à créer des îlots qui vont croître et forment des colonnes avec une surface de forme de dôme, les images obtenus par le microscope à force atomique confirme cette morphologie de la surface figure(3.3).

Les dépôts obtenus à 20%, 30% et 50% d'azote dans le plasma présentent une microstructure colonnaire dense et compacte Fig. (3.2(a)), (3.2(b)) et (3.2(d)), alors que ceux à 40% présentent une croissance des colonnes séparée fig. (3.2(c)). Une inclinaison des colonnes d'environ 10° est observée pour les revêtements à 20 et 30% d'azote dans le plasma fig. (3.2(a)) et (3.2(b)), probablement en raison de la géométrie cible-substrat qui sont en confocale et qui dépend de la pression de dépôts [7, 8]. La différence microstructurale des revêtement est attribuée à la composition chimique des revêtements et à l'état de contraintes résiduelles. En effet, les mesures de contrainte réalisée permettent de dire que lorsque les colonnes sont denses le revêtement est soumis à une contrainte de compression plus grande.

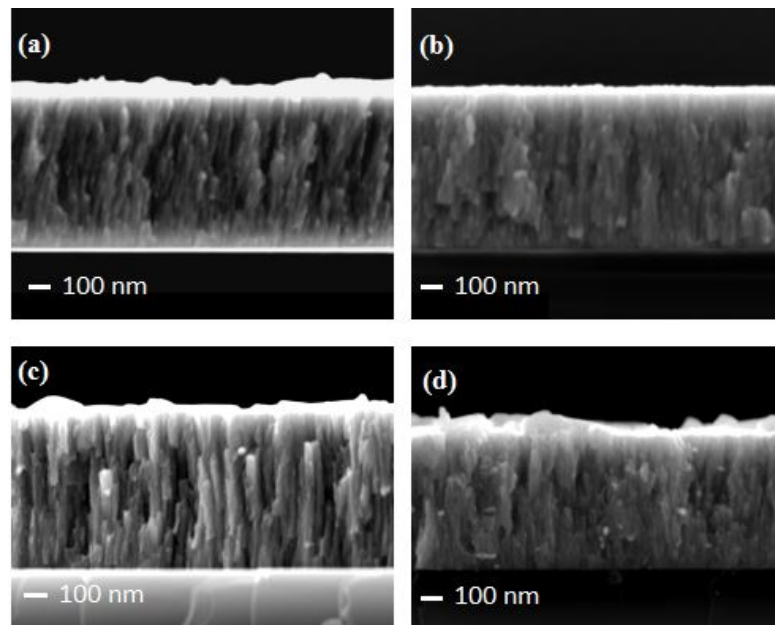


FIGURE 3.2: Image MEB à coupe transverse des revêtements Mo-N pour différente valeur de l'azote dans le plasma (a) 20%, (b) 30%, (c) 40% et (d) 50%.

Nous avons effectué une étude morphologique par microscopie à force atomique sur chaque dépôt en mode (tapping) qui se base sur le fait de faire osciller la pointe sur la surface à une fréquence assez faible à sa fréquence de résonance afin d'annuler les forces de frictions entre la pointe et les échantillons.

Dans la figure (3.3) on observe que la topographie de surface de nos dépôts est composée de nombreux petits dômes (îlots) de taille nanométrique. Nous avons considéré que la croissance des revêtements de Mo-N déposés par la pulvérisation cathodique suit le mécanisme de Volmer-Weber (croissance en îlots) décrit dans le chapitre I [9], ce qui pourrait expliquer la morphologie de surface de nos échantillons. En effet, nous observons que la taille des îlots et la rugosité de surface dépendent de la composition chimique des revêtements, sur la figure (3.3)(a), (3.3)(b) et (3.3)(c) on observe des îlots de taille nanométrique répartis sur la totalité de la surface qui augmente lorsque la teneur en azote augmente. La surface du revêtement à 50% d'azote dans le plasma présente également des nano îlots répartis entre des grains de façon aléatoire figure (3.3(d)). La rugosité RMS était 6, 7, 33 et 11 nm pour les échantillons à 20%, 30%, 40% et 50% respectivement.

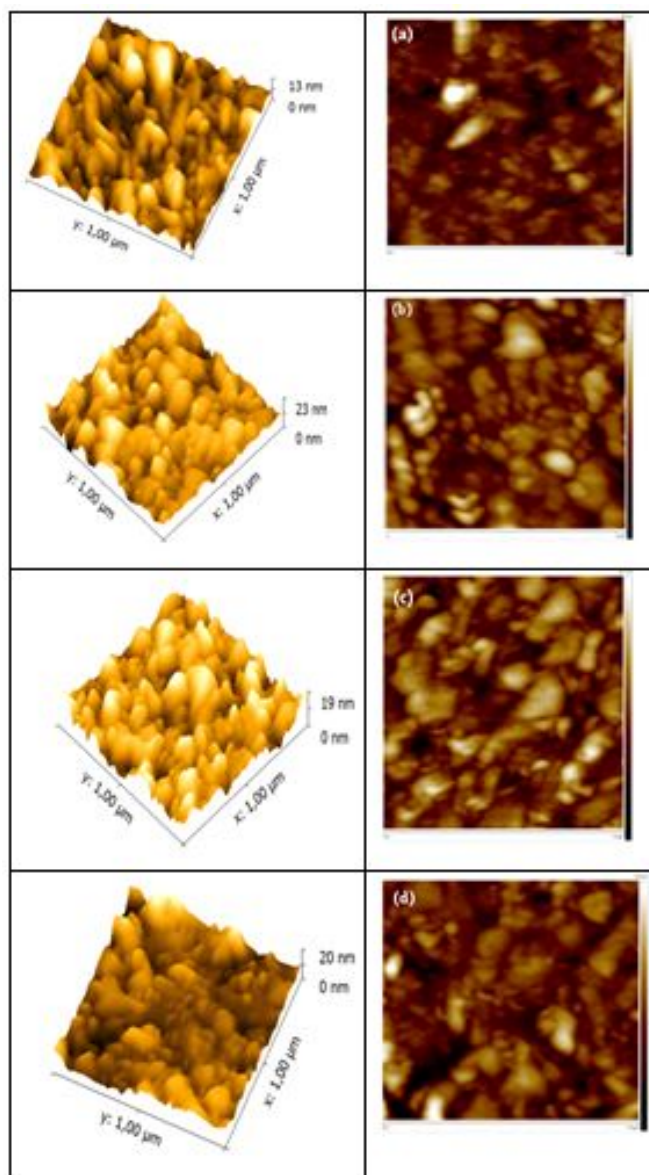


FIGURE 3.3: Images AFM 2D et 3D de la topographie de surface de revêtements Mo-N élaborés par pulvérisation magnétron à différente pression partielle d'azote dans le plasma (a) 20%, (b) 30%, (c) 40% et (d) 50%.

3.2.1.2 Vitesse de croissance des revêtements

La figure (3.4) représente la variation de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote dans le plasma. Trois mesures ont été effectuées pour déterminer la valeur moyenne de l'épaisseur de chaque dépôt par le profilomètre et confirmer par le MEB.

On a constaté que l'épaisseur des dépôts est relativement inhomogène due aux conditions de dépôt et à l'inclinaison de la cible (17°) par rapport au porte

substrat. Les revêtements sont d'autant plus épais que la distance cible-substrat est faible. La vitesse est comprise entre 0.09 et 0.12 nm/s pour les conditions de dépôt (5×10^{-3} mbar de pression et 250 W de puissance).

La vitesse de dépôt diminue d'une manière importante lors de l'augmentation du taux d'azote dans le plasma. Ce qui peut être expliqué par l'empoisonnement de la cible, ce phénomène permet la formation d'un composé de nitrure de molybdène sur la cible qui a un taux de pulvérisation plus faible à celui de molybdène pur [3, 10]. Certains chercheurs ont observé un phénomène similaire de la décroissance de la vitesse de dépôt avec des techniques différentes de la pulvérisation cathodique [11, 12]. Différentes études ont été effectuées dans le but d'optimiser les conditions de dépôt dans la pulvérisation réactive. Récemment, dans un travail reporté par Berg et al. [13], est proposé un modèle sur l'effet des différents paramètres de dépôt sur le processus de la pulvérisation réactive magnétron.

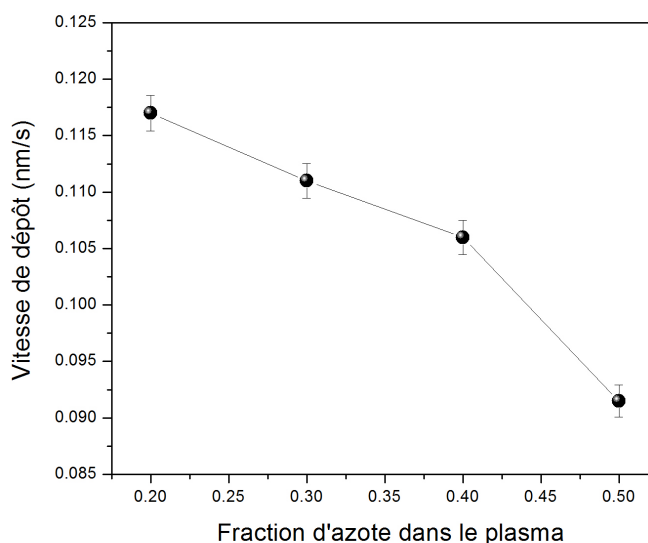


FIGURE 3.4: Vitesse de croissance des dépôts en fonction de la fraction $N_2/(Ar + N_2)$ dans le plasma.

3.2.1.3 Structure et taille des grains

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et estimer la taille des cristaux constituant les couches minces. Les dépôts effectués à différentes concentrations d'azote dans le plasma sont analysés par DRX en configuration incidence rasante $\omega = 2^\circ$ (faible pénétration des rayons X dans les

revêtements). Avec cette géométrie, même les plans non parallèles à la surface du substrat sont observés.

La Figure (3.5) présente les diffractogrammes des revêtements de Mo-N à 20%, 30%, 40% et 50% de concentration d'azote dans le plasma sur des substrats de Si. Il est noté dans la littérature qu'il est difficile de différencier entre les phases de nitrure de molybdène, en particulier $\gamma - Mo_2N$ et $\beta - Mo_2N$ [15]. Nous avons utilisés des fiches ICDD-PDF (International Center of Diffraction Data- Powder Diffraction Files) pour exploiter et déterminer les positions théoriques de diffraction des plans.

Les diffractogrammes des dépôts à 20%, 30% et 40% montrent la présence de cinq pics à des angles de diffraction de $2\theta = 37^\circ, 42.8^\circ, 62.3^\circ, 74.4^\circ$ et 78.1° . Ces pics correspondent respectivement à la position des plans cristallins (111), (200), (220), (311) et (222) de la phase $\gamma - Mo_2N$ en structure cubique à face centré avec un paramètre de maille de 4,163 Å, tel que donné sur la référence (00-025-1366) [14]. Le paramètre de maille du revêtement déposé à la pression partielle d'azote 1×10^{-3} mbar est de 4,189 Å calculé à partir de l'équation (3.3) est bien en accord avec la valeur de la référence standard avec un léger écart de 0,6%. La différence de la valeur du paramètre de maille peut être due à la présence d'une contrainte de compression plus importante dans les couches déposées.

La phase $\gamma - Mo_2N$ est formée à température ambiante, la structure cristalline est de type NaCl où les atomes de Mo occupent les positions des points de réseau f.c.c et les atomes d'azote occupent 50% des sites octaédriques [1].

À la pression partielle d'azote de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar (à 50% d'azote) le diffractogramme du revêtement présente un large et intense pic de forme non-Gaussien apparaissant à $2\theta \sim 36.21^\circ$, qui peut correspondre à la convolution de deux pics. Les pics sont si proches et pour identifier le sommet de chacun, il est nécessaire d'utiliser une déconvolution mathématique des pics, nous avons utilisé un profil Gaussien pour simplifier l'étude fig.3.5(b). Nous constatons deux pics à $2\theta = 35.4^\circ$ et 36.7° correspondant aux plans (200) de la phase hexagonal MoN et (111) de la phase cubique MoN [16]. La structure cubique de MoN est nommée aussi la phase $\xi - MoN$ métastable [15, 17–19].

La largeur à mi-hauteur FWHM du pic de diffraction (111) de la phase $\xi - MoN$ est augmentée, ce qui peut être attribué à la présence des cristallites de plus petites dimension. La position des pics de diffraction est décalée vers les

petits angles, ce comportement est rapporté aussi par L. Stöber et al. [20]. Ce décalage signifie des distances interréticulaires plus grandes, ce qui peut être expliqué par une sur-stœchiométrie de ces couches (voir tableau 1) et aux contraintes de compression. Les résultats obtenus par Pelleg et al. [21] ont permis de montrer que l'orientation cristallographique des dépôts PVD est fortement influencée par les contraintes générées dans le revêtement pendant sa croissance. K. Inumaru et al. [22] ont rapporté la préparation des revêtements B1-MoN de la stœchiométrie $MoN_{1.03}$ cristallisée selon la direction (111) par la technique de laser pulsé (PLD). En outre, L. Stober et al ont indiqué qu'à une teneur en azote de 50%, les couches minces de Mo-N conduisent à des cristallites de 6,4 nm et à une meilleure orientation de la structure $\gamma - Mo_2N$ [20].

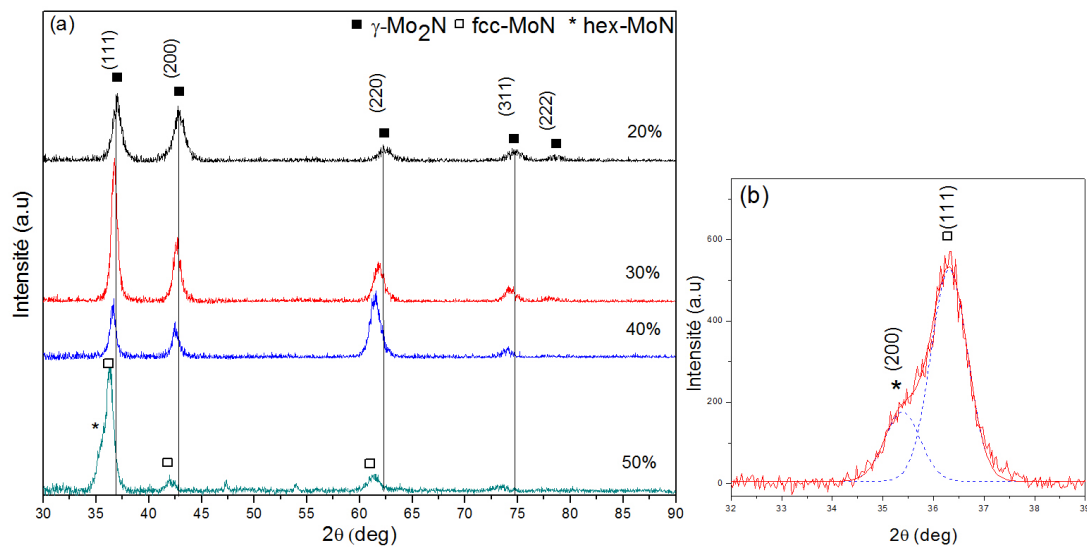


FIGURE 3.5: Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ de rayons X des revêtements Mo-N, (a) à 20% N_2 , 30% N_2 , 40% N_2 et 50% N_2 , (b) déconvolution du pic $2\theta = 36^\circ$ à 50% N_2

Pour étudier la texture et pour plus de précision sur ces résultats, des analyses additionnelles en configuration $\theta/2\theta$ sont effectués sur ces revêtements. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un décalage $\Delta\theta$ de $0,5^\circ$ afin d'atténuer l'intensité de la réflexion (004) du substrat de Si. Les analyses ont été réalisées sur le diffractomètre BRUKER D8 de l'institut Pprime de l'université de Poitiers.

La figure (3.6) présente l'analyse de DRX en montage $\theta/2\theta$ des revêtements de Mo-N à 20%, 30%, 40% et 50% de concentration d'azote dans le plasma. Les diffractogrammes ainsi analysés ont été réalisés pour des valeurs de 2θ variant entre 30° et 90° avec un pas de $0,04^\circ$. De 20% à 40% quatre pics sont observés à

des angles de diffraction de $2\theta = 37^\circ, 42.8^\circ, 62.3^\circ$ et 74.4° correspondent aux plans de diffraction (111), (200), (220) et (311) respectivement de la structure cubique de la phase $\gamma - Mo_2N$.

Avec cette configuration $\theta/2\theta$ et à 50% d'azote dans le plasma on peut bien distinguer entre les deux pics (200) de la phase hexagonale MoN et (111) de la phase cubique MoN. L'existence de ces deux phases peut être expliquée par le fait que les teneurs en Molybdène et en Azote sont aux alentours de 50% at, ($N/Mo \sim 1$) ce qui se traduit par la formation de la phase MoN dans les deux structures hexagonale et cubique. De plus, des récentes études ont rapporté que la phase MoN_x en structure cubique avec une concentration de x limitée $0,54 < x < 1,3$ est la phase la plus stable avec des défauts de lacune anionique et cationique [23], un similaire résultat a été trouvé avec les calculs ab-initio, qui indiquent que la structure $Mo_{0.91}N$ ($MoN_{1.09}$) est plus stable que la phase MoN exempt de défauts [24]. Donovan et al. [25] ont élaboré la phase métastable B1-MoN par une technique différente de la notre, évaporation du molybdène par un faisceau d'électrons avec un bombardement simultané par des ions d'azote.

Nous observons sur le profil DRX $\theta/2\theta$, quelques pics parasite de faibles intensités dans l'intervalle $[47^\circ-57^\circ]$ qui ne correspond pas au revêtement mais probablement à des défauts dans le substrat.

Afin d'étudier la texture des revêtements en fonction de la composition, le coefficient d'orientation préférentielle $TC_{(hkl)}$ a été utilisé. Ce facteur peut être calculé en utilisant la relation suivante [23] :

$$TC_{(hkl)} = \frac{[I_m(hkl)/I_0(hkl)]}{(1/N) \sum_1^N I_m(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3.1)$$

où $TC_{(hkl)}$ est le coefficient de texture du plan (hkl), $I_m(hkl)$ l'intensité mesurée de plan (hkl), $I_0(hkl)$ l'intensité enregistrée correspondant de Mo_2N standard en utilisant la fiche (00-025-1366), et N le nombre des pics observés sur le spectre. On observe que le coefficient de texture pour le plan (111) évolue d'une manière significative, qui met en évidence une orientation préférentielle du plan (111) (tableau (3.3)).

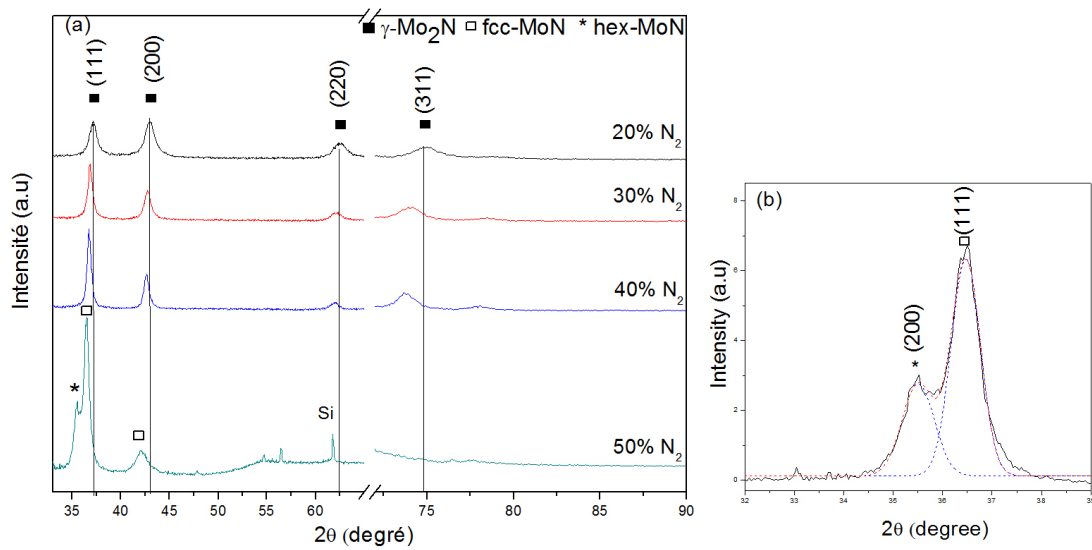


FIGURE 3.6: (a) Diffractogrammes en $\theta/2\theta$ de rayons X des revêtements Mo-N à 20% N_2 , 30% N_2 , 40% N_2 et 50% N_2 , (b) Zoom sur les deux pics.

Dans un volume cristallographique sans défaut, la diffraction des rayons X permet d'estimer la dimension des réseaux diffractant. Dans notre cas les revêtements obtenus sont sous des contraintes engendrées par la technique d'élaboration, ce qui conduirait à une estimation de leur taille. En effet, les microdéformations, telles que les défauts ponctuels, des impuretés, des dislocations... etc, induisent un élargissement des pics de diffraction qui s'ajoute à l'élargissement dû à la taille des grains.

Nous nous sommes intéressés aux tailles des cristallites afin de trouver une corrélation entre les caractéristiques structurales et mécanique des dépôts. On utilise la formule de Scherrer pour obtenir la taille D des grains à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM du pic. Le pic choisi correspond au plan (111), il s'agit du pic le plus intense.

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (ici $\lambda_{k\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ du cuivre), k est un facteur de correction dont la valeur communément utilisée est 0,89. Le paramètre de maille pour la structure cubique est donné par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (3.3)$$

d_{hkl} la distance inter-réticulaire correspond à la direction (hkl).

TABLE 3.3: Paramètre de maille, taille des grains et la texture des revêtements en fonction de la concentration d'azote dans le plasma.

	La phase	La structure	Le paramètre de maille (nm)	Taille des grains (nm)	Valeur de contrainte (MPa)	La texture	
						(111)	(200)
20%	$\gamma - Mo_2N$	cfc	4.190	8.5	-232	0.72	1.51
30%	$\gamma - Mo_2N$	cfc	4.231	11	-152	1.14	1.33
40%	$\gamma - Mo_2N$	cfc	4.247	13.6	-148	1.36	1.28
50%	$\delta - MoN+B1-MoN$	hc+cfc	4.288	8	-295	3.2	0.79

Lorsque le ratio N/Mo et la concentration d'azote dans le plasma augmente, on observe une augmentation monotone de paramètre de maille, tandis que, la taille des grains augmentent jusqu'à N/Mo = 1.05 (40% d'azote dans le plasma), puis elle décroît brusquement à 50% d'azote. L'augmentation du paramètre de maille et de la taille des grains due à l'incorporation des atomes d'azote dans les sites interstitiels octaédriques non remplis [1, 28].

Les contraintes dépendent fortement de la taille des grains [29], les valeurs obtenues de la taille des grains en fonction de N/Mo dans nos mesures permettent d'expliquer les variations des contraintes dans les revêtements ce qui nous permet de prédire la variation des contraintes dans nos revêtements et corrélérer entre eux (section 3.1.2.a).

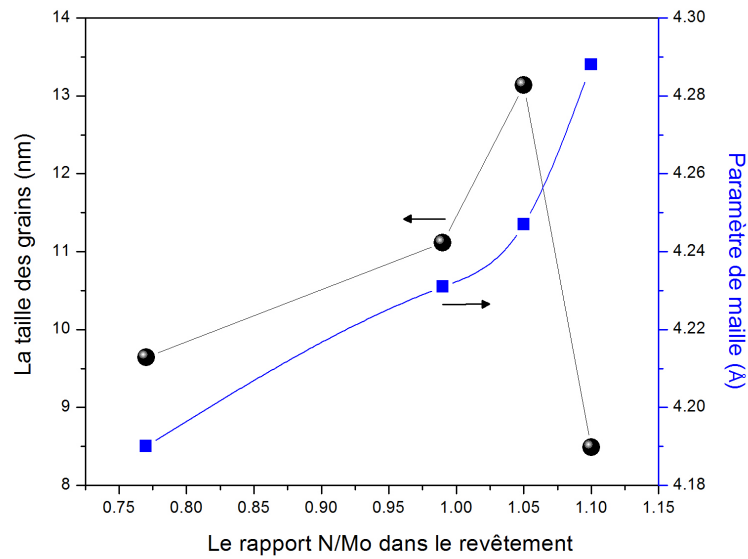


FIGURE 3.7: Evolution du paramètre de maille et la taille des grains en fonction du rapport N/Mo dans les revêtements, calculée à partir de la formule de Scherrer

3.2.2 Caractérisations mécanique

Notre travail est basé sur l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la structure et de la microstructure dans les revêtements Mo-N réalisés à différentes concentrations d'azote dans le plasma.

3.2.2.1 Contraintes résiduelles

La figure (3.8) montre l'évolution de la contrainte résiduelle calculée par la méthode de mesure de la courbure (décrit dans le chapitre II) en fonction du rapport N/Mo dans les revêtements. Nous observons que les contraintes résiduelles obtenues sont de nature compressive varient dans la gamme [-296,-147] MPa. Les résultats de nos travaux montrent une tendance significative entre la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements (la contrainte, la dureté et le module d'élasticité).

La contrainte de compression, évolue d'une manière non monotone avec le rapport N/Mo dans le revêtement. Lorsqu'on introduit 20% à 30% d'azote dans le plasma, le ratio N/Mo augmente de 0.77 à 0.97 et nous observons une diminution de la valeur de contrainte de -232 à -152 MPa, et lorsque le pourcentage d'azote dans le plasma atteint 40% le rapport N/Mo est 1.05, l'état de contrainte atteint un plateau -148 MPa. Compte de la variation de la taille des grains calculés par

la formule de Scherrer, les contraintes de compression varient en cohérence avec cette dernière. En effet, de 20% à 40% d'azote dans le plasma, le processus de grossissement de grains piloté par des effets de capillarité [30] conduit à diminuer la fraction de joints de grains dans les revêtements, ainsi génère une contrainte de tension, et par conséquent les contraintes de compression diminuent. C'est un mécanisme généralement invoqué dans les revêtements polycristallins pour expliquer la génération d'une contrainte de tension en cours de coalescence d'îlots 3D [31, 32].

Pour le rapport $N/Mo = 1.1$, on observe une augmentation brusque de la contrainte de compression à -295 MPa. Cet effet peut être aussi attribué aux effets de taille de grains et à la densité des joints de grains. Tenons compte de la topographie obtenue par AFM et la taille des grains estimée par la formule de Scherrer, la taille des grains est diminuée et la densité des joints est augmentée (des nanocristaux). Cependant l'incorporation de l'excès des atomes de l'azote dans les joints permet la croissance de la contrainte de compression.

D'autres observations nous permettent d'expliquer cette augmentation brusque de la contrainte de compression, par la transformation de la phase de $\gamma - Mo_2N$ au système biphasé Hex-MoN et B1-MoN. En effet, les spectres de diffraction de rayons X confirment la présence des deux phases hexagonale et cubique de MoN.

Il existe plusieurs modèles pour expliquer l'évolution de contrainte de compression par la génération des joints de grains et les défauts [33, 34]. Cependant, la diminution de la taille des grains, l'excès d'atomes d'azote dans le revêtement qui pourrait être diffusé dans les joints de grain et l'existence du domaine biphasé paraît responsable de l'augmentation de la contrainte de compression.

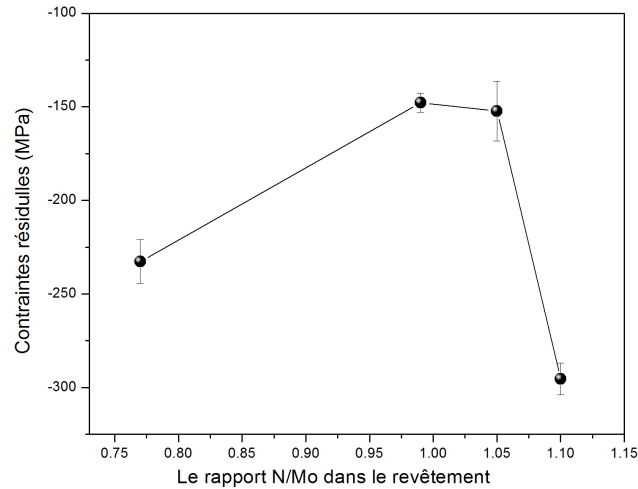


FIGURE 3.8: Contraintes résiduelles en fonction du rapport N/Mo dans le revêtement.

3.2.2.2 La dureté et le module d'Young

Pour étudier l'évolution de la dureté (H) et le module d'élasticité (E) des revêtements, des essais mécaniques ont été réalisés sur les couches Mo-N par nanoindentation en mode CSM sur des substrats de Si. La contribution du substrat devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on augmente la charge appliquée. Cependant, les conditions d'analyses (charge et vitesse de pénétration) ont été choisies dans le but de différencier les caractéristiques du revêtement de celle du substrat. Dans la littérature, l'influence du substrat devient important dans les revêtements de faibles épaisseurs ou bien des substrats mou [35]. Saha et al. [36] ont proposé une méthode pour pouvoir éviter l'influence du substrat sur les propriétés mécaniques des revêtements, c'est d'utiliser un substrat de même module d'élasticité que celui du revêtement à déposé.

La réponse des revêtements (charge –pénétration) à différente fraction d'azote montre que les propriétés mécaniques dépendent de la composition chimique des revêtements figure (3.9). Rudnik et al ont rapportés que la dureté des revêtements de nitrure de molybdène dépendent de la composition des revêtements, la tension de polarisation du substrat et de la puissance appliquée sur la cible [37]. Le module d'élasticité a été calculé à partir de la courbe de décharge en utilisant le modèle d'Oliver-Pharr [38] décrit dans le chapitre II. Les valeurs du module élastique et de la dureté obtenues étaient la moyenne de cinq séries de mesures.

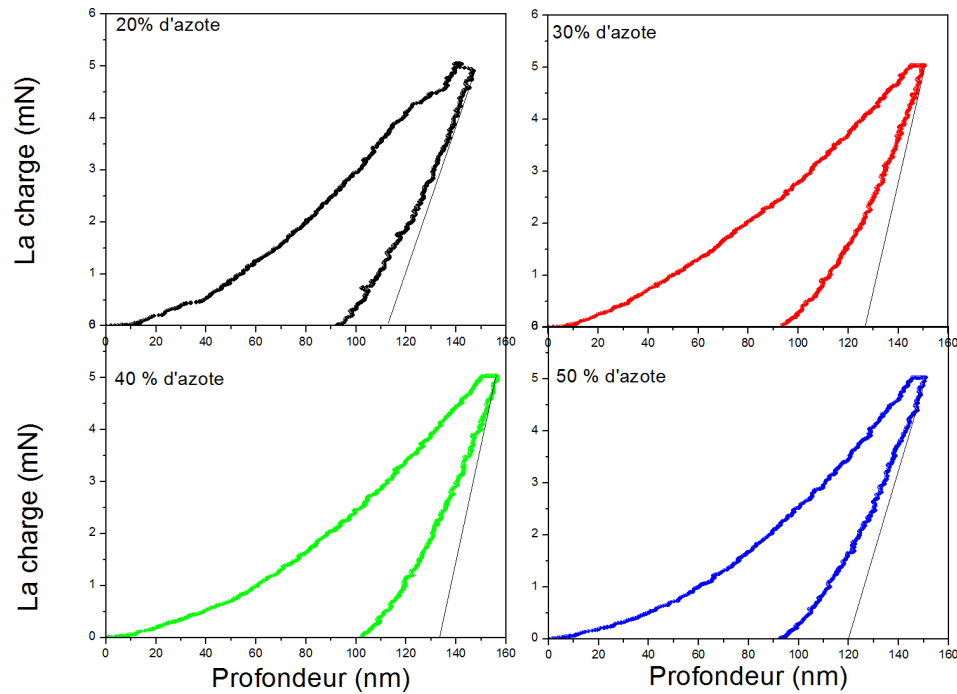


FIGURE 3.9: Charge-pénétration à différent rapport N/Mo dans le revêtement.

La figure (3.10) présente l'évolution de la dureté et du module d'élasticité des revêtements Mo-N en fonction du ratio N/Mo avec leurs écarts-moyens. Nous observons que la dureté et le module d'élasticité évoluent de la même manière en fonction du ratio N/Mo, diminuent de 17.6 GPa et 238 GPa à 13 GPa et 190 GPa respectivement jusqu'au $N/Mo = 1.05$, ensuite ils augmentent à 14.5 GPa et 230 GPa, respectivement.

La diminution de la dureté et de module d'élastique entre 0.77 à 1.05 du ratio N/Mo, correspondent à la phase $\gamma - Mo_2N$ qui présente alors une phase riche en azote. Ce qui peut être expliqué par le changement de la nature d'énergie de liaison entre les atomes des revêtements lorsque la concentration d'azote augmente. On trouve dans la littérature que la croissance du taux d'azote dans les composés des métaux de transition induit une dégradation dans les propriétés mécaniques [28]. Des résultats similaires sont trouvés par Hones [39]. En effet, la dureté des revêtements diminue lorsque la concentration en azote augmente.

La variation brusque des propriétés physique à 50% d'azote dans le plasma ($N/Mo=1.1$) est expliquée par le changement de la phase de $\gamma - Mo_2N$ à MoN en structure cubique et hexagonale.

Les valeurs obtenues de la dureté et du module d'Young sont inférieures à celles rapportées pour les revêtements $\gamma - Mo_2N$ déposés sur des substrats en

acier inoxydable, 23 GPa et 290 GPa respectivement [40], et à l'état massique 17 GPa et 290 GPa [39, 41]. Cette différence peut être expliquée par l'effet de la technique de dépôt et la nature de substrat utilisés, ainsi à la composition de nos revêtements Mo_2N qui sont riches en azote (le rapport N/Mo est supérieur à 0.5). La variation de la dureté et du module d'Young peut aussi s'expliquer par le changement de la microstructure et de la valeur de contrainte de compression. En effet, les revêtements obtenus à 20% et 50% d'azote dans le plasma présentent une dureté et un module de Young élevés qui sont caractérisés par une microstructure dense et un état de contrainte de compression élevées, qui ne permet pas la propagation des fissures dans les revêtements. Tandis que, les revêtements obtenus à 30% et 40% d'azote dans le plasma, la microstructure des revêtements présente des colonnes séparées avec une faible valeur de contrainte de compression qui facilite la propagation des fissures dans les revêtements au cours d'analyse. Ainsi, la dureté et le module de Young sont diminués. J. E. Sundgren [29] a rapporté que la microstructure à un effet très important sur les propriétés physiques des revêtements de TiN.

Dans les composés des métaux de transition, le module d'Young et la dureté sont liés au type de la liaison chimique et à l'énergie de cohésion des atomes [28]. Nous observons aussi une interdépendance entre ces paramètres et la taille des grains, lorsque la taille des grains augmente la dureté et le module d'Young diminue.

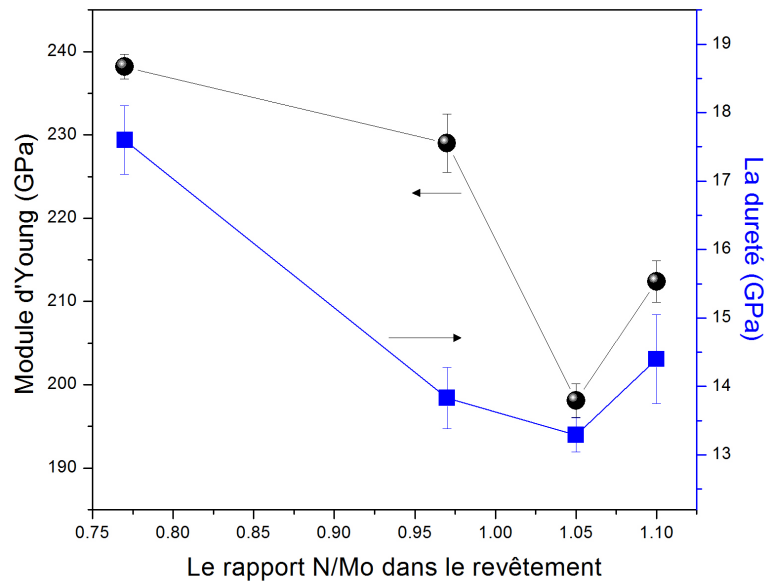


FIGURE 3.10: Evolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction du ratio N/Mo dans le revêtement

La nanoindentation est sensible à l'homogénéité des échantillons [42]. Nous avons observé un écart important dans la mesure de la dureté pour le revêtement déposé à 50% d'azote dans le plasma ($N/Mo=1.1$), due à l'inhomogénéité de la morphologie de revêtement fig. (3.5(c)) et aussi à la coexistence de deux phases de MoN.

Pour bien étudier le comportement mécanique de ces couches et vérifier nos résultats, des essais de détermination de la dureté et le module d'élasticité avec une autre méthode est effectuées à l'aide d'un AFM en mode Peak Force. Nous avons comparé nos résultats du module de Young obtenu avec ses deux techniques différentes.

3.2.2.3 Peak Force

Pour bien étudier le comportement mécanique de nos couches, une autre caractérisation mécanique par AFM en plus de l'analyse structurale a été utilisée. Cette technique, fonctionne en mode Peak-Force en utilisant une pointe dure, permet d'effectuer des essais de nanoindentation de quelques centaines de nano Newton. En effet, les mesures sont effectuées dans une procédure semblable à celle de la nanoindentation (charge-pénétration) et le module d'Young est déterminé au cours de la décharge. La force appliquée a été ajustée à 200 nN et le coefficient de Poisson a été supposé égal à 0,3. Les propriétés mécaniques du levier, ainsi que la géométrie de la pointe sont pris en compte lors des mesures PF-QNM afin d'obtenir le meilleur résultat possible [43]. Nous avons comparé nos résultats du module élastique obtenu par la nanoindentation à ceux de l'AFM.

La figure (3.11) montre les images du module élastique enregistrées pour les revêtements Mo-N à différente concentration d'azote; (a) 20% N_2 , (b) 30% N_2 , (c) 40% N_2 et (d) 50% N_2 . Le modèle Derjaguin-Müller-Toporov (DMT) a été utilisé pour calculer des modules élastiques utilisant la partie de déchargement des courbes de force.

Les valeurs moyennes du module élastique DMT des échantillons Mo-N ont été représentées dans la figure (3.11). On observe une forte variation du module mesuré qui peut être expliquée par la composition des revêtements et la rugosité des surfaces. En comparant avec les résultats obtenus par nanoindentation, les valeurs de module élastique déterminées par AFM sont plus faibles quelque

soit l'échantillon. Néanmoins, nous observons une évolution similaire du module des revêtements avec les deux techniques en fonction de la concentration d'azote dans le plasma. La différence entre les résultats obtenus de la dureté et du module d'élasticité mesurés par AFM et la nanoindentation pourrait être due à la force appliquée sur les revêtements, 200 nN et 5 mN respectivement, donc une profondeur d'indentation différente. En outre, étant donné que les pointes AFM utilisées dans ce travail sont spécifiées par le fabricant pour couvrir la gamme de 10 à 100 GPa, les modules supérieurs à 100 GPa peuvent être sous-estimés [44] bien qu'une déformation suffisante ait été obtenue.

Un autre phénomène qui peut aussi influencer les résultats est le «pile up» décrit par le modèle de Oliver et Pharr (formation de bourrelets plastique autour de la pointe), ce qui conduit à une fausse évaluation de l'aire de contact et par conséquent du module de Young et de la dureté [45, 46]. Bolshakov et al. ont montré par la méthode des éléments finis que le phénomène de pile-up reste négligeable lorsque la réponse élastique du matériau est supérieur à 30% [47].

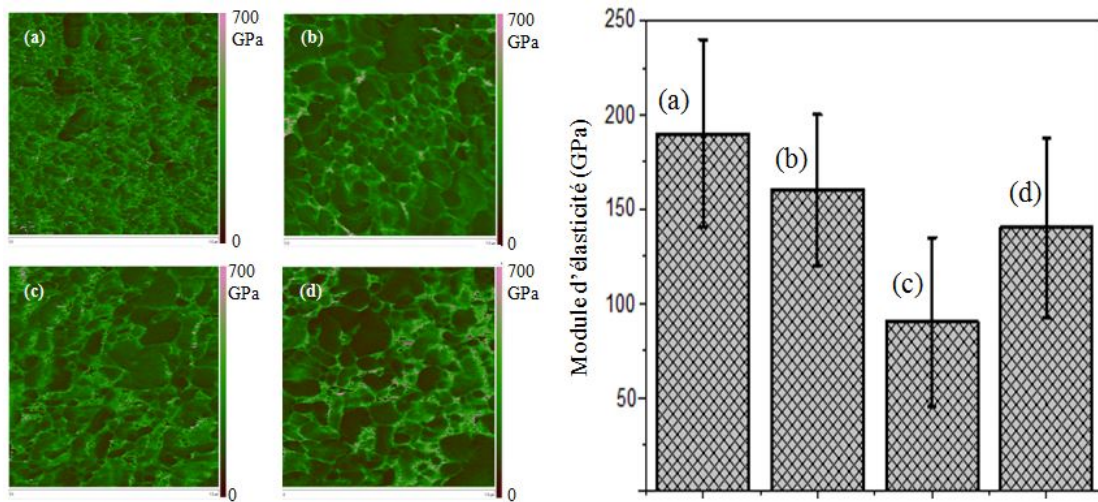


FIGURE 3.11: Images AFM par DMT ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) et Histogrammes du module de Young pour les différents revêtements Mo-N (a) 20%N₂, (b) 30%N₂, (c) 40%N₂ et (d) 50%N₂ obtenus avec Peak Force QNM

3.3 Effet de la température sur le revêtement $\gamma - Mo_2N$

Les dépôts ont été réalisés dans un système PUMA de laboratoire Pprime de l'université de Poitiers à différentes températures, l'ambiante ($23^{\circ}C$), $250^{\circ}C$, $400^{\circ}C$ et $600^{\circ}C$ et à une pression de travail 3.4×10^{-3} mbar par pulvérisation magnétron DC. Les conditions de dépôts comme la pression de travail, la tension de polarisation de porte substrat, et la fraction d'azote dans le plasma ont été choisies en tenant compte des travaux effectués dans le laboratoire sur des revêtements de nitrure de molybdène. La densité de la puissance appliquée sur la cathode est de l'ordre de $7.79 W.cm^{-2}$ correspond à une tension appliquée de -580 V délivrée par un générateur DC. Le porte substrat été polarisé durant les dépôts par une alimentation R.F pour avoir une tension d'autopolarisation de -75 Volt tableau 3.4.

TABLE 3.4: les conditions expérimentales lors du dépôt de revêtement $\gamma - Mo_2N$

Paramètres	Valeurs
La pression (mbar)	3.4×10^{-3}
La puissance (W)	300
La tension appliquée (V)	-580
La température ($^{\circ} C$)	$23^{\circ} C$, $250^{\circ} C$, $400^{\circ} C$ et $600^{\circ} C$
Débit de gaz d'argon (sccm)	25
Débit de gaz d'azote (sccm)	20
Tension d'autopolarisation de substrat (V)	-75

3.3.1 Caractérisation structurales et microstructurales

Un microscope électronique à balayage (FEG) de marque JEOL 7001F-TTLS de laboratoire Pprime de l'université de Poitiers à été utilisé pour caractériser nos dépôts. Après clivage des échantillons, des photographies en coupe transverse ont permis de mesurer l'épaisseur des couches et de voir l'évolution de la microstructure à différentes températures.

3.3.2 Composition et microstructure des revêtements

La figure (3.12) montre les microstructures obtenues lorsque la température de dépôt augmente de l'ambiante (23° C) à 600° C. Lors de ses dépôts l'épaisseur visée est d'environ 500 nm en faisant varier le temps de dépôt. On observe que la microstructure des revêtements est influencée par la température de dépôt et nous permet à dire que le mode de croissance de ces revêtements varie en fonction de ce paramètre.

Les revêtements déposés à 25° C, 250° C et 400° C où le rapport T_s/T_f de la température de dépôt à la température de fusion de revêtement $\gamma - Mo_2N$ (2000° C) est inférieur à 0.25 présentent une microstructure composée des colonnes séparées par des vides inter-colonnaires, la croissance de quelques colonnes est coupée sur l'épaisseur des revêtements due à des effets d'ombrage. Au premier stade de croissance la couche est dense avec une faible largeur de colonne. Ensuite, au cours de la croissance les colonnes deviennent plus larges fig. 12(a), (b) et (c). En effet, au début de la croissance les adatoms n'ont pas suffisamment d'énergie pour diffuser sur la surface de substrat et commence à créer des îlots qui vont croître et former des colonnes avec une surface de forme de dôme, les images obtenus par le microscope à force atomique confirme cela (fig. (3.13)). Les revêtements présentent une microstructure colonnaire qui est semblable à celle de la zone I donnée par le modèle de zone de structure de Thornton [5].

Lorsque la température augmente à 600° C où $T_s/T_f = 0.3$, les revêtements obtenus présentent des colonnes denses et compactes séparées par des joints bien définis avec une largeur fixe sur l'épaisseur totale de la couche fig. (3.12(d)), elle ressemble à celle de la zone II donnée par le modèle de zone de structure de Thornton [5]. Cependant, la différence de la microstructure des revêtements est attribuée à l'effet de la température sur la croissance et à l'état de contraintes résiduelles. La température influe sur la mobilité des adatoms ainsi sur le mode de croissance et la microstructure. On observe des colonnes bien alignées et inclinées de $\sim 5^\circ$ à la normale de substrat due la configuration confocale de la machine de dépôt.

Des analyses EDS et WDS sont effectuées avec une tension de 10 kV, afin de déterminer l'intensité des raies $L_\alpha = 2.293$ keV pour le molybdène, $K_\alpha = 0.392$ keV et 0.524 keV des éléments légers N et O respectivement.

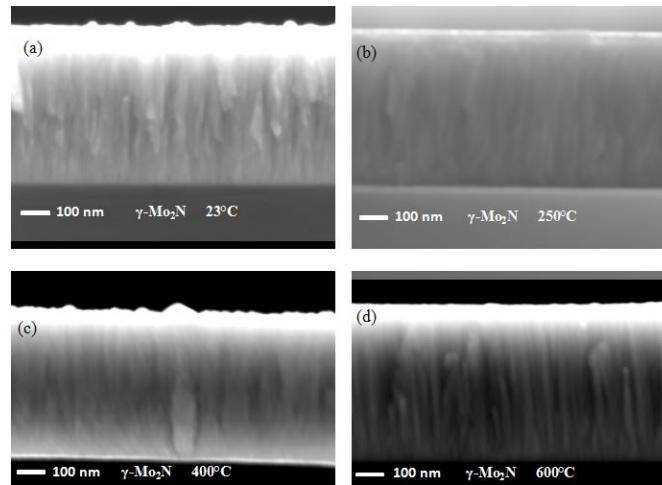


FIGURE 3.12: Image MEB à coupe transverse des revêtements $\gamma - Mo_2N$ pour différente valeur de température de dépôt (a) 23° C, (b) 250° C, (c) 400° C et (d) 600° C.

Les mesures sont effectuées en trois points, nous observons que la teneur en éléments fluctue légèrement pendant les trois mesures qui donnent information sur l'homogénéité de la composition chimique de la surface pour chaque revêtement. Les concentrations atomiques moyennes de Mo, N et O sont reportées dans le tableau (3.5).

TABLE 3.5: Composition chimique des revêtements de Mo_2N obtenus par WDS en fonction de température de dépôts.

Température de dépôts	La composition % atomique			N/Mo	Epaisseur (nm)
	Mo	N	O		
25° C	62.25	35.63	2.12	0.57	570
250° C	63.6	34.98	1.42	0.55	550
400° C	66.16	32.07	1.8	0.48	492
600° C	66.12	32.13	3.9	0.48	542

Afin de compléter la description de l'effet de la température sur la microstructure des revêtements, nous avons cherché à mettre ces caractéristiques en relation avec l'énergie thermique apportée aux revêtements en cours de dépôt.

Nous constatons la présence des deux éléments Mo et N avec un faible taux d'oxygène qui ne dépasse pas 4% due à l'oxydation de la surface et ce qui nous permet de dire que se sont des monocouches de MoN_x . Ces résultats montrent le contenu des éléments dans les revêtements en fonction de la température. Lorsque la température augmente la stoechiométrie des revêtements (N/Mo) diminue, ce

qui indique que les revêtements deviennent pauvres en azote et riche en molybdène. Cela nous permis de dire que les défauts (lacunes) sont occupées par les atomes de molybdène alors que l'occupation des sites par les atomes de l'azote diminuent. En outre, à haute température (400° C et 600° C) on observe que le rapport N/Mo est constant. Ozsdolay et al.[23] ont observé un comportement similaire, une diminution dans l'épaisseur et la composition des revêtements MoN_x de $x=1.25$ à 0.69 lorsque la température augmente de 600° C à 1000° C élaborés par pulvérisation réactive magnétron. Ils ont expliqué cela par la réduction de la concentration d'azote et les lacunes des atomes de molybdène dans le revêtement.

Pour voir l'évolution de la topographie des revêtements en fonction de la température nous avons réalisé des observations en microscopie à force atomique (AFM) pour les revêtements déposés à l'ambiante 25° C, à 400° C et 600° C.

La topographie de la surface est montrée sur la figure (3.13) en 2D et 3D. A l'ambiante la surface du dépôt présente une forme de dômes, et lorsque la température augmente on observe que la surface des revêtements deviens plus en plus fine. Cependant, la surface est caractérisée par des pics pointus avec une très faible rugosité RMS 0.31 et 0.42 nm respectivement. La rugosité des revêtements déduite de ces images est proche, il s'avère qu'elle n'évolue pas de façon significative à haute température.

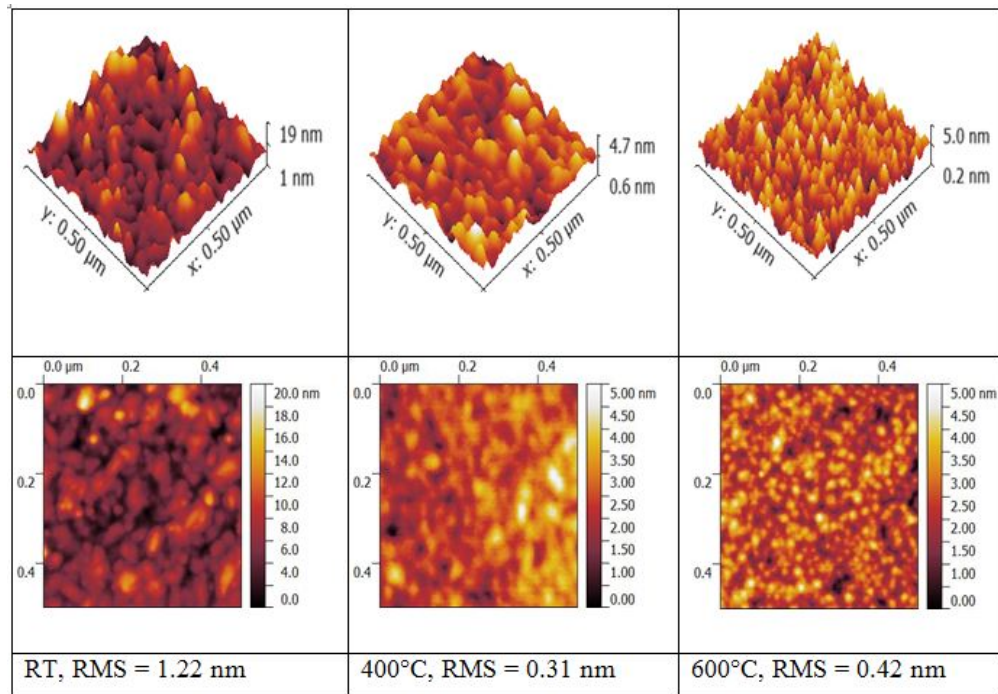


FIGURE 3.13: Images AFM de la topographie de surface de revêtements $\gamma - Mo_2N$ élaborés par pulvérisation magnétron à différentes températures en 2D et 3D avec les valeurs de la rugosité RMS.

3.3.2.1 Vitesse de dépôt

Dans la présente étude, nous allons présenter l'effet de la température sur la vitesse de croissance du revêtement $\gamma - Mo_2N$. La figure (3.14) présente la variation de la vitesse en fonction de la température de dépôt calculée par la mesure de l'épaisseur des revêtements et le temps de dépôt.

On observe que la vitesse de croissance, comprise entre 0.150 et 0.178 nm/s, varie peu avec la température, même si elle est légèrement plus faible à haute température qu'à température ambiante. On remarque une quasi-saturation de la vitesse lorsque la température augmente à 250° C, 400° C et 600° C, cette évolution est liée à la densification du revêtement à haute température. Cette variation de la vitesse peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. A la température ambiante, les adatoms arrivant au substrat n'ont pas suffisamment d'énergie pour diffuser. Cependant, la croissance du revêtement est effectuée en 3D qui donne effet sur la croissance de l'épaisseur du revêtement ainsi que la vitesse de dépôt. Alors qu'à haute température les adatoms ont suffisamment d'énergie pour diffuser sur la surface et la croissance s'effectue en 2D ce qui permet la densification du revêtement et ainsi l'épaisseur se diminue.

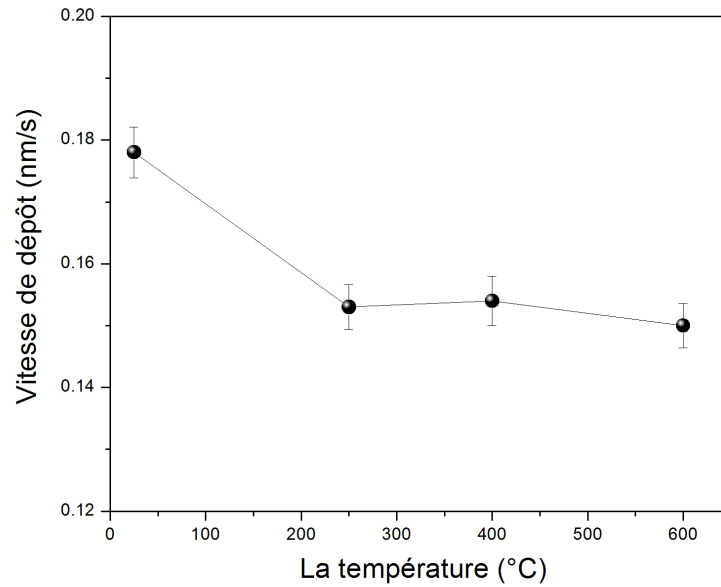


FIGURE 3.14: Vitesse de croissance en fonction de la température de dépôts.

Nous remarquons que la vitesse obtenue dans cette étude par la pulvérisation magnétron DC est nettement supérieure à celle obtenue par pulvérisation cathodique en mode RF qui était de l'ordre de 0.118 nm/s.

3.3.2.2 Structure et taille des grains

La figure (3.15) montre les diffractogrammes DRX en configuration $\theta/2\theta$ des revêtements de $\gamma - Mo_2N$ déposé à différente température, 25° C, 250° C, 400° C et 600° C sur un substrat de Si (001). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans une géométrie symétrique $\theta/2\theta$, avec un décalage sur θ de 0,5° afin d'atténuer l'intensité de la réflexion (004) du substrat de Si. La tension appliquée était de 40 kV et l'intensité du courant de 40 mA.

Les revêtements élaborés à température ambiante montrent deux pics pour $2\theta = 36.9^\circ$ et 42.4° correspondant aux réflexions des plans (111) et (200) de la phase $\gamma - Mo_2N$ en structure cubique à face centré (cfc). Ce résultat confirme ceux obtenus par EDS-WDS qui montraient que les revêtements sont stœchiométriques (Mo_2N).

Lorsque la température augmente, nous observons un pic de diffraction supplémentaire qui apparaît à $2\theta = 94^\circ$ et qui correspond à la réflexion de plan (400), on observe aussi la disparition du pic de diffraction (111). L'intensité du pic (200) augmente avec la température, ce qui caractérise une croissance orientée et que les revêtements présentent une texture (200) quasi-parfaite. On remarque que la largeur à mi hauteur du pic (200) décroît lorsque on passe de l'ambiante à 250° C, ce qui indique une croissance de taille de grain. Les grains tendent à croître de 11 nm à 15 nm avec leurs plans (200) parallèles à la surface pour des raisons de minimisation d'énergie de surface.

Au-delà de 250° et jusqu'au 600° on observe que la température n'influent pas sur la largeur à mi hauteur du pic (200), ce qui indique que la qualité cristalline est la même à haut température. Une autre information peut être déduite de déplacement progressif du pic attribué au plan (200) vers les grands angles 2θ en fonction de l'augmentation de la température de dépôt, il y a donc une diminution progressive de la distance inter-réticulaire et du paramètre de maille de la phase $\gamma - Mo_2N$ en fonction de la température. Ce déplacement peut être à l'origine de la relaxation des contraintes de compression dans les revêtements.

La figure (3.16) montre l'évolution de paramètre de maille et la taille des grains estimés par la formule de Scherrer en fonction de la température de dépôt. Le calcul de la taille des grains avec la configuration $\theta/2\theta$ utilisée dans cette étude,

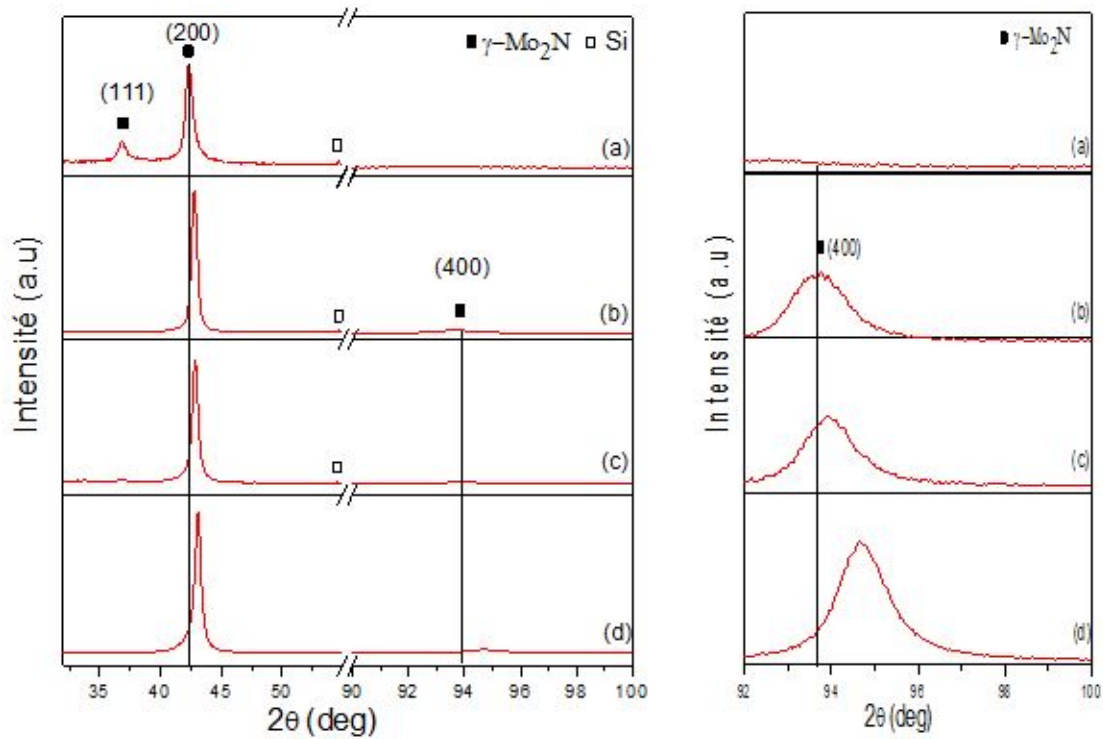


FIGURE 3.15: Diffractogrammes de rayons X $\theta/2\theta$ des revêtements $\gamma - Mo_2N$ à différentes températures, (a) 25° C, (b) 250° C, (c) 400° C et (d) 600° C, la pression total est $3.4 \times 10^{-3} mbar$.

est strictement lié aux dimensions du grain perpendiculaire à la surface du substrat. Cependant l'estimation a été réalisée dans le sens de croissance de la couche et on ne peut pas la comparer avec la taille des grains estimé à partir des images de l'AFM qui sont surfaciques.

Lorsque la température augmente, on observe que le paramètre de maille diminue et la taille des grains augmente, puis se stabilise aux environs de 15 nm. La diminution de paramètre de maille est liée à la relaxation des contraintes intrinsèques du revêtement Mo_2N accompagnée par la diminution des joints de grains. Ce comportement peut s'expliquer par le modèle de Hoffman qui se base sur les dimensions et les joints de grain pour expliquer la relaxation des contraintes dans les revêtements [32].

L'augmentation de la taille des grains peut s'expliquer en termes d'énergie apportée au revêtement au cours de sa croissance. En effet, les dépôts effectués à haute température induit une augmentation de la mobilité atomique, et favorise ainsi l'augmentation de la taille des grains. En revanche, la taille des grains obtenus à haute température 250° C, 400° C et 600° C n'est pas affectée par la variation de la température. Ces observations sont en accord avec les résultats publiés par

Ozsdolay [23] sur des revêtements de Mo-N préparé par pulvérisation magnétron et caractériser par différentes techniques de composition, structure et la densité atomique.

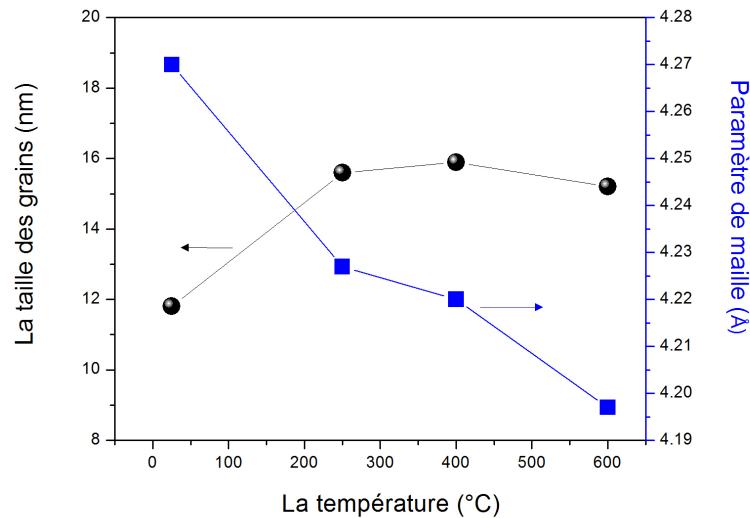


FIGURE 3.16: Évolution du paramètre de maille et taille des grains de la phase $\gamma - Mo_2N$ en fonction de la température à 3.4×10^{-3} mbar.

3.3.3 Caractérisation mécanique

3.3.3.1 La dureté et le module d'Young

Dans cette partie, les essais mécaniques ont été réalisés sur les couches de $\gamma - Mo_2N$ déposées sur des substrats de Si à l'ambiante et à 600° C. Dans le but d'étudier l'effet du substrat sur les propriétés mécanique du revêtement, les analyses de la nonindentation sont effectuées par imposition de la pénétration de l'indenteur à 50, 75, 100, 150 et 200 nm. En effet, les mesures charge-pénétration sont obtenues pour chaque profondeur et le module de Young est déterminé au cours de la décharge. La dureté et le module d'élasticité en fonction de la pénétration sont représentés dans la figure (3.17).

On remarque que la dureté et le module d'élasticité n'ont pas la même tendance de variation. Le module d'élasticité diminue lorsque la pénétration de la pointe augmente, ce qui traduit l'effet du substrat sur les propriétés mécaniques du revêtement (le substrat en silicium a des valeurs bien inférieures à celle du

revêtement déposé). Cependant, la contribution du substrat devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on augmente la profondeur de pénétration. Cela implique que la détermination des propriétés mécaniques d'un revêtement doit être envisagée uniquement pour de faibles profondeurs d'indentation devant l'épaisseur de la couche.

On observe que la dureté est quasiment constante à faible profondeur de pénétration allant de 50 à 150 nm pour les deux revêtements déposés à basse température et à 600° C, puis elle décroît à 23.8 et 26.5 GPa respectivement pour une pénétration de 200 nm, ce qui signifie que l'influence du substrat sur la dureté est inférieure à celle observée pour le module d'élasticité. Un effet similaire effet du substrat sur la dureté et le module de Young est rapporté dans la littérature [48], même pour des revêtements déposés par sol gel [?].

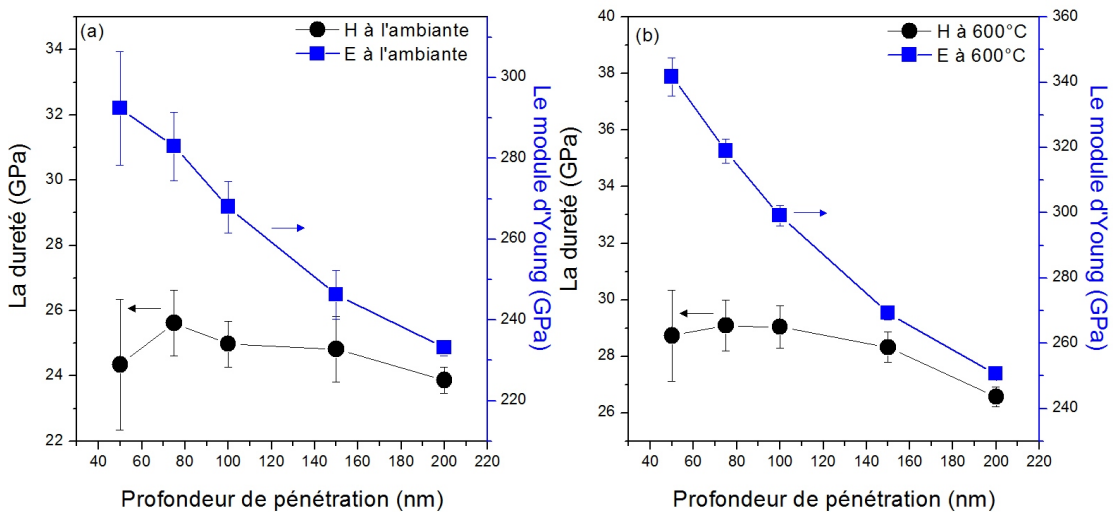


FIGURE 3.17: Évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de la phase $\gamma - Mo_2N$ déposée (a) à température ambiante et (b) à 600° C.

La figure (3.18) présente l'effet de la température de dépôt sur les propriétés mécaniques du revêtement Mo_2N . Nous observons que le revêtement déposé à 600° C présente de meilleures propriétés mécaniques que celui déposé à température ambiante. Ainsi, les conditions d'élaboration de ce revêtement sont utilisés dans la synthèse des multicouches.

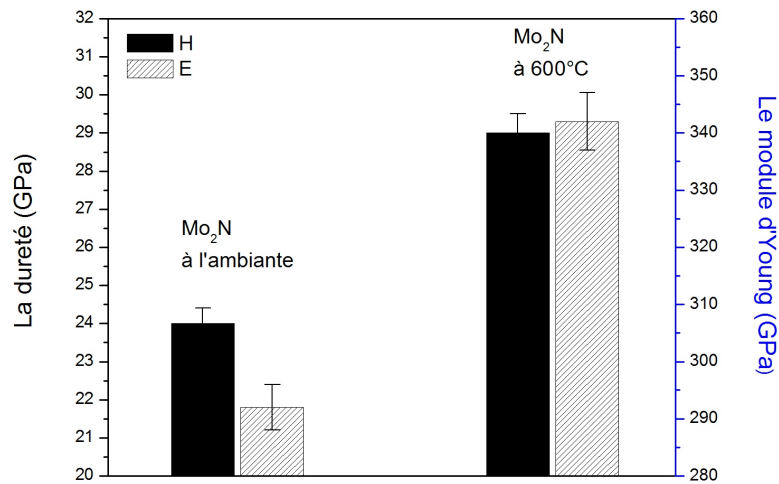


FIGURE 3.18: Évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la température de dépôt à la même profondeur de pénétration de l'indenteur 50 nm.

3.4 Effet de la puissance appliquée sur la cible

Dans cette partie on s'intéresse à l'influence de la puissance appliquée à la cible sur les propriétés structurales et microstructurales des revêtements. Trois valeurs de puissance ont été étudiées à 400° C et à une pression de travail 3.4×10^{-3} mbar par pulvérisation magnétron DC. Les conditions de dépôts sont données dans le tableau (3.6).

TABLE 3.6: les conditions expérimentales lors du dépôt de revêtement $\gamma - Mo_2N$

Paramètres	Valeurs		
La puissance (W)	130	200	300
La tension appliquée (-V)	507	537	580
La pression (mbar)	3.4×10^{-3}		
La température	400°C		
Débit de gaz d'argon (sccm)	25		
Débit de gaz d'azote (sccm)	20		
Tension d'autopolarisation de substrat (V)	-75		

Les mêmes conditions d'analyses EDS et WDS de la partie précédente sont utilisées pour déterminer la composition des revêtements. Les concentrations atomiques moyennes de Mo, N et O sont reportées dans le tableau (3.7).

TABLE 3.7: Composition chimique des revêtements de Mo_2N obtenus par WDS en fonction de température de dépôts.

La puissance appliquée (W)	La composition % atomique			N/Mo	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)
	Mo	N	O			
130	63.13	34.81	2.04	0.56	532	0.065
200	63.84	34.1	2.05	0.55	562	0.104
300	66.16	32.07	1.8	0.48	492	0.154

Ces résultats montrent la composition des revêtements en fonction de la puissance appliquée sur la cible de molybdène. Lorsque la puissance appliquée sur la cible de Mo augmente, le revêtement devient riche en molybdène et le ratio (N/Mo) diminue, ce qui est expliqué par l'augmentation du taux de pulvérisation. En effet, le rapport du revêtement à 300 W est proche à la composition Mo_2N et lorsque la puissance diminue à 200 et 130 W les revêtements obtenus sont surstœchiométrique en azote.

La mesure de l'épaisseur et l'observation de la microstructure des couches a été réalisée par le MEB (FEG) de marque JEOL 7001F-TTLS en coupe transverse. La figure (3.19) montre les microstructures obtenues lorsque la puissance varie de 130 à 300 W. Les durées de dépôt ont été choisies dans le but d'avoir une épaisseur de l'ordre de ~ 500 nm, on observe que les revêtements présentent une microstructure colonnaire ressemble à celle de la zone I donnée par le modèle de zone de structure de Thornton [5].

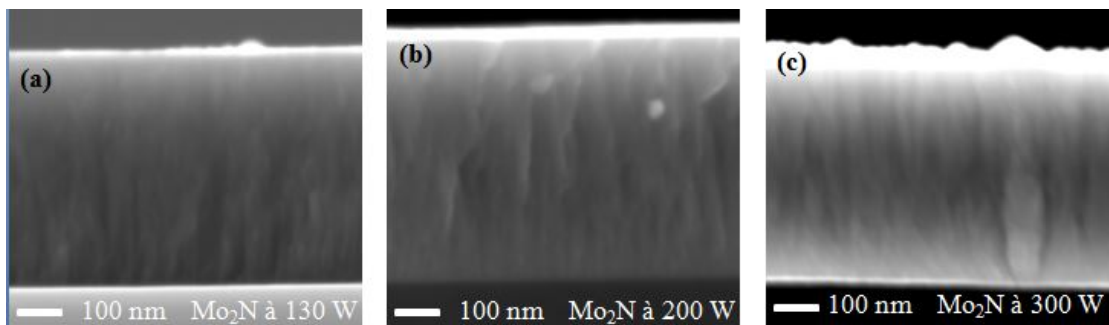


FIGURE 3.19: Image MEB à coupe transverse des revêtements $\gamma - Mo_2N$ pour différente valeur de puissance appliquée sur la cible (a) 130 W, (b) 200 W et (c) 300 W.

Nous avons effectués une étude morphologique par la microscopie à force atomique en mode (tapping). Dans la figure (3.20) on observe que la topographie de surface de nos dépôts est composée de nombreux petits dômes de taille nanométrique. A 300 W on observe que la taille des grains devient plus grande que celle

à 130 et 200 W. En effet, l'augmentation de l'énergie apportée au revêtement au cours du dépôt induit une augmentation de la mobilité atomique, et favorise ainsi l'augmentation de la taille des grains. Nous constatons que la taille des grains de la surface de nos revêtements dépend de la puissance appliquée sur la cible de Mo ainsi les couches présentent quelques nanoporosités. En revanche, la rugosité RMS des revêtements ne varie pas avec la puissance.

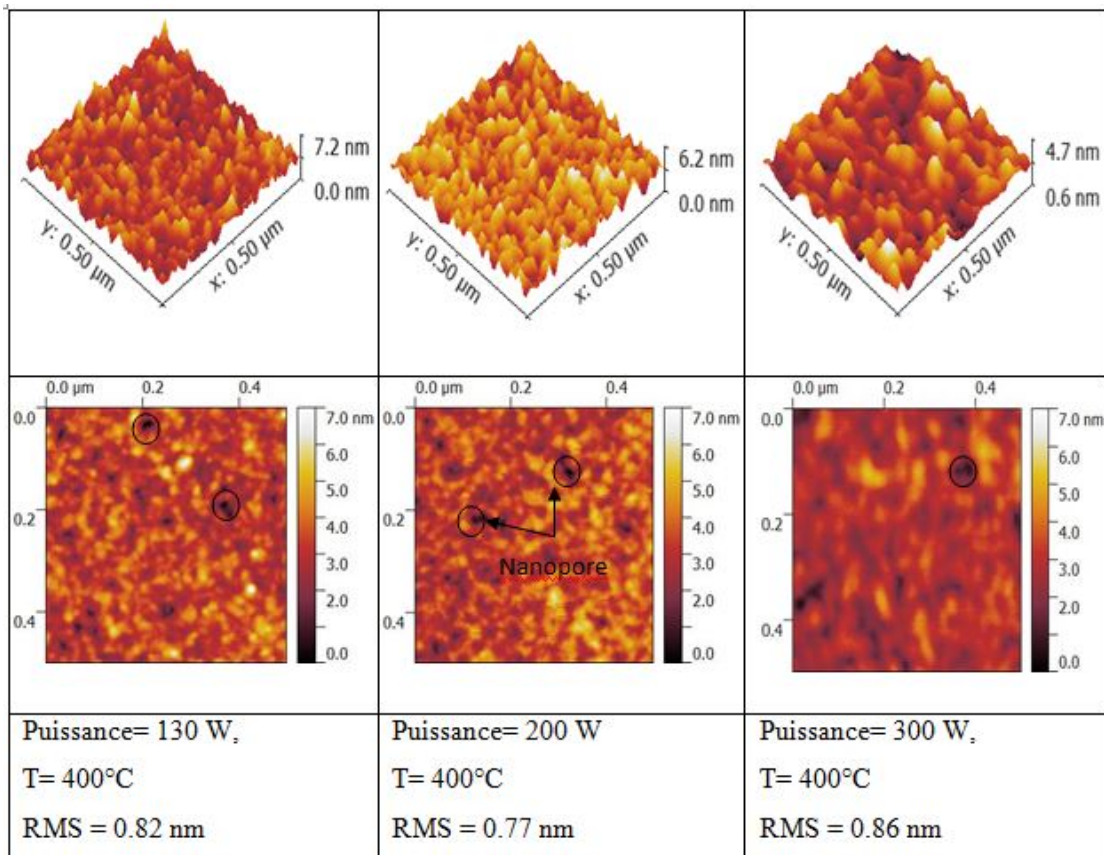


FIGURE 3.20: Images AFM de la topographie de surface des revêtements Mo_2N élaborés par pulvérisation magnétron à différentes puissances avec les valeurs de la rugosité RMS.

Les diffractogrammes des revêtements obtenus montrent l'existence de deux pics à des angles de $2\theta = 42.8^\circ$ et 94.1° . Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (200) et (400) de la phase $\gamma - Mo_2N$ respectivement [50]. D'autre part, les revêtements présentent une texture (200) quasi-parfaite. En effet, les grains tendent à croître avec leurs plans (200) pour des raisons de minimisation d'énergie de surface.

Lorsque la puissance augmente, Nous n'observons aucun décalage de la position du pic de diffraction (200) à $2\theta = 42.8^\circ$, signifiant que la distance inter-réticulaire et ainsi le paramètre de maille restent constants. On pourrait expliquer ça par l'état stationnaire de la contrainte, et que les contraintes attribués aux effets énergétique du bombardement de la couche en croissance « atomic peening » est négligeable dans dans cette gamme de puissance avec la technique de dépôt utilisée.

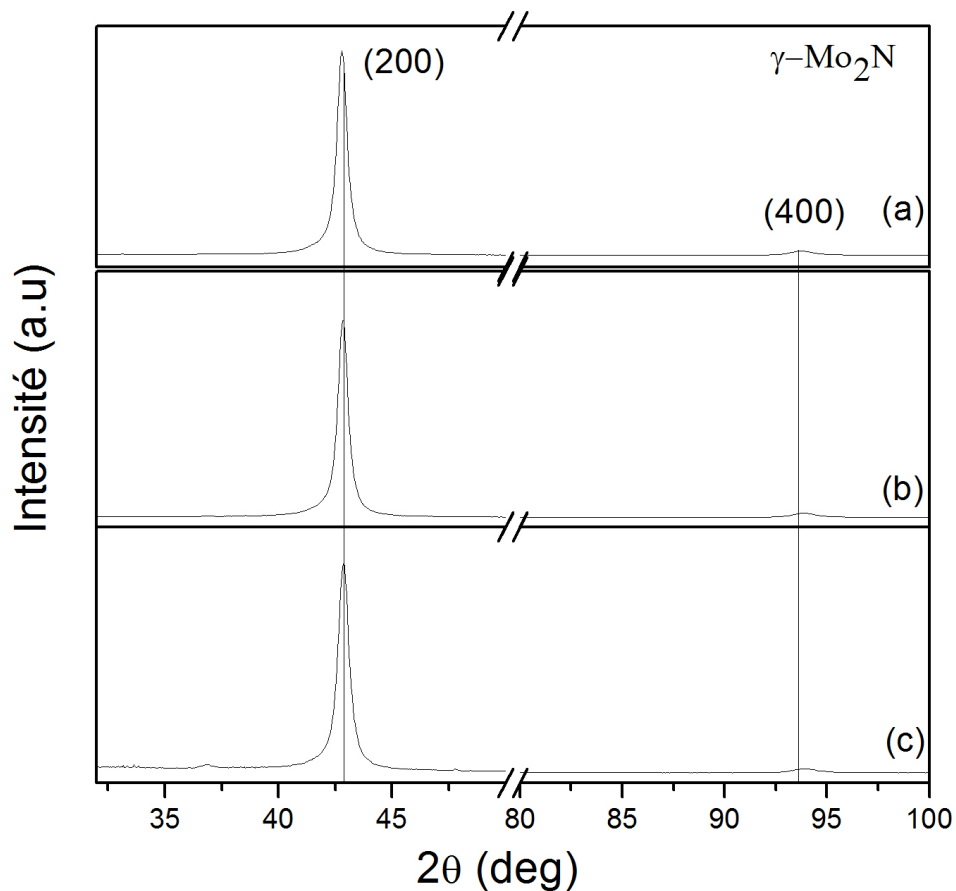


FIGURE 3.21: Diffractogrammes de rayons X $\theta/2\theta$ des revêtements $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ à différentes puissances, (a) 130 W, (b) 200 W et (c) 300 W, la pression total est 3.4×10^{-3} mbar.

3.5 Elaboration et caractérisation des revêtements Cr-N

Comme notre travail est focalisé sur les revêtements Mo-N et multicouche MoN/CrN, on s'intéresse dans cette partie à une brève étude sur le dépôt et caractérisation des revêtements de Cr-N. Le premier paramètre à étudier est l'effet de la pression partielle du gaz réactif dans le plasma. Après, nous présenterons une étude sur l'effet de la température sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements Cr-N.

3.5.1 Effet de la fraction $N_2/(Ar + N_2)$ sur les revêtements Cr-N

Dans cette partie, nous nous sommes basés sur des études antérieures dans lesquelles la concentration d'azote dans le plasma avait été étudiée; Les conditions de dépôts ont été choisies en tenant compte des travaux effectués dans le laboratoire LaBoMAP à Cluny sur des revêtements de nitrure de chrome [51].

Nous avons fait varier le ratio des gaz avec la cible de Cr pour deux rapports d'azote 20% et 30% dans le plasma. Les dépôts ont été effectués à la température ambiante avec une pression de travail de 5×10^{-3} mbar, c'est les pressions partielles d'argon et d'azote dans le plasma qui sont modifiées pour les deux revêtements. La densité de la puissance appliquée sur la cathode (cible de Cr) est de l'ordre de 5.1 W.cm^{-2} (la puissance réfléchie est nulle), la tension sur la cible été fixé à -900 volt. La cathode est soumise à un système de refroidissement où la température est considéré constante (25° C - 38° C). Le porte substrat n'a pas été polarisé durant les dépôts (mis au potentiel flottant). Les conditions de dépôts sont données dans le tableau 3.8.

TABLE 3.8: Les conditions de dépôts de CrN.

Echantillon	Pressions partielles d'azote ($\times 10^{-3}$ mbar)	Pression totale ($\times 10^{-3}$ mbar)	Puissance (W)	Tension de décharge (-V)	Durée (mn)
CrN 1	1.0 (20% N_2)	5	400	900	180
CrN 2	1.5 (30% N_2)	5	400	900	180

3.5.1.1 Caractérisations microstructurale et structurale

Pour déterminer la composition chimique des revêtements et les proportions massiques et atomiques des revêtements, des analyses EDS ont été effectuées avec la tension de 5 kV afin de pouvoir détecter les raies K_{α} = 0.392 et 0.525 keV des éléments légers N et O respectivement, et la raie L_{α} = 0.573 keV de Cr. Les analyses EDS sont effectuées en plusieurs points, en prenant la moyenne des valeurs mesurées et l'écart moyen pour l'estimation de l'erreur. Les concentrations atomiques moyennes de Cr, N et O sont reportées dans le tableau 3.9.

TABLE 3.9: Composition chimique des couches en fonction de pourcentage d'azote dans le plasma.

Echantillon	La composition % atomique			N/Cr	Epaisseur (μm)
	Cr	N	O		
CrN1	56.4	33	10.3	0.57	1.89
CrN2	46.7	46.4	6.8	0.99	1.97

Nous remarquons la présence des trois éléments Cr, N et O dans les deux revêtements à 20% et 30% d'azote dans le plasma. Néanmoins, nous observons un taux d'oxygène important à 20% d'azote avec un rapport de N/Cr au voisinage de ~ 0.5 , en plus les analyses de diffraction des rayons X pour ce revêtement montre un spectre qui ne correspond pas exactement à la phase Cr_2N ce qui nous permet de dire qu'il est probablement liée à un revêtement d'oxy-nitride de chrome. Lorsque la fraction d'azote augmente dans le plasma le revêtement devient riche en azote, le taux d'oxygène diminue et la concentration de chrome est presque constante. D'après les résultats obtenus de diffraction des rayons X et le rapport N/Cr qui vaut à 1, cela nous permet de dire que c'est un revêtement de CrN.

Un microscope électronique à balayage a été utilisé pour mesurer l'épaisseur et observer la microstructure des revêtements, après le clivage du silicium grâce à une pointe diamant nous avons effectués des coupes transverses. Les épaisseurs observées des dépôts à 20% et 30% sont 1.89 et 1.97 μm respectivement, ce qui signifie que la vitesse de dépôt est presque constante malgré l'augmentation de la concentration d'azote dans le plasma.

La figure (3.22) montre les microstructures obtenues des deux revêtements à 20 et 30% d'azote dans le plasma. On observe que les revêtements présentent une

croissance de microstructure colonnaire et fibreuse, qui est semblable à la zone I donnée par le modèle de zone de structure de Thornton [5]. Les colonnes du revêtement à 20% sont plus dense que celle à 30%. Cependant, la concentration d'azote dans le revêtement influe sur la croissance. Le rapport (T_s/T_f) de la température de dépôt à la température de fusion de revêtement CrN (1050° C) est inférieur à 0.1, dans cette gamme la diffusion des adatoms sur la surface de substrat est très limitée et commence à créer des îlots qui vont croître et former des colonnes. Le revêtement à 30% d'azote présente des colonnes qui s'étendent sur l'épaisseur totale du revêtement. Les images de la topographie obtenues montrent que la surface des deux revêtements est très sensible à la pression partielle d'azote figure (3.22). A 20% une surface de forme de choux-fleur est observée, par contre à 30% la surface de CrN est constituée de grains à facettes de forme tétraédrique qui signifie un changement dans la structure cristalline de revêtement. Shi et al. [52] ont observé une transformation microstructurale de la forme fibres à colonnes lorsque la concentration d'azote augmente dans le revêtement CrN_x , accompagné par un changement de structure hexagonale à cubique face centré.

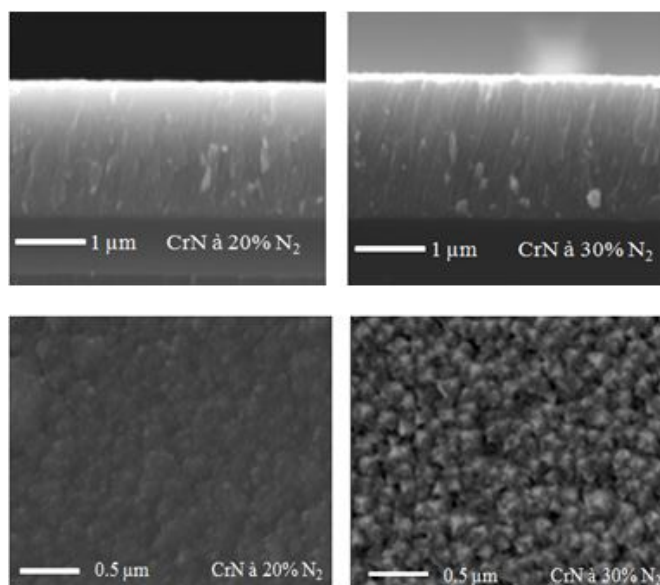


FIGURE 3.22: Images MEB en coupe transverse et en surface des revêtements Cr-N obtenus à 20% et 30% d'azote dans le plasma.

Après avoir déterminé la composition ainsi que la morphologie des couches, nous nous sommes intéressés à leur structure cristalline. Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un tube de cuivre. Les spectres ont été enregistrés dans une géométrie en incidence rasante, avec un angle d'incidence

de 2° afin d'éviter l'effet du substrat de Si. La figure (3.23) montre les diffractogrammes DRX caractéristiques des revêtements de CrN déposés à différentes concentrations d'azote dans le plasma 20% et 30% sur un substrat de Si (001).

La couche déposée à 20% d'azote dans le plasma présente un large pic à $2\theta = 39.7^\circ$ qui probablement correspond au plan cristallin (002) dû à la formation des nanocristaux de la phase Cr_2N hexagonale (fiche ICDD 00-035-0803) [52]. Lorsqu'on introduit 30% d'azote dans le plasma, on observe d'autres pics qui s'apparaissent à $2\theta = 38.06^\circ, 43.82^\circ, 64.01^\circ$ et 76.66° correspondants aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de CrN (fiche ICDD 01-076-2494). On observe que les positions des pics de diffraction de cette phase sont décalées vers les grands angles, ce décalage est lié à un rétrécissement des distances interréticulaires qui peuvent être expliqué par un état de contrainte en tension. En outre, la mesure de la contrainte par la méthode décrite dans le chapitre II donne une valeur de 578 MPa, qu'est en accord avec ce décalage.

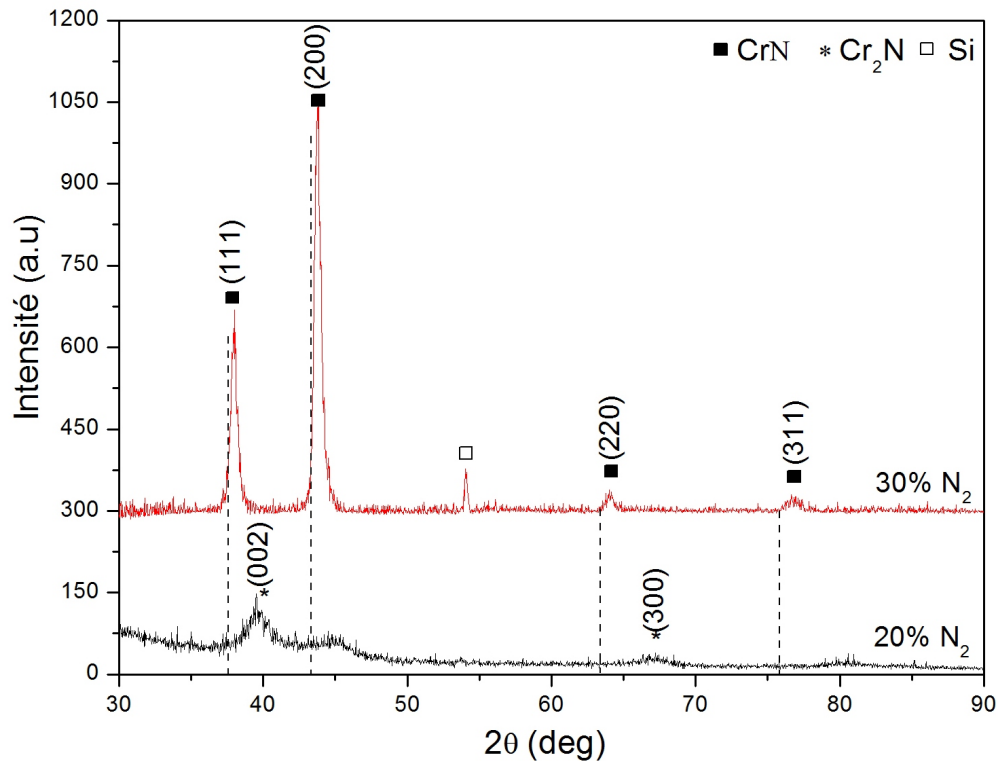


FIGURE 3.23: Diffractogrammes de rayons X obtenus pour un pourcentage d'azote dans le plasma à 20% et 30%.

3.5.1.2 Caractérisation mécanique

Des essais mécaniques ont été réalisés sur les couches Cr-N par nanoindentation en mode CSM sur des substrats de Si. En effet, les conditions d'analyses (charge et vitesse de pénétration) ont été choisies dans le but de différencier les caractéristiques du revêtement de celle du substrat. La réponse des revêtements (charge-pénétration) pour les deux fractions d'azote dans le plasma 20% et 30% montre que les propriétés mécaniques dépendent de la composition chimique des revêtements figure (3.24). Mo et Zhu [53] ont rapportés que les revêtements de nitrure de chrome élaboré par évaporation par arc cathodique sous vide présentent les meilleurs propriétés mécanique dans les conditions optimale suivant ; la pression partielle d'azote 10^{-3} mbar, polarisation de -100 V de substrat et sans le préchauffage.

Le même modèle utilisé dans la partie précédente (Oliver et Pharr) a été utilisé pour déterminer les valeurs de la dureté et du module élastique. Nous observons que la dureté et le module d'élasticité évoluent de la même manière en fonction de la composition chimique, diminuent de 15 GPa et 178 GPa à 5 GPa et 128 GPa respectivement. Cette variation et non seulement expliquée par la composition chimique, mais aussi par la variation de la contrainte de tension qui augmente de 178 MPa à 578 MPa calculé par la formule de Stoney. En outre, le revêtement à 20% d'azote montre une microstructure dense et compacte par rapport à celle du revêtement à 30% d'azote, ce qui constitue un milieu résistant à la déformation ainsi une dureté et un module élastique élevés. Le revêtement à 30% présente des intercolonnes (joints de grains) assez larges, ce qui entraîne des zones de craquage et de fissuration dans la couche, et par conséquent la dureté et le module de Young diminuent.

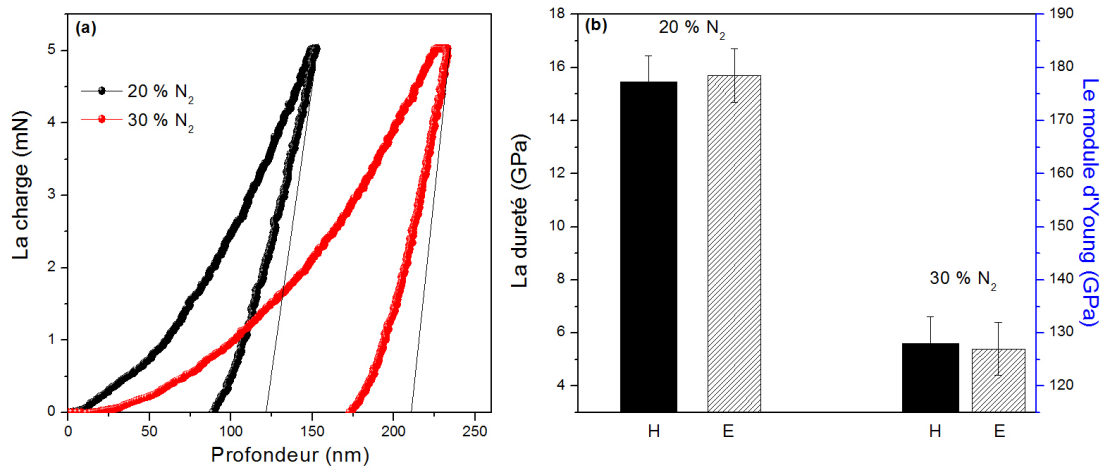


FIGURE 3.24: (a) La courbe charge-pénétration et (b) l'évolution de la dureté et du module d'élasticité à 20% et 30% d'azote dans le plasma.

3.5.2 Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur le revêtement CrN, deux dépôts sont effectués à 400° C et 600° C par pulvérisation cathodique magnétron DC. Ensuite, une caractérisation structurale, microstructurale et mécanique des revêtements a été réalisée afin de sélectionner les revêtements utilisés dans l'élaboration des multicouches. Le tableau (3.11) résume les principales paramètres de dépôt.

TABLE 3.10: les conditions expérimentales lors du dépôt de revêtement *CrN*

Paramètres	Valeurs
La pression (mbar)	3×10^{-3}
La puissance (W)	200
La tension appliquée (V)	-487
La température (° C)	400° C et 600° C
Débit de gaz d'argon (sccm)	20
Débit de gaz d'azote (sccm)	20
Tension d'autoplolarisation de substrat (V)	-70

3.5.2.1 Caractérisation structurale et microstructurale

Un microscope électronique à balayage (FEG) de marque JEOL 7001F-TTLS à été utilisé pour caractériser nos dépôts. Après clivage des échantillons, des photographies en coupe transverse ont permis de mesurer l'épaisseur des couches et de voir l'évolution de la microstructure à différentes températures.

La figure (3.25) montre les microstructures obtenues pour les deux dépôts de CrN à 400° C et 600° C. L'épaisseur visée lors de ses dépôts est d'environ 500 nm en faisant varier le temps de dépôt. On observe un effet de la température sur la microstructure des revêtements : Les deux revêtements déposés à 400° C et 600° C présentent une microstructure colonnaires semblable à celle de la zone II donnée par le modèle de zone de structure de Thornton [5]. La largeur des colonnes à 600° C semble être plus grande que celle à 400° C. Cependant, le revêtement à 400° C présente des colonnes fines, denses et compactes figure 3.25(a), alors que le revêtement à 600° C présente des colonnes séparées par des joints de grains bien définis sur l'épaisseur totale de la couche fig. 3.25(b). En effet, cette différence de microstructure est attribuée à l'effet de la température sur la croissance. La température influe sur la mobilité des adatoms ainsi sur la taille des colonnes.

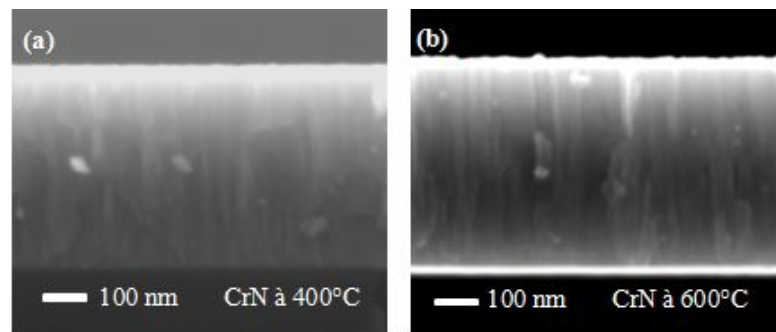


FIGURE 3.25: Images MEB montrant une coupe transverse des revêtements CrN pour deux valeurs de température de dépôt (a) 400° C et (b) 600° C.

Des analyses EDS ont été effectuées avec une tension de 10 kV afin de déterminer l'intensité des raies K_{α} pour le chrome (5.411 keV), l'azote (0.392 keV) et l'oxygène (0.524 keV). Les analyses EDS sont effectuées en plusieurs points, les concentrations atomiques moyennes de Cr, N et O sont reportées dans le tableau 3.11.

Nous observons l'existence des deux éléments Cr et N avec un faible taux d'oxygène qui ne dépasse pas 1.53% due à l'oxydation de la surface, ce qui nous

TABLE 3.11: Composition chimique des couches en fonction de pourcentage d'azote dans le plasma.

Température de dépôt	La composition % atomique			N/Cr	Vitesse de dépôt (<i>nm/s</i>)
	Cr	N	O		
400° C	48.22	51.69	0.09	1.07	0.11
600° C	47.75	50.72	1.53	1.06	0.10

permet de dire que les revêtements obtenus sont des couches de CrN_x . Ces résultats montrent la composition des revêtements en fonction de la température. On remarque que la composition est presque la même lorsque la température augmente.

La topographie de la surface est montrée sur la figure (3.26) en 2D et 3D. La surface des dépôts présente des grains de forme de nodules orientés dans différentes directions (distribution aléatoire), quelques nonoporosités sont observée à 400° C et lorsque la température augmente à 600° C elles diminuent.

La rugosité des revêtements déduite de ces images est proche 3.45 à 3.95 nm respectivement, il s'avère qu'elle n'évolue pas de façon significative à haute température.

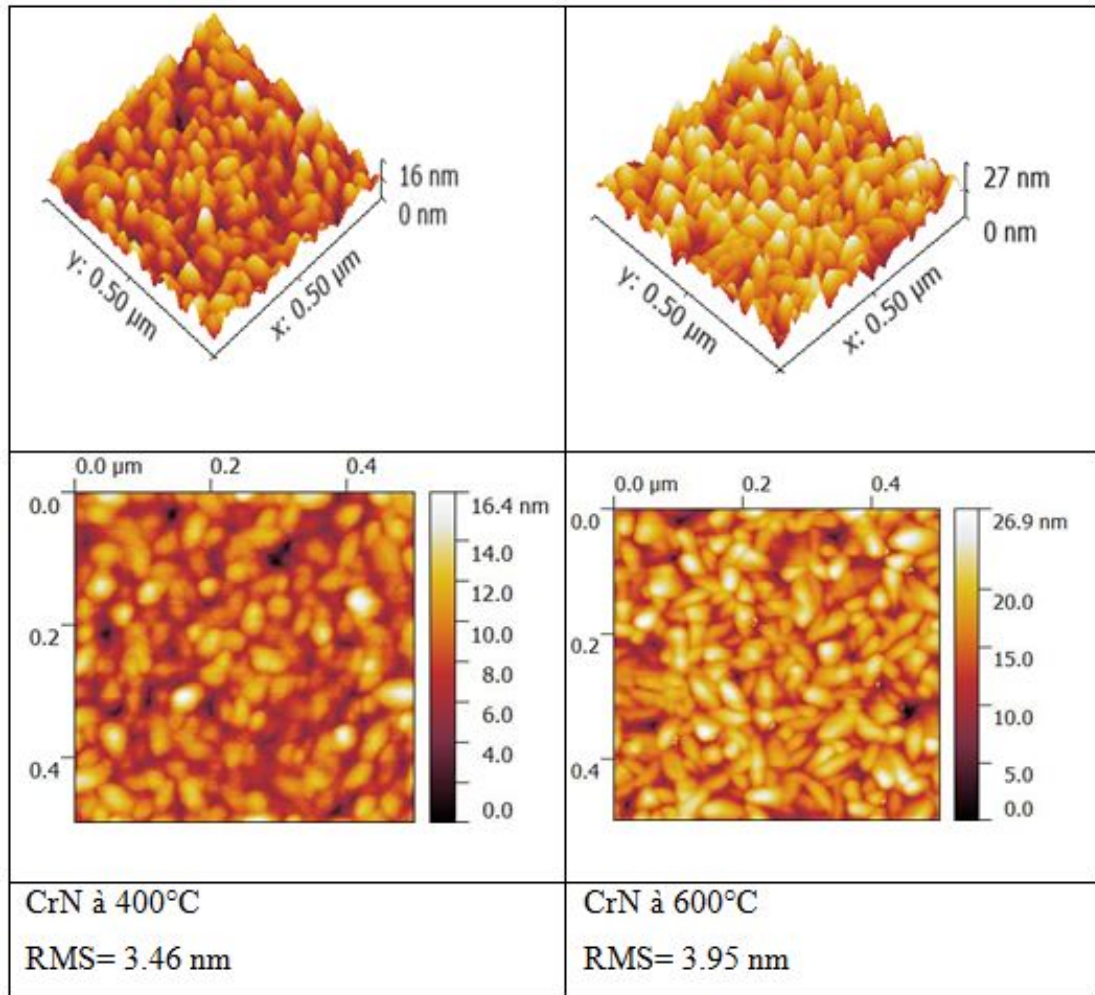


FIGURE 3.26: Images AFM de la topographie de surface en 2D et 3D de revêtements CrN élaborés par pulvérisation magnétron à 400° C et 600° C avec les valeurs de la rugosité RMS.

La figure (3.27) montre les diffractogrammes DRX en configuration $\theta/2\theta$ des revêtements de CrN déposé à 400° C et 600° C sur un substrat de Si (001). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions utilisant le diffractomètre BRUKER D8.

On observe des pics à $2\theta = 37.42^\circ$ ($a = 4.157$), 43.46° ($a = 4.16$), 63.47° et 76.02° de la structure cubique CrN qui correspond aux plans cristallographiques (111), (200), (220) et (311) respectivement (fichier JCPDF 01-076-2494) [54]. Cette phase est obtenue pour un pourcentage d'azote de 50% (ratio des débits de gaz). En effet, ces couches sont bien cristallisées selon les orientations (111), (200) et (220). On observe ici que la position des pics est un peu décalé vers les plus petits angles de 2θ par rapport à celle donnée dans la référence, donc des distances interréticulaires

plus grandes. Ceci peut être s'expliquer par un état de contrainte de compression, le rapport N/Cr est au voisinage de 1 qui est vérifié par WDS.

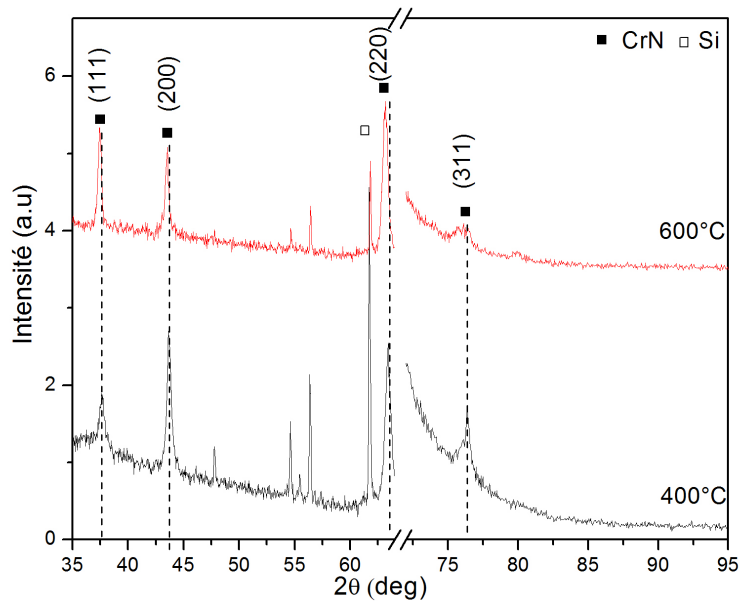


FIGURE 3.27: Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les deux revêtements de CrN à 400° C et 600° C

3.5.2.2 Caractérisation mécanique

La figure (3.28) présente l'évolution du module d'élasticité et de la dureté du revêtement CrN déposé à 600° C en fonction de la pénétration de l'indenteur pour différentes profondeurs 50, 75, 100, 150 et 200 nm. En effet, le même comportement de module d'élasticité observé précédemment avec le revêtement Mo_2N est trouvé avec le revêtement de CrN. Il diminuent lorsque la pénétration de la pointe augmente ce qui traduit l'effet du substrat sur les propriétés mécaniques du revêtement (le substrat en silicium a des valeurs bien inférieures à celle du revêtement déposé CrN). Cependant, la contribution du substrat devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on augmente la profondeur de pénétration. Dans ce contexte, malgré l'effet remarquable du substrat sur le module d'élasticité de nos revêtements de faible épaisseur, la nonindentation reste la technique utilisée et indispensable pour la caractérisation des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young).

Par ailleurs, on observe une légère croissance de la dureté quand la pénétration augmente ensuite elle se stabilise entre 19 et 20 GPa à la pénétration 150 et 200

nm respectivement. Ces valeurs sont assez grandes par rapport à la dureté trouvée par Wang 17.5 GPa [55].

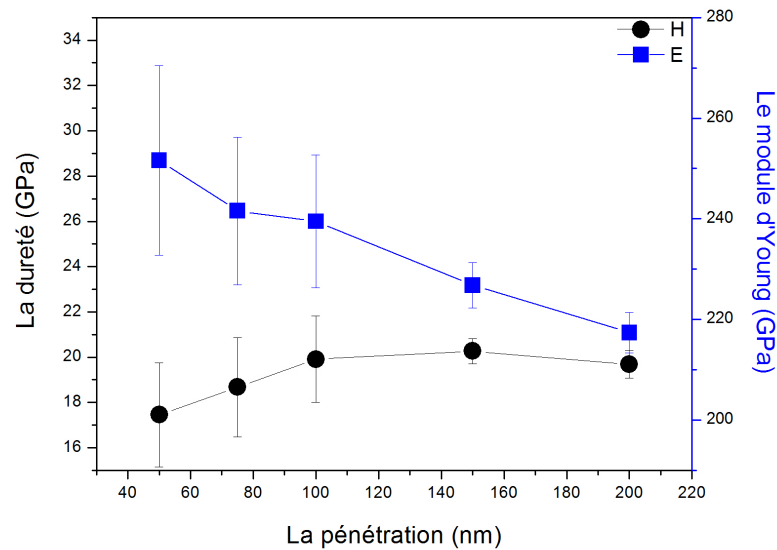


FIGURE 3.28: Evolution de la dureté et le module d'élasticité en fonction de la profondeur du revêtement CrN déposé à 600°C.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des conditions de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron sur les différentes propriétés structurales et mécaniques des revêtements Mo-N et Cr-N. Nous avons montré que les différentes propriétés des revêtements sont sensiblement affectées par la fraction d'azote (gaz réactif) dans le plasma et la température de dépôt.

- L'analyse structurale montre que la fraction d'azote dans le plasma est le seul paramètre qui affecte la structure des deux revêtements Mo-N et Cr-N. Pour les revêtements Mo-N, de 20% à 40% de l'azote la phase $\gamma - Mo_2N$ est la phase dominante, et lorsque en atteint 50% de N_2 dans le plasma la coexistence des deux phases $\delta - MoN$ (hexagonale) et B1-MoN (cubique) sont obtenus. Tandis que, le revêtement de Cr-N seul la structure cubique à 30% d'azote est trouvée.
- L'évolution de la dureté, le module d'Young, ainsi que la contrainte sont quantitativement expliquée par la variation des propriétés structurales et microstructurales en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma.
- A haute température les deux revêtements sont cristallisés en structure cubique

à faces centrés. En effet, le revêtement Mo_2N présente une orientation préférentielle quasi parfaite selon le plan (200). Tandis que, le revêtement CrN présente une structure polycristalline et une rugosité assez grande de celle de Mo_2N ($RMS \sim 3.5nm$).

- Tous les revêtements obtenus sont constitués des colonnes prenant naissance à l'interface substrat/revêtement et leur croissance est affectée par les conditions de dépôt et l'effet d'ombrage.
- Le revêtement de Mo_2N déposé à haute température est caractérisé par une dureté et un module d'élasticité de 29 GPa et 342 GPa respectivement, plus élevé que celui du revêtement déposé à basse température 24 GPa et 292 GPa, respectivement. Ainsi, la surface du revêtement déposé à 600° C est caractérisé par une faible rugosité $RMS < 1$ nm (surface lisse).
- Le revêtement CrN déposé à 600° C est caractérisé par une dureté et un module d'élasticité de 17.5 GPa et 251 GPa respectivement pour une pénétration de 50 nm.

Bibliographie

- [1] V. P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, M. Bhatnagar, "Deposition of molybdenum nitride thin films by r.f reactive magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 79, pp. 50-54, 1996.
- [2] I. Rahil, "Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron", Thèse de Doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, 2013.
- [3] D. Depla, R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering : Part I : the influence of ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, pp. 184-189, 2004.
- [4] D. Depla, S. Mahieu, *Reactive sputter deposition* : Springer, 2008.
- [5] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, pp. 666-670, 1974.
- [6] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirwegh, P. Ghekiere, R. De Gryse, "Monte Carlo simulation of the transport of atoms in DC magnetron sputtering", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 243, pp. 313-319, 2006.
- [7] A. Besnard, N. Martin, C. Millot, J. Gavaille, and R. Salut, *Materials Science and Engineering*, vol. 12, p. 012015, 2010.
- [8] B. Bouaouina, A. Besnard, S. Abaidia, F. Haid, "Residual stress, mechanical and microstructure properties of multilayer Mo_2N/CrN coating produced by RF Magnetron discharge", *Applied Surface Science*, 2016.
- [9] J. Venables, *Introduction to surface and thin film processes* : Cambridge University Press, 2000.

- [10] D. Depla, R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering : Part II : the influence of chemisorption and gettering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, pp. 190-195, 2004.
- [11] J. Park and Y.-C. Kang, "Surface characterization of Mo oxynitride films obtained by RF sputtering at various N_2 ratios", *Metals and Materials International*, vol. 19, pp. 55-60, 2013.
- [12] M. Bereznaï, Z. Tóth, A. P. Caricato, M. Fernández, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci, P. M. Nagy, "Reactive pulsed laser deposition of thin molybdenum- and tungsten-nitride films", *Thin Solid Films*, vol. 473, pp. 16-23, 2005.
- [13] S. Berg, T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes", *Thin Solid Films*, vol. 476, pp. 215-230, 2005.
- [14] M. Urgan, O. L. Eryilmaz, A. F. çakir, E. S. Kayali, B. Nilufer, Y. Isik, "Characterization of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique", *Surface and Coatings Technology*, vol. 94-95, pp. 501-506, 1997.
- [15] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. Jauberteau, P. Carles, "Molybdenum Nitride Films : Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties", *Coatings*, vol. 5, pp. 656-687, 2015.
- [16] H. Ihara, N. Terada, K. Senzaki, M. Hirabayashi, Y. Kimura, R. Uzuka, F. Kawashima, M. Akimoto, H. Kezuka, "Synthesis of MoN and RuN by active nitrogen sputtering", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 23, pp. 1011-1013, 1987.
- [17] H. Jehn, P. Ettmayer, "The molybdenum-nitrogen phase diagram", *Journal of the Less Common Metals*, vol. 58, pp. 85-98, 1978.
- [18] A. J. Perry, A. W. Baouchi, J. H. Petersen, S. D. Pozder, "Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 54-55, Part 1, pp. 261-265, 1992.
- [19] G. Linker, H. Schmidt, C. Politis, R. Smithey, P. Ziemann, "Magnetic susceptibility and defect structure of B1 phase MoN sputtered films", *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 16, p. 2167, 1986.
- [20] L. Stöber, J. P. Konrath, S. Krivec, F. Patocka, S. Schwarz, A. Bittner, M. Schneider, U. Schmid, "Impact of sputter deposition parameters on molybdenum nitride thin film properties", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 25, p. 074001, 2015.

- [21] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, "Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates", *Thin Solid Films*, vol. 197, pp. 117-128, 1991.
- [22] K. Inumaru, K. Baba, S. Yamanaka, "Structural distortion and suppression of superconductivity in stoichiometric B1MoN epitaxial thin films", *Physical Review B*, vol. 73, p. 052504, 2006.
- [23] B. Ozsdolay, K. Balasubramanian, D. Gall, "Cation and anion vacancies in cubic molybdenum nitride", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 705, pp. 631-637, 2017.
- [24] N. Koutná, D. Holec, O. Svoboda, F. F. Klimashin, P. H. Mayrhofer, "Point defects stabilise cubic Mo-N and Ta-N", *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 49, p. 375303, 2016.
- [25] E. Donovan, G. Hubler, M. Mudholkar, L. Thompson, "Ion-beam-assisted deposition of molybdenum nitride films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 66, pp. 499-504, 1994.
- [26] P. Hones, R. Sanjines, F. Lévy, "Characterisation of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 94-95, pp. 398-402, 1997.
- [27] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, H. Hentzell, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II : Morphology and structure", *Thin Solid Films*, vol. 105, pp. 367-384, 1983.
- [28] F. Levy, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjines, M. Diserens, C. Wiemer, "Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides", *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 284-290, 1999.
- [29] J. E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings", *Thin Solid Films*, vol. 128, pp. 21-44, 1985/06/14 1985.
- [30] C. V. Thompson, "Grain growth in thin films", *Annual review of materials science*, vol. 20, pp. 245-268, 1990.
- [31] W. Nix, B. Clemens, "Crystallite coalescence : A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films", *Journal of materials research*, vol. 14, pp. 3467-3473, 1999.
- [32] R. Hoffman, "Stresses in thin films : The relevance of grain boundaries and impurities", *Thin Solid Films*, vol. 34, pp. 185-190, 1976.
- [33] E. Chason, B. Sheldon, L. Freund, J. Floro, S. Hearne, "Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films", *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 156103, 2002.

- [34] A. J. Detor, A. M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, A. Hamza, "Stress and microstructure evolution in thick sputtered films", *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 2055-2065, 2009.
- [35] R. Kouitat-Njiwa, J. von Stebut, "Boundary element numerical analysis of elastic indentation of a sphere into a bi-layer material", *International journal of mechanical sciences*, vol. 45, pp. 317-324, 2003.
- [36] R. Saha, W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation", *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 23-38, 2002.
- [37] P. J. Rudnik, M. E. Graham, W. D. Sproul, "High rate reactive sputtering of MoNx coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, pp. 293-297, 1991.
- [38] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of materials research*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [39] P. Hones, N. Martin, M. Regula, F. Lévy, "Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films", *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, p. 1023, 2003.
- [40] V. P. Anitha, S. Vitta, S. Major, "Structure and properties of reactively sputtered Mo₂N hard coatings", *Thin Solid Films*, vol. 245, pp. 1-3, 1994.
- [41] S. T. Oyama, "Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 96, pp. 442-445, 1992.
- [42] P. Etienne, J. Phalippou, R. Sempere, "Mechanical properties of nanocomposite organosilicate films", *Journal of materials science*, vol. 33, pp. 3999-4005, 1998.
- [43] L. Belec, Y. Joliff, "Mechanically affected zone in AFM force measurements — Focus on actual probe tip geometry", *Materials and Design*, vol. 104, pp. 217-226, 2016.
- [44] J. Adamcik, A. Berquand, R. Mezzenga, "Single-step direct measurement of amyloid fibrils stiffness by peak force quantitative nanomechanical atomic force microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 193701, 2011.
- [45] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of materials research*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.
- [46] T. Tsui, G. Pharr, "Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates", *Journal of materials research*, vol. 14, pp. 292-301, 1999.

- [47] A. Bolshakov, G. Pharr, "Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques", *Journal of materials research*, vol. 13, pp. 1049-1058, 1998.
- [48] K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N. E. C. Sari, "A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 213-221, 2009/11/02/ 2009.
- [49] B. D. Fabes, W. C. Oliver, "Mechanical properties of sol-gel coatings", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 121, pp. 348-356, 1990/05/01/ 1990.
- [50] A. Gilewicz, B. Warcholinski, "Deposition and characterisation of Mo₂N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 279, pp. 126-133, 2015.
- [51] A. Zairi, "Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques", Thèse de doctorat, 2013.
- [52] Y. Shi, S. Long, L. Fang, F. Pan, H. Liao, "Effects of N₂ content and thickness on CrN_x coatings on Mg alloy by the planar DC reactive magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 6515-6524, 2009.
- [53] J. L. Mo, M. H. Zhu, "Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 7627-7634, 2009.
- [54] J. Lin, Z. L. Wu, X. H. Zhang, B. Mishra, J. J. Moore, W. D. Sproul, "A comparative study of CrN_x coatings synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1887-1894, 2009.
- [55] Q. Wang, F. Zhou, C. Wang, M.-F. Yuen, M. Wang, T. Qian, M. Matsumoto, J. Yan, "Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and a-C:H coatings in simulated body fluid", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 158, pp. 74-81, 2015.

Chapitre 4

Elaboration et caractérisation des multicouches Mo_2N/CrN

4.1 introduction

Comme il a été rapporté au chapitre I, les propriétés des multicouches sont fortement dépendantes de plusieurs paramètres, ainsi l'utilisation de revêtements multicouches qui combinent les propriétés attractives de chaque couche est une idée utilisée dans le secteur technologique [1, 2], de nombreuses études sont effectuées sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, par contre peu d'études sur les propriétés mécaniques des multicouches et superréseaux [3]. Cependant, des travaux effectués sur des multicouches déposées par différentes techniques PVD [3-5] ont permis de démontrer que l'épaisseur de la période et le nombre des interfaces dans les multicouches jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques.

Dans ce dernier chapitre, nous présentons une étude comparative des propriétés physico-chimiques, et mécaniques des films de CrN, Mo_2N et multicouches CrN/Mo_2N dans le but d'identifier l'effet de la température, l'épaisseur de la période et le nombre d'interfaces sur les propriétés structurales et mécaniques. Afin de les comparer avec les propriétés des revêtements, de nitrure de molybdène et de nitrure de chrome, Mo_2N et CrN.

4.2 Dépôt des multicouches CrN/Mo_2N à température ambiante

Les dépôts ont été réalisés dans un système Nordiko 3500 de laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) décrit précédemment à température ambiante et à une pression de travail constante 5×10^{-3} mbar. Après l'optimisation du ratio des gaz dans le plasma pour la composition chimique de Mo_2N et CrN , nous avons fixé le ratio P_{N_2}/P_T à 30% d'azote afin d'avoir des multicouches de Mo_2N et CrN sans rupture du vide. A cause de la difficulté de contrôle du débit de gaz réactif, le ratio d'azote dans le plasma et la température sont identiques pour les deux monocouches (30% N_2). Nous avons fixé la puissance, la tension de polarisation des cible selon l'optimisation que nous avons effectuées dans le chapitre III pour chaque composé Mo_2N et CrN. La vitesse de croissance déduite était 0.11 nm/s et 0.19 nm/s respectivement, et pendant le dépôt des caches de cible réglés automatiquement nous permette de garantir l'empilement des couches.

Avant chaque dépôt une couche d'adhésion de chrome est déposée d'une épaisseur de quelques nanomètres (couche d'accrochage). Le porte substrat n'a pas été polarisé durant les dépôts. Les conditions choisies pour chaque cible Mo et Cr sont données dans le tableau (4.1).

TABLE 4.1: Les conditions de dépôt des multicouche CrN/Mo_2N .

Paramètres	Cible de Mo	Cible de Cr
La puissance (W)	300	400
La tension de décharge RF (-V)	800	900
La pression (mbar)	5×10^{-3}	
La Pression partielles de l'azote (mbar)	1.5×10^{-3}	
La température	23° C- 36° C	
Vitesse de dépôt (nm/s)	0.15	0.10

Avant chaque dépôt, de l'argon pur est introduit pour nettoyer les cibles et le substrat par décapage ionique. Une pré-pulvérisation de cible pendant 5 mn est nécessaire pour éliminer la couche formée sur la cible.

La figure (4.1) représente un schéma descriptif de multicouche étudiée dans cette partie.

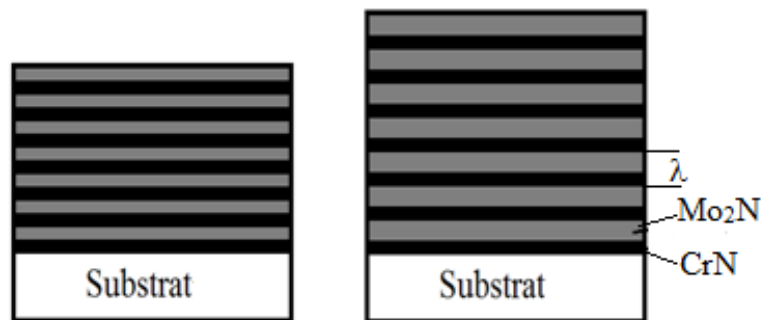


FIGURE 4.1: Schéma descriptif des revêtements multicouches CrN/Mo_2N .

λ représente la période, définie comme étant l'épaisseur d'une séquence des deux monocouches constituant le film multicouche. Dans notre étude deux dépôts sont effectués avec $\lambda = 180$ nm et 220 nm. Ils se diffèrent par l'épaisseur de Mo_2N ainsi que l'épaisseur totale du revêtement (1.30 μ m et 1.54 μ m)

4.2.1 Caractérisations structurales et microstructurales

Nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de l'épaisseur de la bicouche, en faisant varier l'épaisseur de la monocouche Mo_2N , sur les différentes propriétés physiques des films déposés. L'épaisseur du film CrN est constante alors que c'est l'épaisseur du film Mo_2N qui se varie. Les deux revêtements multicouches sont synthétisés au laboratoire LaBoMaP par pulvérisation cathodique R.F magnétron. Le tableau 4.2 donne les différentes épaisseurs des multicouches étudiées.

TABLE 4.2: Les épaisseurs sont mesurées par profilométrie et confirmées par le MEB.

Épaisseur total des revêtements (μm)	Épaisseur de CrN (nm)	Épaisseur de Mo_2N (nm)	Épaisseur de la période λ (nm)
1.30	93	93	186
1.54	93	127	220

La figure (4.2) montre la section en coupe transverse des revêtements monocouches CrN, Mo_2N et multicouches CrN/ Mo_2N sur un substrat de silicium. Tous les échantillons présentent une structure colonnaire [6]. On note que c'est une croissance typique des couches minces de PVD. Néanmoins, le film de Mo_2N présente une microstructure plus dense que celle du film de CrN. On observe une inclinaison de 10° des colonnes dans les monocouches Mo_2N et CrN ; Probablement en raison de l'inclinaison de la cible qui est en confocal avec le porte substrat, cela dépend de la pression de travail et de l'angle d'inclinaison de la cible [7, 8].

Les revêtements multicouches sont composés de sept bi-couches pour une épaisseur totale de 1,30 et 1,54 μm , la période est $\lambda = 186$ et 220 nm respectivement. Des couches alternées peuvent être facilement observées, les couches sombres correspondent à CrN et les couches claires correspondent à Mo_2N due à la différence de la densité de ses deux matériaux. Une croissance cohérente des colonnes est observée, en particulier pour la multicouche de 1,30 μm d'épaisseur. On remarque que les interfaces sont bien définies près du substrat mais disparaissent lorsque en approche de la surface des revêtements. L'origine de ce phénomène pourrait être expliquée par l'augmentation de la rugosité avec l'épaisseur.

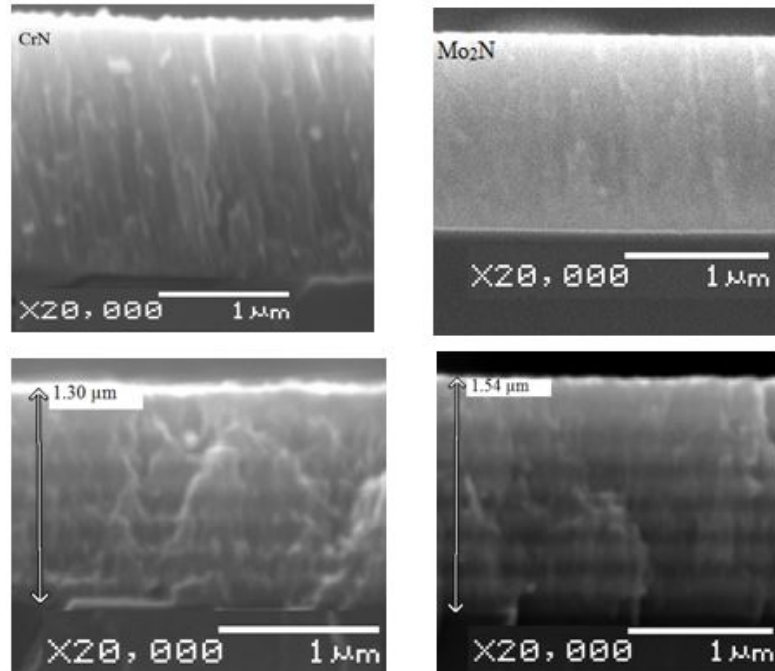


FIGURE 4.2: Coupes transverses des revêtements monocouches et multicouches de CrN/Mo_2N avec différente épaisseur de période.

La figure (4.3) montre les spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante avec un angle d'incidence ($\omega = 2^\circ$) des couches minces de Mo_2N , CrN et CrN/Mo_2N pour les deux épaisseurs 1.30 et 1.54 μm sur le silicium. D'après l'étude précédente (chapitre III) les films monocouches sont affectés à la phase $\gamma - Mo_2N$ et CrN dans la structure cubique à face centrée.

Dans les revêtements multicouches CrN/Mo_2N les pics de diffraction correspondant à $\gamma - Mo_2N$ et CrN apparaissent, indiquant que les revêtements multicouches ont une structure cristalline. Les pics de diffraction du $\gamma - Mo_2N$ sont plus intenses par rapport aux pics de CrN et lorsque l'épaisseur de la couche $\gamma - Mo_2N$ augmente ($\lambda=220$ nm) les pics deviennent plus intenses. On observe un élargissement des raies de diffraction due à la superposition des lignes de diffraction des deux monocouches.

On observe un léger décalage des pics de diffraction de $\gamma - Mo_2N$ vers les grands angles dans les revêtements multicouches par rapport à la position de pic de monocouche $\gamma - Mo_2N$, qui signifient la diminution de la distance interréticulaire. En effet, le paramètre de maille de la monocouche Mo_2N a diminué de $a=0.423$ nm à 0,421 nm pour la multicouche d'épaisseur 1,30 μm et à 0,422 nm pour la multicouche d'épaisseur 1,54 μm . Peut être attribuée à la diminution (relaxation)

des contraintes résiduelles due aux interfaces entre les deux couches $\gamma - Mo_2N$ et CrN [9], et qui est en bon accord avec nos mesures de contraintes.

Gilewicz et al. [10] ont déposés les phases Mo_2N et CrN en structure cubique face centré avec un paramètre de réseau presque similaire, 0,4163 nm (Mo_2N) et 0,4140 nm (CrN) par évaporation d'arc cathodique, dans le but de baisser la contrainte entre les monocouches dans les films Mo_2N/CrN . Zhang et al. ont rapporté le diffractogramme de revêtement multicouche MoN_x/SiN_x , qui est composé que de spectre de diffraction de Mo_2N [11].

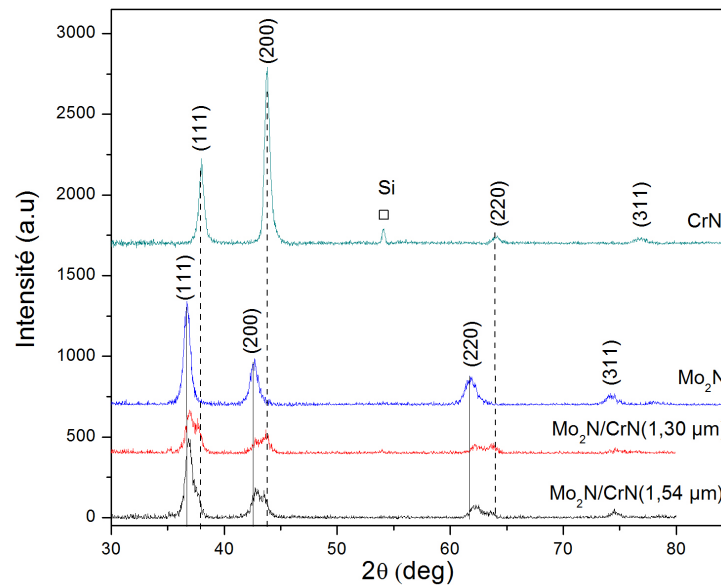


FIGURE 4.3: Diffractogrammes de rayons X des revêtements monocouches CrN, Mo_2N et multicouches CrN/Mo_2N à basse température et à la pression 5×10^{-3} mbar.

4.2.2 Caractérisation mécanique

4.2.2.1 Les contraintes résiduelles

Pour tous les types de revêtements on a utilisé la méthode de la courbure pour déterminer les contraintes résiduelles dans les films sur un substrat de silicium. Il est évident que les valeurs des contraintes dans les films multicouches dépendent fortement du niveau des contraintes résiduelles dans les monocouches. La figure (ref44) montre l'état de contraintes dans les films monocouches et multicouches, Le film de Mo_2N présente la valeur absolue de contrainte la plus élevée à 220

MPa et le film CrN à 190 MPa, mais la contrainte dans le film Mo_2N est en compression tandis que dans le film CrN est en tension. Dans les revêtements multicouches une contrainte de tension est observée, peut être attribuées à la première couche déposée de Cr et CrN respectivement sur le substrat qui est caractérisé par la contrainte de tension. La contrainte résiduelle des revêtements multicouches est inférieure à celle des monocouches Mo_2N et CrN, cette réduction est due à l'existence des interfaces qui permettent à une relaxation des contraintes par la migration des défauts vers les interfaces.

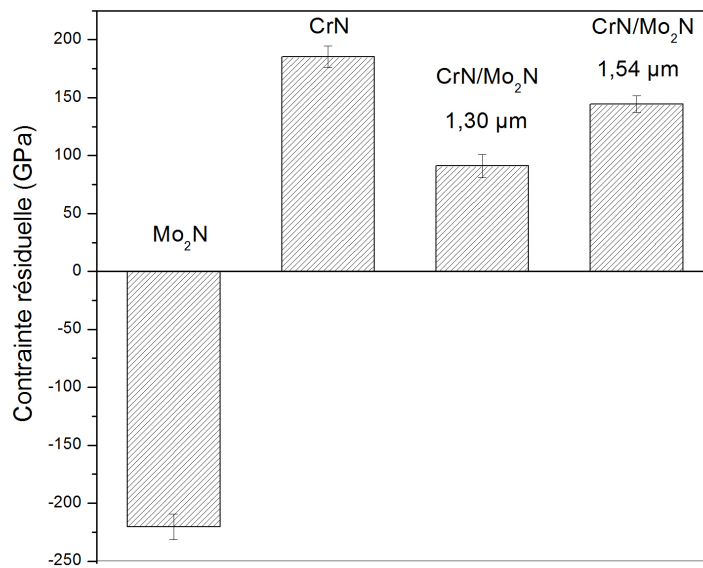


FIGURE 4.4: Histogramme des contraintes dans les revêtements monocouches de Mo_2N , CrN et CrN/ Mo_2N déposés à 5×10^{-3} mbar.

Il est évident que la contrainte dépend de l'épaisseur des revêtements. Ainsi, de nombreux travaux montrent l'évolution de la contrainte dans les premières dizaines de nanomètres par la présence d'un pic de contraintes, et lorsque l'épaisseur augmente à grande valeur, la contrainte est généralement diminuée [12]. Plusieurs études sont menées dans ce contexte, Vink et al. [13] ont montré que des contraintes de tension se relaxent lorsque l'épaisseur augmente de 40 à 200 nm dans des revêtements de Mo déposé par pulvérisation cathodique magnétron DC.

On observe dans nos revêtements multicouches la contrainte varie en fonction de l'épaisseur, et lorsque l'épaisseur du film augmente de 1.30 µm à 1.54 µm, la contrainte de tension est augmentée de 91 MPa à 144 MPa, qui est en opposition avec la relation de contrainte-épaisseur. De ce fait, cette variation pourrait être expliquée par la diminution dans l'état de contrainte de compression dans la monocouche Mo_2N lorsque son épaisseur est augmentée pour la période 220 nm et

par conséquent, affecte la contrainte de tension de la multicouche qui augmente également. La différence du paramètre de maille entre les deux couches Mo_2N et CrN peut aussi induire une augmentation de la contrainte de tension.

Les contraintes résiduelles de compression ont été rapportées pour l'augmentation de la résistance contre les défaillances de fissure par rapport aux contraintes de tension, ce que nous permet de prédire la dureté de chaque revêtement [14].

4.2.2.2 Dureté et module d'Young

La dureté et le module d'élasticité sont mesurés par la nanoindentation par imposition d'une force de 5 mN dans le but d'éviter l'influence du substrat. Le module de Poisson a été fixé à 0,30 pour tous les revêtements, cette valeur correspondant à la valeur de Poisson de nitrure de molybdène qui est la couche supérieure dans les revêtements multicouches.

Les courbes charge-pénétration réalisées sur les quatre échantillons sont présentées dans la figure (4.5). On observe une hystérésis pour tous les revêtements monocouches et multicouches pendant le cycle charge-décharge. La pénétration de l'indenteur dans le film de Mo_2N est inférieure par rapport à celle du revêtement CrN. Cependant, le film Mo_2N présente une résistance à la déformation supérieur au revêtement de CrN.

Dans le revêtement multicouche de $1.54 \mu m$ ($\lambda = 220 \text{ nm}$) la pénétration de l'indenteur est inférieure de celle de la multicouche $1.30 \mu m$ ($\lambda = 186 \text{ nm}$) d'épaisseur, ce qui indique que le film de $1.54 \mu m$ est plus résistant à la déformation élasto-plastique. Tandis que, dans le revêtement multicouche de $1,30 \mu m$ d'épaisseur ($\lambda = 186 \text{ nm}$), la pénétration de l'indenteur est maximale 240 nm avec une large courbe d'hystérésis, ce qui indique que la déformation plastique est importante lorsque l'indenteur pénètre plus à travers les interfaces et la sous-couche de CrN.

Dans la figure (4.6) la variation de module d'Young et la dureté pour les différents revêtements sont représentées. Le revêtement Mo_2N présente une dureté et un module élastique d'environ 14 GPa et 230 GPa plus élevés que le revêtement de CrN avec 7 GPa et 132 GPa respectivement. Nous pouvons expliquer la réduction de la dureté du film CrN par sa microstructure colonnaire, les joints de grains agissent souvent comme des sites pour l'initiation de la fissure entraînant

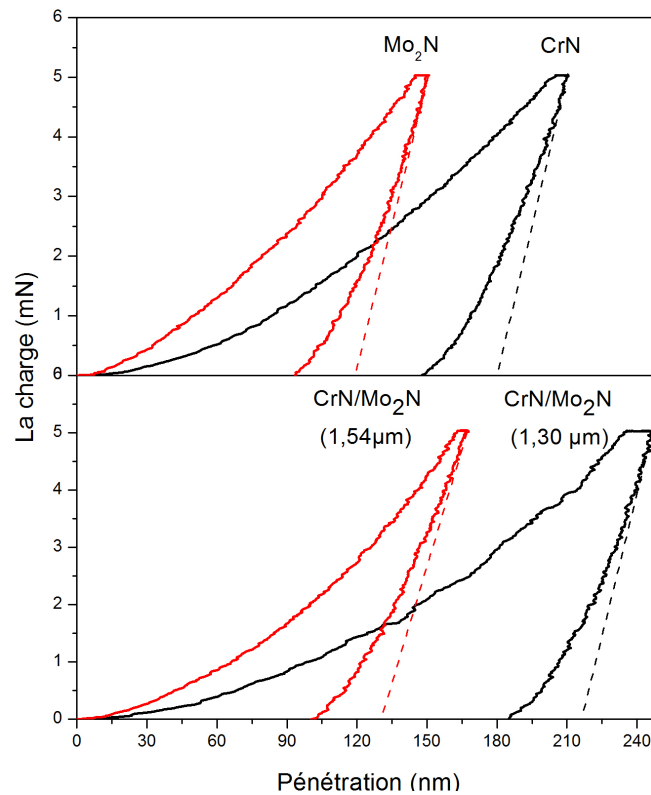


FIGURE 4.5: Représentation de charge-pénétration dans les revêtements mono-couches (a) Mo_2N et CrN , (b) multicouches CrN/Mo_2N pour différente épaisseur.

une défaillance des revêtements [12, 15]. Des études menées par Kot et al [16] sur les revêtements multicouches Cr/CrN déposés par un laser Nd : YAG pulsé, indiquent que la diminution de la dureté s'explique par la perte du comportement multicouches, c'est-à-dire le manque d'interfaces claires entre les couches.

En général, les revêtements qui présentent des contraintes de compression sont caractérisés par une haute dureté, alors que les contraintes de tension conduisent à des revêtements doux [17]. On note une bonne corrélation entre les résultats de la dureté et les mesures des contraintes, le film de Mo_2N qui est en état de compression est plus dur que le film de CrN qui présente un état de contrainte en tension.

Par ailleurs, dans les multicouches la dureté et le module d'élasticité sont augmentés lorsque la contrainte de tension augmente. Nous pouvons expliquer la croissance de la dureté par l'augmentation de l'épaisseur de la couche supérieure de Mo_2N et la contrainte de tension est provoquée par la première couche déposée de Cr et CrN . Une étude menée par Gilewicz et al. [10] a montré qu'un revêtement multicouche de Mo_2N/CrN possède de meilleure dureté et coefficient

de frottement 25 GPa et 0.4 respectivement par rapport au revêtement Mo_2N et CrN monocouche.

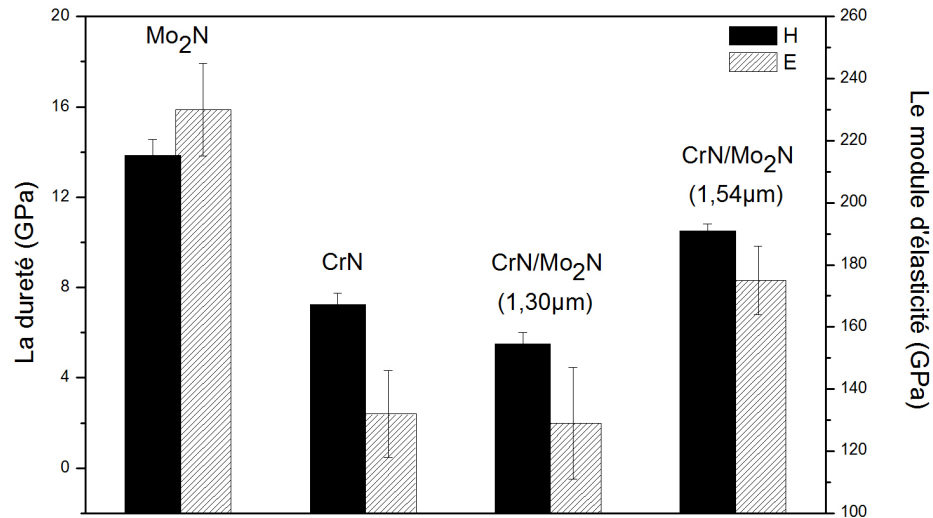


FIGURE 4.6: Histogrammes de la dureté et du module d'élasticité pour différents revêtements monocouches et multicouches.

Koshy et al. [18, 19] ont réussi à déposer des revêtements multicouches de Mo_2N/CrN et ont montré que les revêtements multicouches présentent un mécanisme d'auto-lubrifiant activé par la température en raison de la formation de MoO_3 . De plus, Han et al. [5] ont étudié l'effet de l'épaisseur de la période sur les propriétés mécaniques, et l'augmentation de la période de 10-105 nm permet d'augmenter sa dureté à 29 GPa.

4.3 Dépôt des multicouches Mo_2N/CrN à haute température

Dans cette partie nous allons étudier les revêtements multicouches à haute température (600° C), avec des périodes plus faibles que celle des revêtements déposés à basse température. Nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de la température et le nombre d'interfaces sur les différentes propriétés physiques des revêtements déposés avec une épaisseur totale constante.

Quatre dépôts multicouches à différente période λ et à 600°C sont synthétisés au laboratoire Pprime de l'université de Poitiers par pulvérisation magnétron DC. Ces revêtements sont composés de 10, 25, 50 et 100 bicouches de 50, 20, 10, et 5 nm d'épaisseur de période, respectivement. En effet, l'augmentation du nombre d'interfaces empêchent la migration des dislocations et l'existence des contraintes d'interfaces dans les multicouches conduit à l'augmentation de la dureté [20].

L'épaisseur totale envisagée est de l'ordre de 500 nm pour tout les multicouches. Cependant les épaisseurs des monocouches sont égales pour chaque dépôts figure (4.7).

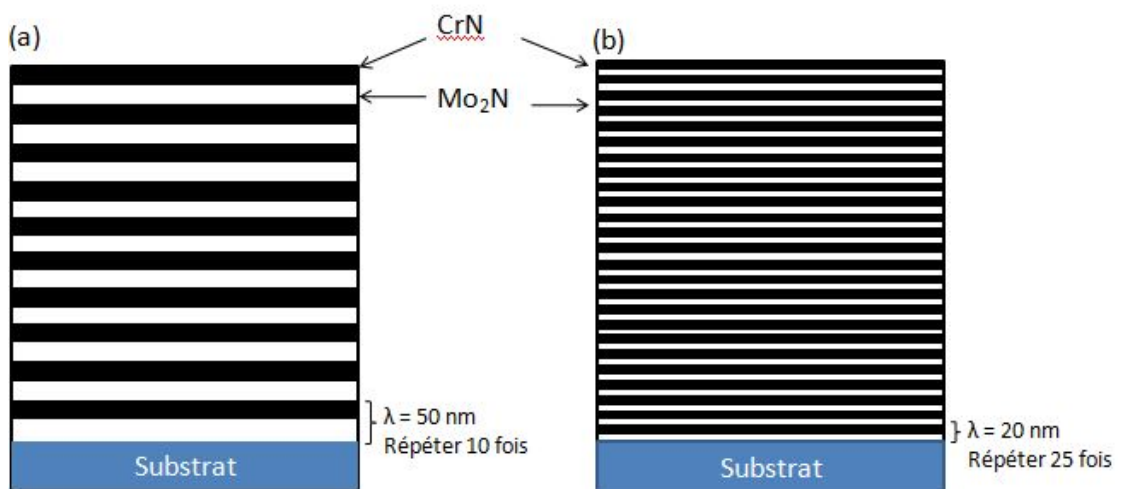


FIGURE 4.7: Schéma descriptif des multicouches à épaisseur constante, (a) $\lambda=50$ nm et (b) $\lambda=20$ nm.

Les revêtements multicouches ont été réalisés par un pilotage automatique sur la machine de dépôt de l'institut Pprime. Tout d'abord nous fixons les paramètres de dépôt de chaque composé Mo_2N et CrN . Pendant le dépôt des caches de cible réglés automatiquement nous permettent de garantir l'empilement des couches. Les conditions choisies pour chaque cible Mo et Cr sont données dans le tableau (4.3).

4.3.1 Caractérisation structurales et microstructurales

A partir des vitesses de croissance déduite dans le chapitre III pour les revêtements $\gamma - Mo_2N$ et CrN 0.15 nm/s et 0.10 nm/s respectivement, l'épaisseur totale des multicouches visée est d'environ 500 nm. Le tableau (4.4) donne les

TABLE 4.3: Les conditions de dépôt des multicouches Mo_2N/CrN .

Paramètres	Mo	Cr
La pression (mbar)	3.4×10^{-3}	3×10^{-3}
La puissance (W)	300	200
La tension appliquée DC (V)	-580	-487
Débit de gaz d'argon (sccm)	25	20
Débit de gaz d'azote (sccm)	20	20
Tension d'autopolarisation de substrat (V)	-75	-70
Vitesse de dépôt (nm/s)	0.15	0.10

différentes épaisseurs des multicouches étudiées dans cette partie mesurées par les images en coupe transverse par le MEB.

TABLE 4.4: Les épaisseurs des différents revêtements.

Épaisseur totale des revêtements (nm)	Épaisseur de Mo_2N (nm)	Épaisseur de CrN (nm)	Épaisseur de la période λ (nm)
484 ± 10	2.5	2.5	5
490 ± 10	5	5	10
500 ± 10	12.5	12.5	25
516 ± 10	25	25	50

La figure (4.8) montre la section en coupe transverse des revêtements multicouches Mo_2N/CrN sur un substrat de silicium. On a choisi le dépôt de la couche CrN en surface à cause de ces propriétés de résistance à l'oxydation [21, 22].

Des couches alternées peuvent être facilement observées, les couches sombres correspondent à CrN et les couches claires correspondent à Mo_2N due à la différence de la densité de ces deux matériaux. Néanmoins, pour la multicouche de la période $\lambda=5$ nm, nous avons remarqués que l'image MEB en électron secondaire (SEM) ou en électron rétrodiffusé (mode COMPO) ne nous permet pas de visualiser l'alternance des couches, et donc ne décrit pas de façon claire les monocouches de Mo_2N et CrN . A cet effet, il nécessite une technique avec haute résolution comme le microscope électronique à transmission (MET) pour nous permettre de voir l'alternance des couches.

Tous les revêtements présentent une structure colonnaire perpendiculaire à la surface du substrat qui s'étend dans toute l'épaisseur des revêtements. En effet, une croissance cohérente des colonnes est observée, en particulier pour la multicouche de $\lambda=5$ nm. En raison de la rotation de substrat durant les dépôts 15

tr/mn, on observe cette microstructure non inclinée malgré la configuration confo-cale de la cible et le porte substrat. On observe que le contraste utilisé au cours de la capture des images fig. (4.8)(a) et (4.8)(b) ne nous permet pas de visualiser les interfaces des revêtements multicouches lorsqu'on se rapproche de la surface des revêtements. Les caractérisations effectuées par diffraction des rayons X (DRX) ont montré que les colonnes des revêtements obtenus à $\lambda=50$ et 20 nm sont constituées de plusieurs grains (taille des grains inférieur à la période). En revanche, les multicouches obtenus pour $\lambda=10$ et 5 nm présentent une taille de grain supérieur à la période.

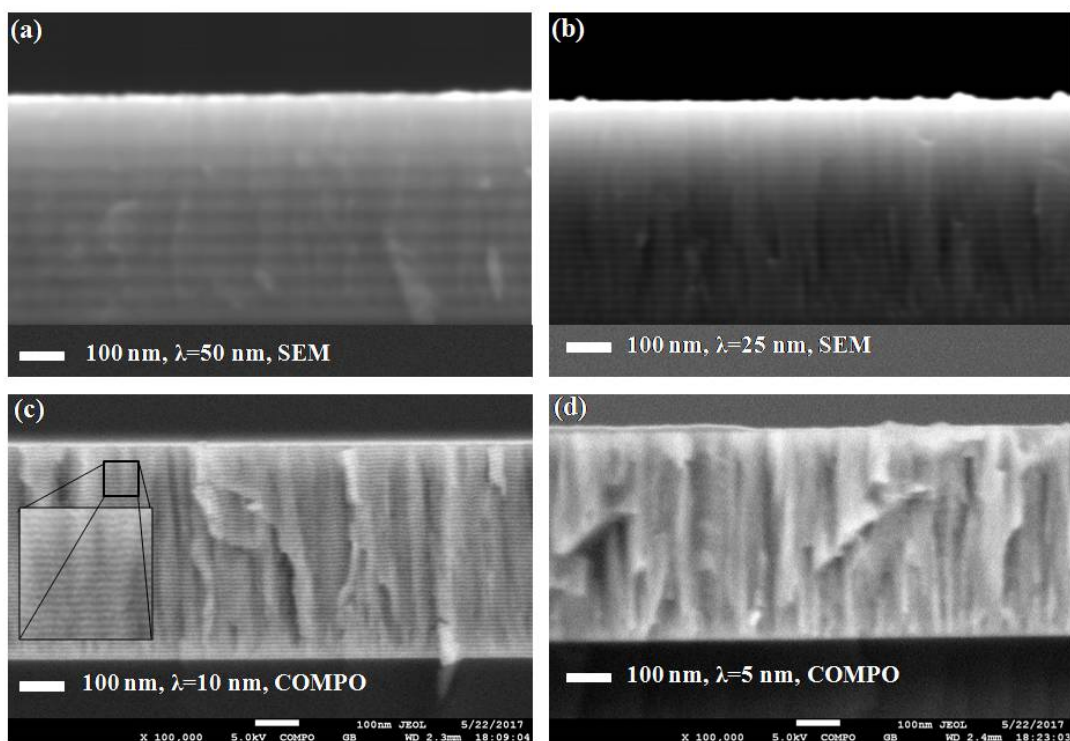


FIGURE 4.8: Images en coupe transverse des revêtements multicouches pour différentes périodes $\lambda=5$ nm, 10 nm, 20 nm et 50 nm à 600°C.

Pour voir l'évolution de la topographie de surface des revêtements multicouches en fonction de l'épaisseur de la période, nous avons réalisé des observations en microscopie à champ proche (AFM) pour les revêtements $\lambda=50, 20, 10,$ et 5 nm. La Topographie de la surface est montrée sur la figure (4.9) en 2D et 3D. La surface est constituée par des grains (dômes), leurs distributions sur la surface est dépendante de la période. On observe une distribution inhomogène des grains

pour la multicouche à $\lambda=50$ nm, et lorsque la période diminue nous observons que la surface des revêtements présente des grains de plus en plus homogène.

La rugosité de la surface des revêtements multicouches est de 1 nm à 2 nm, car le film CrN est toujours en surface de la multicouche qui est caractérisé par une surface lisse. Par ailleurs, lorsque l'épaisseur de la période varie de 50 nm- 20 nm, la rugosité de surface et la microporosité semble diminuer de 1.76 nm à 1.07 nm. Pour $\lambda= 10$ nm, la rugosité des revêtements déduite de ces images est proche (~ 1 nm) qui n'évolue pas de façon significative. Et quand la période est égale à 5 nm on observe que la rugosité est augmentée avec moins de microporosités Figure (4.9(d)).

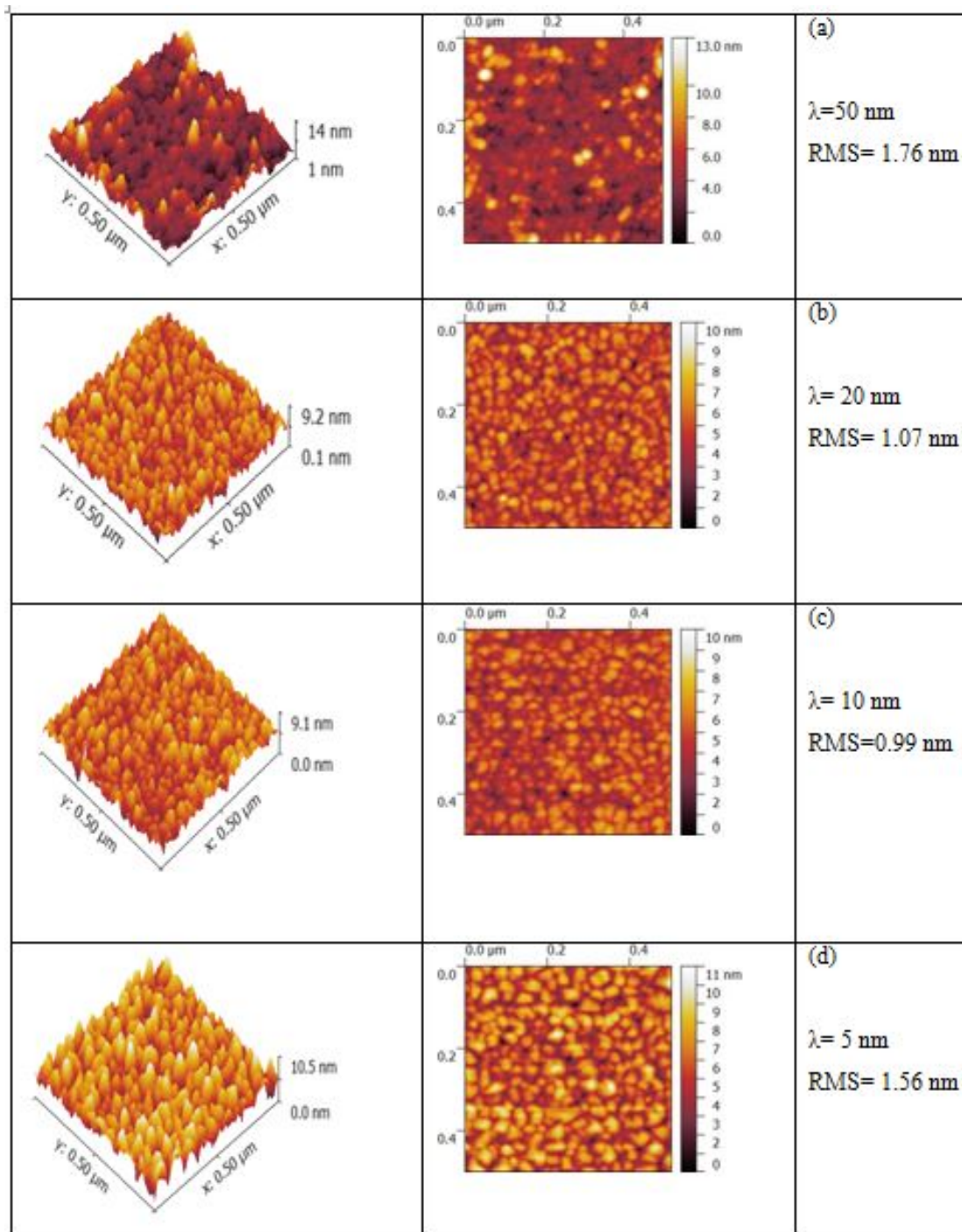


FIGURE 4.9: Images AFM 2D et 3D de la topographie de surface de revêtements Mo_2N/CrN élaborés par pulvérisation magnétron à différente épaisseur de période λ .

La figure (4.10) montre les spectres de diffraction de rayons X avec la configuration $\theta/2\theta$ des multicouches Mo_2N/CrN ayant différentes épaisseurs sur le silicium et comparé aux diffractogrammes des revêtements monocouches $\gamma - Mo_2N$

et CrN. Rappelons que, l'étude précédente (chapitre III) a montré que les revêtements monocouches $\gamma - Mo_2N$ et CrN déposés à $600^\circ C$ sont cristallisés dans la structure cubique à face centrée.

Le paramètre de maille des deux revêtements Mo_2N et CrN calculé à partir de la réflexion du plan (200) est égale à 4.197 nm et 4.156 nm respectivement, c.à.d. avec un écart inférieur à 1%. Clemens et al [23] ont reporté la croissance épitaxiale d'une multicouche par la technique de pulvérisation magnétron ou par évaporation, cette multicouche est constituée par des couches de même structure cubique à face centrée (cfc) et un écart de paramètre de maille limité entre 1 à 5%.

Sur les diffractogrammes des revêtements multicouches, nous n'observons que deux pics de diffractions, un intense pic à $2\theta = 43.1^\circ$ et un autre faible pic à $2\theta = 94.8^\circ$ correspondant aux plans de réflexion (200) et (400) respectivement de la phase $\gamma - Mo_2N$. Nous n'observons pas les raies de diffraction de CrN, en raison de la forte intensité de la raie (200) de Mo_2N et à la superposition de la raie de diffraction (200) des deux monocouches. Les spectres de diffraction montrent que cette croissance colonnaire est accompagnée d'une forte texture (200), expliquée par la seule présence de l'intense pic (200) et (400) dans les diagrammes DRX en configuration symétrique $\theta/2\theta$.

Lorsque l'épaisseur de la période diminue de $\lambda = 50$ nm à 10 nm, la position des deux pics est similaire et la largeur à mi-hauteur de la réflexion (200) varie légèrement avec la diminution de l'épaisseur de la période tableau (4.5). Cependant, le nombre d'interface ne joue pas de rôle particulier sur la cristallisation des revêtements multicouches Mo_2N/CrN mais qu'il peut jouer sur leurs propriétés physiques (contraintes et dureté... etc). Néanmoins, à la période $\lambda = 5$ nm, les pics se déplacent vers des valeurs de 2θ plus grandes c.à.d que le paramètre de maille est diminué et le film est relaxé. En effet, le paramètre de maille calculé de la réflexion (200) vaut 4.167 Å, ce paramètre est également compris entre le paramètre de maille de Mo_2N (4.197 Å) et de CrN (4.160 Å). En plus, on observe deux pics satellites situés à $2\theta = 41.48^\circ$ et 45.32° au voisinage du pic central (200) à 43.43° . Un autre pic apparaît à $2\theta = 39^\circ$ qui correspond à la réflexion du plan (200) avec la raie K_β de Cu (1.3922 Å). En outre, la taille de grain du film obtenu est supérieure de la valeur de la période $\lambda = 5$ nm qui pourrait être le paramètre responsable de l'apparition des pics satellites et qui nous permet de dire que la multicouche est cristalline avec les deux monocouches et constituée un superréseau.

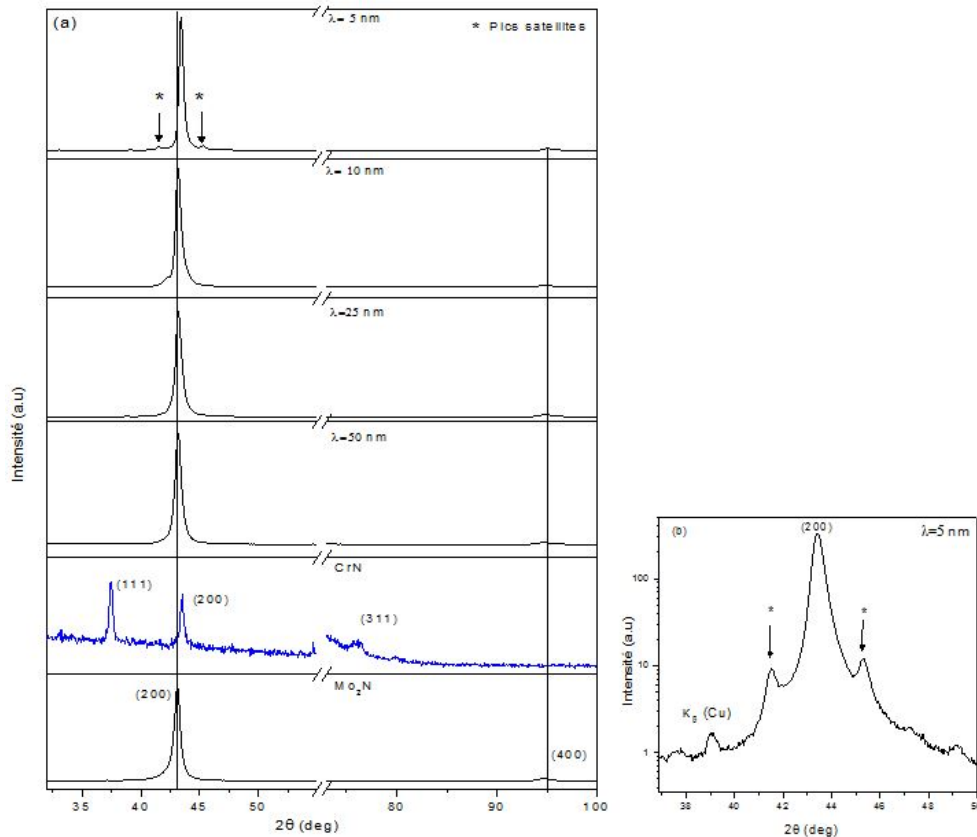


FIGURE 4.10: (a) Diffractogrammes de rayons X des revêtements monocouches Mo_2N , CrN et multicouches Mo_2N/CrN à 600° c, (b) Zoom sur le pic de diffraction au voisinage de $\theta = 43.1^\circ$.

Ce type de spectre fig. (4.10(b)) pourrait être décrit par une fonction qui signifie que la croissance de la multicouche est cohérente sur toute l'épaisseur du revêtement. A partir des pics satellites S_{n-1} , S_n et S_{n+1} on pourrait déterminer l'épaisseur de la période calculée par la formule [24] :

$$\lambda = \frac{\lambda_{Cu}}{2[\sin(\theta_n) - \sin(\theta_{n-1})]} \quad (4.1)$$

Où $\lambda_{Cu} = 1.5406$ est la longueur d'onde de rayons X utilisé, θ_n et θ_{n-1} sont les angles de diffraction de deux pics successifs fig. (4.10(b)). La période calculé par cette formule est 5 nm avec chaque deux pics satellites successifs et qui est égale à la valeur théorique calculé par la vitesse de dépôt de Mo_2N et CrN 0.15 nm/s et 0.10 nm/s respectivement. En outre, la distance interréticulaire moyenne de la multicouche à $\lambda = 5$ nm peut être évaluée approximativement par une loi de mélange des distances interréticulaires des monocouches Mo_2N et CrN, selon la

formule suivante :

$$d_{Mo_2N/CrN} = \frac{n_{Mo_2N}d_{Mo_2N} + n_{CrN}d_{CrN}}{n_{Mo_2N} + n_{CrN}} \quad (4.2)$$

Où $d_{Mo_2N/CrN}$, d_{Mo_2N} et d_{CrN} sont respectivement les distances interréticulaires correspondant aux plans dans la direction (200) de la multicouche, de la monocouche Mo_2N et CrN. n est le nombre de couches constituant le film multicouche. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLE 4.5: Les paramètres structuraux obtenus des diffractogrammes de rayon X.

	Le paramètre de maille (nm)	Taille des grains (nm)	$d_{(200)}$ mesuré
Mo_2N	0.4197	15.2	2.0985
CrN	0.416	21	2.08
$\lambda = 50$ nm	0.4191	14	2.0955
$\lambda = 25$ nm	0.4191	14.3	2.0955
$\lambda = 10$ nm	0.4191	15.6	2.0955
$\lambda = 5$ nm	0.4167	19.4	2.0835

4.3.2 Dureté et module d'Young

Nous avons déduit la dureté et le module de Young de chaque multicouche par nanoindentation (pénétration imposé) utilisant l'analyse d'Oliver et Pharr [25]. La Figure (4.11) illustre l'évolution de la dureté et le module d'élasticité (H et E) caractéristique du film en fonction de la pénétration de l'indenteur à 50, 75, 100, 150 et 200 nm.

On observe une diminution du module d'élasticité lorsqu'on augmente la pénétration de l'indenteur au cours du test, ce phénomène peut être attribué à une forte influence du substrat qui complique la détermination des propriétés de la couche mince. En outre, on remarque une légère croissance de la dureté avec la pénétration de l'indenteur pour les différentes valeurs de la période, puis elle décroît lorsqu'on atteint une pénétration de 200 nm. Cela signifie que les propriétés

du film seront prépondérantes à faible profondeur. On remarque que la dureté augmente avec la diminution de la période c.à.d, avec l'augmentation du nombre d'interfaces. En effet, l'introduction d'un grand nombre d'interfaces parallèles au substrat peut guider les fissures ou servir de barrière à la propagation de dislocations augmentant ainsi la dureté du revêtement [26]. une décroissance de la dureté pour la période $\lambda = 5\text{nm}$ est observé.

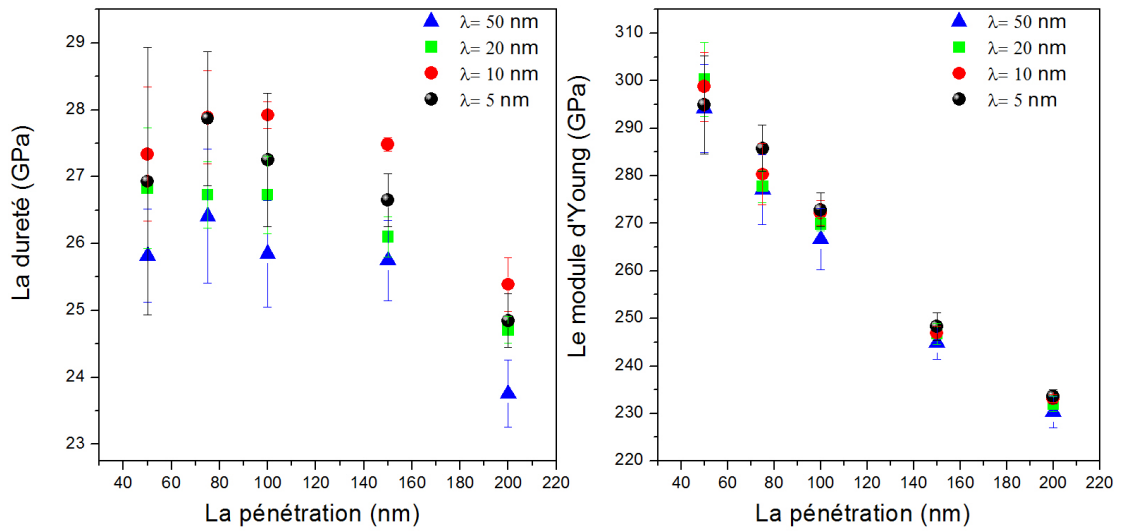


FIGURE 4.11: Evolution de la dureté et le module d'Young en fonction de la pénétration pour différentes valeurs de période $\lambda=5, 10, 20$ et 50 nm .

La dureté d'un empilement multicouche Cr/CrN est augmentée de Cr (7GPa) et CrN (18 GPa) de 50%, qui peut atteindre 28 GPa [27]. D'autre chercheur cite 28 ont trouvé que les multicouches CrN/CrAlN présentent un maximum de dureté de 33 GPa par rapport à celles des constituants CrN et CrAlN 23.3 et 27.4 GPa respectivement. ils explique cette amélioration par l'effet des interfaces qui servir des barrières à la propagation des dislocations et augmentant ainsi la dureté du revêtement.

Les mesures de la dureté et du module d'élasticité pour les différents revêtements multicouches et monocouches déposés à 600° sont représentés dans la figure (4.12). On observe des valeurs intermédiaire même si la période λ se diminuent, qui nous permet d'expliquer cette variation par la règle des mélanges des deux revêtements monocouches Mo_2N et CrN en structure cubique à face centré.

On note que les contraintes résiduelles des dépôts effectués dans cette partie résultent de la contribution des deux types de contraintes : thermiques et intrinsèques. Cependant, les contraintes thermiques sont pas négligeables pour les revêtements obtenus à haute température.

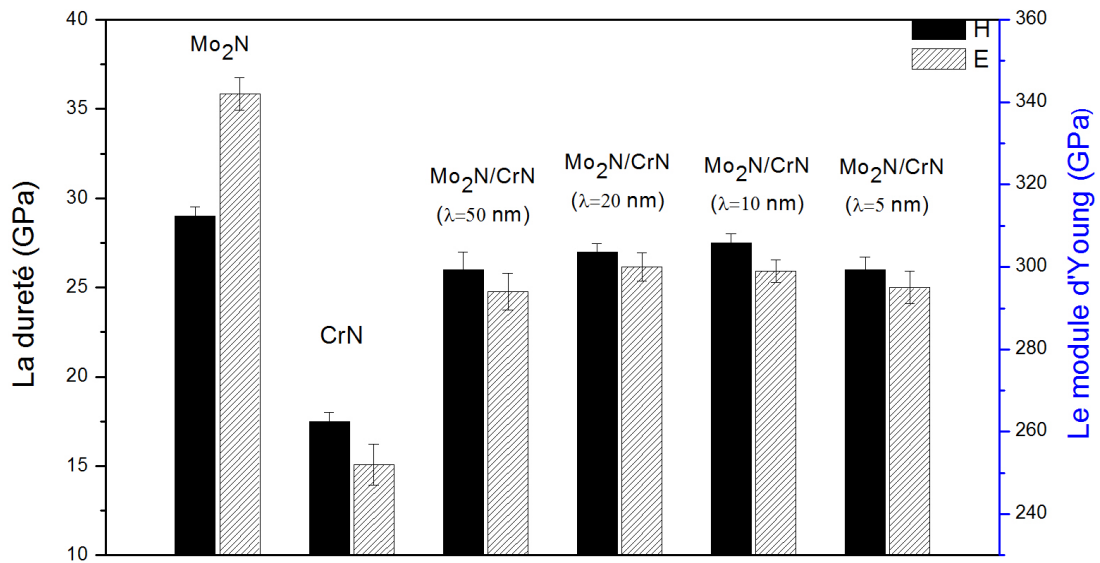


FIGURE 4.12: Histogramme de la dureté et du module d'Young des revêtements Mo_2N , CrN et multicouches à différentes valeurs de période $\lambda=5, 10, 20$ et 50 nm.

4.4 Conclusion

L'objectif de ce travail a été de réaliser des dépôts multicouches de nitrure de molybdène et de chrome avec des nouvelles propriétés les rendant aptes pour des applications mécanique. La microstructure et les propriétés mécaniques de ces revêtements multicouches déposés par pulvérisation magnétron RF et DC, ont été caractérisées en fonction de la température ainsi que l'épaisseur de la période et le nombre d'interfaces dans le revêtement multicouche.

Les revêtements multicouches élaborés à basse température CrN/Mo_2N présentent une microstructure colonnaire, et les analyses par diffraction des rayons X ont montré des multicouches polycristallines. Nous avons corrélé entre les propriétés mécanique de ces multicouches et leurs état de contrainte déterminée par la mesure de la courbure et la formule de Stony. La contrainte de tension des

multicouches est due à la première couche déposée sur le substrat (Cr et CrN) caractéristique du film monocouche. On a observé une influence de l'épaisseur de la couche Mo_2N sur la contrainte ainsi que sur la dureté et le module d'Young.

Par la suite nous avons élaboré et caractérisé des revêtements multicouches Mo_2N/CrN à haute température, avec différentes épaisseurs de la période λ ainsi que du nombre d'interfaces. Les observations morphologiques montrent des interfaces entre les couches qui sont bien distinctes. Les analyses de diffraction des rayons X montrent que les revêtements multicouches sont cristallisés avec une texture quasi parfaite du plan (200). Alors que, les interfaces du film à $\lambda=5$ nm ne sont pas observables ce qui signifie probablement une croissance cohérente et le diffractogramme présente des pics satellites traduisant la formation d'un superréseau.

La comparaison entre les différentes propriétés des revêtements multicouches élaborés à basse et haute température Mo_2N , CrN et Mo_2N/CrN nous a permis de conclure que les revêtements multicouches possèdent des propriétés intermédiaire à celles des revêtements les constituants. Une grande dureté et module d'Young 27.5 et 299 GPa respectivement, sont obtenus pour la période $\lambda=10$ nm.

Les revêtements Mo_2N/CrN déposés à haute température présentent de meilleures propriétés mécaniques que celles des revêtements CrN/Mo_2N déposés à basse température, la dureté et le module d'Young varient de (5.5-10.5 GPa) et (129-175 GPa) à 29 GPa et 290 GPa respectivement. Le tableau ?? présente une comparaison entre les différentes propriétés structurales et mécaniques des revêtements monocouches Mo_2N , CrN et Mo_2N/CrN multicouches à basse et haute température obtenus dans cette étude.

Bibliographie

- [1] S. Bull, A. M. Jones, "Multilayer coatings for improved performance", Surface and Coatings Technology, vol. 78, pp. 173-184, 1996.
- [2] M. Okumiya, M. Griepentrog, "Mechanical properties and tribological behavior of TiN–CrAlN and CrN–CrAlN multilayer coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 112, pp. 123-128, 1999.
- [3] Y. Ou, J. Lin, S. Tong, W. Sproul, M. Lei, "Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, vol. 293, pp. 21-27, 2016.
- [4] W. Li, K. Zheng, P. Liu, P. Zhu, K. Zhang, F. Ma, X. Liu, X. Chen, D. He, "Microstructure and superhardness effect of CrAlN/SiO₂ nanomultilayered film synthesized by reactive magnetron sputtering", Materials Characterization, vol. 118, pp. 79-84, 2016.
- [5] B. Han, V. Pelenovich, M. Yousaf, S. Yan, W. Wang, S. Zhou, B. Yang, Z. Ai, C. Liu, and D. Fu, "Properties of CrN/*Mo*₂N nano-multilayer films synthesized by multi-cathodic arc ion plating system", Thin Solid Films, vol. 619, pp. 160-165, 2016.
- [6] D. M. Mattox, "Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering)", in Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, ed Westwood, NJ : William Andrew Publishing, 1998, pp. 343-405.
- [7] A. Besnard, N. Martin, C. Millot, J. Gavaille, R. Salut, "Effect of sputtering pressure on some properties of chromium thin films obliquely deposited", IOP Conference Series : Materials Science and Engineering, vol. 12, p. 012015, 2010.
- [8] B. Bouaouina, A. Besnard, S. Abaidia, F. Haid, "Residual stress, mechanical and microstructure properties of multilayer *Mo*₂N/CrN coating produced by RF Magnetron discharge", Applied Surface Science, vol. 395, pp. 117-121, 2017.

- [9] R. Ali, M. Sebastiani, E. Bemporad, "Influence of Ti/TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion", *Materials and Design*, vol. 75, pp. 47-56, 2015.
- [10] A. Gilewicz, B. Warcholinski, "Deposition and characterisation of Mo_2N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 279, pp. 126-133, 2015.
- [11] G. Zhang, T. Fan, T. Wang, H. Chen, "Microstructure, mechanical and tribological behavior of MoN_x/SiN_x multilayer coatings prepared by magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 274, pp. 231-236, 2013.
- [12] C. V. Thompson, R. Carel, "Stress and grain growth in thin films", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, pp. 657-673, 1996.
- [13] T. Vink, M. Somers, J. Daams, A. Dirks, "Stress, strain, and microstructure of sputter deposited Mo thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 70, pp. 4301-4308, 1991.
- [14] Y.-C. Huang, S.-Y. Chang, and C.-H. Chang, "Effect of residual stresses on mechanical properties and interface adhesion strength of SiN thin films", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4857-4861, 2009.
- [15] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, "Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, pp. 321-333, 2009.
- [16] M. Kot, W. Rakowski, R. Major, J. Morgiel, "Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 3501-3506, 2008.
- [17] J. A. Thornton, D. Hoffman, "Stress-related effects in thin films", *Thin Solid Films*, vol. 171, pp. 5-31, 1989.
- [18] R. A. Koshy, M. E. Graham, L. D. Marks, "Synthesis and characterization of CrN/ Mo_2N multilayers and phases of Molybdenum nitride", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 1123-1128, 2007.
- [19] R. A. Koshy, M. E. Graham, L. D. Marks, "Temperature activated self-lubrication in CrN/ Mo_2N nanolayer coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 1359-1365, 2010.

- [20] E. Kusano and N. Kikuchi, "Interface stress induced hardness enhancement and superelasticity in polytetrafluoroethylene/metal multilayer thin films", *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 404-412, 2011.
- [21] J. Lin, Z. L. Wu, X. H. Zhang, B. Mishra, J. J. Moore, and W. D. Sproul, "A comparative study of CrN_x coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1887-1894, 2009.
- [22] Y. J. Kim, T. J. Byun, and J. G. Han, "Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films", *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, pp. 73-79, 2009.
- [23] B. Clemens, H. Kung, and S. Barnett, "Structure and strength of multilayers", *Mrs Bulletin*, vol. 24, pp. 20-26, 1999.
- [24] Y. Thimont, "Etude des inhomogeneites affectant les caractéristiques des films $YBa_2Cu_3O_7 - d$ et des superréseaux ($YBa_2Cu_3O_7-d/LaAlO_3$) n : croissance et propriétés", Thèse de doctorat, Université de Caen, 2009.
- [25] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of materials research*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.
- [26] R. Kouitat-Njiwa and J. von Stebut, "Boundary element numerical analysis of elastic indentation of a sphere into a bi-layer material", *International journal of mechanical sciences*, vol. 45, pp. 317-324, 2003.
- [27] J. Romero and A. Lousa, "OES time-resolved characterization of the deposition of multilayered Cr/CrN coatings", *VACUUM*, vol. 81, pp. 1421-1425, 2007.
- [28] H. C. Barshilia, B. Deepthi, N. Selvakumar, A. Jain, K. S. Rajam, "Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 5076-5083, 2007.

Conclusion générale

Dans cette étude, on s'est intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des dépôts monocouches et multicouches à base de nitrure de molybdène et de chrome réalisés par la pulvérisation cathodique magnétron. L'objectif a été de réaliser des multicouches avec des nouvelles propriétés les rendant aptes pour des applications de protection sur des pièces mécaniques. Les revêtements de nitrure de molybdène et de chrome ont été sélectionnés en tenant compte de leurs propriétés mécaniques telles que rapportées dans la littérature.

En premiers lieu, des couches de Mo-N ont été étudiées en fonction des conditions de dépôts. On a étudié l'influence de l'azote comme gaz réactif dans le plasma de dépôt par la pulvérisation magnétron RF sur les propriétés mécaniques et structurales. En effet, nous avons montré que l'augmentation de l'azote à 50% d'azote dans le plasma conduit à la variation de la stoechiométrie des couches, ainsi qu'un changement de la phase cubique de Mo_2N à la phase MoN hexagonale et cubique. Des analyses par EDS et DRX ont montré que les couches de rapport N/Mo = 0.77, 0.97 et 1.05 sont constitués de la phase cubique Mo_2N riche en azote alors que le revêtement à N/Mo = 1.1 est un mélange de deux phases MoN hexagonale et cubique.

L'étude des profils de la composition, la contrainte, la dureté et les diffractogrammes de rayon X ont permis de mettre en évidence une relation entre l'évolution des propriétés mécanique et de la microstructure de nos revêtements.

Par la suite, une étude énergétique qui a reposé sur l'effet de la température et de la puissance du générateur sur les revêtements Mo_2N déposés par la pulvérisation magnétron DC a été effectuée. En effet, le revêtement de Mo_2N obtenu à haute température (600° C) a de meilleure dureté que celui obtenu à température ambiante, 28.4 GPa et 24.7 GPa respectivement. La morphologie des couches présentent une microstructure colonnaire semblable à celle de la zone 2 du modèle de zone de structure de Thornton.

Nous avons montré que les propriétés des couches obtenues par pulvérisation magnétron dépendent de différents paramètres de dépôt. On a observés une influence de la concentration d'azote dans le plasma sur la vitesse de dépôt due à la

formation d'un composé de nitrure de molybdène (empoisonnement de la cible). Les analyses effectuées sur le plasma par la spectroscopie d'émission optique et les mesures de la tension de polarisation n'ont pas permis l'observation de la boucle d'hystérésis.

Une brève étude sur l'effet de l'azote dans le plasma à été effectuée sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements Cr-N déposé par la pulvérisation magnétron RF. En effet, des couches de rapport N/Cr proche de 1 ont été obtenues pour 20% et 30% d'azote dans le plasma. Le revêtement à 20% d'azote correspond à la phase Cr_2N alors que la couche à 30% est constituée de la phase cubique CrN. Ces couches présentent une microstructure colonnaire fibreuse avec des contraintes résiduelles en tension. Nous avons notamment montré une corrélation entre la microstructure des couches de CrN et les propriétés mécaniques. Par la suite, une étude sur l'effet de la température sur le revêtement CrN déposé par la pulvérisation magnétron DC a été effectuée. En effet, le revêtement de CrN obtenu à haute température (600° C) a de meilleure dureté et module d'Young 19.2 GPa et 235 GPa respectivement.

Nous avons ensuite utilisé les conditions optimale de chaque revêtement Mo_2N et CrN pour effectués des dépôts multicouches à basse température en pulvérisation RF et à 600° C en pulvérisation DC. Des revêtements multicouches cristallisées ont été obtenus à différentes température, les analyses par diffraction des rayons X ont montré un diffractogramme d'un superréseau à $\lambda = 5$ nm.

L'influence des interfaces sur les propriétés mécaniques par la relaxation des contraintes et l'amélioration de la dureté a été observée. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les multicouches effectuées à haute température en pulvérisation magnétron DC ont montré une meilleure dureté par rapport à celle en pulvérisation magnétron RF à basse température.

La comparaison entre les différentes propriétés de revêtements monocouches et multicouches Mo_2N , CrN et Mo_2N/CrN nous a permis de conclure que les revêtements multicouches possède des propriétés intermédiaire à celles des revêtements les constituants, qui peut être expliquer par la règle de mélange. Une dureté élevé et un grand module d'Young 27.5 et 299 GPa repectivement, sont obtenus pour la période $\lambda = 10$ nm.